

穆斯堡尔谱用于磁性多层膜研究

周在杞, 黄大鹏

杨诚成

(苏州热工研究院, 苏州 215004)

(苏州大学 物理科学与技术学院, 苏州 215006)

摘 要: 简述磁性多层膜中磁层、界面和非磁层的结构及磁性的穆斯堡尔谱研究。

关键词: 穆斯堡尔谱; 磁性多层膜; 磁性

中图分类号: TG115.28

文献标识码: A

文章编号: 1000-6656(2007)04-0214-03

Mössbauer Spectrum Study of Magnetic Multilayers

ZHOU Zai-qi, HUANG Da-peng

(Suzhou Nuclear Power Research Institute, Suzhou 215004, China)

YANG Cheng-cheng

(School of Science & Technology in Physics, Soochow University, Suzhou 215006, China)

Abstract: A new progress in Mössbauer spectrum study on the magnetic structure and magnetic properties of the magnetic layer, interface layer and nonmagnetic layer in the magnetic multilayers is reviewed.

Keywords: Mössbauer spectrum; Magnetic multilayer; Magnetism

1958年德国物理学家穆斯堡尔首先发现了“无反冲 γ 反射和共振吸收”效应。随后发现有80多种核素(如 ^{57}Fe , ^{119}Sn 等)处在晶格位置上所反射的 γ 光子,因无反冲能量损失,能被另一样品内的同种核素所共振吸收(绝大多数核需要低温条件)。通过测量和分析某一慢速运动源的共振吸收(或散射)谱,可以了解原子核所在处电磁场的情况。这种方法具有极高的分辨率,已在多个领域获得广泛应用;相对论预言的引力频移也是用穆斯堡尔效应证实的。在当今研究发展微观无损检测技术过程中,穆斯堡尔谱被认为是一种重要的技术手段。

该技术探测对象是材料中的核磁共振, ^{57}Fe 或钢中的磁畴极化应用范围是识别试件中铁、不锈钢上的铁膜、钢中残留奥氏体,确定钢表面氮化层及因铁磁材料中的错位产生的畴扰等,尤其对 ^{57}Fe 的原子核外层提供唯一的信息。其局限性是有辐射危害,需要训练操作人员,并且所使用的精密仪器是一

种非便携设备。

1 基本原理

原子的共振吸收是一种物理现象,即光子能量若为原子中某能级上电子间能量差,则光子就会被电子吸收,此后该电子便由原来的能量跃迁到较高的能级上去。穆斯堡尔效应也是一种能量的共振吸收,原子核能级差比较大,一般为几万或几十万电子伏,例如 ^{57}Fe 产生14.4 keV的 γ 射线能量。将发射和吸收 γ 光子的原子核置入固体晶格,于是原子核在反射和吸收 γ 射线时在不同程度上要牵动整个晶格,反冲动能会比自由原子核大大减小,使得部分这样的发射和吸收实际上没有反冲能量损失。

由于在铁/铬多层膜中发现巨磁阻(Giant Magnetoresistance, GMR)效应,在许多种类的多层膜和超晶格中观察到了反铁磁耦合和GMR效应,并发现了磁性耦合常数不仅随非磁性层厚度变化,而且随磁性厚度作周期性的衰减振荡^[1]。缘由是磁层/非磁层(M/NM)的界面散射所引起的自旋极化电子穿越非磁层并在磁性薄膜间的传播。交换耦合和巨磁阻效应理论的焦点在与界面的粗糙度引起的

收稿日期: 2006-01-24

作者简介: 周在杞(1943—),男,教授级高工,享受国务院政府特殊津贴(证书编号 331200033)。主要从事航天、核电领域的无损检测技术研发和应用工作。

电子自旋相关散射。因此,在研究固体材料的电子结构、晶体结构、磁性、相变和缺陷等方面,穆斯堡尔谱提供了有效的方法。

1.1 不同 M, NM 层厚度的 TMS 和 CEMS

采用透射穆斯堡尔谱(TMS)和内转换电子穆斯堡尔谱(CEMS)技术,加工不同 M, NM 厚度的 $[M/NM]_n$ 多层膜,并测量其 TMS 或 CEMS,经计算机拟合可以确定各磁相谱的磁性、面积比及其对应的来源界面(界面 M 或 NM 层)。通过分析各子谱的磁特性和面积百分比随 M, NM 层厚度的变化关系,从而确定界面、M 层和 NM 层的结构和磁性[2]。

如铁/硅多层膜两个系列(A 系列:膜厚 $d_{Si} = 35\text{\AA}$, $d_{Fe} = 10 \sim 37\text{\AA}$; B 系列: $d_{Fe} = 25\text{\AA}$, $d_{Si} = 10 \sim 37\text{\AA}$)的穆斯堡尔谱表明,硅层都是非晶态的,约 $9\text{\AA}$ 厚的硅层参与每个铁/硅界面的混合;当 $d_{Fe} < 18\text{\AA}$ 时,形成了 $\alpha\text{-Fe}/\alpha\text{-Fe}$ (α 表示非晶态);当 $d_{Fe} > 23\text{\AA}$ 时,形成了 $\alpha\text{-Fe}/\alpha\text{-Si}$ 结构;当 $18\text{\AA} < d_{Fe} < 23\text{\AA}$ 时,形成了 $[\alpha\text{-Fe} + \alpha\text{-FeSi}]$ 结构。图 1 给出了 4.2 K 下铁/硅多层膜典型的穆斯堡尔谱($d_{Si} = 35\text{\AA}$, $d_{Fe} = 10 \sim 37\text{\AA}$)。由图 1 可见:

(1) 主峰最尖锐的六线谱(超精细场 $H_{hf} = 33\text{ T}$)对应于铁层体心立方中心处的铁原子,每个铁原子周围有 8 个铁原子。

(2) 第二个尖锐的六线谱($H_{hf} = 29\text{ T}$)对应于靠近界面处的晶态体心立方中心处的铁(硅)原子,每个铁原子周围有 7 个铁原子和 1 个硅原子。

(3) 谱中心处的双峰谱随铁层厚度的增加而减小,其对应于界面处富硅的非晶态铁-硅合金。

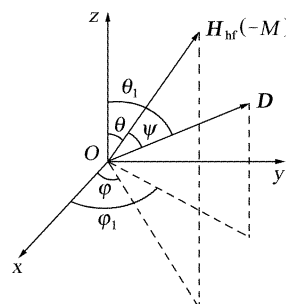
(4) 一个展宽的非晶态铁磁谱出现在小 d_{Fe} 的多层膜中,它对应于铁/硅界面的严重扩散,使所有的铁层非晶化。

1.2 磁性薄膜磁矩分布的穆谱

磁性多层膜磁性层的磁矩(即磁极间的距离与磁极强度的乘积)取向分布是一个重要参数。从穆谱各峰的面积比关系得到磁性层中磁性原子的磁矩 M 与 γ 射线间的平均夹角为 Ψ , 且

$$\cos^2 \Psi = \frac{4-A}{4+A} \quad (1)$$

式中 A 为薄膜晶界面积。若薄膜垂直于 γ 射线,则可从 Ψ 中得到 M 与薄膜平面的夹角[3]。从式(1)得到的 Ψ 仅是平均的磁矩取向,但所确定的 M 方向在圆锥面上无法确定具体方位。



为了描述薄膜的磁矩空间取向,建立 γ 射线及 γ 射线方向的极坐标轴方向的极坐标(图 2),令方位择优度 $P_0(D)$ 为:

$$P_0(D) = \int P(\theta, \varphi) \cos^2 \Psi d\Omega \quad (2)$$

式中 $P(\theta, \varphi)$ ——磁矩空间分布几率;

D ——偏离主轴的磁矩;

Ω ——磁矩空间分面上所占的立体角。

由超精细场强 $H_{hf}(-M)$ 可得:

$$\cos \Psi = \cos(D \cdot H_{hf}) = \alpha_i \beta_i \quad (3)$$

式中 α_i 和 β_i 分别为 D 和 H_{hf} 的方向余弦。

把式(3)代入式(2)得:

$$P_0(D) = \frac{4-A}{4+A} = \sum_i P_i \beta_i^2 + 2P_1 \beta_2 \beta_3 + 2P_2 \beta_3 \beta_1 + 2P_3 \beta_1 \beta_2 \quad (4)$$

式中 P_i ——主轴上的择优度;

$i = 1, 2, 3$, 分别表示 x, y 和 z 三个方向;

$\beta_1, \beta_2, \beta_3$ —— H_{hf} 在 $x-y-z$ 坐标系中的方向余弦;

D_i ——磁矩方向偏离主轴的统计平均状态。

$$P_1 + P_2 + P_3 = 1$$

由上可知,采用 $p(\theta, \varphi)$ 描述薄膜的磁矩分布比 Ψ 可得到更多的信息。

2 探针式穆斯堡尔谱

制备 $0.5 \sim 2$ 单层的核素 (^{57}Fe , ^{119}Sn) 薄层作为探测源置于 NM 层中的不同位置(顶层、中心层和底层),通过测量穆斯堡尔谱,可获得界面、非磁性的结构和磁信息[4]。以 ^{57}Fe 核素为探测源研究 $^{57}\text{Fe}_{90}(100)/\text{Ag}_{40}(100)_{25}$ 多层膜的穆谱,得到三种情况(^{57}Fe 处于顶、中和底层)和不同温度下超精细参数有大的差别,且 Fe-on-Ag, Ag-on-Fe 两种界面不一样。对 ^{119}Sn 穆谱,处于非磁环境下的锡原子是单峰,而处于磁环境下的锡穆谱是六线谱。试验结果表明,当 $x > 10\text{\AA}$ 时,测到的透射穆谱(TMS)是单

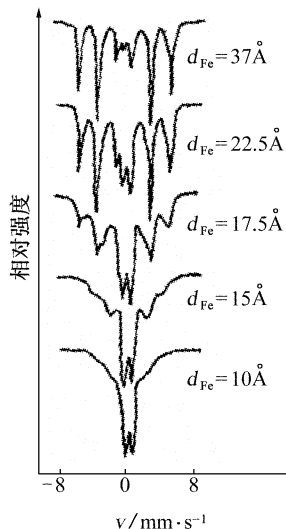


图 1 4.2 K 下铁/硅多层膜 $d_{Si} = 35\text{\AA}$ 的穆斯堡尔谱

线谱,说明锡原子没有受到磁场影响;当 $x < 10\text{\AA}$ 时, ^{119}Sn 的 TMS 为六线谱,有非常大的超精细场(约为 10.0 T),说明在离钴层 $10\text{\AA}$ 之内的金层中发生了传导电子的自旋极化,导致在 Sn 原子内超精细场的产生。

3 穆斯堡尔谱测量在无损检测中的应用^[5]

(1) 氮化层测量 使用表面渗氮法硬化钢表面以提高抗磨性,当氮化物沉积于钢表面约 $10 \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 时,其下部为奥氏体层,穆斯堡尔 X 射线散射线谱对氮扩散层厚度测量,需要用标准试样来确定氮化层,还要建立奥氏体和基体组织对谱线的相对作用之间的关系。

(2) 腐蚀测量 例如 $9\%\text{Cr}$ 钢在 CO_2 气氛中 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 下,发现穆斯堡尔电子散射和 X 射线散射谱线有大的分裂,跟铁-铬合金的标准相比较,检测出该层的铬含量已降至 $1\% \sim 2\%$ 。

(3) 表面应力检测 使用残余压缩表面应力延寿,降低晶间应力腐蚀,可用 X 射线衍射和激光干涉法分析。改用穆斯堡尔电子散射检测碳钢受 400 MN/m^2 单轴应力弯曲时三个超精细相互作用变化,在拉伸和压缩的部位所测同质异能移(又称谱线中心位置移动,补偿能移或化学能移。主要指穆斯堡尔谱图上共振吸收峰的位移。由于原子核电荷与进入核内的电子电荷密度的静电相互作用对能级的影响,才使谱线发生位移。)分别为 $0.8 \pm 0.08\text{ }\mu\text{m/s}$ 和 $-0.85 \pm 0.005\text{ }\mu\text{m/s}$ 。经 20 d (天)后,钢表面 ^{57}Fe 浓度增加了九倍,表明其表面应力的变化。

(4) 不锈钢焊接铁素体含量测定 确定基体奥氏体钢($15\% \sim 20\%\text{Cr}-10\%\text{Ni}$)铁素体含量显得十分重要,常用磁性法、金相法和 X 射线衍射法。但颗粒大小、晶粒不均匀和方向性等三个参数会产生误差。而穆斯堡尔散射法确定铁素体含量的结果与上述方法测定结果符合得很好,且与三个参数无关,对铁素体的存在改善强度和焊接特性,减少对应力腐蚀破裂的敏感性有重要意义。

(5) 喷丸工艺检测 用许多小钢丸在压力下轰(射)击工件,比如钢制齿轮表面,便能获得表面硬化层产生表面压应力以防止疲劳滑动。表 1 为用穆斯堡尔电子散射方法测定喷丸前后奥氏体铁素体含

表 1 穆斯堡尔法测定喷丸前后材料表面成分的变化

成 分	原始含量/%	喷丸后/%
奥氏体	13	19
铁素体	25	22
氧化物/氢氧化物	12	9

量的变化。

4 结束语

采用 TMS 或 CEMS 研究多层膜的磁层、界面和非磁层是一种有效的手段。穆斯堡尔效应在微观无损检测中可确定合金中相变,获取氮化层、腐蚀以及表面应力等局部电子和原子周围的信息,弥补了其他检测方法的不足,但还存在下列问题:

(1) 对于具有磁性耦合周期振荡及 GMR 效应的多层膜,因为磁性耦合、GMR 与界面层存在密切的关系,所以有必要通过穆斯堡尔谱、磁矩及 GMR 的综合研究,定量地建立界面特性(扩散层厚度、磁性和粗糙度等)与磁性耦合或 GMR 的关系。

(2) 在已有基础上,建立起自旋极化的强度与磁性耦合及 GMR 的关系。

(3) 采用穆斯堡尔谱和深度选择内转换电子穆斯堡尔谱得到 $M_1/\text{NM}/M_2$ 中 M_1 和 M_2 的各自取向尚有待进一步探讨。

参考文献:

- [1] Okuno S N, Inomata K. Two oscillatory behaviors as functions of ferromagnetic layer thickness in Fe/Cr(100) multilayers[J]. Phys Rev Lett, 1994, 72(1): 553—556.
- [2] Dufour C, Brusson A, Marchal G, et al. Structure and magnetic profiles in Fe/Si multilayers[J]. J Magn Magn Mater, 1991, 93(9): 545—551.
- [3] Scholle B. Magnetic properties of Fe/Tb multilayered films studied by Mössbauer spectroscopy[J]. J Magn Magn Mater, 1991, 93(9): 499—502.
- [4] Keavney D J. Effects of interfacial roughness on site-ordered multilayers of Fe(100)/Ag(100)[J]. J Magn Magn Mater, 1993, 121(1): 49—52.
- [5] 李作新. 穆斯堡尔(Mössbauer)效应在无损检测技术中的应用[J]. 无损探伤, 1980, 4(4): 1—10.

欢迎投稿 欢迎订阅 欢迎刊登广告