

非晶态 $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_{84}\text{B}_{16}$ 合金的磁性和电性

詹文山 沈保根 赵见高

(中国科学院物理研究所)

张 圣 华

(天津大学物理系)

1983 年 7 月 30 日收到

提 要

用单辊急冷法制备了非晶态 $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_{84}\text{B}_{16}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.10$) 合金的薄带, 分别用磁天平和四端引线法测量了饱和磁化强度和高温电阻率的温度关系. 得到平均每个磁性原子的磁矩随 V 含量的增加近似线性下降, 计算出每个 Fe 原子和每个 V 原子的平均磁矩分别为 $2.08\mu_B$ 和 $-5.08\mu_B$. 居里温度 T_C 从 $x=0$ 时的 622K 下降到 $x=0.10$ 时的 478K . 利用自旋波激发公式: $\sigma(T) = \sigma(0) (1 - BT^{3/2} - CT^{5/2})$ 得到, 自旋波劲度系数 D 在 $75.4-81.8$ ($\text{meV} \cdot \text{\AA}^2$) 之间 ($x=0-0.10$), 交换相互作用范围的平方平均值 $\langle r^2 \rangle$ 从 $x=0.02$ 时的 4.4 (\AA^2) 增加到 $x=0.10$ 时的 6.5 (\AA^2). 电阻率的测量得到, 室温电阻率在 $155-127$ ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$) 之间, 晶化过程中电阻率的下降幅度随 V 含量增加而线性减小, 其原因与晶化过程中的相变有关.

一、引 言

1960 年以前, 人们总是把磁性与固体长程序的原子排列相联系, 但非晶态合金不存在结构的长程序, 其物理性质与相应的晶态合金有许多差异. 例如: 非晶态合金中过渡金属原子的平均磁矩比相应的晶态合金的小; 在非晶态合金中, 由于原子间距为连续分布谱, 使得交换积分存在一定的涨落. 到目前为止, 对非晶态合金磁性的解释尚无统一的理论, 但套用晶态的磁性理论, 如自旋波、海森堡分子场模型、Friedel 理论等, 也能较好地解释非晶态合金的一些物理特性. 在这方面的工作已有大量的报道, 其中非晶态 FeB 合金就是研究得较广泛的材料之一^[1-3]. Mizoguchi 等^[4] 较系统的研究了非晶态 $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{0.8}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.1}$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) 合金的磁矩和居里温度等, 我们也曾系统的研究了非晶态 FeMB ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Mo}$ 等) 合金的磁性、电性、Mössbauer 谱及热稳定性等方面的工作^[5-6]. 本文给出了非晶态 $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_{84}\text{B}_{16}$ 合金的磁性和高温电阻率的研究结果.

二、实 验

1. 样品的制备和分析

制备样品所使用的原料纯度为 99.8at% 的铁棒, 99.999at% 的钒块和 99.8at% 的硼铁

1) 詹文山等, 私人通信.

合金. 按原子比 $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_{84}\text{B}_{16}$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.10$) 配料, 在真空电弧炉的氩气氛中熔炼成合金铸锭. 破碎后, 采用单辊急冷技术制备成非晶态薄带, 样品厚约 20—30 μm , 宽约 1mm. Co 靶 X 射线衍射检定为非晶态结构.

2. 热磁测量

样品的饱和磁化强度与温度的关系是在 MB-2 型磁天平上测得的, 测量的直流磁场为 12000Oe, 测量温区为 77—1200K, 对室温上下的两个温区分别测量, 升温速率为 10K/min. 测试的相对精度为 1%.

3. 电阻率测量

电阻率的测量采用了四端引线法, 用铂丝作为四端电极, 样品长 2cm, 测量电流 3mA, 电压用精度为 $1\mu\text{V}$ 的数字电压表检测, 测量精度为 0.03%. 温度采用自动控制, 测量温区为 300—850K, 其升温速率约为 12K/min.

三、结果与讨论

1. 磁性

(1) 磁矩 非晶态 $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_{84}\text{B}_{16}$ 合金的饱和磁化强度与温度的关系 ($H = 12000$ Oe) 示于图 1. 从低温下的磁化强度与 $T^{3/2}$ 关系推算出 0K 时的饱和磁化强度 $\sigma(0)$ 列于表 1, 样品的平均磁矩可表示为

$$\bar{\mu} = \frac{\sigma(0)M}{N\mu_B}, \quad (1)$$

其中 M 为分子量, N 为阿伏加德罗常数, μ_B 为玻尔磁子数. 由 (1) 式计算出非晶态 $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_{84}\text{B}_{16}$ 合金的每个过渡金属原子的平均磁矩 $\bar{\mu}$ 和居里温度 T_C 与 V 含量 x 近似线性变化, 如图 2 所示. 由于 B 没有磁性, 因此平均磁矩可表示为

$$\bar{\mu} = \mu_{\text{Fe}}(1-x) + \mu_{\text{V}}x, \quad (2)$$

其中 μ_{Fe} 和 μ_{V} 分别表示每个 Fe 原子和每个 V 原子的平均磁矩. 用最小二乘法算得

表 1 非晶态 $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_{84}\text{B}_{16}$ 合金的某些磁性参数

x	$\sigma(0)$ (emu/g)	T_C (K)	$B\left(\frac{3}{2}\right)$ $\times 10^{-3}$ ($\text{K}^{-3/2}$)	$B\left(\frac{5}{2}\right)$ $\times 10^{-3}$ ($\text{K}^{-3/2}$)	$D\left(\frac{3}{2}\right)$ (meV · \AA^2)	$D\left(\frac{5}{2}\right)$ (meV · \AA^2)	C $\times 10^{-3}$ ($\text{K}^{-3/2}$)	$\langle r^2 \rangle$ (\AA^2)
0	199.4	622	2.89	2.66	77.0	81.5	2.43	7.8
0.02	186.4	563	3.15	2.83	76.1	81.8	1.67	4.4
0.04	181.0	527	3.62	3.20	70.8	76.8	2.31	5.5
0.06	160.0	494	4.13	3.72	69.4	75.4	2.86	5.9
0.10	137.0	478	4.56	4.14	73.0	77.9	3.33	6.5

$\mu_{Fe} = 2.06\mu_B$, $\mu_V = -5.08\mu_B$. 结果表明, Fe 和 V 的磁矩成反铁磁耦合, 这与非晶态 FeVPB 合金的结果一致^[4].

依据 Friedel 的虚束缚态理论, 由于基体 Fe 和杂质 V 的外层电子数各为 $Z_1 = 8$ 和 $Z_2 = 5$, 则各自未成对的电子数为 $(10 - Z_1)$ 和 Z_2 , 这时可将(2)式改写成^[7]

$$\bar{\mu} = \mu_{Fe} - (10 - Z_1 + Z_2)x. \quad (3)$$

由(3)式得到磁矩的变化率

$$d\bar{\mu}/dx = -7\mu_B,$$

而实验值为 $-7.14\mu_B$, 故理论和实验值一致, 说明用 Friedel 理论来解释非晶态 $(Fe_{1-x}V_x)_{84}B_{16}$ 合金的磁矩基本上是合适的.

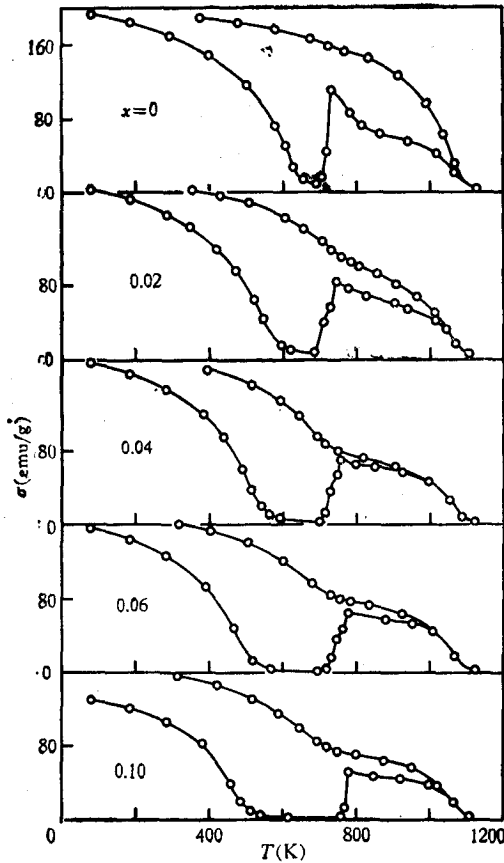


图 1

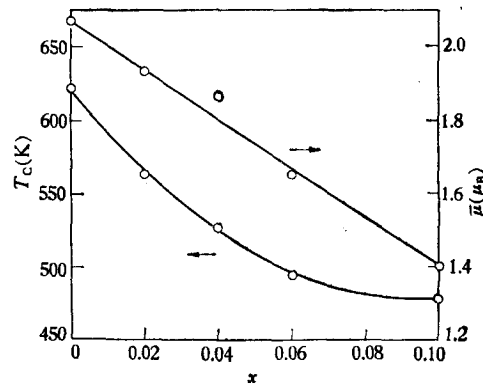


图 2

(2) 居里温度 当温度趋近居里温度 T_c 时, 自发磁化强度与温度的关系可表示为^[9]

$$\sigma^2(T) = 3\sigma^2(0) \left(1 - \frac{T}{T_c}\right). \quad (4)$$

在这里用饱和磁化强度近似地代替自发磁化强度. 根据(4)式作 σ^2-T 曲线, 如图 3 所示. 由图 3 的直线外推到 $\sigma(T) = 0$ 时, $T = T_c$. 由此得到的居里温度 T_c 与 x 的关系示于图 2 和表 1, 从表 1 可以看出, 当 V 的含量由 $x = 0$ 增加到 $x = 0.1$ 时, T_c 从 622K 下降到 478K. 非晶合金居里温度 T_c 原则上决定于磁性原子之间电子的交换作用, 一方面是由于 Fe 的 3d 电子与 V 的 3d 电子之间的反铁磁耦合; 另一方面也由于 V 的加入影响了 Fe-Fe 对耦合的强弱. 宏观上所测定的是其表观值, 即是二者综合的结果致使 T_c 的下降.

(3) 自旋波激发 许多实验结果表明, 从晶态铁磁材料得出的自旋波理论可较好地适用于非晶态合金. 低温下的磁化强度与温度的关系可表示为

$$\sigma(T) = \sigma(0) (1 - BT^{3/2}). \quad (5)$$

(5)式只适用于长波自旋波激发的情况. 自旋波色散关系为

$$\hbar\omega = Dk^2, \quad (6)$$

其中 D 为自旋波劲度系数, k 为波矢, ω 为圆频率. 而系数 B 和 D 之间应满足以下关系:

$$B = 0.0587 \left(\frac{g\mu_B}{M(0)} \right) \left(\frac{\hbar}{D} \right)^{3/2}, \quad (7)$$

其中 \hbar 为玻耳兹曼常数, $M(0)$ 为 0K 时的磁化强度. g 因子取 2.1. 非晶态 $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_{84}\text{B}_{16}$ 合金的饱和磁化强度 σ 与 $T^{3/2}$ 的关系示于图 4, 从图 4 中可以看出, 在低温区磁化强度较好地满足 $T^{3/2}$ 定律. 从(5)和(7)式得到系数 $B(3/2)$ 和自旋波劲度系数 $D(3/2)$ 的数值

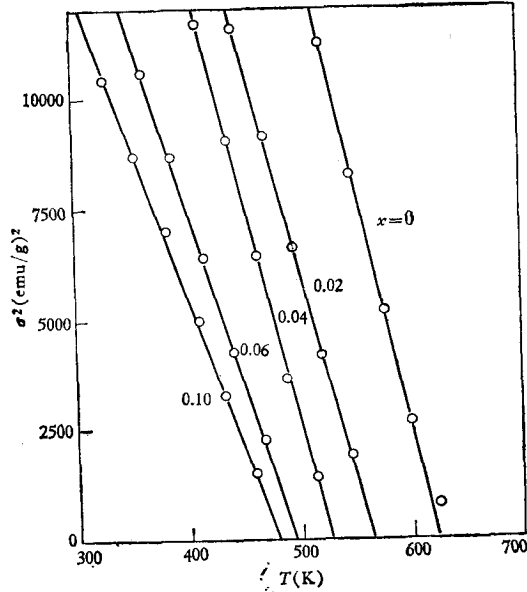


图 3 非晶态 $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_{84}\text{B}_{16}$ 合金的饱和磁化强度的平方 σ^2 与温度 T 的关系

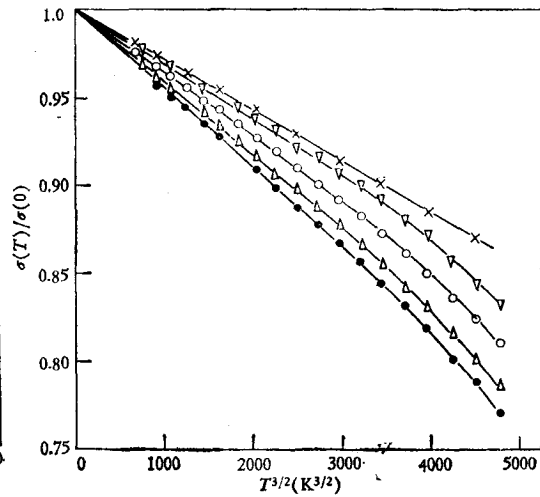


图 4

× 为 $x=0$; ▽ 为 $x=0.02$; ○ 为 $x=0.04$;
△ 为 $x=0.06$; ● 为 $x=0.10$

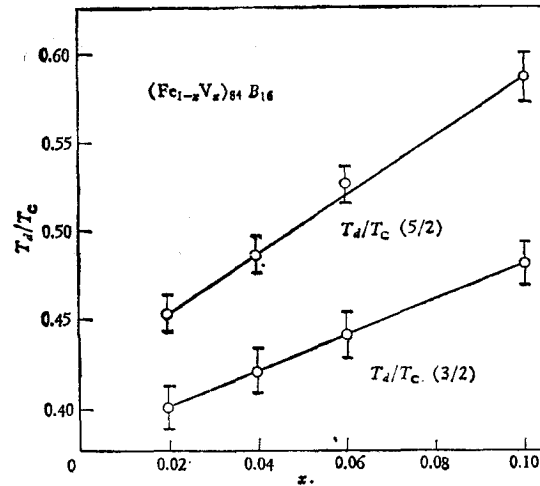


图 5 偏离(5)和(8)式的温度 T_d 与 T_c 的比值与 x 的关系

在表 1 中列出. 从图 4 可以看出, 当温度升高时, 磁化强度明显偏离 $T^{3/2}$ 定律, 偏离的温度 T_d 在图 5 表示. $T_d/T_c(3/2)$ 与 x 的关系为很好的线性关系. 在温度较高时, 激发出波长较短的自旋波, 各不同波长的自旋波不再是相互独立的, 自旋波之间存在着一定的相互散射, 因此(5)式应该改为

$$\sigma(T) = \sigma(0)(1 - BT^{3/2} - CT^{5/2} - \dots), \quad (8)$$

其中系数 C 与自旋波激发有关. C/B 决定于交换作用范围的平方平均值^[9],

$$C = \xi \left(\frac{5}{2} \right) [g\mu_B/M(0)](k/4\pi D)^{5/2} \left(\frac{3}{4} \pi \right) \langle r^2 \rangle, \quad (9)$$

$$\langle r^2 \rangle = \frac{16}{3k} \cdot \frac{\xi(3/2)}{\xi(5/2)} \cdot \frac{CD}{B}, \quad (10)$$

其中 ξ 是 Riemann's 函数. 为了计算方便, 将(8)式改写为

$$Y \equiv \frac{\sigma(T) - \sigma(0)}{\sigma(0)T^{3/2}} = B + CT + \dots. \quad (11)$$

作 $Y-T$ 曲线, 如图 6 所示, 两者之间为很好的线性关系. 由图 6 得到的 $B(5/2)$, C 和 $D(5/2)$ 的数值也在表 1 中列出. $D(5/2)$ 的数值略高于 $D(3/2)$. 由(10)式计算出交换作用平方平均值 $\langle r^2 \rangle$ 从 $x = 0.02$ 的 $4.4(\text{\AA}^2)$ 增加到 $x = 0.10$ 的 $6.5(\text{\AA}^2)$, 如表 1 所示, 这比晶态 Fe, Ni 等元素的 $\langle r^2 \rangle$ 小好几倍^[10]. 从图 6 可以看出, 当温度继续升高时, 磁化强度又偏离直线, 自旋波之间相互散射更强, 此时只考虑到 $T^{5/2}$ 项是不够的, 还必须考虑 $T^{7/2}$ 等高次项. 将磁化强度偏离(8)式的温度记为 T'_d , $T'_d/T_c(5/2)$ 与 x 的关系也在图 6 中表示, 结果也是一条直线. 从图 6 可以看出, 随着 V 含量的增加, (8)式的适用范围向高温方向偏移.

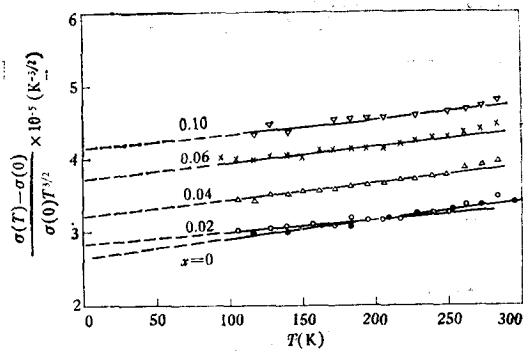


图 6 非晶态 $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_4\text{B}_{16}$ 合金的

$\frac{\sigma(T) - \sigma(0)}{\sigma(0)T^{3/2}}$ 与温度 T 的关系

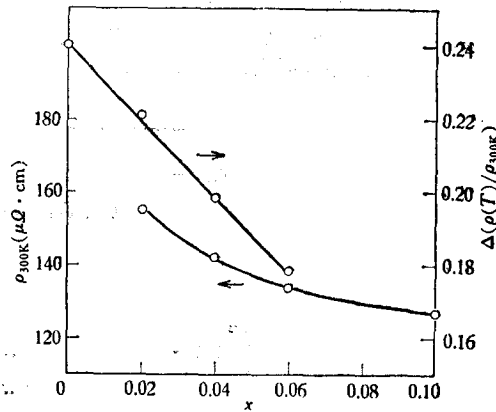


图 7 非晶态 $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_4\text{B}_{16}$ 合金的室温电阻率

$\rho_{300\text{K}}$ 和晶化前后电阻率的差值 $\Delta(\rho(T)/\rho_{300\text{K}})$ 与 x 的关系

(4) 晶化过程 在 $T > T_c$ 以后, 随着温度的继续增加, 磁化强度突然上升, 表明已有新的结构和新的强磁性相出现. 由磁化强度的开始上升处确定的晶化温度 T_{cr} 与电阻测量和差热分析测量得到的结果接近, 如表 2 所示. 对 $x = 0.02, 0.04$ 和 0.06 的样品, 在

$T > T_{Cr}$ 后, 磁化强度上升过程中明显出现一个台阶, 然后达到最高值(见图 1), 这与差热分析测量的两个晶化放热峰相对应. 从图 1 可以看出, 当样品完全晶化后, 得到晶态的居里点 T_{C1} 都在 1060K 左右, 这与 $\alpha\text{-Fe}$ 和 Fe_3B 的居里点接近. 在回温的热磁曲线上, 磁化强度明显出现一个凹点 T_{C2} , 其数值都与 Fe_3B 的居里点接近.

2. 电阻

非晶态 $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_{84}\text{B}_{16}$ 合金室温下的电阻率与 V 含量 x 的关系示于图 7. 从图 7 可以看出, 当 V 含量从 $x = 0.02$ 增加到 $x = 0.10$ 时, 电阻率从 $155(\mu\Omega \cdot \text{cm})$ 下降到 $127(\mu\Omega \cdot \text{cm})$, 这些数值是纯铁和纯钴电阻率的 15—28 倍. 非晶态合金的电阻率明显高于相应的晶态合金, 这是非晶态合金的一个显著优点.

表 2 非晶态 $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_{84}\text{B}_{16}$ 合金用三种不同的实验方法得到的晶化温度¹⁾

x	T_{Cr} (磁) (K)	T_{Cr} (电) (K)	T_{Cr} (热) (K)
0	700	710	707
0.02	695	705	703
0.04	705	722	714
0.06	720	738	728
0.10	760	—	766

1) T_{Cr} (磁), T_{Cr} (电), T_{Cr} (热) 分别表示由热磁测量、电阻率测量和差热分析测量得到的晶化温度.

图 8 表示了非晶态 $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_{84}\text{B}_{16}$ 合金的约化电阻率 $\rho(T)/\rho_{300K}$ 与温度 T 的关系. 根据电子传导理论^[11-13], 在较低温度下, 电阻率的变化与温度 T^2 成正比关系, 在高温下

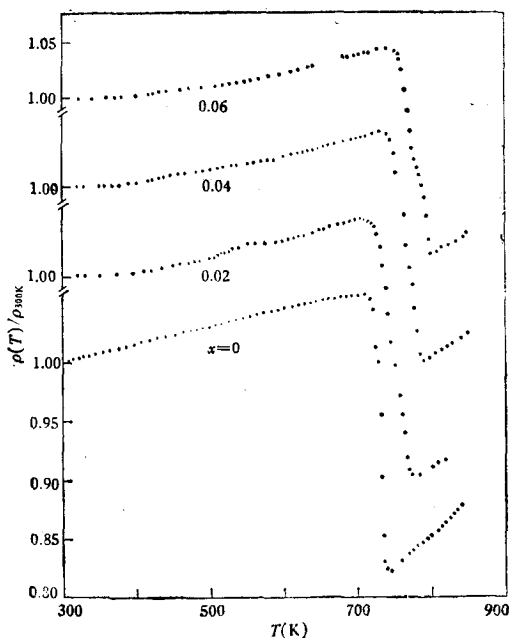


图 8

电阻率的变化与温度 T 成正比关系。从图 8 可以看出, $x = 0$ 的样品, 从室温到晶化温度的较大温区, 电阻率随温度的变化近似为线性关系, 说明对电阻率的主要贡献来自于电子-声子的散射。对 $x = 0.02-0.06$ 的样品, 在 $T < T_c$ 的某段温区, 电阻率明显的不与 T 成正比关系, 而与 T^2 成正比关系, 如图 9 所示, 这可能是由于非晶态合金的结构弛豫引起的。

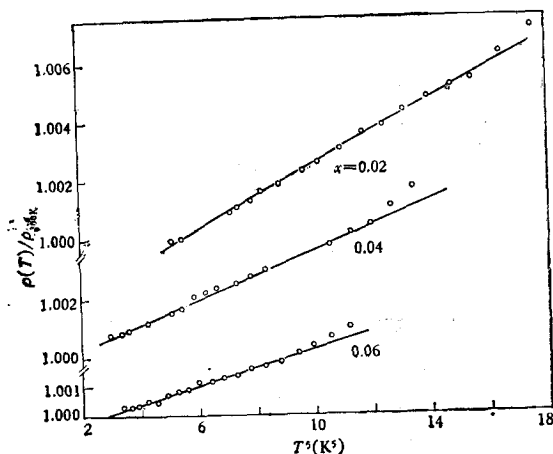


图 9 非晶态 $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_{84}\text{B}_{16}$ 合金的约化电阻率 $\rho(T)/\rho_{300\text{K}}$ 与 T^2 的关系

从图 8 可以看出, 当样品被加热到晶化温度(见表 2)时, 电阻率突然下降, 表明结构相变的出现。图 7 中也表示了晶化开始和晶化以后电阻率突然下降的差值 $\Delta(\rho(T)/\rho_{300\text{K}})$ 与 V 含量 x 的关系。从图 7 可以看出, 随着 V 含量的增加, $\Delta(\rho(T)/\rho_{300\text{K}})$ 近似线性下降。X 射线衍射的实验结果表明, 晶化后的结晶相为 $\alpha\text{-Fe}$, Fe_2B , Fe_3B 和 FeB 类型, V 含量的加入只是 V 原子替代了某些 Fe 原子的位置, 而形成 $\alpha\text{-(Fe, V)}$, $(\text{Fe, V})_2\text{B}$, $(\text{Fe, V})_3\text{B}$, $(\text{Fe, V})\text{B}$ 结构, 而没有出现其他的新相。当 V 含量从 $x = 0$ 到 0.06 变化时, 其晶化后的结晶相相同。而非晶态 $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$ 和 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{84}\text{B}_{16}$ 合金¹⁾ 分别在 $x = 16$ 和 $x = 0.15$ 处, $\Delta(\rho(T)/\rho_{300\text{K}})$ 与成分的关系有一明显的转变, 而在该成分两边的晶化结晶相不同。因此可以得出, 电阻率在晶化时的下降幅度 $\Delta(\rho(T)/\rho_{300\text{K}})$ 是与晶化过程中析出的结晶相有关。

工作中曾与陈金昌同志作过许多有益的讨论, 王金玲同志作了热磁测量, 吴宗林同志帮助轧制了非晶态薄带, 宁太山同志作了 X 射线衍射分析, 作者谨向他们致以诚挚的谢意。

参 考 文 献

- [1] R. Hasegawa and R. Ray, *J. Appl. Phys.*, **49** (1978), 4174.
- [2] F. E. Luborsky, J. L. Walter, H. H. Liebermann and E. P. Wohlfarth, *J. Magn. Magn. Mat.*, **15-18** (1980), 1351.
- [3] K. Fukamichi, M. Kikuchi, S. Arakawa and T. Masumoto, *Solid State Commun.*, **23** (1977), 955

1) 沈保根等, 私人通信。

- [4] T. Mizoguchi, K. Yamauchi and H. Miyajima, in "Amorphous Magnetism", ed. Hooper and de Graaf, Plenum Press, (1973), p. 325.
- [5] W. S. Zhan (詹文山), B. G. Shen (沈保根), H. Y. Lo (罗海英) and B. L. Yu (俞伯良), Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals (Sendai, 1981), ed. T. Masumoto and K. Suzuki, II (1982), 1137.
- [6] 詹文山、沈保根、郭慧群, 低温物理, 5(1983), 91.
- [7] J. Friedel, *Del Nuovo Cimento, Supplemento al Volume VII, Serie X 2* (1958), 287.
- [8] 郭贻诚, 铁磁学, 人民教育出版社, (1982), p.66
- [9] J. D. Axe, G. Shirane, T. Mizoguchi, K. Yamauchi, *Phys. Rev. B*, 15 (1977), 2763.
- [10] S. N. Kaul, *Phys. Rev. B*, 24 (1981), 6550.
- [11] P. J. Cote and I. V. Meisel, *Phys. Rev. Lett.*, 39 (1977), 102.
- [12] S. R. Nagel, *Phys. Rev. B*, 16 (1977), 1694.
- [13] F. J. Ohkawa, *J. Phys. Soc. Japan*, 44 (1978), 1105.

MAGNETIC AND ELECTRIC PROPERTIES OF AMORPHOUS $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_{84}\text{B}_{16}$ ALLOYS

ZHAN WEN-SHAN SHEN BAO-GEN ZHAO JIAN-GAO

(Institute of Physics, Academy of Sciences)

ZHANG SHENG-HUA

(Department of Physics, Tangjing University)

ABSTRACT

Experimental results on some amorphous alloys with composition $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_{84}\text{B}_{16}$ are summarized for $x = 0$ to 0.1. The temperature dependence of saturated magnetization and high temperature resistivity have been studied. The average moment for one magnetic atom decreases almost linearly with x . The calculated average moment are $2.08\mu_B$ per Fe atom and $-5.08\mu_B$ per V atom. The Curie temperature T_C decreases from 622 ($x = 0$) to 478K ($x = 0.10$). Spin wave stiffness constant D is calculated using the relation $\sigma(T)/\sigma(0) = 1 - BT^{3/2} - CT^{5/2}$ and formed to be in the range 75.4 and 81.8 meV. \AA^2 . The range of the exchange interaction $\langle J^2 \rangle$ is 4.4\AA^2 for $x = 0.02$ to 6.5\AA^2 for $x = 0.10$. The resistivity at room temperature is about $140\mu\Omega \cdot \text{cm}$. The drop of resistivity during crystallization becomes small when the x value increases. We expect that it is related with a phase transition.