

氢对非晶态 Y_5Ni_{95} 合金膜的磁性和 电子输运性质的影响

王亦忠 冯敏英 龚 伟 王震西

(中国科学院物理研究所)

J. P. REBOUILLAT

(法国国家科研中心奈耳实验室)

1986 年 1 月 17 日收到

提 要

采用电解法实现了非晶态 Y,Ni_x 合金的加氢. 在 1.5—400 K 温度范围内测量了 $a-Y_5Ni_{95}H_x$ ($x = 0-15.1$) 合金的磁矩、电阻率和霍尔电阻率随氢含量的变化关系. 结果指出, 随氢含量增加, 样品的 0K 磁矩、居里温度和电阻率温度系数显著下降, 而高场磁化率、电阻率和反常霍尔系数则迅速增加. 借助现行的理论对加氢引起的上述影响进行了简要的讨论.

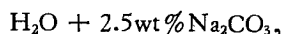
一、引 言

自六十年代以来, 人们对金属和金属间化合物的贮氢进行了大量的研究^[1,2]. 随着对非晶态材料的广泛深入研究, 金属玻璃的吸氢以及氢对金属玻璃的物性影响的研究亦已被人们所重视. 最近已有不少关于这方面的研究报告^[3-7]. 这些研究结果指出, 非晶态合金比起它相应成分的晶态合金有更大的吸氢容量, 并且吸氢后经常导致金属玻璃的物性发生变化. 本文将报道 $a-Y_5Ni_{95}$ 合金吸氢后, 它的磁性和电子输运性质的变化, 并对其结果进行讨论.

二、实 验

$a-Y_5Ni_{95}$ 合金膜由高速直流溅射法制备, 膜厚约 6 μm .

样品的加氢采用电解法: 用铂片做阳极, 样品膜本身为阴极, 电解液成分为



电解时电流密度 $j = 10mA/cm^2$. 改变电解持续时间, 可获得不同氢含量的样品. 利用一台自制的微量气体容积测量装置测定了样品中的氢含量. 其氢含量随不同持续时间的变化曲线由图 1 给出.

吸氢后的样品经 X 射线衍射鉴定, 仍为非晶态.

磁性测量是在 FC-1 型提拉样品磁强计上完成的. 测量温度范围为 1.5—400K, 磁

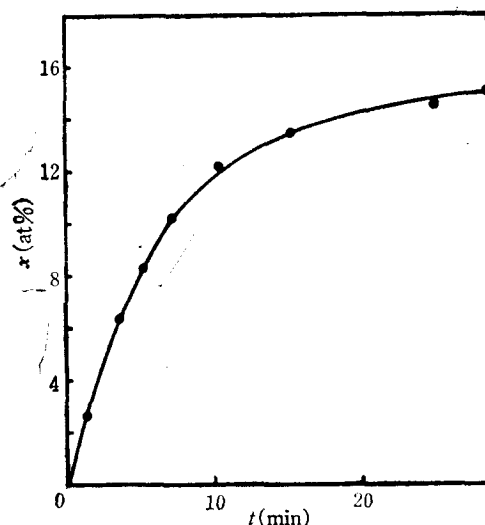


图 1 在加氢的 $\text{a-Y}_5\text{Ni}_{95}\text{H}_x$ 样品中氢含量 $x(\text{at}\%)$ 随加氢时间的变化

场强度在 $0-80\text{kOe}$ 之间。在该磁强计上经适当调整后测量了样品的电阻率和霍尔电阻率。采用标准的直流四引线法测量电阻率。霍尔电阻率的测量样品制备成桥状,其测量也采用标准的直流法。

三、结果和讨论

1. 磁性

$\text{a-Y}_5\text{Ni}_{95}$ 合金呈现弱巡游铁磁特性^[8],居里温度为 327K ,室温下它是铁磁性材料。当 $\text{a-Y}_5\text{Ni}_{95}$ 样品加氢后,在室温下它不再呈现铁磁性。图 2 给出吸氢前后不同温度下样品磁矩随磁场的变化曲线。由图 2 看到,吸氢后样品磁矩大大低于吸氢前的磁矩,并且其磁化曲线显得不易饱和。

样品中 Ni 原子的 0K 平均磁矩 μ_{Ni} ,居里温度 T_c 和高场斜率 χ_{hf} 随不同氢含量的关系如图 3 所示。从图 3 可清楚地看到:当 $x > 2.0$ 时,样品在室温下已转变成顺磁性, Ni 的 0K 磁矩 μ_{Ni} 和居里温度 T_c 随氢含量 x 的增加逐渐减小,而高场斜率 χ_{hf} 的变化则相反。

晶态金属和金属间化合物经吸氢后,其最基本的氢致效应是晶格膨胀和能带结构改变^[1,9]。在非晶态金属间化合物中,加氢后将同样产生上述两种基本效应^[6]。

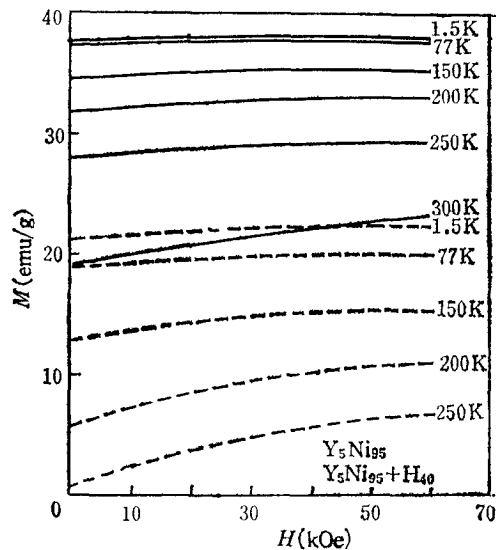


图 2

实线为 Y_5Ni_{95} ; 虚线为 $\text{Y}_5\text{Ni}_{95} + \text{H}$

显然,加氢后的晶格膨胀将直接影响样品中磁性原子 Ni 之间的平均交换作用强度.

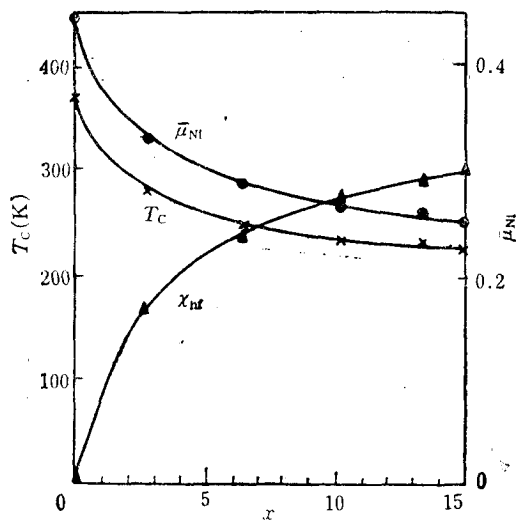


图3 加氢后 $a\text{-Y}_5\text{Ni}_{95}\text{H}_x$ 样品的 0K 平均磁矩 $\bar{\mu}_{\text{Ni}}$ 、居里温度 T_C 和高场磁化率 χ_{hf} 随氢含量的变化

在 $a\text{-Y}_5\text{Ni}_{95}\text{H}_x$ 合金膜中,由于晶格膨胀样品中 Ni-Ni 原子间距随氢含量的增加而加大.根据 Bethe-Slater-Néel 曲线^[10],这将大大降低合金中 Ni-Ni 原子间的交换作用强度,从而使 $a\text{-Y}_5\text{Ni}_{95}\text{H}_x$ 的居里温度随氢含量的增加而不断地下降.

加氢后,样品磁矩下降的规律同居里温度下降的规律相类似(如图3所示),这表明两者之间存在相关性.依据巡游电子铁磁性理论^[11]:在弱磁性情形下,0K 磁矩 $\mu \propto T_C^{1/2}$. 这表明在这类材料中交换作用的增强或降低必然影响到磁矩的增强或降低.磁化曲线高场斜率增大反映了 $a\text{-Y}_5\text{Ni}_{95}\text{H}_x$ 合金膜中可能出现了混乱的非一致的散铁磁性 (asperomagnetism) 型磁有序^[12].

2. 电阻率

$a\text{-YNi}$ 系合金的电子输运性质研究^[13]指出,该类合金的电阻率温度系数 (TCR) 为正;低温电阻极小出现在 10K 附近;温度低于极小温度时电阻率符合 $-\ln T$ 规律.

$a\text{-Y}_5\text{Ni}_{95}$ 合金样品吸氢后,电阻率显著地增大,从吸氢前的剩余电阻率 $69.5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 上升至 $a\text{-Y}_5\text{Ni}_{95}\text{H}_{15.1}$ 的 $85.4 \mu\Omega \cdot \text{cm}$. 在室温以下整个测量的温度范围内,吸氢后的样品 $a\text{-Y}_5\text{Ni}_{95}\text{H}_x$ ($x = 0-15.1$) 其 TCR 的符号不变,均为正号,但 TCR 的大小随氢含量的增加明显下降. 图4画出了不同含氢量的样品的电阻率 ρ 和归一化电阻率温度系数 $\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}$ 随温度 T 的变化曲线.在低温区,观察到样品吸氢后对低温电阻率极小现象影响不大,见图4中插图.电阻率极小温度靠近 10K,但随氢含量增加,样品的极小温度略微上升.在图4中可以清楚地观察到铁磁居里温度 T_C ,如箭头所示,它同磁测量的数据符合得很好.这种电阻率的居里点效应在不少金属玻璃中已被观察到^[14,15]. 归一化电阻率温度系数 $\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}$ 随吸氢量增加而逐渐下降,这与 Mooij 对非晶态合金电阻率所总结的经验规律^[16]相符,这是因为样品吸氢后电阻率普遍升高所致.

铁磁材料的电阻率通常可以表示为

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_p(T) + \rho_m(T), \quad (1)$$

其中 ρ_0 为 0K 时的剩余电阻率, $\rho_p(T)$ 和 $\rho_m(T)$ 分别表示声子和磁子对电阻率的贡献.样品吸氢后,大量的氢原子无规地进入 $a\text{-Y}_5\text{Ni}_{95}$ 合金的非晶网格中增加了原子排列的无序度,增大了传导电子散射几率,从而使样品的剩余电阻率 ρ_0 有明显增大.在居里点以

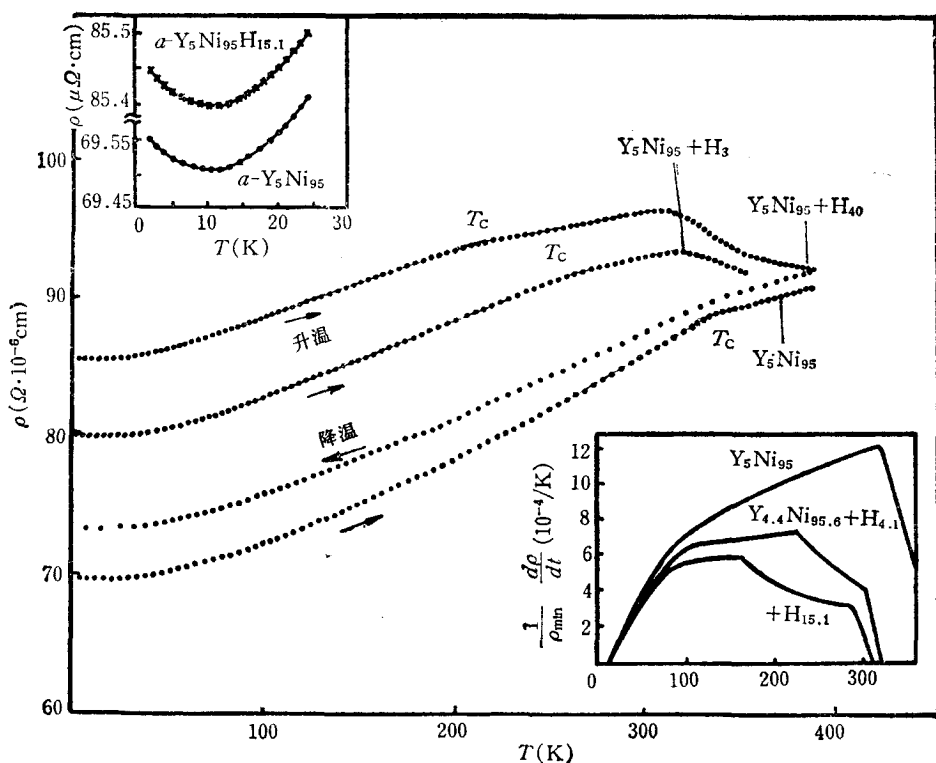


图 4

上,磁子散射贡献消失。此时电阻率曲线上的线性段表明,在较高温度范围内,声子散射对电阻率的贡献与温度成线性关系。这种现象可用推广的 Ziman 理论来解释^[17,18]。

在室温以上,吸氢样品的电阻率随温度的升高急剧地下降,并趋于未吸氢时 $\alpha\text{-Y}_5\text{Ni}_{95}$ 合金的电阻率(见图 4)。此时电阻率的下降过程反映了样品中氢原子在热扰动下挣脱周围原子的束缚从合金中逸出的过程。

3. 霍耳效应

铁磁材料的霍耳电阻率通常用下式表示:

$$\rho_H = R_0 B + R_s 4\pi M, \quad (2)$$

其中 R_0 为正常霍耳系数,来源于洛伦兹力; R_s 为反常霍耳系数,是自旋轨道相互作用和它们的耦合产生的^[19],它通常比正常霍耳系数大许多倍。非晶态磁性材料与相应的晶态相比具有更强的反常霍耳效应。

图 5 给出样品吸氢前后不同温度的霍耳电阻率随外磁场的变化曲线。由图 5 可见,吸氢前, $\alpha\text{-Y}_5\text{Ni}_{95}$ 合金霍耳电阻率 ρ_H 都呈饱和,饱和场很低,且不同温度下 ρ_H (饱和值)变化不大,均在 $-9 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 附近;吸氢后,4.2 K 和 77 K 的 ρ_H ,分别增大到 -1.4 和 $-1.3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$,而 300 K 时,即使外加 70 kOe 的磁场也不见 ρ_H 呈饱和。

由 ρ_H-H 曲线的高场线性部分的斜率 $\partial\rho_H/\partial H = R_0$,以及高场线性外推到 $H=0$ 的截距 $\rho_H(H=0) = 4\pi M_s \cdot R_s$,可以分离出 R_0 和 R_s 。吸氢前后 $\alpha\text{-Y}_5\text{Ni}_{95}$ 合金的 R_0 和 R_s

值由表 1 列出. 吸氢后 R_s 的数值有较明显的提高, 而 R_0 基本不变. R_s 从 $a\text{-Y}_5\text{Ni}_{95}$ 的 $-2.2 \times 10^{-10} \Omega \cdot \text{cm/G}$ 增加至

$$a\text{-Y}_5\text{Ni}_{95}\text{H}_{2.7}$$

的 $-4.3 \times 10^{-10} \Omega \cdot \text{cm/G}$. 反常霍尔效应应有两种类型的散射机制: 斜散射^[20] (skew scattering) 和边跳跃^[21] (side jump). 它们与电阻率 ρ 之间有如下关系式:

$$R_s = a\rho + b\rho^2, \quad (3)$$

其中 a 表示斜散射角, b 是与边跳跃 Δy 成正比的量

$$\left(\Delta y = 4\pi M_s b \left(\frac{\hbar k_F}{ne^2}\right)\right).$$

显然吸氢后反常霍尔系数 R_s 如此大的变化与吸氢后剩余电阻率的急剧增大有关.

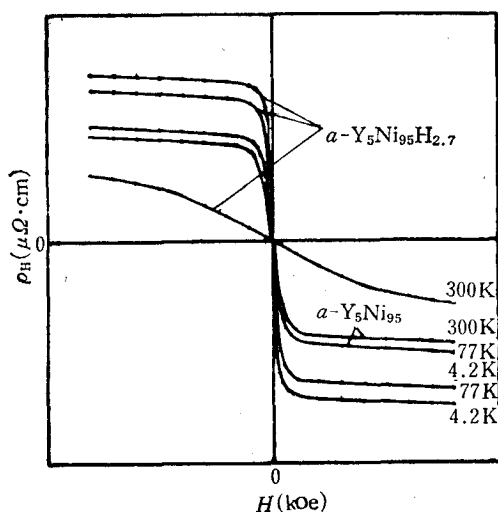


图 5

在室温, $a\text{-Y}_5\text{Ni}_{95}\text{H}_{2.7}$ 样品已处于顺磁态, 在一般的晶态材料中, 这时 ρ_H 接近零. 然而实验表明, 该样品的 ρ_H (300 K) 始终随外

表 1 吸氢前后 R_0 和 R_s 的实验值

样 品	$R_0 R_s$ $T(K)$	$R_0 (\Omega \cdot \text{cm/G})$			$R_s (\Omega \cdot \text{cm/G})$		
		4.2	77	300	4.2	77	300
$a\text{-Y}_5\text{Ni}_{95}$		-1.4	-1.4	-1.4	-2.2	-2.3	-3.3
$a\text{-Y}_5\text{Ni}_{95}\text{H}_{2.7}$		-1.4	-1.4	/	-4.3	-4.0	/

磁场增加而不断地增加, 且出现一个相当可观的值(见图 5). 对居里点附近磁测量数据分析表明, 上述现象可能与非晶态铁磁合金在居里点附近(高温端)存在大量的超顺磁聚团(cluster)有关. 对这个现象的深入研究正在继续进行.

参 考 文 献

- [1] G. Alefeld *et al.*, ed. "Hydrogen in Metals I", Springer, Berlin, (1978).
- [2] G. Alefeld *et al.*, ed. "Hydrogen in Metals II", Springer, Berlin, (1978).
- [3] K. Suzuki, *J. Less-Common Met.*, **89** (1983), 183.
- [4] J. M. D. Coey, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **53**(1982), 7804.
- [5] B. S. Berry, *J. Appl. Phys.*, **52**(1981), 1865.
- [6] Yu Boliang *et al.*, *J. Phys. F* **13**(1983), L217.
- [7] J. H. Schelleng *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **55**(1984), 1805.
- [8] A. Lienard *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **49**(1978), 1680.
- [9] J. H. Weaver *et al.*, in "Electronic Structure and Properties of Hydrogen in Metals", Plenum, New York, (1982), p. 207.
- [10] Li Neel, *Am. Phys.*, (Paris), **5**(1936), 32.
- [11] T. Moriya, *Physica*, **86-88B+C** (1977), 356.
- [12] J. M. D. Coey, *J. Appl. Phys.*, **49**(1978), 1646.

- [13] R. W. Cochrane *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **49**(1978), 1677.
- [14] T. Kemeny *et al.*, Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai, (1981), 851.
- [15] E. Babic *et al.*, *J. Magn. Magn. Mat.*, **15—18** (1980), 249.
- [16] J. H. Mooij, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **17**(1973), 521.
- [17] P. J. Cote *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **39**(1977), 102.
- [18] S. R. Nagel, *Phys. Rev.*, **B16**(1977), 1694.
- [19] A. Fert *et al.*, *Phys. Rev.*, **B13**(1976), 397.
- [20] J. Smit, *Physica*, **24**(1958), 39.
- [21] L. Berger, *Phys. Rev.*, **B2** (1970), 4459.

INFLUENCE OF HYDROGEN ON THE MAGNETIC AND ELECTRONIC TRANSPORT PROPERTIES OF Y_5Ni_{95} AMORPHOUS ALLOY FILMS

WANG YI-ZHONG FENG MIN-YING GONG WEI WANG ZHEN-XI

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

J. P. REBOILLAT

(*Laboratoire Louis Néel, CNRS, France*)

ABSTRACT

The amorphous Y_5Ni_{95} alloy films were hydrogenated by electrolysis. The dependences of magnetization, resistivity and Hall resistivity on H content were measured respectively for $a\text{-Y}_5\text{Ni}_{95}\text{H}_x$ in the temperature range from 1.5K to 400 K. Results show that the average moment at 0 K, the Curie temperature and the temperature coefficient of resistivity decrease with increasing H content. While the high field susceptibility, resistivity and extraordinary Hall coefficient increase quickly. These effects of hydrogen are discussed in terms of the current theories.