

文章编号: 1004-4353(2014)03-0224-05

非晶合金 $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Au}_1$ ($x=0,3,5$) 的 临界现象

姜炳植¹, S. G. Min²

(1. 延边大学理学院 物理系, 吉林 延吉 133002;
2. Department of Physics and Astronomy, University of Wyoming, Laramie WY 82071)

摘要: 利用修正 Arrott 图方法研究了类 Finemet 的非晶合金 $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Au}_1$ ($x=0,3,5$) 的居里温度 T_C 和铁磁-顺磁相变临界指数 β, γ 和 δ . 研究显示: 所有样品的居里温度和临界指数都能很好地满足临界领域的磁性状态方程; 随着 Cr 掺量的增加, 居里温度逐渐减小; 临界指数 β 和 δ 值的变化显示, 相变类型从短程相互作用的 3D 海森堡模型逐渐变为长程相互作用的平均场模型. 上述结果说明, Cr 掺杂使得非晶合金 $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Au}_1$ 减弱了磁相互作用强度, 同时扩展了磁相互作用力程.

关键词: 非晶磁性材料; 相变; 临界现象

中图分类号: TG139⁺.8 **文献标识码:** A

Critical behaviors of the $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Au}_1$ ($x=0,3,5$) amorphous alloys ribbon

JIANG Bingzhi¹, S. G. Min²

(1. Department of Physics, College of Science, Yanbian University, Yanji 133002, China;
2. Department of Physics and Astronomy, University of Wyoming, Laramie WY 82071, America)

Abstract: According to modified Arrott plot method, we analyzed both Curie temperature and ferromagnetic-paramagnetic phase transition critical exponents β , γ and δ of the Finemet-like amorphous alloys $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Au}_1$ ($x=0,3,5$). Research shows all critical exponents of samples satisfied magnetic equation of state in the critical region. The results revealed that the Curie temperature is decreasing with increasing of doping amounts of Chromium. From the change of the β and δ , it is further found that the type of phase transition changed from short-range 3D Heisenberg model to long-range mean-field model, which indicated that doping Chromium to the amorphous alloys weakened the magnetic interaction intensities as well as expanded the magnetic interaction range.

Key words: amorphous magnetic materials; phase transition; critical behavior

由于软磁材料在低磁场下就可获得大磁化强度及高磁通密度和低磁滞损耗,尤其是铁基非晶合金具有高玻璃成型能力、巨磁阻抗效应等特性,因此铁基非晶合金在电磁器件如磁性传感器等设计方面具有广泛的应用前景^[1-3]. Finemet 材料是纳米晶态的 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ 合金,因其具有高饱和磁化强度和高磁导率,因此是一种非常良好的软磁材料^[4]. 在 Finemet 非晶合金中, Cu 被同族的 Ag 取代形成 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Ag}_1$ 合金,其中的 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 相可在更高的温度下发生强烈的晶化,且其晶化激活能由

Finemet 的 3.25 eV 提高到 4.09 eV^[5]. 文献[6]表明, 在 Finemet 非晶合金中, 若以 Au 取代 Cu, 则 $\alpha\text{-Fe}$ (Si) 晶化激活能反而下降至 2.8 eV, 非晶态的 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Au}_1$ 比 Finemet 更柔软、更容易弯曲. 文献[7]显示, 在 Finemet 材料中掺杂 Cr, 虽可增强非晶态的热稳定性, 但其居里温度降低. 文献[8-9]表明, 若在 Finemet 材料中掺杂少量的 Cr 且用 Au 取代 Cu, 则可以在非晶态的 $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Au}_1$ 合金中得到较高的磁熵变和巨磁阻抗效应. 本文用修正 Arrott 方法讨论了非晶合金 $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Au}_1$ ($x=0,3,5$) 的临界指数和居里温度.

1 实验

用单铜辊快淬方法制备了宽为 7 mm、厚度为 16.8 μm 的 $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Au}_1$ ($x=0,3,5$) 非晶带样品, 铜辊的线速度为 30 m/s. 利用振动样品磁强计测量样品在铁磁-顺磁相变的临界温度附近每隔 3 或 5 K 温度间隔的等温磁化曲线, 测量时最大外磁场为 15 000 Oe.

2 结果与讨论

根据标度理论, 在居里温度附近磁性材料的二级铁磁-顺磁相变特性可以由临界指数 β, γ, δ 和一个磁性状态方程来刻画^[10]. 当温度低于居里温度 T_C 时, 自发磁化强度 M_s 随温度的变化由临界指数 β 描述, 其关系式为

$$M_s(T) = M_0 |\epsilon|^\beta, \epsilon < 0, T < T_C;$$

(1)

当温度高于居里温度时, 起始磁化率的倒数随温度的变化由临界指数 γ 描述, 其关系式为

$$\chi_0^{-1}(T) = (h_0/M_0)\epsilon^\gamma, \epsilon > 0, T > T_C;$$

(2)

当温度等于居里温度时, 磁化强度随磁场的变化由临界指数 δ 描述, 其关系式为

$$M = DH^{1/\delta}, \epsilon = 0, T = T_C,$$

(3)

其中 $\epsilon = (T - T_C)/T_C$, 并且 $M_0, h_0/M_0$ 和 D 是临界振幅. 上述 3 个临界指数不是互相独立的变量, 它们之间遵从 Widom 标度关系, 即

$$\delta = 1 + \frac{\gamma}{\beta}.$$

(4)

图 1 为样品 $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Au}_1$ ($x=3$) 在不同温度下磁化强度 M 随磁场 H 的变化曲线, 图中斜线用以确定退磁因子. 从起始磁化的斜率可以得到退磁场系数 $N_d = 6.67 \text{ Oe} \cdot \text{g} \cdot \text{emu}^{-1}$, 考虑到退磁场效应, 作用于样品内部的有效磁场为 $H = H_{\text{app}} - N_d M$. 在以下的讨论中所用的磁场都是有效磁场.

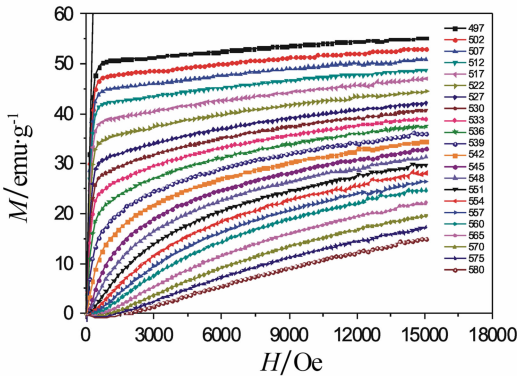


图 1 样品 $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Au}_1$ ($x=3$) 在不同温度下的磁化曲线

在铁磁-顺磁相变的临界温度附近,可以用下面的标度状态方程^[11]来描述:

$$(H/M)^{1/\gamma'} = a\epsilon + bM^{1/\beta'},$$

(5)

其中 a 和 b 是系数. 根据方程(4) 所得的图称为修正 Arrott 图, 其特点是在不同温度时 $(H/M)^{1/\gamma'}$ 随 $M^{1/\beta'}$ 的变化是一系列相互平行的直线, 且当 $\epsilon=0$, 即 $T=T_c$ 时, 该直线经过原点, 以此可以判断所测材料的居里温度. 作为线性化的尝试值, 本文选取 $\beta'=0.4$ 和 $\gamma'=1.35$, 其目的是通过高场线性部分外推后与 $M^{1/\beta'}$ 轴和 $(H/M)^{1/\gamma'}$ 轴的交点得到自发磁化强度 M_s 和起始磁化率的倒数 χ_0^{-1} , 因此不要求尝试值与理论模型相一致, 只需寻找在高场部分线性化的尝试值即可.

图 2 是由有效磁场(从外加磁场中扣除退磁场)的磁化曲线得到的样品($x=3$) 的修正 Arrott 图, 坐标中的 H 是有效磁场. 从图可见, $M^{1/0.4}$ 随 $(H/M)^{1/1.35}$ 的变化曲线虽然在高场部分能很好地满足线性关系, 但没有一条直线经过原点, 这是因为等温磁化曲线的测量有 3 或 5 K 的温度间隔, 所以人为地补画过原点的直线(图 2 中较长的黑线). 根据上直线的温度(536 K) 和下直线的温度(539 K) 可以估算黑线所对应的温度为 (538.5 ± 1) K, 该温度即为样品($x=3$) 的居里温度. 从修正 Arrott 图中 $T < T_c$ 的直线外推到 $M^{1/0.4}$ 轴的交点计算得到相应温度的自发磁化强度 $M_s(T)$. 按相同方法, $T > T_c$ 直线外推到 $(H/M)^{1/1.35}$ 轴的交点可得磁化率的倒数 χ_0^{-1} . 以上结果如图 3 所示, 其中点从图 2 得到, 相应的曲线是公式(1) 和(2) 的拟合曲线. 自发磁化强度数据与公式(1) 拟合得到临界指数 $\beta=0.43 \pm 0.01$ 和 $T_c=538.9 \pm 0.2$; 磁化率的倒数数据与公式(2) 拟合得到 $\gamma=1.48 \pm 0.04$ 和 $T_c=537.6 \pm 0.6$. 这里得到的临界温度 T_c 与由修正 Arrott 图得到的 T_c 在误差范围内一致. 将 β 和 γ 值代入(4) 式可得 $\delta=4.44 \pm 0.18$. 另外, δ 值也可以根据公式(3) 从 $T=T_c$ 时 $\ln(M)$ 随 $\ln(H)$ 的变化得到, 即该直线斜率的倒数就是 δ , 如图 4 所示. 图中在 536 K 和 539 K 之间人为画出的黑线约对应于 538.5 K 的直线, 从该黑线的斜率可得 $\delta=4.32 \pm 0.03$, 这一结果与由(4) 式计算得到的 δ 值在误差范围内一致.

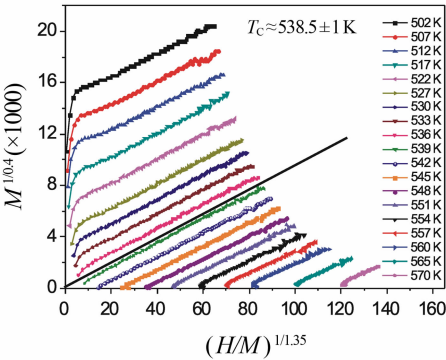


图 2 样品 $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Au}_1$ ($x=3$) 的修正 Arrott 图

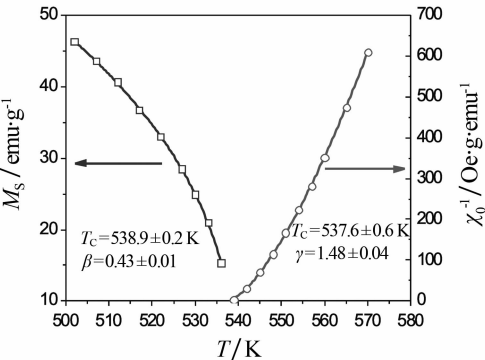


图 3 样品 $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Au}_1$ ($x=3$) 的 $T < T_c$ 自发磁化强度和 $T > T_c$ 磁化率随温度的变化曲线

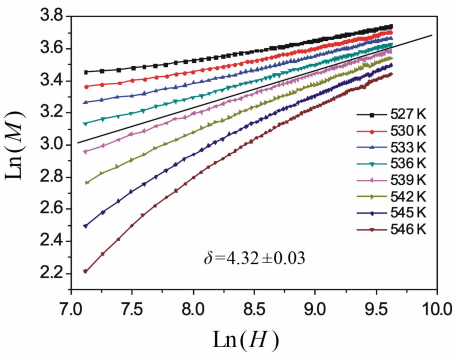


图 4 样品 $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Au}_1$ ($x=3$) 在转变温度附近时 $\ln(M)$ 随 $\ln(H)$ 的变化关系

在临界温度附近 $M(H,\epsilon)$ 具有如下状态方程:

$$M(H,\epsilon) = |\epsilon|^{\beta} f_{\pm}(H/|\epsilon|^{\beta+\gamma}), \tag{6}$$

其中 $T > T_c$ 时遵循 f_+ 函数, $T < T_c$ 时遵循 f_- 函数. 从方程(6)可知, M/ϵ^{β} 随 $H/\epsilon^{\beta+\gamma}$ 的变化服从两个普适曲线: 一个对应于高于居里温度 T_c 时的 f_+ , 另一个对应于低于居里温度 T_c 时的 f_- . 按以上方法绘制图 5. 由图 5 可见, 所有 $T > T_c$ 和 $T < T_c$ 的数据都落在这两条曲线上, 这说明临界指数和 T_c 是可靠的.

表 1 中列出了平均场模型、3D 海森堡模型和 3D 伊辛模型^[12] 的临界指数, 并且给出了用上述 $x=3$ 相同的分析流程得到的当 $x=0$ 和 $x=5$ 时的居里温度和临界指数. 另外, 为了便于比较, 同时列出了 Finemet 材料非晶合金态的临界指数^[13]. 从表 1 可知, 居里温度 T_c 随 Cr 掺杂量的增加而逐渐减小, 由于交换相互作用 J 和 T_c 是正比关系, 因而 Cr 掺杂使得非晶合金 $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Au}_1$ 减弱了交换相互作用强度. 另外, 由临界指数的变化可知, β 值从 Finemet 材料的 0.36 ± 0.02 逐渐变为 $x=5$ 的 0.5 ± 0.01 , 这表明 $T < T_c$ 领域相变是从 $\beta=0.365$ 的 3D 海森堡模型变成 $\beta=0.5$ 的平均场模型. 表征 $T=T_c$ 领域的相变特性 δ 值, 也存在由大变小的过程, 其中 Finemet 材料的 $\delta=4.99 \pm 0.26$, 该数值接近 3D 海森堡模型的 δ 值(4.8); 随着 Cr 掺杂量 x 的增加, δ 值逐渐减小, 当 $x=5$ 时 $\delta=4.01 \pm 0.03$, 这与平均场模型的 $\delta=3.0$ 有较大差距. 虽然 δ 值变化没有 β 值明显, 但变化趋势也是从 3D 海森堡模型逐渐靠近平均场模型. 磁性材料的临界指数依赖于交换相互作用 $J(r)$ 的大小, 根据重整化群理论, 交换相互作用可以表示为 $J(r)=1/r^{d+\sigma}$ (d 是空间维度, σ 是相互作用范围), 若 σ 大于 2, 则 Heisenberg 交换模型是有效的; 若 σ 小于 0.5, 则平均场模型是有效的; 若 $0.5 < \sigma < 2$, 则临界指数关于 σ 的不同而属于不同的普适类^[14-15]. 从以上讨论可知, 纯 Finemet 非晶合金是遵循 $\sigma > 2$ 的短程相互作用的 3D 海森堡模型, 但当 Au 取代 Cu 和随着 Cr 掺杂量的增加后, 其逐渐变成 $\sigma < 0.5$ 的长程相互作用的平均场模型, 这说明 Cr 的掺杂使得非晶合金 $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Au}_1$ 扩展了交换相互作用力程.

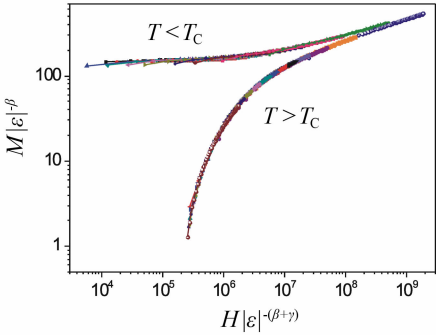


图 5 样品 $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Au}_1$ ($x=3$) 在 $T < T_c$ 和 $T > T_c$ 时的 M/ϵ^{β} 随 $H/\epsilon^{\beta+\gamma}$ 变化曲线

表 1 Finemet 非晶合金和样品 $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Au}_1$ ($x=0,3,5$) 与理论模型临界指数的比较

	T_c/K	β	γ	δ	$\delta=1+\gamma/\beta$	参考文献
平均场模型		0.5	1.0	3.0		[11]
3D 海森堡模型		0.365	1.386	4.8		[11]
3D 伊辛模型		0.325	1.241	4.82		[11]
Finemet 非晶合金	615.5	0.36 ± 0.02	1.37 ± 0.02	4.99 ± 0.26	4.81 ± 0.28	[12]
样品 ($x=0$)	624 ± 1	0.40 ± 0.01	1.42 ± 0.04	4.58 ± 0.01	4.55 ± 0.19	本文
样品 ($x=3$)	538 ± 1	0.43 ± 0.01	1.48 ± 0.04	4.32 ± 0.03	4.44 ± 0.32	本文
样品 ($x=5$)	492.5 ± 1	0.50 ± 0.01	1.40 ± 0.04	4.01 ± 0.03	3.80 ± 0.14	本文

3 结论

本文根据修正 Arrott 图方法讨论了非晶合金 $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Au}_1$ ($x=0,3,5$) 的居里温度和临界指数, 结果表明: 随着非晶合金样品中 Cr 掺杂量的增加, 其居里温度从 $x=0$ 的 (624 ± 1) K 逐渐减

小到 $x=5$ 的 (492.5 ± 1) K; 相变临界指数 β 是由接近短程相互作用的 3D 海森堡模型的 0.40 ± 0.01 变为长程相互作用的平均场模型的 0.50 ± 0.01 ; 临界指数 δ 的变化也介于上述两个模型之间.

参考文献:

- [1] McHenry M E, Willard M A, Laughlin D E. Amorphous and nanocrystalline materials for application as soft magnets[J]. Prog Mater Sci, 1999,44:291-433.
- [2] Wang H, Qin F X, Xing D W, et al. Fabrication and characterization of nano/amorphous dual-phase Finemet microwires[J]. Mater Sci Eng B, 2013,178:1483-1490.
- [3] Serrano I G, Hernando A, Marin P. Low temperature magnetic behaviour of glass-covered magnetic microwires with gradient nanocrystalline microstructure[J]. J Appl Phys, 2014,115:033903(1-6).
- [4] Okumura H, Laughlin D E, McHenry M E. Magnetic and structural properties and crystallization behavior of Si-rich Finemet materials[J]. J Magn Magn Mater, 2003,267:347-356.
- [5] Chau N, Hoa N Q, Luong N H. The crystallization in Finemet with Cu substituted by Ag[J]. J Magn Magn Mater, 2005,290-291:1547-1550.
- [6] Chau N, Hoa N Q, The N D, et al. Ultrasoft magnetic properties in nanocrystalline alloy Finemet with Au substituted for Cu[J]. J Magn Magn Mater, 2006,304:e179-e181.
- [7] Franco V, Conde C F, Conde A, et al. Transition to superparamagnetism in a Cr-Containing Finemet-Type alloy[J]. IEEE Trans Magn, 2002,38:3069-3074.
- [8] Min S G, Ligay L G, Kim K S, et al. The substitution effect of Cr about large magnetocaloric effect in amorphous Fe-Si-B-Nb-Au ribbons[J]. J Magn Magn Mater, 2006,300:e385-e387.
- [9] Le Anh-Tuan, Kim Chong-Oh, Chau Nguyen, et al. Soft magnetic properties and giant magneto-impedance effect of $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Au}_1$ ($x=1-5$) alloys[J]. J Magn Magn Mater, 2006,307:178-185.
- [10] Sahana M, Rossler U K, Ghosh N, et al. Critical properties of the double-exchange ferromagnet $\text{Nd}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{MnO}_3$ [J]. Phys Rev B, 2003,68:144408(1-6).
- [11] Arrott A, Noakes J. Approximate equation of state for nickel near its critical temperature[J]. Phys Rev Lett, 1967,19:786-789.
- [12] Khan N, Midya A, Mydeen K, et al. Critical behavior in single-crystalline $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{CoO}_3$ [J]. Phys Rev B, 2010,82:064422(1-8).
- [13] Ponpandian N, Narayanasamy A, Prabhu D, et al. Critical phenomena in Finemet alloy[J]. J Magn Magn Mater, 2006,296:67-76.
- [14] Mukherjee S, Raychaudhuri P, Nigam A K. Critical behavior in $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ [J]. Phys Rev B, 2000,61:8651-8653.
- [15] Fisher M E, Ma S, Nickel B G. Critical exponents for Long-Range interactions[J]. Phys Rev Lett, 1972,29:917-920.