

准晶体的磁性

赵见高¹⁾ 郭慧群 杨林原 袁 俭 沈保根

(中国科学院物理研究所)

在对准晶体结构和物性作简要介绍的基础上,回顾了目前准晶磁性的理论和实验研究现状,介绍了磁性比热、磁结构相变、自旋波谱,自旋玻璃态冻结及穆斯堡尔谱等实验结果及其解释。同时讨论了准晶体磁性材料的各向异性及可能出现的磁化特点、磁畴结构等,从而预估了铁磁性准晶体作为新材料的可能应用前景。

自从 1984 年 Schechtman 等人在熔态急冷的铝锰合金中发现五次对称的电子衍射象^[1]以来,这种与传统晶体学和固体物理相矛盾的新型结构引起科学界的极大兴趣。除已召开过的三次国际准晶会议外,许多其它的会议上都有准晶体研究的专题组,发表的论文已数以千计。然而,这许多文章基本上仍围绕着冶金学和晶体学这一类问题,很少涉及到物性方面的研究。可能的原因有三:一是哪些合金能形成准晶,目前还很不清楚,形成新准晶的途径常常带有盲目性,还不能按物性要求去设计新材料;二是目前形成的准晶尺寸大多很微小,仅微米量级,因而许多物性尚无法测量;三是目前可能形成准晶单相的合金成分极少,大多是以复相形式存在,因而物性测量结果究竟有多大意义就难于确定,至少在分析结果时要排除其它非准晶相的贡献。尽管如此,目前对准晶的物性研究仍在不断深入,这也是任何新材料出现时,总要从结构研究过渡到物性研究的必然趋势。

为了说明物性研究的结果,仍有必要回顾一下有关准晶结构方面的主要研究情况,至于详细内容请参考文献 [2]。

所谓准晶态,是指既不同于晶态,又不同于玻璃态的一种特殊结构类型。晶态中的原子排列既具有近程序,又具有平移对称的长程序。玻璃态则仅具有局域的近程序,没有任何意义上的长程序。而准晶态不但具有近程序,而且具有长程序,但不是平移对称式的长程序,而是

旋转对称式的长程序。这种旋转对称是晶体中所不允许的,例如五次、八次、十次对称等。既然不具有平移不变性,这类材料何以能长大就是个谜。现在普遍认为,对二维和三维准晶的点阵模型以 Penrose 堆砌较为合理,即用两种菱形(或菱面体)来构成 Penrose 点阵。图 1 表示由两种锐角各为 36° 和 72° 的菱形所作的堆砌,其中图 1(a) 为完整的堆砌,而图 1(b) 则说明堆砌中可以形成位相上的错乱。这种堆砌的错乱破坏了准晶的结构特征,成为一种特有的缺陷——相子。当然,与晶格畸变相应的缺陷——声子在准晶中同样存在。图 1(c) 表示另一种缺陷——位错^[3]。

同样,由两种典型的菱面体可堆砌成三堆准晶体,并且由于原子具体的占位和堆砌方法不同,形成的准晶体有 Mackey 二十面体或三十面体两类; Al-Mn 系准晶多属前者,而 Al-Li-Cu 及 Mg-Al-Zn 等属于后者。两者的 X 射线衍射结果是很不相同的,如图 2 所示。

基于上述结构特征,人们从理论上和实验上都对准晶物性进行了研究。然而由于计算的复杂性,目前对准晶物性的理论工作还局限于对一维准晶体的研究。所谓一维准晶体,通常是指 A 和 B 两种薄膜,按 Fibonacci 序列 $S_{q+1} = \{S_q, S_{q-1}\}$ 排列的多层膜系统。当 $S_0 = \{B\}$, $S_1 = \{A\}$ 时,以后各级将是按

1) ccAST(世界实验室)及磁学开放实验室成员。

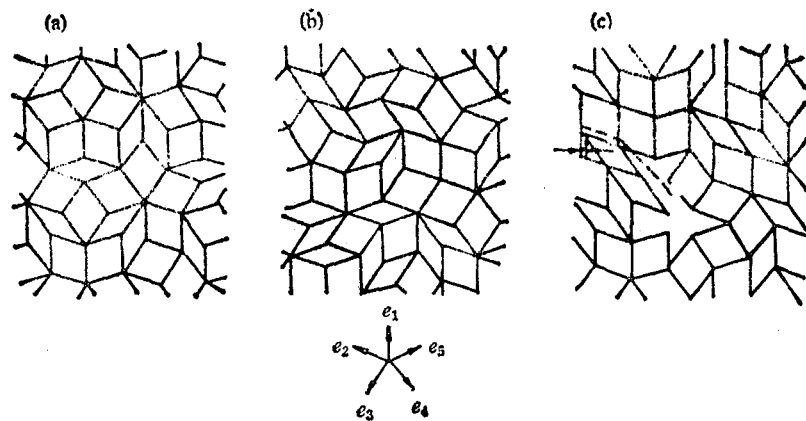


图1 (a) 完整的二维 Penrose 拼砌; (b) 无规拼砌——相子的形成; (c) 拼砌中位错的形成

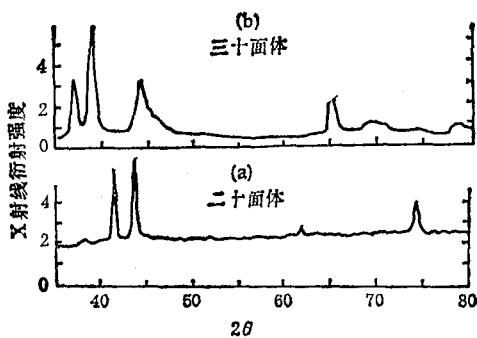


图2 (a) $Al_{17}Mn_{10}Si_8$ 二十面体的X衍射图; (b) $Al_{17}Mn_{10}Zn_{12}$ 三十面体的X衍射图

- $S_2 = AB,$
- $S_3 = ABA,$
- $S_4 = ABAAB,$
- $S_5 = ABAABABA,$
-

来类推。人们首先关注的物性就是弹性量。例如,二十面体准晶的弹性常数应有五个,其中两个与声子相应,两个与相子相应,另一个则与两者均有关。但由于声子在晶格中可按波的形式传播,而相子必须伴随原子的扩散,速度就比声子慢十个量级。这样,准晶的弹性能基本上就仍由声子项决定。表面布里渊散射也证明一维准晶的弹性完全类似于对应的周期超晶格,格波速度既可用准晶组分的平均声速,也可用 ABA 为单胞的周期点阵的平均声速来表示。

似乎准晶是一种各向同性特点要比晶态更突出的一种弹性体^[4]。另外,材料的塑性取决于位错的运动,而准晶的位错必然与相子紧密相关。位错运动时将牵涉到一连串的扩散,这在一般温度下是很难的。因此可以估计准晶体一般都很脆。但对于二十面体准晶,其硬度也许较高,可望发展成一种新磨料。

另一个研究较多的是准晶体电学性质,如电阻率测量等,也获得了一些信息。然而由于所用样品并非真正单相,更不是单晶,界面上的面心立方铝或高密度的缺陷,都会在电阻率等的测量中掩盖了准晶体的内禀特征。因此,更能引起人们兴趣的也许是相应理论工作。对一维准晶链的电子结构计算所得的能带结构是分离带,但其间隙无限小,态密度既不是分离的,也不是连续的,称之为“奇异连续谱”(singular continer)。波函数有时是扩展的,有时是局域的,有时两者都不是,而是临界的。

本文主要介绍准晶的磁性。这方面的理论工作也只局限于一维情况。人们采用伊辛模型导出了磁化强度的磁场依赖关系,还用海森伯模型讨论了磁性比热和温度的关系,自旋波谱,磁性相变与温度和磁场的关系等。从磁性比热和温度的关系可知,准晶态的磁性比热 C_m 较相应晶态的略低,但低温下的 $T^{3/2}$ 关系并没有改变^[5]。

图3是在一维准周期多层膜系统中,当 $A,$

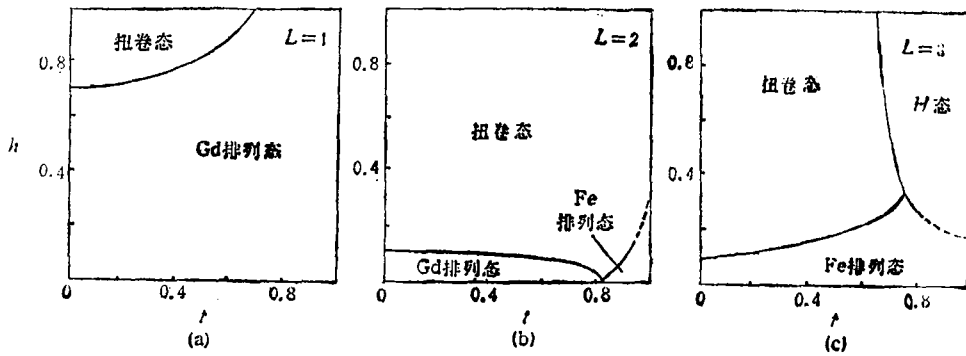


图3 Gd 和 Fe 的一维准周期系统磁相图

B 分别为自旋 $s = 7/2$ 的 Gd 和 $s = 5/2$ 的 Fe 时, 计算得到的磁相图^[6]. 这种多层膜系统磁结构的平衡态与外场 H_0 、温度 T 及 Gd 的总厚度与 Fe 的总厚度之比都很有关系. 平衡态基本有四种磁性排列: Gd 磁矩与外场平行但与 Fe 磁矩反平行(称为 Gd 排列态); Fe 磁矩与外场平行但与 Gd 的反平行(称为 Fe 排列态); Gd 与 Fe 都与外场平行(称为 H 态)及 Gd 与 Fe 都与外场成一角度, 而夹角大小因位置而异[称为扭卷态 (twisted)]. 图 3 中 Fe 层的厚度 $L_{Fe} = 1, 2, 3$ 个原子层, $L_{Gd} = 1$ 个原子层, 而约化磁场 $h = H_0/(J_s)_{Fe}$, 约化温度 $t = T/T_c$, $q = 7$.

从实验角度研究较多的是二十面体准晶相 Al-Mn 系的样品. 图 4 为 Al-Mn-Si-V 准晶的直流磁化率与温度关系, 显然遵守居里-外斯定律^[7]. 由此可求出 Mn 的平均有效磁矩为 $1.4 \mu_B$. 但是对核磁共振, 核比热及磁比热, 居里常数以及磁矩的进一步测量表明, Al-Mn 系准晶中并不是所有 Mn 原子都具有磁矩, 而且具有磁矩的 Mn 原子其磁矩大小也各不相同, 与玻

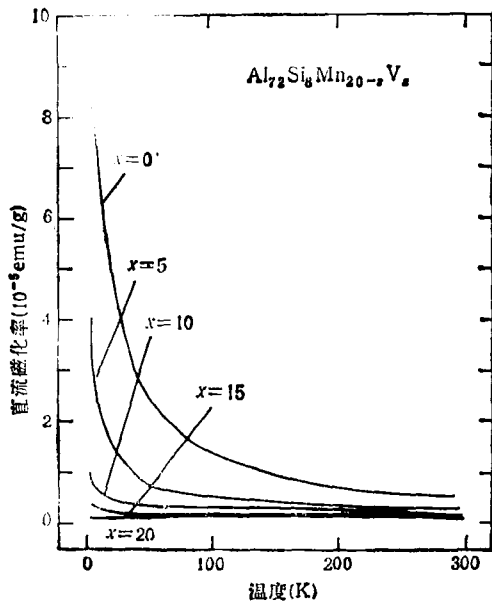


图4 准晶 $Al_{72}Si_8Mn_{20-x}V_x$ 的直流磁化率随温度的变化

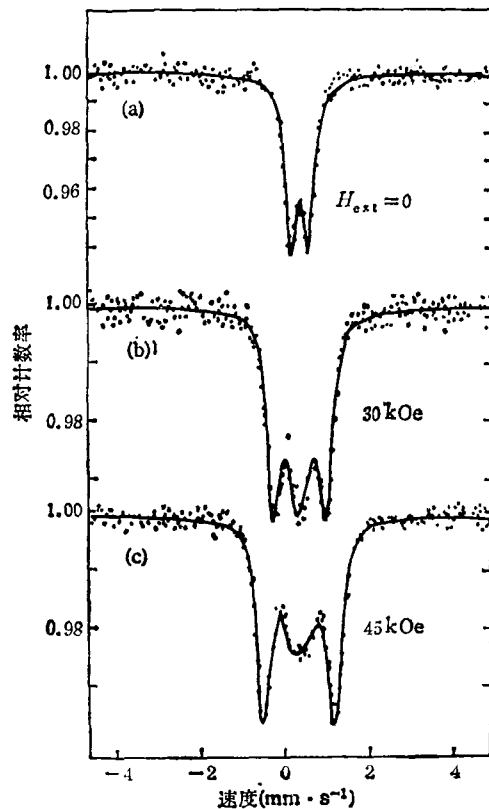


图5 铁替代锰的 Al-(Fe,Mn)-Si 准晶的 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱

璃态相似,形成一种分布谱.这是因为 Mn 原子在三维 Penrose 拼砌中可以占有不同的顶点位置,其近邻配位数及距离可各不相同.

穆斯堡尔谱也证实了这一结论.图5为铁部分取代锰的 AlSiMnFe 准晶的 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱,当未加外场时为单一的双线谱,峰宽较大,说明铁位处的电场梯度有一分布^[9].当加外场后,谱线的增加是由于电四极矩相互作用和磁偶极子相互作用叠加的结果,但仍没有内场引起的磁劈裂^[9],这正表明铁并不取代具有局域磁矩的锰位.用铁替代至 24—40% 的锰后,其居里常数并不变.而 Ti, V, Co, Ni 和 Cu 则倾向于占据有磁矩的锰位.这种规律性与替代原子的大小有关,但并不是唯一因素.

图6为 I 相 Al-Mn-Si 的交流磁化率与温度关系.可见在低温约 10 K 左右存在相变,这对应于自旋玻璃或反铁磁性冻结,从而说明锰的磁矩间可以存在相互作用.

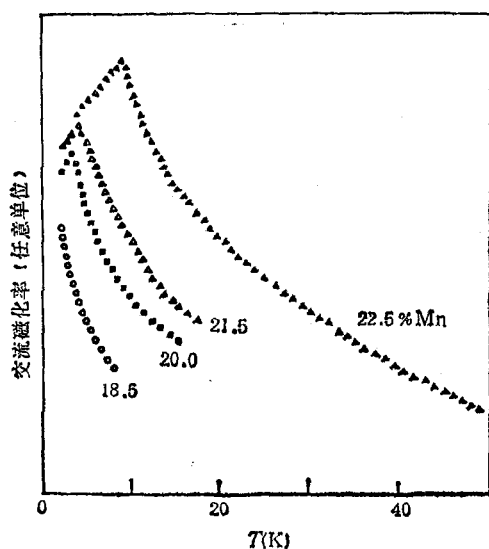


图6 Al-Mn-Si 准晶交流磁化率与温度关系

可以估计,准晶对磁性的另一重要影响就是磁各向异性^[10].对局域晶场比交换作用强的材料,例如非 S 态稀土合金,其磁矩取向决定于其局域各向异性;相反,对交换作用比局域晶场强的材料,例如对 3d 族元素的合金或含有 S 态 4f 元素的合金,其净磁矩更与长程的情况有

关.由于 I 相的对称性比任何晶态中所遇到的磁性材料的对称性都高,可以想象 I 相将很有利于形成软磁物性.不妨看一下各向异性性能的球坐标表示式:

$$E = K_6[(Y_0^6 - 7/11)^{1/2}(Y_2^6 - Y_4^6)],$$

$$E = (K_6/16)[231 \cos^6 \theta - 315 \cos^4 \theta + 105 \cos^2 \theta - 5 + 42 \cos \theta \sin^5 \theta \cos 5\phi].$$

第一项就从 K_6 开始,而与 $l=2$ 对应的单轴对称项及与 $l=4$ 对应的立方对称项都为零, l 愈大,系数 K 值一般就愈小,因此很有利于软磁的形成.

下面具体分析一下磁各向异性的情况及可能的磁畴结构.

一般的晶态铁磁体,多为立方、四方或六角晶系.后两者常为沿 c 轴的单轴磁各向异性,因而只能存在 180° 畴壁[见图 7(a)].

对立方体,则取 K_4 项.当 $K_4 > 0$ 时,易磁化轴为 $[100]$,可存在 90° 和 180° 畴壁,图 7(b) 示出其结构及 Si-Fe 合金中的畴结构.当 $K_4 < 0$ 时,易磁化轴为 $[111]$,可存在的畴壁类型有 $71^\circ, 109^\circ$ 和 180° 三种,如图 7(c) 所示.

但对准晶 I 相,情况就更复杂和有趣.当 $K_6 < 0$ 时,12 个指向顶点的方向为易磁化方向,可存在的畴壁为 $63.4^\circ, 116.6^\circ$ 及 180° 畴壁,如图 7(d) 所示.这时指向面心的难磁化方向能量为易磁化方向的 $1.55 K_6$ 倍,而指向棱心的难磁化方向能量 1.3 倍于易磁方向,因此即使在难磁化方向加场到技术饱和,也已相当于易磁化方向饱和了 80%,即难磁化方向和易磁化方向之间的位垒很低,因而畴壁迁移率很高.另外,当 $K_6 > 0$ 时的易磁化方向是指向 20 个面心,可存在 $41.8^\circ, 70.5^\circ, 109.5^\circ, 138.2^\circ$ 及 180° 畴壁,如图 7(e) 所示.这时指向棱心的难磁化方向能量只比易磁化方向高 0.24 K_6 倍.由图 7 可见, I 相的易磁化轴数比晶态多,各向异性的位垒很低,使畴壁运动或磁矩转动都比较容易.这就使交换作用大于各向异性的 I 相材料有可能具有优异软磁性.

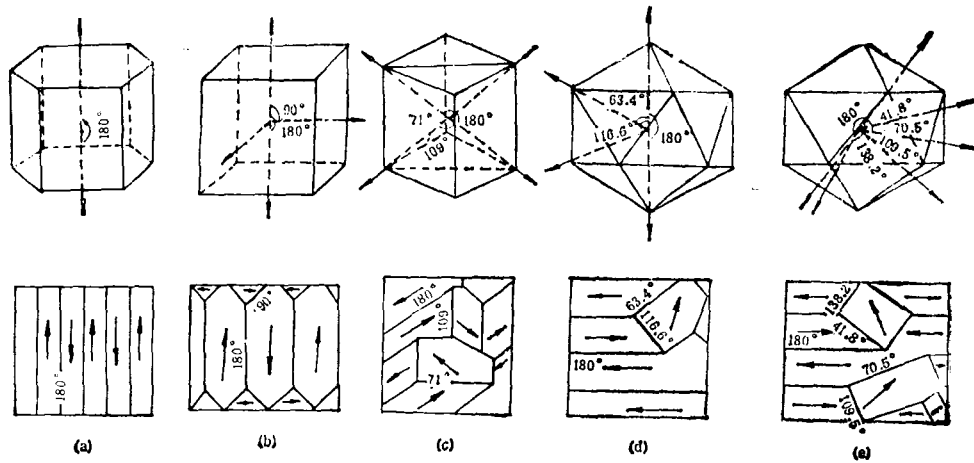


图 7 对几种结构下可能出现的易磁化轴关系及相应可能出现的磁畴图象

(a) 六角晶系的单轴各向异性；(b) 立方晶系的 [100] 为易磁化轴；(c) 立方晶系的 [111] 为易磁化轴；
(d) 二十面体准晶的指向顶角为易磁化轴；(e) 二十面体准晶的指向面心为易磁化轴

遗憾的是至今还没有人获得软磁准晶材料，也没有人观察到上述估计出现的磁畴结构。但科学家们都在努力寻找铁磁性准晶体，力求获得不含稀土，磁矩值较大，单相性好，且晶粒大到足以存在畴壁以供观察的铁磁性准晶材料。

对其他一些对称性的准晶材料，如八次、十次旋转对称轴的准晶体，均属二维准晶，沿主轴是周期排列的。从磁性材料的角度看，如果易磁化轴为其主轴的话，则可获得具有单轴各向异性的、新的永磁材料。但能否比晶态有优越性就难以预料了。

无论从学术角度还是应用角度，都应该探索获得铁磁性准晶的途径。一些人沿着已有的 Al-Mn 系列进行。如前所述，已知 I 相中部分 Mn 位置处可具有磁矩，而且这些磁矩间有一定的相互作用。设法改变 Mn-Mn 间距就有可能得到正交换作用，即铁磁性耦合。这一努力在日本和美国的科学家均获得了成功^[11]。他们在 Al-Cu-Ge-Mn 及 Al-Mn-Si 合金中均得到铁磁性的准晶体。我们则循着另一途径，以强磁性铁取代锰，以探索铁磁性准晶体。首先在 Al-Fe 中获得十次对称准晶相^[12]，但因铁含量太少而仅是顺磁体，继而加入稀土元素，提高磁性元素含量并仍保持准晶结构，从而在 Al-Fe-

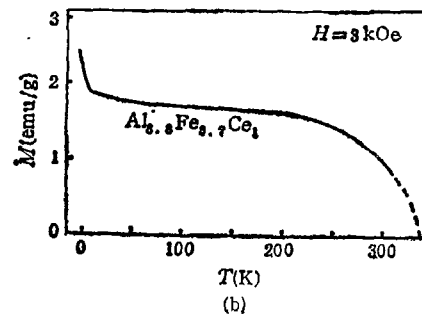
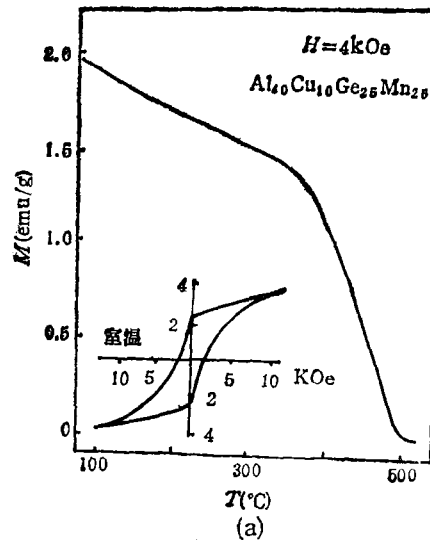


图 8 两种铁磁性准晶体的磁测量结果

(a) Al-Cu-Ge-Mn 的 I 相；(b) Al-Fe-Ce 的 T 相
Ce 合金中首先获得铁磁性准晶体^[13]。图 8 为
(下转第 259 页)