

穆斯堡尔谱学在磁性材料、非晶态合金和铁电材料研究中应用的进展

郑裕芳

(中山大学 物理系)

摘要: 穆斯堡尔效应, 即原子核无反冲的 γ 射线共振吸收或散射现象, 具有极高的能量分辨率(对 ^{57}Fe , 为 10^{-12} , 对 ^{67}Zn , 为 10^{-15}), 因而被广泛应用于物理学、化学、冶金学、材料科学、表面科学、生物学、医学、地质学、矿物学、考古学等领域。本文扼要地介绍穆斯堡尔谱学在具有重大经济价值的磁性材料、非晶态合金和铁电材料研究中应用的进展。

一、磁性材料

磁学和磁性材料是穆斯堡尔谱学应用最早、研究工作较多和较集中的领域, 这主要是由于铁是组成磁性材料的最重要元素, 而 ^{57}Fe 核素具有良好的穆斯堡尔性能, 它有着较高的能量分辨率, 可在室温、低温以及高温条件下应用并提供丰富的微观结构信息。

从磁性材料的穆斯堡尔参数, 可以确定磁有序化温度和磁有序化类型, 进行相分析, 研究相变、电子结构、磁结构、弛豫等, 从而, 穆斯堡尔谱学成为磁学中一种常用的重要研究手段。

近年来, 关于永磁材料、非晶态磁性材料、磁记录材料和铁氧体材料等的穆斯堡尔谱学研究十分活跃, 尤其是对第三代稀土永磁材料Nd—Fe—B系和准晶体的研究更为重视。已经测定了Nd—Fe—B系永磁合金中主要相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 及Nd用Y, Ce, Pr, Gd, Dy和Ho代换后的 ^{57}Fe 室温穆斯堡尔参数。其平均内磁场 \bar{H}_i 约为24—31T, 与不同稀土元素代换后的居里温度 T_C (约为430—670K) 间呈线性关系^[1], 但穆斯堡尔谱形状基本上与稀土元素代换无关, 这表示Fe原子的电子组态在这些代换中是几乎不变的, Fe的3d电子壳层决定了内磁场。在4.2K条件下同时研究

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱和 ^{11}B , ^{57}Fe 的核磁共振谱, 确定其六组 ^{57}Fe 亚谱的内磁场范围为30.7—37.2T, 比室温值(25.4—34.5T)高; ^{11}B 的转移内场为3.125T(4.2K时), 具有强烈的局域特性^[2]。为了改善Nd—Fe—B系永磁材料的性能, 人们开展了添加各种不同元素的工作。例如添加少量的Co取代Fe可提高材料居里温度 T_C , 降低剩磁温度系数; 添加少量的Mn取代Fe可增大各向异性场。文献[3—5]报导了应用穆斯堡尔谱研究了材料中添加Co、Mn、Al取代Fe之后的结果。含磁性原子Fe, Mn等的准晶体的发现和研究是凝聚态物理和材料科学的具有突破性进展, 为新型磁性材料研制开辟了新途径。文献[6]报导了对 $\text{Al}_{36}(\text{Fe}_{0.02}\text{Mn}_{0.98})_{14}$ 的淬火态(准晶态), 经过真空中480℃温度退火20小时的晶化态和溅射法制得的非晶态进行了室温穆斯堡尔谱学研究, 结果表明, 晶态为含一种Mn晶位的双线谱, 准晶态和非晶态则为展宽的双线谱, 即电四极分裂裂距呈连续分布, 这种分布表明存在着多于二种不等效的Mn晶位, 准晶态的微观环境接近于非晶态而同于晶态^[6]。文献[7、8]报导了应用穆斯堡尔谱学等方法对非晶态合金 $\text{Fe}_x\text{Nb}_{100-x}$ 、 $\text{Fe}_{74}\text{Zr}_{26}$ 和 $\text{Fe}_{81}\text{Hf}_{19}$ 的研究结果。

穆斯堡尔谱学技术在磁记录材料的研制和生产中有着重要的应用。例如用来确定不

同组分以及微晶大小等对磁滞性能的影响,确定磁颗粒和磁矩的取向。通常,磁记录材料的磁取向是通过磁学方法来确定的,但通过穆斯堡尔谱学方法也可以确定易磁化轴的取向。文献[9]讨论了上述两种方法之间的关系,并且表明这两种方法的结合可用来估计易磁化轴平均倾角分布宽度。

在铁氧体材料的研制中,穆斯堡尔谱学也起着一定的作用。文献[10]报导了使用能量分辨内转换电子穆斯堡尔谱确定稀土-铁石榴石薄膜的自旋取向和超精细场分布与距表面深度间的关系,得知在表面500埃深度以内,自旋倾角约 (20 ± 5) 度,四面体晶位(d)与八面体晶位(a)谱线面积比及线宽都不同于膜内部,这可能是由于接近薄膜表面处的畴壁增宽,位错增加,磁各向异性常数降低和 Ge^{4+} 从尤占d位等原因引起的。

文献[11]应用穆斯堡尔谱学等手段研究了使用液体混合技术所制成的钕铁氧体,得出烧结温度为 990°C 时所制成的材料性能最好等结论。

二、非晶态合金

许多非晶态合金具有优良的磁、电、机械和化学性能,受到人们的极大重视。穆斯堡尔谱学在研究非晶态合金的结构、短程有序、非晶化条件及其稳定性、表面晶化、应力等方面是十分有用的^[12]。

非晶态合金结构是以长程无序和小区间内短程序为特征的,由于穆斯堡尔谱学对探针原子周围的短程序敏感,从而可以得到关于非晶态合金结构的许多信息。例如,我们应用穆斯堡尔谱学得到非晶态合金 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_x\text{B}_{20-x}$ ($x=10, 12, 14, 17$)在室温时的内磁场分布 $P(H)$,发现所有这些 $P(H)$ 都是双峰分布的,即有一个高场最大值(23—24.5T)和一个低场最大值(约为13.5T),说明样品中共存在着两种类型的短程有序相^[13]。而非晶态合金是否为均匀单相或是多

相状态是无法应用X射线衍射技术来确定的。由于晶态合金和非晶态合金的穆斯堡尔谱有明显的不同,所以根据穆斯堡尔谱能够确切地判定材料是否为非晶态。

利用穆斯堡尔谱,可以观察到非晶态合金在结晶之前的结构弛豫以及结晶过程中各晶相形成和转变的情况,同时还可以研究结晶后合金中各晶相的结构和所占的比例。实验中若对样品施加外磁场和张力,则可以获得更多的信息。例如,当一个横向磁场 H_{ex} 垂直于非晶态合金带平面时,可以观察到一个各向异性现象,即平均的自旋取向有垂直于外磁场的倾向^[14]。

同时测定非晶态合金条带的透射谱和表面层内转换电子穆斯堡尔谱,从而可以知道,在非晶态合金结晶过程中,首先在条带的粗糙表面(即淬冷过程中朝向圆辊的那一面)上产生结晶,光滑表面上次之,最后在条带内部产生结晶。这种结晶顺序的先后,反映了非晶态合金条带内的微观不均匀性。条带表面首先结晶的原因可能是由于表面附近的类金属元素成份逸出而造成表面成份的变化,降低了材料热稳定性,而淬冷过程中的不均匀性增加了表面的成核率。文献[15]报导了应用穆斯堡尔谱学等方法研究了非晶态合金 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 的晶化过程,得到了一些很有意义的结果。

当前,非晶态合金作为可能的储氢材料已引起人们的注意。由于它没有晶界,不易发生晶态合金吸氢过程中的脆裂现象。氢进入非晶态合金内部之后使非晶态合金的电子结构及磁性变化并导出一系列有意义的结果,Coey等^[16, 17]研究了非晶态合金 $\text{Fe}_x\text{M}_{100-x}$ ($M=Y$ 或 Zr)系列材料吸氢后的磁特性和穆斯堡尔参数的变化,他们观察到,富Fe的 $\text{Fe}_{88}\text{Y}_{12}$ 合金在吸氢前的室温穆斯堡尔谱是顺磁性双线谱,吸氢后,其居里温度 T_C 升高至约410K,因而其室温穆斯堡尔谱变为展宽的磁分裂六线谱。 $\text{Fe}_{88}\text{Y}_{12}$ 合金在0K时的平均超精细场为30.1T,这相当于铁原子磁矩

约等于 $2\mu_B$ ，但在高场下的穆斯堡尔谱清楚地表明磁矩是非共线结构排列的。吸氢后，这种合金成为很好的软磁体，在0K时其平均超精细场略有增大(32.5T)。比较 $Fe_{88}Y_{12}$ 合金吸氢后一天和636天的穆斯堡尔谱，后者所显示的平均超精细场略有减小，但仍保持展宽的磁分裂六线谱形，说明氢的逃逸速度很慢。文献[18]研究了非晶态稀土—铁合金的氢化和磁特性。

三、铁电材料

穆斯堡尔谱学可用来研究铁电体的结构，铁电相的转变等。对于含有铁、锡等穆斯堡尔核素的铁电体，可直接进行穆斯堡尔谱测量，但多数铁电体并没有含有穆斯堡尔核素，所以通常是将微量 ^{57}Fe 、 ^{119}Sn 等作为探针掺入或注入铁电体，然后进行穆斯堡尔谱测量，通过穆斯堡尔参数可以得到点阵动力学、材料结构和物理性质等方面的信息。研究得较多的有钙钛矿氧化物，钙钛矿络合物，钙钛矿型固溶体，方硼石，明矾等类铁电化合物。近年来对于 $LiNbO_3$ （这是一种在微波声学、激光技术等方面都有着重要用途的晶体）的研究工作甚多，并取得一定的成果^[19-23]。夏元复等^[22]在 $LiNbO_3$ 单晶中掺入增丰 ^{57}Fe 作为探针，通过穆斯堡尔谱观察表明， $LiNbO_3$ 单晶在75℃附近的一系列反常性能（双折射率、膨胀系数、超声衰减、开裂性质等）是由于晶体场转动所引起的。

文献[24]研究了属于钙钛矿型结构的 $Sr(Fe_{1-x}Ti_x)O_y$ ($0 \leq x \leq 0.99$, $Y \leq 3$) 材料的穆斯堡尔谱，着重研究了材料中Ti的加入量对 Fe^{3+} 和 Fe^{4+} 的存在、 Fe^{4+} /总Fe的比率、y值材料电阻率和负温度特性热敏电阻材料常数B的影响，得到了一些用化学分析方法未能得到的有用信息。例如，在 $0 \leq x \leq 0.6$ 时，材料中皆含有呈四极分裂的 Fe^{3+} (II)成分；当 $x=0.9$ 至 0.99 范围内，材料中的Fe仍含有相当大比例的 Fe^{4+} 成份。

文献[25]应用穆斯堡尔谱学研究了 $BaTiO_3$ ，在接近 T_c 时的点阵动力学。

最近，我们研制成功了一种 $\epsilon \approx \mu = 75$ 至80的铁电—铁磁混合陶瓷，并且应用穆斯堡尔谱学等方法对它进行了研究^[26]。显微分析和X射线衍射分析表明，混合陶瓷样品结构为铁电体($Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$)和铁磁体($Ni_{0.36}Zn_{0.64}Fe_{1.88}O_{4-\delta}$)晶粒的机械混合，没有发现新相。这种结果无法解释宏观参数的变化。穆斯堡尔谱学研究表明，混合陶瓷的穆斯堡尔谱所包含的两组亚谱的穆斯堡尔参数与原来铁电体和铁磁性材料的有所不同，尤其是样品中的超精细场的分布形状有了较大的变化，说明混合陶瓷中铁电体组分和铁磁体组分之间存在着复杂的超精细相互作用，原来处于八面体位置的 Fe^{3+} 离子中有相当的部分转移到四面体位置。

参考文献

- [1] F.E Pinkerton and W.R. Dunham, J. Appl. Phys., 57 (1985), 4121
- [2] M. Rosenberg et al., J. Appl. Phys., 57 (1985), 4124
- [3] M. Rani and R. Kamal, J. Less-Common Met., 128(1987), 343
- [4] Lovleen and R. Kamal, J. Magn. Magn. Mat., 73 (1988), 215
- [5] J.L. Sanchez Llamazares et al., Phys. Stat. Sol.(a), 105(1988), 243
- [6] M. Fibschutz et al., Phys. Rev. Lett., 56(1986), 169
- [7] C.L. Chien et al., J. Appl. Phys., 53(1982), 7756
- [8] C.L. Chien et al., J. Appl. Phys., 53(1982), 2307
- [9] R.A. Pott et al., Hyperfine Interactions, 29(1986), 1499
- [10] K. Saneyoshi et al., J. Magn. Magn. Materials, 31-34 (1983), 705
- [11] A. Srivastava et al., J. Mat. Sci., 22 (1987), 1489
- [12] U. Gonser, Hyperfine Interactions,

- 13 (1983), 1
- [13] Yufang Zheng et al., *Hyperfine Interactions*, 42 (1988), 971
- [14] U. Gonser et al., *J. Magn. Magn. Mat.*, 23 (1981), 279
- [15] J.A. Cusido et al., *Phys. Stat. Sol. (a)*, 87 (1985), 169
- [16] J.M.D. Coey et al., *J. Appl. Phys.*, 53 (1982), 7804
- [17] J.M.D. Coey et al., *J. Appl. Phys.*, 55 (1984), 1800
- [18] J. H. Schelleng et al., *J. Appl. Phys.*, 55 (1984), 1805
- [19] W. Keune et al., *Ferroelectrics*, 13 (1976), 443
- [20] S.K. Date et al., *J. Physique*, 37 (1976), C6—117
- [21] A. Putzka and H.D. Pfannes, *Appl. Phys.*, A29 (1982), 1
- [22] 夏元复等, *科学通报*, 27(1982), 527
- [23] H. Engelmann et al., *Ferroelectrics*, 69 (1986), 217
- [24] 郑裕芳等, *科学通报*, 32 (1987), 501
- [25] C.N.W. Darlington and D.A. O'Connor, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 96 (1986), 509
- [26] 郑裕芳等, 即将发表