

Au-Ni 弱铁磁合金的自发磁矩和居里点

余 梅 刘 尊 孝

(北京大学物理系)

H. L. Luo

Department of Electrical Engineering and Computer Sciences, University of California, San Diego, USA

1984年6月28日收到

提 要

$x = 0.42-0.55$ 的 $\text{Au}_{1-x}\text{Ni}_x$ 晶态合金是从液态直接淬火到室温,测量低温下这些合金的磁化曲线(2—70kOe),得到在温度 1.5K 下的自发磁矩值,并用 Arrott-Noakes 图线方法确定居里点. 首先用 Perrier 等人提出的最近邻模型计算平均磁矩,和实验结果进行了比较. 并提出最及次近邻模型,即考虑到次近邻的影响,假设一个 Ni 原子的最、次近邻 18 个原子有 11 个以上是 Ni 原子,它就具有和纯 Ni 一样的磁矩 ($0.606\mu_B$),否则磁矩为零,由此模型计算的平均磁矩值和实验结果比较符合. 本文还对合金中自旋集团 (spin cluster) 的存在和自旋集团之间的相互作用作了讨论,给出了表示自旋集团之间铁磁相互作用的平均内场 $\mu_B \bar{H}/k_B$ 的值.

一、引 言

如同已研究较多的 Cu-Ni 合金一样,研究含 42—45at% Ni 的 Au-Ni 合金的磁性对了解 Ni 原子局域磁矩的形成,自旋集团的形成和自旋集团间相互作用的性质有特殊的意义. Clinton 等人^[1]进行了 Au-Ni 合金的磁测量,采用 AC 感应法,频率是 45Hz,外场的峰值是 2000Oe. Tyler 等人^[2]用振动样品磁强计对含 42 和 45at% Ni 的样品进行磁测量,最大外场是 50kOe. 本文采用提拉法磁强计测量 42—55at% Ni 的样品在 1.5K 和其他温度下的磁化曲线,最大磁场达 70kOe,得到系统的自发磁矩和居里点随成分变化的实验结果. 对实验结果的分析给出了有关自旋集团的一些有意义的信息.

二、实 验 方 法

1. 样品的制备 合金成分是 $\text{Au}_{1-x}\text{Ni}_x$ ($x=0.42, 0.45, 0.50, 0.52$ 和 0.55),一定量的高纯度的 Au (99.999%) 和 Ni (99.999%) 在纯氩气氛中用电弧熔炼,熔炼过程中样品翻转了 10 次. 薄箔样品的制备是采用铁砧对撞法^[3]. 先把熔炼后的合金块切割成小块,放在底部有孔的石英管中熔化,当熔化的合金从孔往下滴时,由光电系统控制的两块铍铜砧对撞,得到 $\phi 1.5\text{cm}$, 厚约 $50\mu\text{m}$ 的均匀的薄箔,采用这种由液态直接淬火到室温的

技术,有效地抑制了使合金偏析出富 Au 和富 Ni 相的溶解间隙 (miscibility gap),从而达到 Au 和 Ni 原子在合金中形成无序排列的固溶态. 在进行磁测量之前,用 X 射线衍射技术测量薄箔样品的衍射曲线. 衍射图表明样品是稳定晶相,没有显示出它相的存在. 并由衍射峰计算出样品的点阵常数.

2. 磁测量 采用法国奈尔实验室帮助我国研制的提拉法磁测量设备. 把薄箔切成长、宽约为 6mm 的小方块,将三小块迭在一起(质量约为 35mg,厚度约为 150 μ m)后放在超导磁体的均匀磁场中(样品平面方向和磁场方向垂直),采用提拉法测量 1.5K 以及对应各样品居里点附近的几个温度下的磁化曲线(外加场为 2—70kOe),对应每一个磁场值,测量四次 σ (emu/g) 再取其平均值. 因为薄箔的厚度远小于长、宽度,退磁因子 $N \approx 1$,就可计算出样品内的磁场 H .

三、实验结果

对所有成分的合金, Au 的抗磁性影响都可以忽略. 图 1 是在 1.5kAu_{1-x}Ni_x ($x = 0.42-0.55$) 合金的 σ (emu/g)- H 实验曲线. 图 2 是相应的

$\bar{\mu}_{\text{Ni}}(\mu_{\text{B}}/\text{Ni atom})$ - H 实验曲线. 对 $x = 0.50, 0.52, 0.55$ 的合金,自发磁矩 σ_s 是由 σ 的高场线性部分外推到 $H = 0$ 的 σ 值. 对 $x = 0.42, 0.45$ 的合金,由于磁化曲线还没有饱和,取最大磁场下的 σ 值为自发磁矩. 在 1.5K 每克的自发磁矩 σ_s (emu/g)、每个 Ni 原子的平均自发磁矩 $\bar{\mu}_{\text{Ni}}(\mu_{\text{B}}/\text{Ni atom})$ 和每个原子的平均自发磁矩 $\bar{\mu}(\mu_{\text{B}}/\text{atom})$ 随 Ni 含量 x 的变化列于表 1.

居里点 T_c 是由 Arrott-Noakes 图线的方法确定^[4]. 图 3(a)、图 4 和图 5 分别为 $x = 0.45, 0.52, 0.55$ 合金的 $\sigma^{2.5}-(H/\sigma)^{0.75}$ 图线,把图线外推到 $\sigma = 0$,可得到对应不同温

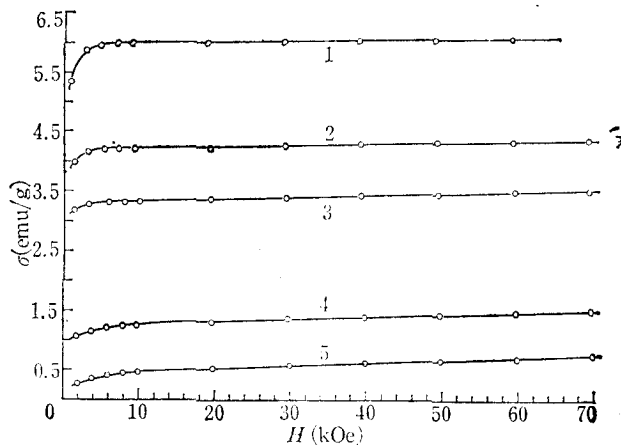


图 1

曲线 1 为 Au₄₉Ni₅₁; 曲线 2 为 Au₄₈Ni₅₂; 曲线 3 为 Au₅₀Ni₅₀;
曲线 4 为 Au₅₄Ni₄₆; 曲线 5 为 Au₅₈Ni₄₂

表 1 Au_{1-x}Ni_x 合金自发磁矩和居里点的实验结果

Ni 含量 x	0.42	0.45	0.50	0.52	0.55	1.00
点阵常数 ($\text{\AA}$)	3.885	3.870	3.840	3.830	3.810	3.532
X 射线密度 $D_x(\text{g}/\text{cm}^3)$	15.73	15.44	14.99	14.78	14.52	8.85
自发磁矩 $\sigma_s(\text{emu}/\text{g})$	0.74	1.51	3.32	4.20	6.00	57.60
$\bar{\mu}_{\text{Ni}}(\mu_{\text{B}}/\text{Ni atom})$	0.0438	0.0808	0.152	0.181	0.236	0.606
$\bar{\mu}(\mu_{\text{B}}/\text{atom})$	0.0184	0.0364	0.076	0.0941	0.130	0.606
居里点 $T_c(\text{K})$	1.2	9.0	32.0	43.5	69.5	651

注: 纯 Ni 的数据是收集来的.

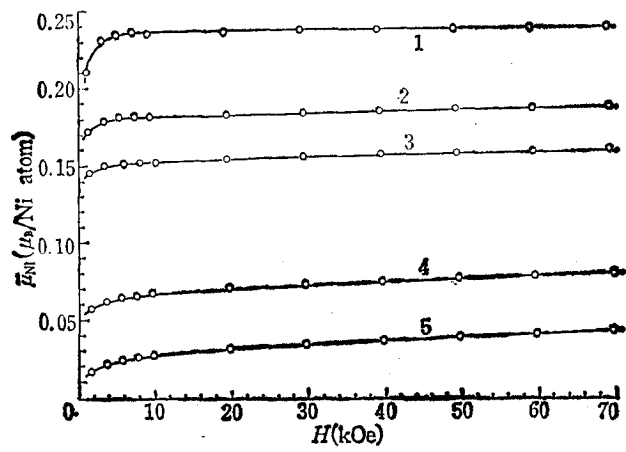
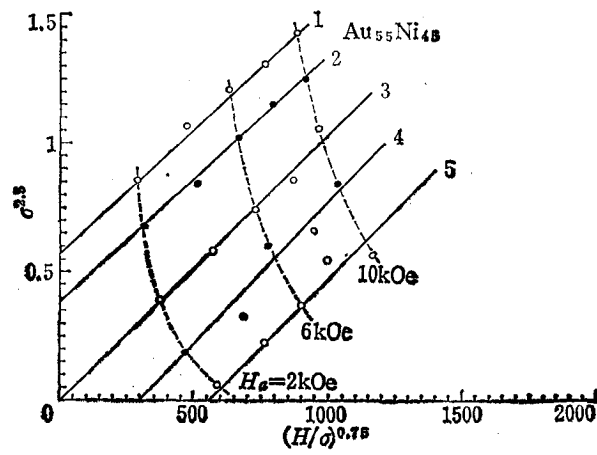


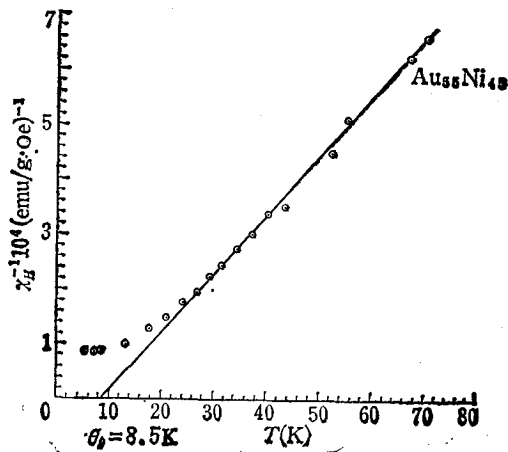
图 2

曲线 1 为 $\text{Au}_{45}\text{Ni}_{55}$; 曲线 2 为 $\text{Au}_{45}\text{Ni}_{52}$; 曲线 3 为 $\text{Au}_{50}\text{Ni}_{50}$; 曲线 4 为 $\text{Au}_{55}\text{Ni}_{45}$; 曲线 5 为 $\text{Au}_{55}\text{Ni}_{42}$



(a)

曲线 1 — $T = 4.15\text{K}$; 曲线 2 — $T = 7.17\text{K}$; 曲线 3 — $T = 9.00\text{K}$; 曲线 4 — $T = 11.0\text{K}$; 曲线 5 — $T = 13.0\text{K}$



(b)

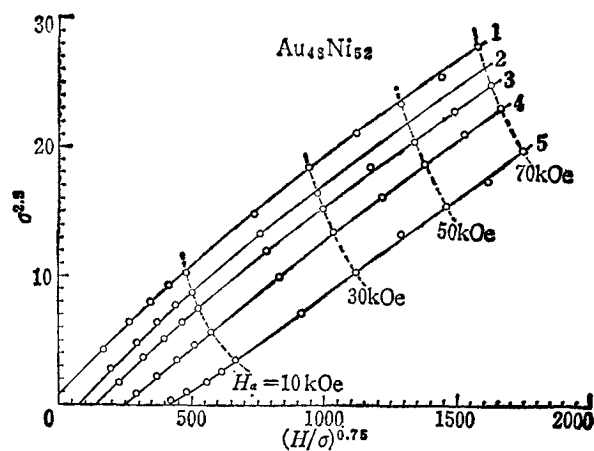


图 4

曲线 1 — $T = 42.96\text{K}$; 曲线 2 — $T = 45.04\text{K}$; 曲线 3 — $T = 47.02\text{K}$;
曲线 4 — $T = 50.03\text{K}$; 曲线 5 — $T = 55.03\text{K}$

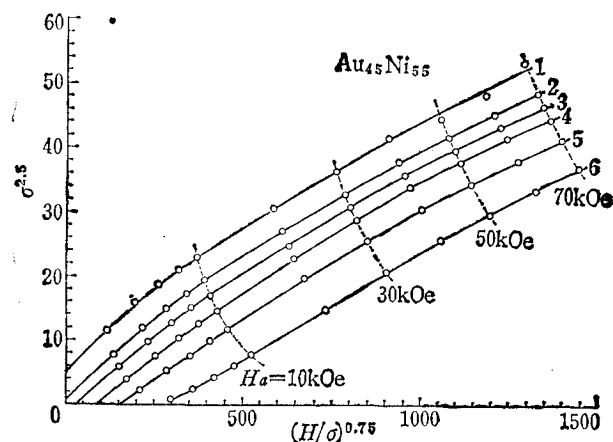


图 5

曲线 1 — $T = 65.03\text{K}$; 曲线 2 — $T = 68.02\text{K}$; 曲线 3 — $T = 70.02\text{K}$;
曲线 4 — $T = 72.04\text{K}$; 曲线 5 — $T = 75.02\text{K}$; 曲线 6 — $T = 80.02\text{K}$

度下初始磁化率的倒数值 χ_0^{-1} , 再画 $\chi_0^{-1}-T$ 曲线, 并把图线外推到 χ_0^{-1} 为零, 相应的温度就是居里点 T_c . T_c 随 x 的变化也列于表 1.

实验结果表明, 自发磁矩和居里点随着 Ni 含量 x 的减少而极明显地下降, 并且自发磁矩随 x 的变化不是线性的.

四、讨 论

1. 自发磁矩随成分变化的解释 自发磁矩随 Ni 含量 x 的减少而明显下降是不能用

Mott^[5] 提出的刚性带模型简单解释的, 因为刚性带模型只能解释自发磁矩随成分的线性变化. Perrier 等人^[6]提出的最近邻模型计算 Cu-Ni 合金的平均磁矩, 和实验结果符合得较好. 这个模型假设具有 fcc 结构的 Cu-Ni 合金中, 一个 Ni 原子周围的 12 个最近邻原子若有 8 个以上是 Ni 原子, 那么该 Ni 原子具有和纯 Ni 一样的磁矩, 即 $\mu_{\text{Ni}} = 0.606\mu_{\text{B}}$, 如果不到 8 个 Ni 原子, 该 Ni 原子就没有磁矩. 我们在 Au-Ni 合金中首先也采用同样的假设. 若 Au 和 Ni 原子是随机分布, $f(n) = C_{12}^n x^n (1-x)^{12-n}$ 确定了一个原子最近邻 12 个原子有 n 个是 Ni 原子的概率, 则 $\sum_{n=p}^{12} f(n)$ 是一个原子最近邻 12 个原子有 $p, p+1, \dots, 12$ 个是 Ni 原子的概率之和. 根据假设, $p=8$, 每个 Ni 原子的平均磁矩

$$\bar{\mu}_{\text{Ni}} = 0.606 \sum_{n=8}^{12} f(n) (\mu_{\text{B}}/\text{Ni atom}),$$

而每个原子的平均磁矩 $\bar{\mu} = 0.606x \sum_{n=8}^{12} f(n) (\mu_{\text{B}}/\text{atom})$. 此外, $x \sum_{n=8}^{12} f(n)$ 表示有磁矩的 Ni 原子在总的原子中所占的比率. 表 2 列出了以上各个量的计算值. 图 6 是 $\bar{\mu}_{\text{Ni}} (\mu_{\text{B}}/\text{Ni atom})$ 计算值随 x 变化的关系曲线(有

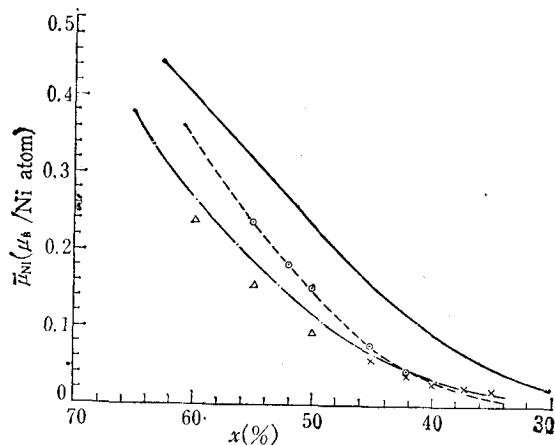


图 6

○为本文实验值; △为 Clinton 等人的数据; ×为 Tyler 等人的数据; —为 $p=7$; ---为 $p=8$; -·-为 $(m+n)_{\text{min}}=11$

有 n 个、次近邻 6 个原子有 m 个是 Ni 原子的概率是

$$f(n, m) = C_{12}^n C_6^m x^n (1-x)^{12-n} x^m (1-x)^{6-m}.$$

计算表明, 若按一个 Ni 原子的最、次近邻 Ni 原子总数在 11 个以上, 它才具有 $0.606\mu_{\text{B}}$ 的磁矩, 若不够 11 个, 则磁矩为零, 这时平均磁矩的计算值和实验结果符合得最好. 最、次近邻总数不小于 11 是计算了几个数后得到的最佳值. 根据这个模型计算的平均磁矩和有磁矩的 Ni 原子在总的原子中所占的比率也列于表 2, 所计算的 $\bar{\mu}_{\text{Ni}}$ 值画在图 6 中. 不管是哪种模型, 自发磁矩随 Ni 含量减少而明显下降, 都被认为是由于有磁矩的 Ni 原子的数目明显下降造成的. 譬如 $x=0.42$ 时磁性原子大约只占 3%, 所以自发磁矩很小. 还应当指出, 最及次近邻的模型是将此两种近邻作同等处理. 但从物理学的观点考虑, 次邻

计算值随 x 变化的关系曲线(有两条分别对应于 $p=7, 8$), Clinton 等人^[1]、Tyler 等人^[2], 以及我们得到的实验值都画在图 6 上. 我们的 $\bar{\mu}_{\text{Ni}}$ 实验值比 $p=8$ 的计算值偏大些, Clinton 等人^[1]的结果偏低, 很可能是因为他们的外加场峰值只有 2000 Oe 所致.

Robbins 等人^[7]的模型考虑了次近邻的影响, 来解释具有 Ni 原子短程有序分布的 Cu-Ni 合金的磁矩. 本文也考虑到次近邻的影响, 提出了 Au 和 Ni 原子无序排列下的最及次近邻模型. 对 Au 和 Ni 原子是随机分布的情形, 一个原子周围最近邻 12 个原子

表 2 根据最近邻模型 I 和最及次近邻模型 II 计算的平均磁矩和有磁矩的 Ni 原子在总的原子中所占的比率

Ni 含量 x		0.30	0.35	0.40	0.42	0.45	0.50	0.52	0.55	0.60
I	$(\bar{\mu}_{\text{Ni}}/\text{Ni atom})$	0.00575	0.01546	0.03473	0.04607	0.06769	0.1174	0.1423	0.1845	0.2642
	$(\bar{\mu}/\text{atom})$	0.00173	0.00541	0.01389	0.01935	0.03046	0.0587	0.0740	0.1015	0.1585
	$x \sum_{n=8}^{12} f(n)$	0.00280	0.00893	0.02292	0.03193	0.05027	0.0969	0.1221	0.1674	0.2616
II	$(\bar{\mu}_{\text{Ni}}/\text{Ni atom})$	0.00368	0.01287	0.03493	0.04912	0.07754	0.1456	0.1799	0.2372	0.3414
	$(\bar{\mu}/\text{atom})$	0.00110	0.00451	0.01397	0.02063	0.03489	0.0728	0.0936	0.1305	0.2048
	$x \sum_n \sum_m f(n, m)$ ($n + m \geq 11$)	0.00182	0.00743	0.02306	0.03404	0.05758	0.1201	0.1544	0.2153	0.3380

的影响应是比较最近邻的影响为弱,所以该模型是简化的.

2. 有关铁磁相互作用的讨论 对 Au-Ni 合金,当 $T \ll \frac{J^{dd}}{k_B}$ 得到满足时,邻近的有磁矩的 Ni 原子之间是平行排列的,因而形成自旋集团. 具有自旋集团的合金系统的哈密顿量可表示为^[8]

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{i,j} J^{dd} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \mu_B \sum_i \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}_i - \sum_{i,j} J^{sd} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \delta(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j),$$

式中第一项表示一个自旋集团内两个近邻自旋之间的铁磁相互作用;第二项表示一个 d 自旋和磁场 $\mathbf{H}$ 的相互作用,而 $\mathbf{H}$ 是磁晶各向异性场和自旋集团之间铁磁相互作用等效的分子场之和;第三项是局域自旋和传导电子之间的相互作用,自旋集团之间的 RKKY 作用包括在此项中. 在自旋集团内部,近邻 Ni 原子间的 d - d 交换作用 J^{dd} 可选择和纯 Ni 的一样,对纯 Ni, 设 $S = 1/2$, 根据分子场理论

$$\frac{J^{dd}}{k_B} = \frac{3}{2Z} \cdot \frac{T_C^{\text{Ni}}}{[S(S+1)]} \simeq 105\text{K}.$$

对 $x \sim 0.50$ 的合金,有 $T_C \ll \frac{J^{dd}}{k_B}$, 若每个自旋集团的平均磁性原子数目为 $\bar{N}$, 则自旋集团的有效自旋 $S_{\text{cl}} = \bar{N}/2$, 又假设 $\langle S_z \rangle \propto \left[1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)^2\right]$, 根据分子场理论, 具有自旋集团的铁磁合金系统的平均内场可表示为^[9]:

$$\mu_B \bar{H} \approx 6 \left[1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)^2\right] k_B T_C / \bar{N} + 2.$$

根据此式可估算 $x=0.45, 0.50, 0.52$ 合金在 1.5K 时的平均内场,为简单起见,设 $\bar{N}=10$, 把相应的 T_C 代入上式,得到 $\frac{\mu_B \bar{H}}{k_B} = 4.4\text{K}, 16.0\text{K}, 21.7\text{K}$, 易见 $\frac{\mu_B \bar{H}}{k_B} \ll \frac{J^{dd}}{k_B}$, 并且 $\frac{\mu_B \bar{H}}{k_B}$ 值随 x 减少而减小. 这是因为当 Ni 含量小时,磁性原子数目减少,自旋集团的数目也就减少,因此自旋集团之间的平均铁磁相互作用很弱,一般把这些合金看作是弱铁磁性的.

$x = 0.45$ 的合金无疑应是弱铁磁合金. 它的 Arrott-Noakes 图线(见图 3(a)) 仍是典型的,得到的 $T_C = 9.0\text{K}$ 可认为是铁磁态到顺磁态的转变温度. 从外加场 $H_o = 10\text{kOe}$ 下测量的 χ_H^{-1} - T 曲线(图 3(b)), 得到 $\theta_p = 8.5\text{K}$. 此外,我们的电阻率实验结果也表明^[9],

该合金电阻率随温度的变化在 $T = 9.5\text{K}$ 处出现一个极大值, 也被认为是铁磁态到顺磁态的转变引起的。因为从自旋玻璃态转变为顺磁态, 往往对电阻率影响不是很显著的, 无极大值出现。

参 考 文 献

- [1] J. R. Clinton, E. H. Tyler and H. L. Luo, *J. Phys.*, F4(1974), 1162.
- [2] E. H. Tyler and H. L. Luo, *Inst. Phys. Conf. Ser.*, 39(1978), 519.
- [3] P. Pietrorowsky, *J. Sci. Instr.*, 34(1962), 445.
- [4] A. Arrott and J. E. Noakes, *Phys. Rev. Letters*, 19(1967), 786.
- [5] N. F. Mott, *Proc. Phys. Soc. (London)*, 47(1935), 571.
- [6] J. P. Perrier, B. Tissier and R. Tournier, *Phys. Rev. Letters*, 24(1970), 313.
- [7] C. G. Robbins, Helmut Claus and Paul A. Beck, *Phys. Rev. Letters*, 22(1969), 1307.
- [8] K. Levin and D. L. Mills, *Phys. Rev.*, 17(1974), 2354.
- [9] Yu Mei, E. H. Tyler and H. L. Luo, *Phys. Rev.*, B26(1982), 4299.

SPONTANEOUS MAGNETIC MOMENTS AND CURIE TEMPERATURES OF Au-Ni WEEKLY FERROMAGNETIC ALLOYS

YU MEI LIU ZUN-XIAO

(Department of Physics, Peking University)

H. L. LUO

(Department of Electrical Engineering and Computer Sciences, University of California, San Diego, USA)

ABSTRACT

The low-temperature magnetizations of liquid-quenched Au-Ni alloys containing 42 to 55 at% Ni have been measured in a uniform magnetic field (2 to 70 kOe) using a motor-driven vibrating sample magnetometer. The spontaneous magnetic moments at 1.5 K were obtained. And the Curie temperatures were determined from Arrott-Noakes plots.

The measured magnetic moments are first compared with the average moments calculated from Perrier nearestneighbor model^[6]. Furthermore, we not only consider the Ni nearest neighbors but also the Ni second-nearest neighbors. The simple model of an environment-dependent moment is presented. It is assumed that one Ni atom has a moment $\mu_{\text{Ni}} = 0.606 \mu_B$ if surrounded by at least 11 Ni atoms as nearest and second-nearest neighbors (the numbers of the nearest and the second-nearest neighbor are 18 for fcc structure), and no moment if not. The calculated values from this model fit the measured values well.

The existence of spin clusters and their interactions are discussed. The average values of the internal field $\frac{\mu_B \bar{H}}{k_B}$, which present the ferromagnetic interaction between spin clusters, are estimated.