

非晶态 TM-Zr 合金的磁性

黄志高 杨文琴

(福建师范大学物理系)

本文详细地介绍了这类非晶态合金在磁性质、临界行为、自旋波激发、混磁性及吸氢对磁结构影响等方面的研究进展。

一、磁矩与居里温度

非晶态磁性材料的磁化强度 M 、超精细场 B_{hf} 及居里温度 T_c 都与材料的结构、磁相互作用及磁性原子的内禀性质有关，它们是衡量非晶材料磁性质的重要物理量。非晶态铁磁合金中主要的研究对象为： a -TM-M (类金属)，TM-RE (稀土金属) 及 TM-TM 三大类合金。这

三类合金由于所掺入原子不同，它们的磁结构有很大的差异^[1-3]。图 1 给出二元 a -Fe_xM_{100-x} (M = B, Y, Zr) 三类合金的 T_c , n_B (玻尔磁子数) 和 B_{hf} 随 x 的变化关系。 a -Fe_xB_{100-x} 的 n_B , B_{hf} 随 x 增加而增加，但 T_c 约在 $x = 60$ 处存在一个极大峰，这反映了该合金中可能存在反铁磁性作用 (a -Fe-B 合金的因瓦特性之一)。但是，这样的反铁磁耦合还不足以破坏共线的铁磁态，以致到 $x = 100$ 时， T_c , n_B 仍保持为 300K 和 $2.30\mu_B$ 。 a -Fe_xY_{100-x} 的 n_B - x 关系与 a -Fe_xB_{100-x} 的类似，但其 T_c 很低，这主要是因为 a -Fe_xY_{100-x} 合金中存在足以干扰铁磁基态的反铁磁性耦合，使得它的结构成为一种无规的非共线散铁磁体。 a -Fe_xZr_{100-x} 有类似于 a -Fe_xB_{100-x} 的 T_c - x 关系，但它的 n_B - x 却不同于其它两类非晶态合金，在 $x = 88$ at% 左右处存在极大，并且当 $x = 100$ 时， T_c , n_B 趋于零，即得出纯 a -Fe 的铁磁性消失的结论。然而，Ryan 等人^[3]的磁测量 (4.2K 时， n_B 不随 x 变化，而保持为 $1.7\mu_B$) 及交流磁化率的研究结果却表明了上述结论是错误的，认为纯 a -Fe 是散反铁磁体。

a -Fe-Zr 及 Fe-(Cr, Mn)-Zr 合金的 T_c 一般在室温以下^[4]。Co, Ni 取代 a -Fe-Zr 中 Fe 原子，将对磁性产生很大的影响。Ohuma 等人^[4-6]对这类合金进行了研究，结果表明：在低 Co, Ni 含量区， T_c , n_B , B_{hf} 随 Co, Ni 含量的增加而急剧上升；在高 Co 含量区，与晶态 Fe-Co 和 a -Fe-Co-M 合金一样，存在磁稀释定律， M_{Co} 和 M_F 保持不变， M 和 B_{hf} 随 Co

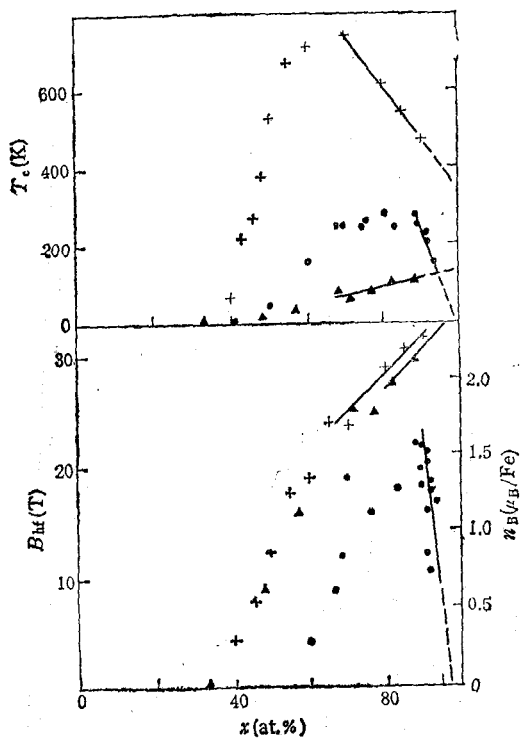


图 1 a -Fe_xM_{100-x} (M = B, Y, Zr) 合金的 T_c , n_B 和 B_{hf} 随 x 的变化 (+ 表示 M = B; ▲ 表示 M = Y; ● 表示 M = Zr)

含量的增加微微地线性减少,随 Cr 含量的增加, B_{hf} 线性减小。如图 2 所示, a-TM₉₀Zr₁₀, TM-M 及晶态合金的 n_B , T_c 随 TM 原子平均外层电子数的变化存在着差异。非晶态合金的 T_c 和 n_B 明显低于晶态合金的;在低 Co 和 Ni 含量区, a-TM-Zr 不同于 a-TM-M, 其 T_c 和 n_B 急剧上升;而在高 Co 和 Ni 含量区,两者的 T_c 和 n_B 保持相同的变化趋势。另外,当 Co 和 Ni 完全取代 Fe 后, (Ni, Co)₉₀Zr₁₀ 将是完全的铁磁体。

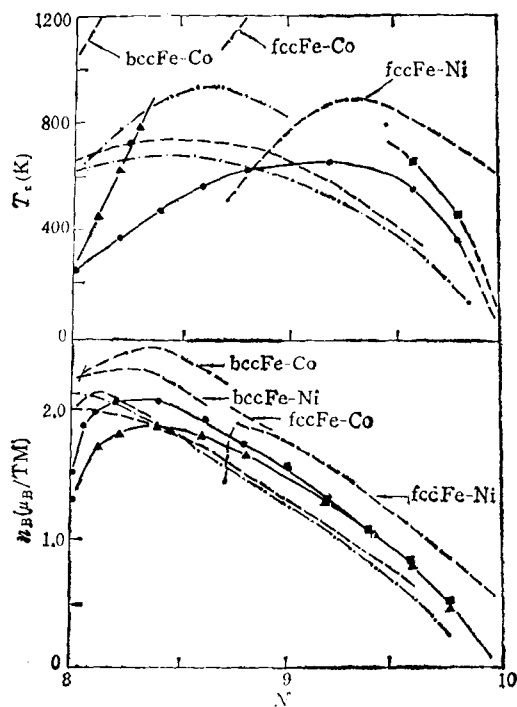


图2 a-TM-(Zr, B, P) 的居里温度 T_c 和 n_B 随 TM 原子外层平均电子数的变化 (实线代表 TM₉₀Zr₁₀; 虚线代表 TM₈₀B₁₀; 点划线代表 TM₈₀P₁₀B₁₀; ▲ 代表 Fe-Ni; ● 代表 Fe-Co; ■ 代表 Co-Ni)

为了解释 a-Fe-Zr 及 Fe-(Co, Ni)-Zr 的异常行为, Ohnuma 等人引入了一种由铁磁和反铁磁态共存的局域化磁结构模型^[4,5]。用这一模型可以较好地解释上述的磁性质。假如富 Zr 原子团是铁磁性耦合的,而富 Fe 原子团是反铁磁耦合的,则当 Co, Ni 原子取代 Fe 时,由于 Fe-Co 和 Fe-Ni 具有大于 Fe-Fe 的强铁磁耦合,它们将破坏 a-Fe-Zr 中富 Fe 原子

团中的反铁磁耦合,而导致铁磁性的急剧增加,直至完全变为铁磁性。关于铁磁和反铁磁态共存的现象,在其它许多实验中已得到了进一步证实。例如, Ryan 等人^[3,4]测得了超精细场的双峰分布; Krishnan 等人^[5,6]得到了不易饱和的磁化曲线; Kaul 等人^[7,8]进行了小角 X 射线散射和扩展 X 射线吸收精细结构的研究。

二、顺磁、铁磁相变的临界行为

在许多非晶态和晶态的铁磁体中,理论和实验表明,比热、磁化率等物理量在顺磁到铁磁相变点 T_c 附近(临界区)存在奇点。人们用临界参数 β, γ, δ 和 α 描述临界区行为^[1]:

$$\sigma(0, T) \propto (-t)^\beta \quad (T < T_c), \quad (1)$$

$$\chi(0, T) \propto t^{-\gamma} \quad (T > T_c), \quad (2)$$

$$\sigma(H, T) \propto H^{1/\beta} \quad (T = T_c), \quad (3)$$

$$C \propto t^{-\alpha} \quad (T > T_c), \quad (4)$$

式中 σ, H, χ, C 分别表示磁化强度、外加磁场、磁化率和比热, $t = \frac{T - T_c}{T_c}$ 。已建立了标度方程:

$$\sigma = |t|^\beta f_\pm(H/|t|^{\beta\delta}), \quad (5)$$

式中 f_+ 和 f_- 分别表示 $T > T_c$ 和 $T < T_c$ 两种未知函数,它们通常是不一样的。临界参数间的关系满足 Widom 标度定律:

$$\beta\delta = \beta + \gamma, \quad (6)$$

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2. \quad (7)$$

当 T 很接近 T_c 时,由于临界起伏是长波长的,故只要系统是宏观均匀的,临界行为与原子结构无关。利用重整化群方法,可计算出三维晶态 Heisenberg 模型(简称 3D 型)的临界参数是^[9] $\beta = 0.365, \gamma = 1.386, \delta = 4.80$ 。表 1 列出了晶态、非晶态铁磁体的临界参数。由表 1 可见, a-TM-M 基本上满足 3D 型的理论数据和标度关系(6)式。但是,对 a-Fe-Zr 合金,不同的作者有不同的结果。Yamauchi 的结果既不满足 3D 型的预言,又不满足标度关系^[10]; Wunsch 的结果虽然满足标度关系,但 γ 值较大地偏离 3D 型的理论值^[12]; Kaul 证明

表1 部分非晶态样品的临界指数与居里温度

样品	参考文献	$T_c(K)$	β	γ	δ^*	δ	α^{**}
$Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$	[1]	519.9	0.38	1.31	4.45	4.46	-0.07
$Fe_{17}Ni_{73}B_{10}Si_1$	[1]	186.5	0.42	1.35	4.21	4.49	-0.19
$Fe_{80}P_{13}C_7$	[1]	586.5	0.38	1.30	4.42	4.47	-0.06
$Co_{70}B_{20}P_{10}$	[1]	453.01	0.410	1.30	4.17	4.20	-0.14
$Fe_{92}Zr_8$	[10]	174.6	0.62	1.92	4.09	5.82	-1.16
$Fe_{92}Zr_8^{***}$	[11]	177.4	0.33	1.387	5.20	5.20	-0.047
$Fe_{90}Zr_{10}$	[10]	227.6	0.56	1.87	4.34	4.84	-0.99
$Fe_{90}Zr_{10}$	[12]	230.0	0.44	1.79	5.07	5.10	-0.68
$Fe_{90}Zr_{10}$	[10]	233.0	0.36	1.36	4.78	4.78	-0.08
$(Fe_{0.98}Co_{0.02})_{90}Zr_{10}$	[11]	279.0	0.44	1.63	4.7	4.89	-0.61
$(Fe_{0.96}Ni_{0.04})_{90}Zr_{10}$	[11]	281.0	0.44	1.82	5.14	5.17	-0.71
3D 型	[9]		0.365	1.386	4.80	4.80	-0.016
晶态铁磁体	[1]			1.33		4.2	

* 通过标度定律(6)式算得的. ** 通过(7)式算得的. *** 对[10]中 a- $Fe_{92}Zr_8$ 的原始数据重新计算.

了 a-Fe-Zr 很好地满足 3D 型和标度关系, 认为前二者的偏差来自计算的误差, 同时给出了一种以 Arrott 理论和 Kouvel-Fisher 法形成的渐近迭代算法. Kaul 的结果表明, 无序系统并不影响相变的临界行为. 由此他们提出了 a-Fe-Zr 的磁结构是: 在 $T < T_c$ 的自旋系统, 存在无限的三维铁磁网络 (3DFM) 和孤立但居于其中的有限的自旋原子团 (FSC); 自旋原子团之间以及自旋原子团与铁磁网络通过阻挫 (frustration) 自旋产生 RKKY 相互作用 (简称“3DFM + FSC”模型).

三、自旋波激发及磁化强度与温度的关系

自旋波激发是由于热激发而使自旋发生转动, 局部的自旋激发通过邻近的自旋而在整体中以波的形式传播, 从而干扰磁有序, 结果导致自发磁化强度随温度的增加而减小. 在许多非晶态铁磁体中, 约化磁化强度 (超精细场) 与温度的关系为^[1]

$$\frac{\Delta M(T)}{M(0)} \approx \frac{\Delta B_{hf}(T)}{B_{hf}(0)} = B_{3/2}(T/T_c)^{3/2} + C_{5/2}(T/T_c)^{5/2}, \quad (8)$$

一般情况下, $T^{5/2}$ 项可忽略. (8) 式即为 Bloch $T^{3/2}$ 的关系式.

由于非晶态合金中几何拓扑和化学微结构的无序性, 故合金中磁交换相互作用 J_{ij} 存在分布涨落 ΔJ_{ij} . 根据分子场的近似法, 可导出另一种约化磁化强度的温度关系为

$$\sigma = 1/2\{B_s[X(1+\delta)] + B_s[X(1-\delta)]\}, \quad (9)$$

其中 B_s 为布里渊函数, $X = \frac{3s}{s+1} \sigma / \tau$ 和

$\tau = T/T_c$, s 是自旋量子数, $\delta = [(\Delta J_{ij}) / \langle J_{ij} \rangle]^{1/2}$ 表示交换作用的起伏. (9) 式已被广泛地用于拟合实验数据, 它体现了交换作用涨落对非晶态磁性的重要影响.

在 a-TM-M 铁磁合金中, 实验结果较好地满足 $T^{3/2}$ 关系及 δ 为 0.3—0.5 的 (9) 式. 但是在 a- Fe_xZr_{100-x} 中, 却发现了一些不同的磁行为. Ryan 等人^[3]发现了自旋波激发了除了 $T^{3/2}$ 项外, 还应加上由于横向自旋分量引起的低温激发 T^2 项; Kaul 等人的实验结果^[13]表明, T^2 关系比 $T^{3/2}$ 的关系更为适合, 且能更好地满足弱巡游铁磁性理论. 基于这一事实, Kaul 建立了弱巡游铁磁性模型, 认为在 a-Fe-Zr 中存在两种磁性电子, 一种是巡游的, 它导致了铁磁性 (单粒子贡献) 和因瓦异常; 另一种则是局域的, 它导致铁磁性 (自旋波贡献) 和混磁性.

高 Zr 区的 a- Fe_xZr_{100-x} 及 a-Fe-(Ni, Co)-Zr 的磁化强度与温度的关系类似于 a-TM-M 的铁磁行为, 用 (9) 式拟合, 结果与实验

吻合 ($\delta = 0.5-0.6$)^[4,13]得较好。但是,低 Zr 区 ($88 \leq x \leq 92\text{at}\%$) 的 $\alpha\text{-Fe}_x\text{Zr}_{100-x}$ 却有两种磁性 Fe 原子^[14]:一种是强铁磁耦合 ($\delta = 0.6$),类似于 $\alpha\text{-TM-M}$ 的铁磁行为;另一种是类似于稀释 Fe-Mn 合金的弱铁磁耦合,采用布里渊函数描述,得到了 $\xi = 0.7(\delta = 0.6)$ 的结果。

四、混磁性

自旋玻璃最早用来描述磁稀释合金和在无磁性基体(如 Cu, Au 等)中掺入少量无规分布的磁性原子(如 Fe, Mn 等)所形成的合金(Fe-Au, Cu-Mn 等),在某一温度 T_g 下从顺磁态转变为自旋无规冻结态(自旋玻璃态)的行为。在许多高磁性原子浓度的非晶态合金中已观察到了自旋玻璃行为^[1]。在晶态和非晶态合金中,观察到了另一类自旋玻璃行为^[15,16],其磁化率类似于反铁磁性的,而磁场中冷却的剩磁化强度却是铁磁性的,这种行为称为混磁性^[15],即是混合磁性的意思。 $\alpha\text{-Fe}_x\text{Zr}_{100-x}$ ($88 \leq x \leq 92\text{at}\%$) 的磁化率曲线的不可逆性、磁滞回线的时间依赖性和不对称性^[3,13,17],体现了混磁性行为。图 3 给出了 $\alpha\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 和 $\text{Ni}_{90}\text{Zr}_{10}$ 在不同外加磁场下 $\sigma(T)$ 随 T 的变化。以 $\alpha\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 为例,实线表示样品先在零场下冷却(300-4.2 K),然后在如图 3 所示的外场下升温时测得的 $\sigma(T)-T$ 的关系,虚线表示直接在外场下从 300K 降温时测得的 $\sigma(T)-T$ 的关系。测量结果表明,在 T_f 点(铁磁态向混磁态转变温度)之下, $\alpha\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 的 $\sigma-T$ 是不可逆的。 T_f 值随外场 H_{ex} 线性下降。当 $H_{ex} = 0$ 时, $T_f = 40 \pm 1\text{K}$; 当 $H_{ex} \approx 3.70 \times 10^{-2}\text{T}$ 时, $T_f \rightarrow 0$ (混磁性消失)。Hiroyoshi 等人^[17]认为, $\alpha\text{-Fe-Zr}$ 的混磁性不同于富稀土 $\alpha\text{-(DyAu)}_{90}\text{B}_{10}$ 等^[16] 的机制(由无规取向向局域各向异性导致的矫顽力场效应引起的混磁机制)。它应类似于晶态 Cu-Mn 的机制,即在 $\alpha\text{-Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 中铁磁(富 Zr)与反铁磁(富 Fe)两种自旋原子团间的交换耦合,导致一种单轴磁各向异性: $E = -\mu H_A \cdot$

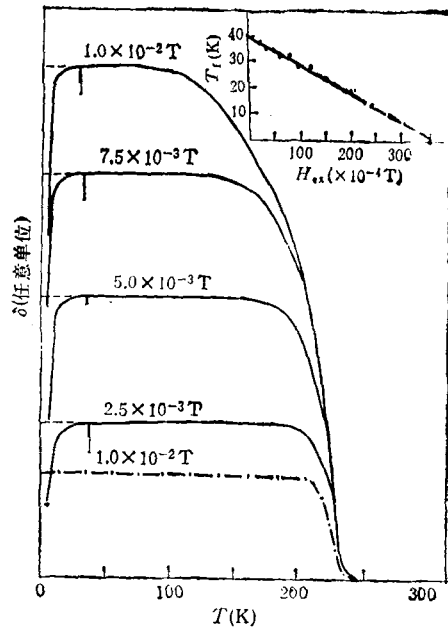


图 3

$\cos^2\alpha$, μ 表示自旋原子团的净磁矩, H_A 表示各向异性场, α 表示易轴与磁矩的夹角。当 α 为 0 或 π 时,磁矩是稳定的,而这两种取向又被能量为 $E = \mu H_A$ 的势垒隔开。当 $T < T_f$ 时,由于自旋冻结在某种取向,若外界没有足够的能量(大于 E),就无法改变自旋态。按照文献 [15] 对 Pd-Cr 混磁性的分析,在外加磁场下,外界能量为 ($K_B T + \mu H_{ex}$),在转变点有

$$K_B T_f + \mu H_{ex} = -\mu H_A. \quad (10)$$

若势垒 E 不变,则(10)式体现了 T_f 与 H_{ex} 的线性关系。

五、掺氢对 $\alpha\text{-TM-Zr}$ 合金的影响

非晶态合金吸氢后会导致许多特性的改变^[2,18-20]。由于非晶态合金结构的无序性,在其中存在大量的自由体积和无晶界,使得氢原子可进入非晶合金的自由空间,导致一系列性质发生变化:(1)体积膨胀与掺氢量成正比关系;(2)磁性质发生急剧变化, M , T_c 和 B_{111} 等随掺氢量增加而急剧增加,在室温下, $\alpha\text{-Fe-Zr}$ 的穆斯堡尔谱由掺氢前的顺磁谱变为掺氢后的铁磁谱;(3)掺氢后, $\alpha\text{-Fe-Zr}$ 的磁滞回线

的不对称性消失,低温矫顽力减小;(4)掺氢不影响 T_c 。附近膨胀系数极小(因瓦特征之一),但多出了一个由氢诱导的极大峰^[18];(5)掺氢不影响 a-Fe-Zr 的自发体磁致伸缩^[19]。

为了解释合金吸氢后的磁特性的改变,目前已提出了若干机制。

(1) 体积效应模型:认为 Fe-Fe 间的磁相互作用 J_{ij} 对它们间的距离非常敏感。在 Slater-Pauling 曲线上, $J_{ij}(r)$ 有一个平衡位置 r_0 , 当 $r_{ij} > r_0$ 时, $J > 0$, 表现为铁磁耦合;当 $r_{ij} < r_0$ 时, $J < 0$, 表现为反铁磁耦合。若 r_{ij} 在 r_0 附近有一个分布,那么合金中将同时存在铁磁和反铁磁相互作用。掺氢后的体积膨胀导致 r_{ij} 的增加,且向更大的 r_{ij} 方向偏离 r_0 位置,即使 $J_{ij} > 0$ 的磁耦合的比例增加,甚至使 $J_{ij} < 0$ 的耦合完全消失。这能很好地解释上述 1 至 3 性质的变化,但无法解释 4 和 5。(2) 刚性能带模型^[18]:由于电负性不同, Zr 原子的一部分电子转移到 Fe 原子的 3d 能带中,使得 3d 带中向下自旋数目增加,导致 Fe 原子磁矩下降。当氢进入合金内部时,由于电负性 ϕ 大小为: $\phi_{Zr} < \phi_{Fe} < \phi_H$, 所以原先转移给 Fe 的电子有一部分给了氢,导致 Fe 原子中 3d 带的净自旋数目和 n_B, T_c, B_{hf} 增加。但是,用这一模型同样也无法解释 4, 5。(3) 杂化模型^[20]:认为,当 Fe 与 Zr 原子结合形成合金后, Zr 的 d, s 和 p 电子与 Fe 的 3d 电子杂化,使 3d 电子之间的磁相互作用强度降低, Fe 的能带发生变化,合金的磁性下降。充氢后,由

于氢局域在 Zr 原子周围,形成 ZrHy 的原子团,对 Zr 原子有屏蔽作用,使 Fe 与 Zr 原子的接触减少,使 Zr 原子对外层 s, p 和 d 电子与 Fe 的 3d 电子的杂化效应降低,最终导致 3d 电子自旋相互作用增强及 3d 电子向上自旋和向下自旋的亚能带间的劈裂增加,即磁性增强。但是,这种模型仅仅考虑了杂化效应而忽略了 Fe-Fe 间距变化的影响,同样不能解释 4, 5。我们认为掺氢后体积效应与电子结构效应都起着重要的作用。

- [1] T. Kaneyoshi, Amorphous Magnetism, CRS Press, Boca Baton, (1984), 6, 59, 131.
- [2] J. M. D. Coey et al., IEEE Trans. Magn., MAG-20 (1984), 1278.
- [3] D. H. Ryan et al., Phys. Rev., B35(1987), 8630.
- [4] 黄志高,物理学报,33(10)(1989),1698.
- [5] S. Ohuma et al., IEEE Trans. Magn., MAG-16(1980), 1129.
- [6] R. Krishnan et al., J. Appl. Phys., 55(1984), 1823.
- [7] S. N. Kall, J. Appl. Phys., 61(1987), 451.
- [8] H. Teranichi et al., J. Phys. Soc. Jpn., 52(1983), 3454.
- [9] C. L. Leguillou et al., Phys. Rev., B21(1980), 3976.
- [10] H. Yamauchi et al., J. Phys. Soc. Jpn., 53(1984), 747.
- [11] S. N. Kaul et al., J. Phys. F18(1988), 2089.
- [12] K. Winschuh et al., J. Appl. Phys., 61(1987), 4401.
- [13] S. N. Kaul, Phys. Rev., B27(1983), 6923.
- [14] H. Yamamoto et al., J. Magn. Magn. Mate., 31-34 (1983), 1579.
- [15] S. Chakravorty et al., J. Appl. Phys., 42(1971), 1698.
- [16] G. Hadjipanayis et al., Phys. Rev., B23(1971), 2304.
- [17] H. Hiroyoshi et al., J. Appl. Phys., 53(1982), 226.
- [18] H. Fujimori et al., J. Appl. Phys., 53(1982), 7792.
- [19] J. M. D. Coey et al., J. Appl. Phys., 55(1984), 1800.
- [20] 多良等,金属学报,24(1988),B282.

(上接第 244 页)

对高技术领域的激烈的竞争,薄膜型交流电致发光屏必须集中力量解决二个关键性的难题:其一为降低驱动电压;其二为研制红、蓝、绿三基色发光材料。我们高兴地看到,在 1988 年召开的第四届国际电致发光学术讨论会上,在攻克这两个难题方面已有所进展。面对目标,任重而道远,我们期望为这一目标奋斗的科学家和工程师们成功。

- [1] W. Lehmann, J. Electrochem. Soc., 113(1966), 40.
- [2] W. Lehmann, J. Electron. Mater., 11(1982), 341.
- [3] A. G. Fischer, J. Electrochem. Soc., 110(1962), 733.
- [4] G. Bonfiglioli et al., "On the Theory of Destriau Effect", AD 694128, (1969).
- [5] A. Vecht et al., Nature, Lond, 210(1966), 1251.
- [6] M. I. Abdalla et al., J. Lumin., 18/19(1979), 743.
- [7] T. Miyata et al., Jap. J. Appl. Phys., 9(1970), 615.
- [8] 周连祥等人,发光与显示,6(1980),7.
- [9] 猪口敏夫,应用物理,44(1975),643.
- [10] D. C. Krupka et al., J. Appl. Phys., 43(1972), 2314.
- [11] F. Williams, J. Lumin., 18/19(1979), 941.
- [12] 罗勤,发光学报,10(1989),74.