

非晶态 Fe- (Co, Cr) - Zr 合金的磁矩分布 和电子结构的穆斯堡尔谱研究*

黄志高

(福建师范大学 福州 350007)

摘要 分析了室温、77K 及外加磁场下淬火态和室温下掺氢非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Co}_x\text{Zr}_{10}$ ($x=4, 10, 20, 30, 40$) 和 $\text{Fe}_{90-y}\text{Cr}_y\text{Zr}_{10}$ ($y=0, 4, 7, 13, 16$) 的穆斯堡尔谱和超精细场分布 $P(H_{\text{hf}}) \sim H_{\text{hf}}$ 。实验结果表明: (1) $\text{Fe}_{90-x}\text{Co}_x\text{Zr}_{10}$ ($x=30, 40$) 的 $P(H_{\text{hf}})$ 是单峰的, 表现为强的铁磁性; 而 $\text{Fe}_{90-x}\text{Co}_x\text{Zr}_{10}$ ($x=4, 10, 20$) 和 $\text{Fe}_{90-y}\text{Cr}_y\text{Zr}_{10}$ ($y=0, 4, 7, 13, 16$) 的 $P(H_{\text{hf}})$ 是双峰或三峰的, 采用高斯分布拟合 $P(H_{\text{hf}})$ 而得到的低场磁矩的百分比随 Co (Cr) 含量、温度、外加磁场和掺氢量而变化。在富 Fe 区观察到了异常的行为, 这些都表明了合金中磁的非均匀性和 Invar 特性; (2) Fe- (Co, Cr) - Zr 合金的自旋无序度随 Co 含量减少、Cr 含量增加而增加; (3) $\text{Fe}_{90-x}\text{Co}_x\text{Zr}_{10}$ ($x=4, 10, 20, 30, 40$) 的磁矩择优取向于合金薄膜的长度方向。用密度不均匀的“3DFM+FS+FS”模型满意地解释了实验结果。

关键词 非晶态合金, 磁矩分布, 穆斯堡尔谱

由于非晶态 Fe-TM-Zr (TM = 3d 过渡金属) 合金展现了许多不同寻常的物理特性^[1-8], 如类自旋玻璃行为、Invar 效应、电阻率极小和弱巡游铁磁性等, 因而引起了人们极大的研究兴趣。为了解释这些异常的行为, 先后提出了几种电子结构模型^[7,9-11], 如 Saito 等^[9]认为 $T < T_i$ 的自旋玻璃态是由于分布在铁磁网络中包含反铁磁性的 Fe 自旋的阻挫自旋原子团的冻结; Kaul 等^[10]提出了“无限的三维铁磁网络 (3DFM) 加上有限的自旋原子团 (FSC)”。建立这些模型的关键是假设在 a-Fe-TM-Zr 合金中存在反铁磁性耦合或阻挫自旋 (FS)。然而, 最近 Vincze^[12]等对外加磁场下的穆斯堡尔谱的研究否定了 $\text{Fe}_{90\pm x}\text{Zr}_{10\pm x}$ ($7 \leq x \leq 12$) 合金中反铁磁耦合的存在, Kaul 等^[13]也认为有限的自旋原子团不存在反铁磁性耦合。显然, 各种模型存在差异甚至不一致。

非晶态合金的磁矩分布 (大小和方向) 是重要的磁性质之一, 它对于建立合金中的电子自旋结构提供了重要的理论依据, 由于 Fe 的超精细场的大小正比于 Fe 磁矩的大小, 而它的方向与 Fe 磁矩方向相反^[11,12], 所以超精细场分布 $P(H_{\text{hf}}) \sim H_{\text{hf}}$ 提供了 Fe 磁矩大小的分布信息。关于非晶态合金的磁矩取向分布的研究已有许多报道^[14-17], 然而这些研究大多基于均匀磁化的模型, 且缺乏教学方法的描述。我们引入了一个球谐的磁矩分布函数, 并结合对穆斯堡尔谱的取向因子的测量与分析, 方便地得到了磁矩 (自旋) 的取向分布信息。本文通过测量室温、77K 外加磁场、掺氢条件下的 a-Fe- (Co, Cr) - Zr 合金的穆斯堡尔谱, 分析了其相应的超精细场分布和取向因子, 得到了磁矩分布的信息, 从而建立了一种新的电子自旋结构的图像。

1 实验方法

非晶态 $\text{Fe}_{90-x}\text{Co}_x\text{Zr}_{10}$ ($x=4, 10, 20, 30, 40$) 和 $\text{Fe}_{90-y}\text{Cr}_y\text{Zr}_{10}$ ($y=0, 4, 7, 13, 16$) (分别简称

* 福建省自然科学基金资助项目

收稿日期: 1996-10-03, 修回日期: 1997-01-30

A_x 和 B_y 样品)由中国科学院物理研究所提供,样品的制备及非晶态的证实详见文献 [6] 我们在室温和 77K 下测量了淬火态的 A_x 和 B_y 样品的穆斯堡尔谱,在室温下测量了掺氢 A_x 和 B_y 样品及外加磁场沿薄带面且垂直于 γ 射线方向下样品的穆斯堡尔谱。用改进的 Hesse 方法拟合了穆斯堡尔谱,其中, i^2 值均在 0.9~1.2 之间。用电解法掺氢,电解液为加入少量毒化剂的 0.1mol/L 的 NaOH 溶液,掺氢电流密度为 60mA/cm²。

2 结果与讨论

2.1 超精细场与磁矩大小的分布

图 1 给出了室温下 a-Fe_{90-x}Co_xZr₁₀ ($x=4, 10, 20, 30$) 和 Fe₉₀Zr₁₀ 的超精细场分布 $P(H_{hf})$;图 2 给出了外加磁场为 0.4T 下 a-Fe_{90-x}Co_xZr₁₀ ($x=4, 10, 20$) (简称 E_x) 合金室温超精细场分布 $P(H_{hf})$;图 3 给出了 77K 下 a-Fe_{90-x}Co_xZr₁₀ ($x=4, 10, 20$) 和 a-Fe_{90-y}Cr_yZr₁₀ ($y=0, 4, 7, 13, 16$) 的 $P(H_{hf})$;图 4 给出了掺氢 60min 后 a-Fe_{90-x}Co_xZr₁₀ ($x=4, 10, 20$) 和 a-Fe_{90-y}Cr_yZr₁₀ ($y=0, 4, 7, 13$) (分别简称 H_x 和 H'_y) 合金的超精细场分布 $P(H_{hf})$ 。对于 a-Fe_{90±x}Zr_{10±x} 合金的

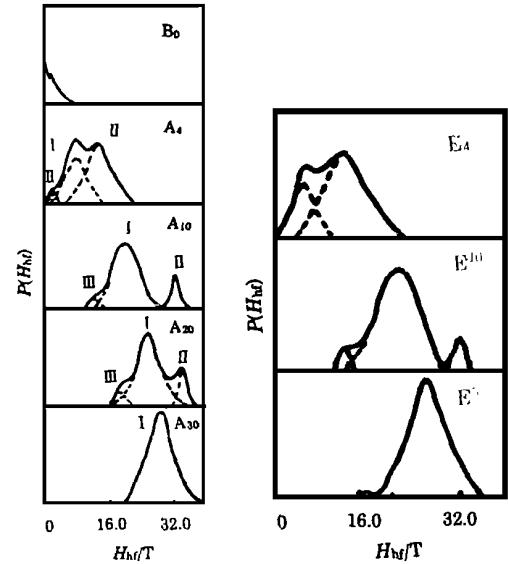


图1 室温下 a-Fe_{90-x}Co_xZr₁₀ ($x=4, 10, 20, 30$) 和 Fe₉₀Zr₁₀ 合金的超精细场分布 $P(H_{hf})$
Fig.1 Hyperfine field distributions $P(H_{hf})$ of a-Fe_{90-x}Co_xZr₁₀ ($x=4, 10, 20, 30$) and Fe₉₀Zr₁₀ alloys at RT

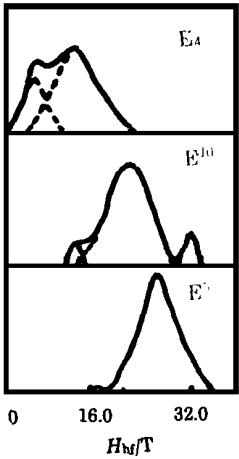


图2 外加磁场为0.4T下 a-Fe_{90-x}Co_xZr₁₀ (E_x) 合金的超精细场分布 $P(H_{hf})$
Fig.2 $P(H_{hf})$ curves of a-Fe_{90-x}Co_xZr₁₀ ($x=4, 10, 20$) (E_x) under 0.4T external magnetic field

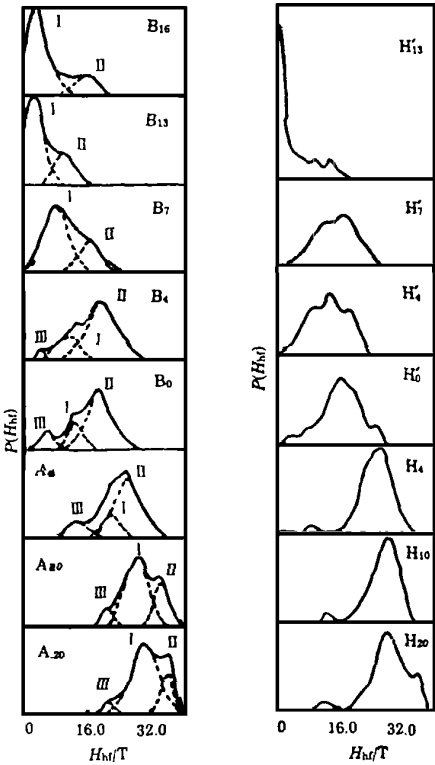


图3 77K下 a-Fe_{90-x}Co_xZr₁₀ ($x=4, 10, 20$) 和 a-Fe_{90-y}Cr_yZr₁₀ ($y=0, 4, 7, 13, 16$) 的超精细场分布 $P(H_{hf})$
Fig.3 $P(H_{hf})$ curves of a-Fe_{90-x}Co_xZr₁₀ ($x=4, 10, 20$) and a-Fe_{90-y}Cr_yZr₁₀ ($y=0, 4, 7, 13, 16$) alloys at 77K

图4 掺氢60min后 a-Fe_{90-x}Co_xZr₁₀ ($x=4, 10, 20$) (H_x) 和 a-Fe_{90-y}Cr_yZr₁₀ ($y=0, 4, 7, 13$) (H'_y) 在室温下超精细场分布 $P(H_{hf})$
Fig.4 $P(H_{hf})$ curves of the hydrided a-Fe_{90-x}Co_xZr₁₀ ($x=4, 10, 20$) (H_x) and a-Fe_{90-y}Cr_yZr₁₀ ($y=0, 4, 7, 13$) (H'_y) at RT (hydrided time = 60min)

超精细场人们已进行了许多研究,如 Kaul 等^[13]通过 Window 方法和双独立亚谱的方法拟合了穆斯堡尔谱,得到了双高斯分布的

$P(H_{hf}) \sim H_{hf}$, 进一步证实了 $P(H_{hf})$ 的双峰结构和双原子团的电子结构。而双原子团的存在在其它实验中也得到了证实, 如 Lerchner 等的双频率分布的自旋回波幅度^[18]以及 $T > T_c$ 时 $a\text{-Fe}_{90-y}\text{Cr}_y\text{Zr}_{10}$ ($y = 0, 4, 7, 13, 16$) 的双电四极分裂亚谱^[6]。这里, 我们使用了改进的 Hesse 方法拟合了穆斯堡尔谱, 获得了系列合金在不同条件下的超精细场分布 (如图 1-4 所示), 采用高斯型的峰拟合了所获得的 $P(H_{hf})$, 从中可以看到, $a\text{-Fe}_{90-x}\text{Co}_x\text{Zr}_{10}$ ($x = 4, 10, 20$) 和 $a\text{-Fe}_{90-y}\text{Cr}_y\text{Zr}_{10}$ ($y = 0, 4, 7, 13, 16$) 合金基本上存在双峰的 $P(H_{hf})$ 。然而, 与他人结果不同^[13], 在 $a\text{-Fe}_{90-x}\text{Co}_x\text{Zr}_{10}$ ($x = 4, 10, 20$) 和 $a\text{-Fe}_{90-y}\text{Cr}_y\text{Zr}_{10}$ ($y = 0, 4$) 中还存在另一个小的肩峰 III。

室温下, $a\text{-Fe}_{90-y}\text{Cr}_y\text{Zr}_{10}$ ($y = 0, 4, 7, 13, 16$) (B_y) 合金的穆斯堡尔谱是一系列分裂而不对称的超顺磁谱, 分别采用单峰和双峰谱进行解谱, 拟合结果表明采用 I、II 两种电四极分裂亚谱对 B_y 拟合是最佳的, I、II 位的参数与文献 [19] 中的 B D 位相接近, 其中 I 位的同质异能移位和电四极分裂分别为 $W = -0.00 \sim -0.10 \text{ mm/s}$, $\Delta_I = 0.40 \text{ mm/s}$, 而 II 位的 $W = -0.17 \sim -0.29 \text{ mm/s}$, $\Delta_{II} = 0.32 \text{ mm/s}$ 。I、II 位分别对应于不同的 Fe 原子团, 在 T_c 以下时它们分别对应于不同的磁状态的 Fe 原子团。图 5 给出了 $a\text{-Fe}_{90-x}\text{Co}_x\text{Zr}_{10}$ ($x = 4, 10, 20, 30$) 和 $a\text{-Fe}_{90-y}\text{Cr}_y\text{Zr}_{10}$ ($y = 0, 4, 7, 13, 16$) 在室温、77K 下电四极分裂亚谱的 I 位、II 位 (仅对室

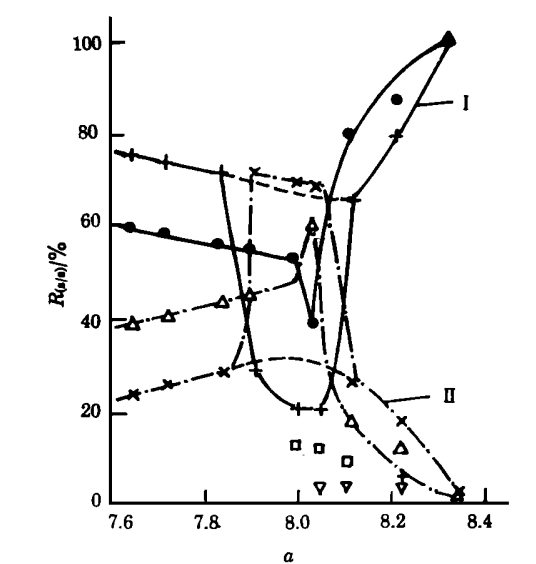


图 5 A_x ($x=4,10,20,30$) 和 B_y ($y=0,4,7,13,16$) 系列合金在室温及 77K 下电四极分裂亚谱的 I 位、II 位 (对室温下的 B_y) 及 $P(H_{hf}) \sim H_{hf}$ 中峰 I、II、III 的面积百分比随 a 的变化

Fig.5 The dependences of intensity percentages of peak I, II and III in $P(H_{hf})$ curves and quadrupole splitting subspectra of B_y (at RT) on a (the average outer electron concentration of the 3d TM atoms) for series of A_x ($x=4,10,20,30$) and B_y ($y=0,4,7,13,16$) alloys
● Δ V At RT, + $\times$ $\square$ At 77K

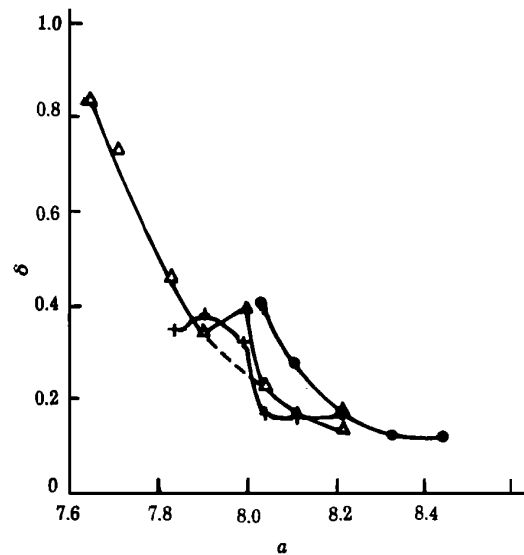


图 6 非晶态 A_x 和 B_y 系列合金在室温、77K、掺氢 60min 后 δ 随 a 的变化关系

Fig.6 The dependence of δ values of A_x and B_y alloys on a
● At RT, Δ At 77K, + With $t=60\text{min}$

温下的 B_y 样品)及 $P(H_{hf})$ (见图 1 2) 曲线中峰 I、II、III 的面积百分比 ($R_{(s/s)}$) 随 3d 原子外层电子数 a 的变化关系。其中每个实验点的相对误差在 2%—4%。从图 5 看到, 对 A_x 样

的行为,表明了 Invar效应的存在。图 5的结果进一步证实了 a- Fe(Co, Cr) - Zr 合金中双原子团的存在,并且曲线 I、II 分别对应于不同的磁性耦合。

图 6给出了非晶态 A_x 和 B_y 系列合金在室温、77K 下, 掺氢 60min 后的 W 随 a 的变化关系, 图中 W 的相对误差为 3% - 4%, 这里 W 的定义如下^[20]

$$W = Q/H_{hf} = \frac{\int_0^\infty (H_{hf} - \bar{H}_{hf})^2 P(H_{hf}) dH_{hf}}{\int_0^\infty P(H_{hf}) H_{hf} dH_{hf}}^{1/2} \quad (1)$$

式中, Q 是 $P(H_{hf}) \sim H_{hf}$ 的均方根。由于超精细场分布体现了磁性原子间的交换涨落的大小, 另外, 从 (1) 式可见, 对于理想的单晶体磁性材料, 其自旋完全有序, 故 $Q = 0, W = 0$ 而对于自旋完全无序态 (如顺磁态), W 接近 1。所以, W 不仅表征了磁性交换耦合作用的结构起伏, 而且也表征了磁性合金中自旋无序度的大小。从图 6 可见, 对于强铁磁性的非晶态 Fe_{90-x}Co_xZr₁₀ ($x = 30, 40$) 合金, W 基本上保持不变, 约在 0.10 - 0.15 之间, 对于 a- Fe_{90-x}Co_xZr₁₀ ($x < 30$) 合金, 随着 Co 含量的减少, W 急剧增加, 这表明自旋无序度的增加; 对于 a- Fe_{90-y}Cr_yZr₁₀ 系列合金, 在 77K 下, 随着 Cr 含量的增加, W 急剧增加, 这表明自旋无序度的增加; 掺氢和低温的作用都使得自旋的无序度减少。图 6 同样在 a 为 7.9 - 8.1 之间存在异常, 表明了 Invar 特性的存在。关于 Invar 特性同样被其它实验所证实^[2, 21]。

2.2 超精细场与磁矩的取向分布

铁磁合金的⁵⁷Fe 的穆斯堡尔谱为六线谱 (T_c 温度以下), 根据均匀磁化模型, 穆斯堡尔谱的角度因子 A (A 定义为六线谱中第 2(5) 峰与第 3(4) 峰的面积比) 与 J 之间的关系^[14, 22]

$$\cos^2 J = (4 - A) / (4 + A) \quad (2)$$

式中, J 表示磁化强度方向 **M** 与 γ 射线传播方向 **D** 之间的夹角, 如图 7 所示。徐祖雄等^[22]在描述磁织构的空间取向时引入了方向择优度 $P_0(\mathbf{D})$

$$P_0(\mathbf{D}) = \int P(\theta, \phi) \cos^2 J dK \quad (3)$$

式中, $P(\theta, \phi)$ 表示磁矩的空间分布几率, 按图 7 极坐标的表示

$$\cos J = \cos(\mathbf{D}, \mathbf{M}) = \mathbb{T} \mathbb{U} \quad (4)$$

式中, $\mathbb{T}$ 和 $\mathbb{U}$ 分别表示 **D** 和 **M** 的方向余弦, 根据 (2) - (4) 式, 可以得到

$$P_0(\mathbf{D}) = (4 - A) / (4 + A) = \sum_i U_i^2 + 2D_x U_2 U_3 + 2D_y U_3 U_1 + 2D_z U_1 U_2 \quad (5)$$

$$\text{式中, } \begin{cases} P_i = \int P(\theta, \phi) a_i^2 dK \quad (0 \leq P_i \leq 1) \\ D_i = \int P(\theta, \phi) a_i a_k dK \quad (-1/2 \leq D_i \leq 1/2) \end{cases} \quad (6)$$

(6) 式中, P_i 表示 $i(x, y, z)$ 主轴上的择优度; D_i 描述磁矩偏离三个主对称轴的统计平均状态。假设磁矩空间分布函数为包含偏离对称参数的球谐函数^[23], 即

$$P(\theta, \phi) = a_0 + a_1 \cos^2 \theta + a_2 \sin^2 \theta \cos 2\phi + a_3 \sin 2\theta \sin \phi + a_4 \sin 2\theta \cos \phi + a_5 \sin^2 \theta \sin 2\phi \quad (7)$$

(7) 式中 $a_0 - a_2$ 为对称参数, $a_3 - a_5$ 为偏离对称参数, 使用 (6)、(7) 两式, 可以得到

$$\begin{cases} P_x = 4.18a_0 + 0.84a_1 + 1.68a_2 \\ P_y = 4.18a_0 + 0.84a_1 - 1.68a_2 \\ P_z = 4.18a_0 + 2.51a_1 \end{cases} \quad \text{和} \quad \begin{cases} D_x = 1.68a_3 \\ D_y = 1.68a_4 \\ D_z = 1.68a_5 \end{cases} \quad (8)$$

非晶态磁性合金在 XOY 平面内任一方向 S 的矩形比可表示为

$$S_{XY}(\theta) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} |\sin\theta \cos(\theta - \theta_0)| P(\theta, \theta_0) \sin\theta d\theta d\theta_0$$
$$= (2a_0 + 0.5a_1 + 0.5a_2)\pi \cos\theta_0 + (2a_0 - 0.5a_1 - 0.5a_2)\pi \sin\theta_0 \quad (9)$$

式中, θ_0 表示 X 轴和 S 方向的夹角, $S_{XY}(\theta_0) = S_X$, $S_{XY}(90^\circ) = S_Y$ 同理可得,

$$S_Z = \int_{-\pi/2}^{\pi/2} |\cos\theta| P(\theta, \theta_0) \sin\theta d\theta d\theta_0 = 2a_0 + 0.75a_1 \quad (10)$$

我们同时定义一个取向比

$$R = (S_X^2 + S_Y^2)^{1/2} / S_Z \quad (11)$$

式中, R 表示平面畴与垂直畴的比例

选两种不同方法测出 $Fe_{60}Co_{30}Zr_{10}$ (A_{30}), $Fe_{86}Co_4Zr_{10}$ (A_4) 和掺氢 1h 后 $Fe_{86}Co_4Zr_{10}$ (H_4) 的穆斯堡尔谱和取向因子。方位 1: D 垂直于薄膜平面 XOY , 测得取向因子为 A_0 ; 方位 2 薄膜长轴沿 X 轴, Z 轴垂直于薄膜平面, D 平行于 XOZ 平面并与 Z 轴的夹角为 45° , 测得取向因子为 A_1 。根据 (5) - (11) 式, 可以计算出不考虑偏离对称参数时的 P , S , a_0 , a_1 和 a_2 , 由此可决定三种样品的磁矩空间分布函数。表 1 给出了三种样品的 A_0 , A_1 , P_i 和 S_i ($i = X, Y, Z$)。表 2 给出了三种样品的 a_0 , a_1 , a_2 和 $P(\theta, \theta_0)$ 。图 8 给出了三种样品的磁矩空间分布曲线。

表 1 A_{30} , A_4 和 H_4 的 A_0 , A_1 , P_i 和 S_i ($i = X, Y, Z$)

Table 1 A_0 , A_1 , P_i and S_i ($i = X, Y, Z$) values for three samples									
样品 Sample	A_0	A_1	P_X	P_Y	P_Z	S_X	S_Y	S_Z	R
A_{30}	2.9 ± 0.05	1.95 ± 0.04	0.53 ± 0.01	0.31 ± 0.01	0.158 ± 0.008	0.69 ± 0.04	0.48 ± 0.04	0.46 ± 0.02	1.8 ± 0.2
A_4	2.60 ± 0.05	1.95 ± 0.04	0.48 ± 0.01	0.31 ± 0.01	0.212 ± 0.008	0.64 ± 0.04	0.48 ± 0.04	0.47 ± 0.02	1.7 ± 0.2
H_4	3.20 ± 0.05	2.08 ± 0.04	0.52 ± 0.01	0.37 ± 0.01	0.11 ± 0.004	0.67 ± 0.04	0.53 ± 0.04	0.45 ± 0.02	1.9 ± 0.2

表 2 样品 A_{30} , A_4 和 H_4 的 a_0 , a_1 , a_2 和 $P(\theta, \theta_0)$

Table 2 a_0 , a_1 , a_2 and $P(\theta, \theta_0)$ for three samples				
样品 Sample	a_0	a_1	a_2	$P(\theta, \theta_0)$
A_{30}	0.13 ± 0.01	-0.16 ± 0.01	0.066 ± 0.009	$0.13 - 0.16 \cos^2\theta + 0.066 \sin^2\theta \cos 2\theta_0$
A_4	0.12 ± 0.01	-0.11 ± 0.01	0.049 ± 0.009	$0.12 - 0.11 \cos^2\theta + 0.049 \sin^2\theta \cos 2\theta_0$
H_4	0.15 ± 0.01	-0.20 ± 0.01	0.046 ± 0.009	$0.15 - 0.20 \cos^2\theta + 0.046 \sin^2\theta \cos 2\theta_0$

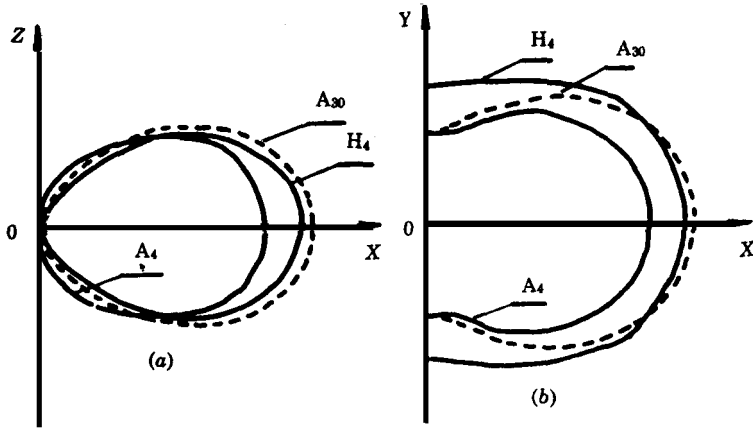


图 8 样品 A_{30} , A_4 和 H_4 的磁矩空间分布曲线

Fig. 8 The spatial moment distributions for three samples

(a) In ZOX plane, (b) In YOX plane

3 电子结构的模型与结果的讨论

在 Kaul等^[13]和黄志高等^[7]所建立的电子结构模型的基础上,我们认为 $T < T_c$ 时

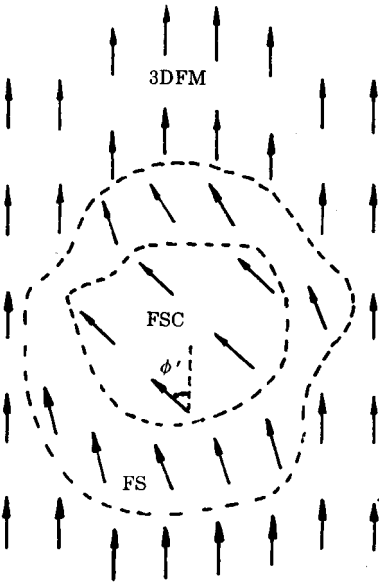


图 9 $T < T_c$ 时 a- Fe- (Co, Cr) - Zr 合金的电子自旋结构示意图

Fig. 9 Schematic diagram of the electron spin structure of a- Fe- (Co, Cr) - Zr alloys at $T < T_c$

a- Fe- (Co, Cr) - Zr合金的电子自旋结构如图 9所示。其中高密度区 (3DFM 网络) 和低密度区 (FSC) 的形成是由冷轧过程中内应力的不均匀引起的。3DFM 和 FSC 自旋原子团之间的交换耦合导致了一种单纯的磁各向异性性能, $E_c = -D \cos^2 \phi$, D 表示各向异性常数, ϕ 表示 3DFM 网络的磁矩取向与 FSC 磁矩之间的夹角。在 3DFM 和 FSC 的交界区存在一个过渡的阻挫自旋区, 其自旋结构类似于 Ryan 等^[11]提出的漂移轴分布。根据 Bethe- Slater 曲线^[24], 3d 过渡金属原子之间 (如 Fe- Fe, Fe- Co, Fe- Cr 等) 的磁交换耦合常数 J 非常灵敏地依赖于它们之间的距离 r , r 微小地变大将可能使上述原子之间的耦合从弱的铁磁性甚至反铁磁性变为强的铁磁性。图 9 中高密度 (r 小) 的 3DFM 网络中的 J 应该比低密度 (r 大) 的 FSC 小, 即前者的磁性比后者弱。下面我们利用该模型来讨论实验的结果: (1) 如图 1 2 5 所示, 对于 a- Fe_{90-x} Co_x Zr₁₀ ($x= 0, 4, 10, 20, 30, 40$), 当 $x= 30, 40$ 时, 密度不均匀消失, 表现为强的均匀的铁磁性; 当 x 逐步减小时, 低密度的 FSC (峰 II, 较强的磁性) 比例增加, ϕ 逐步增大, 形成了非共线的自旋排列结构。同时, 我们看到属于阻挫自旋区的峰 III 的面积比随 x 的减少而增加。比

较室温和 77K 下的 $P(H_{hf}) \sim H_{hf}$, 不难看到, a- Fe_{90-x} Co_x Zr₁₀ ($x= 10, 20$) 的峰 II 的位置几乎不变, 而低温下峰 I 的 H_{hf} 变大, I、II 峰紧靠在一起; 在低温下 a- Fe_{90-x} Co_x Zr₁₀ ($x= 4$) 的峰 I 面积比明显减少, 这与 Kaul 等^[13]所得到的 Fe₉₀ Zr₁₀ 的双峰的变化规律一致。产生这些变化的原因除了热效应外, 更多地起因于这些合金在 $T < T_c$ 下强烈的 Invar 效应^[21], 即当温度降低时, 原子间的距离 r 不是随温度降低而减小, 反而增大, 并且这种晶格的膨胀主要发生在高密度区的 3DFM 网络中, 它使得高密度区转变为低密度区而使得 FSC 的体积扩大, 表现为峰 II 的面积随温度减小而增加。同样由于 Invar 效应使 a- Fe_{90-x} Co_x Zr₁₀ ($x= 10, 20$) 的峰 I 的内磁场较大幅度地增加并紧靠峰 II。(2) Invar 效应也使 a- Fe₈₆ Cr₄ Zr₁₀ 的峰 II 急剧变大, 表现为图 5 中的反常行为。而对于 a- Fe_{90-y} Cr_y Zr₁₀ ($y= 7, 13, 16$), 峰 I 对应于弱铁磁性 (甚至反铁磁性) 的耦合, 其面积比随 Cr 含量的增加而增加, 其规律与室温下双电四极分裂亚谱的面积百分比随 Cr 含量的变化一致, 峰 II 对应于铁磁性耦合。(3) 掺氢前 a- Fe_{90-y} Co_y Zr₁₀ ($y= 0, 4, 7, 13, 16$) 是顺磁态 ($T_c <$ 室温), 掺氢使它们从顺磁态变为铁磁态 (如图 3 所示), 这主要是因为掺氢引起晶格膨胀, 使 $J(r)$ 从负值或小的正值变大。从图 3 看到, 掺氢后的 $P(H_{hf})$ 存在多个小峰, 这表明合金中密度和吸氢的非均匀性。掺氢同样使 a- Fe_{90-x} Co_x Zr₁₀ ($x= 4, 10, 20$) 发生了很大的变化, 对于 Fe₈₆ Co₄ Zr₁₀, 掺氢使晶格膨胀, 其效果与低温下的 Invar 效应类似, 使峰 I 和 II 右移, 峰 I 下降, 峰 II 升高。但是掺氢对 $x= 10$ 和 $x= 20$ 的影响却不同于低

温的效应, 它使峰II 减小甚至消失。这表明氢一方面进入高密度的 3DFM网络使其磁性耦合增强; 另一方面氢又有可能进入低密度强铁磁性的 FSC区 (由于 FSC中的晶格距离较大, 氢容易进入其中), 它不仅不改变晶格的距离使 $J(r)$ 变大, 反而与过渡金属 Fe (Co) 发生键合作用 (类似类金属 B C) 使 FSC中的磁矩或超精细场减少, 故使峰II 面积比下降甚至被吞并到峰I 之中。(4) 如图 4所示, 对于 a- Fe₈₆Co₄Zr₁₀, 当外加磁场后, 峰I 面积有相当部分已转到峰II, 这有两方面原因: 一方面外加磁场使大多数自旋沿外场方向共线排列 (实验测得取向因子 A 为 3.80), 使较弱铁磁性的 3DFM有序性增强, 图 6的结果也说明了这一点; 另一方面, 由于 Invar 合金具有强的正的磁致伸缩效应^[25], 所以外加磁场将使得高密度区的 3DFM网络的原子间距变大, 其效果与温度效应和掺氢效应相同。另外, 外加磁场使 a- Fe_{90-x}Co_xZr₁₀ ($x=10, 20$) 合金的峰II 大幅度减小, 甚至消失。这是因为这两种合金有强的铁磁性, 且磁各向异性引起的 H' 很小, 所以小的外磁场就可使大多数的自旋共线排列。另外, 富 Co 的低密度的 FSC可能具有负的磁致伸缩效应, 外加磁场将使 FSC的结构重新排列, 并被吞并到 3DFM网络之中。(5) 从图 8和表 1看到, 单辊急冷法制备的非晶态软磁合金的磁矩择优取向于薄膜平面, 其易轴方向应在薄膜平面内的长带方向 (即 X 轴) 室温下制备态 Fe₈₆Co₄Zr₁₀ 的 P_z 和 P_r 分别为 0.212和 0.31, 若假设图 9中的 3DFM网络对应于 P_x 分量, 那么 P_r 和 P_z 应该对应于 FSC内的磁矩的几率分布。依此建立 3DFM和 FSC的自旋取向关系, 可以推断该合金中 3DFM网络和 FSC的磁矩 (自旋) 之间的耦合可能是一种 90° 型的耦合。最近, 我们基于双自旋原子团的静态磁自由能的局域能量极小模型分析了 a- Fe- TM- Zr (TM指 3d 过渡金属) 合金的磁化过程^[26], 得到了 a- Fe₉₀Zr₁₀及低 TM含量的 a- Fe_{90-x}Co_xZr₁₀合金的磁耦合类似于最近在磁性超晶格中提出并被实验所证实的 90° 型的耦合^[27]。至于在这些合金中所表现的异常行为是否与这种 90° 型的耦合有关, 还有待进一步研究

致射 衷心感谢中国科学院物理研究所提供非晶态合金材料, 也感谢中国科学院物质结构研究所王友桐研究员的帮助

参 考 文 献

- 1 Hiroyoshi H, Fukamichi K. J Appl Phys, 1982; **53** 2226
- 2 Shirakawa K, Ohnuma S, Nose M, *et al* IEEE Trans Magn, 1980; **16** 910
- 3 Yamamoto H, Yamauchi H. J Magn Magn Mater, 1983; **31- 34** 1579
- 4 Kaul S N, Phys Rev B, 1983; **27** 6923
- 5 Shen Baogen, Xu Rufeng, Zhao Jianguo, *et al*. Phys Rev B, 1991; **43** 11005
- 6 黄志高. 物理学报, 1989; **38** 1698
- 7 黄志高, 王建平. 物理学报, 1990; **39** 1842
- 8 Huang Zhigao. Mossbauer study of magneties properties and structure of amorphous Fe- (Co, Cr) - Zr alloys. Jpn J Appl Phys (in press)
- 9 Saito N, Hiroyoshi H, Fukamichi K, *et al*. J Phys F Metal Phys, 1986; **16** 911
- 10 Kaul S N. J Phys Condens Mater, 1991; **3** 4027
- 11 Ryan D H, Coey J M D, Batalla E, *et al*. Phys Rev B, 1987; **35** 8630
- 12 Vincze I, Kaptas D, Kemny T. *et al*. Phys Rev Lett, 1994; **73** 496
- 13 Kaul S N, Siruguri V, Chandra G. Phys Rev B, 1992; **45** 12343
- 14 Saegusa N, Morrish A H. Phys Rev B, 1982; **26** 19

- 15 Melamud M, Swartzendruber L J, Bennett L H, *et al.* Appl Phys, 1987; **61** 3644
- 16 Metasiri T, Tang I M. Physica, 1985; **133B** 37
- 17 Ito A, Torikai E, Morimoto S, *et al.* Jpn J Appl Phys, 1981; **20** 797
- 18 Lerchner H, Rosenberger M, Hyp Inter, 1988; **39** 51
- 19 Michaelsen C. J Phys F, 1986; **16** 109
- 20 Tsuei C C, Lilienthal H. Phys Rev B, 1976; **13** 4889
- 21 Lu Zhichao, Ze Xianyu, Li Jizhou, *et al.* Chin Phys Lett, 1995; **12** 30
- 22 徐祖雄, 马如璋, 平爵云. 中国科学, 1985; **A1** 44
- 23 Huang Zhigao. Hyp Inter, 1991; **69** 553
- 24 Kaneyoshi T. Amorphous Magnetism. CRC Press, Boca Baton, 1984
- 25 黄志高. 非晶态 Fe- (Co, Cr) - Zr 合金的双原子团模型. 第七届全国穆斯堡尔会议论文集, 上海, 1997
- 26 Fert A, Grunberg P, Banthelemy A, *et al.* J Magn Magn Mater, 1995; **140-144** 1

The Mossbauer studies of moment distributions and electron structure for amorphous Fe- (Co, Cr) - Zr alloys

Huang Zhigao

(Fu jian Normal University, Fuzhou 350007)

Abstract

The Mossbauer spectra and hyperfine field distributions $P(H_{hf}) - H_{hf}$ of as quenched and hydrided amorphous $Fe_{90-x}Co_xZr_{10}$ ($x=4, 10, 20, 30, 40$) and $Fe_{90-y}Cr_yZr_{10}$ ($y=0, 4, 7, 13, 16$) alloys were measured at room temperature, 77K and in an applied magnetic field. The experimental results reveal that (1) the $P(H_{hf})$ curves of $Fe_{90-x}Cr_xZn_{10}$ ($x=30, 40$) are single and narrow, which means that they are strong ferromagnets, while the $P(H_{hf})$ curves of $Fe_{90-x}Co_xZn_{10}$ ($x=4, 10, 20$) and $Fe_{90-y}Cr_yZn_{10}$ ($y=0, 4, 7, 13, 16$) comprise two or three Gaussian distributions, and the low-field spin (moment) fractions vary with Co (Cr) content, temperature, applied magnetic field and hydrogenation; and anomalous behavior exists in Co-poor Fe- (Co, Cr)- Zr alloys, indicating the magnetic inhomogeneity and Invar character; (2) the degree of disorder of spins for Fe- (Co, Cr) - Zr alloys increases with decreasing Co content and increasing Cr content; (3) the moment distributions of $Fe_{90-x}Co_xZr_{10}$ ($x=4, 10, 20, 30, 40$) are preferential at the direction of the films length. A "3DFM+ FS- FSC" model containing density inhomogeneity provides a satisfactory explanation for the present results.

Key words Amorphous alloy, Moment distribution, Mossbauer spectra