

非晶态 $(\text{Fe}_{1-x}\text{W}_x)_{84.5}\text{B}_{15.5}$ 合金的 低温电阻率反常

陈 金 昌

(北京师范学院物理系)

詹文山 沈保根 赵见高 乐 观¹⁾

(中国科学院物理研究所)

1985 年 1 月 28 日收到

提 要

研究了 $(\text{Fe}_{1-x}\text{W}_x)_{84.5}\text{B}_{15.5}$ ($x = 0-0.1$) 非晶态合金的电阻率 ρ 与温度 T (4.2—300K) 的关系. 实验结果表明, 在所研究浓度区域内均出现电阻率与温度关系的极小值, 电阻率极小值的温度 $T_{\min}$ 在 $x = 0.06$ 时出现峰值. 用 $x = 0.02-0.1$ 浓度区域内, 当 $T < T_{\min}$ 时, 又出现了电阻率与温度关系的极大值, 电阻率极大值的温度 $T_{\max}$ 在 26—35K 之间. 低温电阻率反常现象与类 Kondo 效应及局域磁矩之间 RKKY 相互作用有关.

一、引 言

由于非晶态合金无长程序, 低温电阻率呈现与晶态合金有许多的差异. 电阻率极小不仅在含有少量磁性杂质原子的稀释合金中发现, 而且在以过渡金属为基的强铁磁性合金中发现. 有关非晶态合金的低温电阻率反常的现象曾作了许多报道, 而且提出许多理论模型. 低浓度稀磁合金 (晶态) 的低温 Kondo 效应已基本给于合理的解释^[1,2], 对非晶态合金较为常用的是类 Kondo 效应模型^[3]及双能级隧道效应模型^[4]. 前者较好地解释了含有 Cr, Mn, Fe 和 Co 杂质磁性原子的 PdSi 基非晶态合金的电阻率的反常现象^[5,6], 后者大体可以解释 FeNi 基合金、CoP 薄膜及 NiP 等非晶态合金^[7,8]. 对于高掺杂浓度的稀磁合金, 其性质与孤立杂质理论所预言的有所偏离, 如 Kondo 温度 T_K 随浓度提高而下降^[9], 同时在低于电阻极小的温区出现电阻极大^[10]. 这些都是杂质间相互作用导致的, 称为相互作用效应. 非晶态合金与晶态合金相比, 非晶态具有高的电阻率及高的剩余电阻率, 低的电阻率温度系数. 在低温区出现电阻率与温度关系的极小值与极大值等反常现象. Fe-B 系列的低温电阻反常, 国内外曾做了不少的报道, 本文将报道元素 W 对非晶态 $(\text{Fe}_{1-x}\text{W}_x)_{84.5}\text{B}_{15.5}$ 合金低温电阻率的影响, 并用类 Kondo 效应、局域磁矩之间

1) 中国科学技术大学 84 届毕业生.

RKKY 相互作用及局部自旋涨落效应解释不同温区的电阻率散射机制。

二、实 验

本实验所用样品 $(\text{Fe}_{1-x}\text{W}_x)_{84.5}\text{B}_{15.5}$ ($x = 0; 0.02; 0.04; 0.06; 0.08$ 和 0.1), 均采用单辊急冷技术制备成非晶薄带, 带厚约 $30\mu\text{m}$, 宽为 $1-2\text{mm}$ 。X射线衍射结果表明样品为非晶态。成分经化学分析得到。

电阻率的测量采用四端引线法, 为避免接触电势对测量所造成的误差, 均采用正反向取平均值的办法。电压及电源分别采用 RFT 直流数字电压表(灵敏度为 $0.1\mu\text{V}$) 及 1905 型数字电压表(灵敏度为 $1\mu\text{V}$), 测量精度为 0.01% 。温度测量区间为 $(4.2-300\text{K})$, 采用金铁-镍铬热电偶测定温度, 且用 1905 型数字电压表显示。控温是通过加热的办法实现的, 升温速率低于 $1\text{K}/\text{min}$ 。

三、实验结果

1. 非晶合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{W}_x)_{84.5}\text{B}_{15.5}$ 系列的低温约化电阻率 $\rho/\rho_{\min}$ 与温度 T 的关系如图 1 所示, 其中 ρ 及 $\rho_{\min}$ 分别表示温度为 T 时的电阻率及电阻率的极小值。由图 1 可见, 除 $x=0$ 的样品只出现极小值外, 含 W 的样品均明显地出现极大与极小值共存的现象。电阻

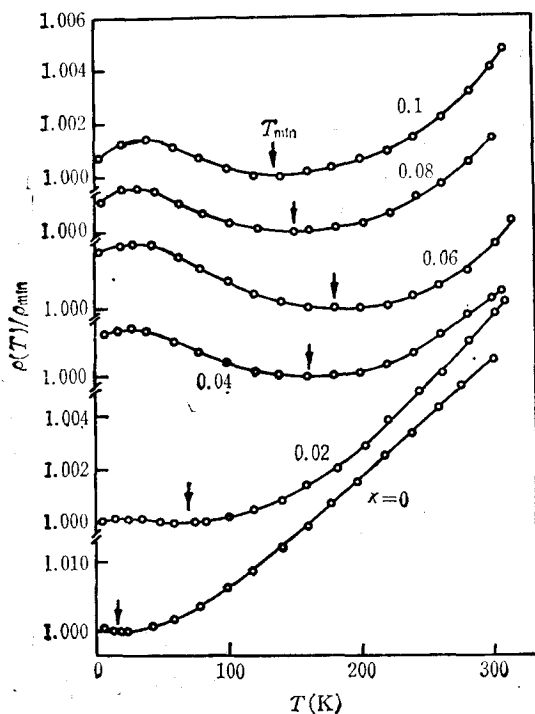


图 1

率与温度关系极小值温度 $T_{\min}$ 随 W 含量 x 的变化见图 2. 可以看出, $T_{\min}$ 随 x 的变化很敏感, 约在 $x = 0.06$ 处出现 $T_{\min}$ 的峰值. 理论估算值 $T_{\min}^{\text{cal}}$ 随 x 的变化也同时画在图 2. 结果表明, W 含量对 $T_{\min}$ 的影响十分显著. 当 x 从 0 增加到 0.06 时, $T_{\min}$ 从 15K 急剧升到 180K, 然后又随 x 的增加而明显下降.

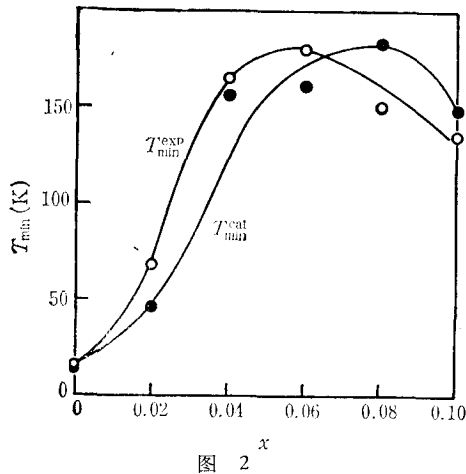


图 2

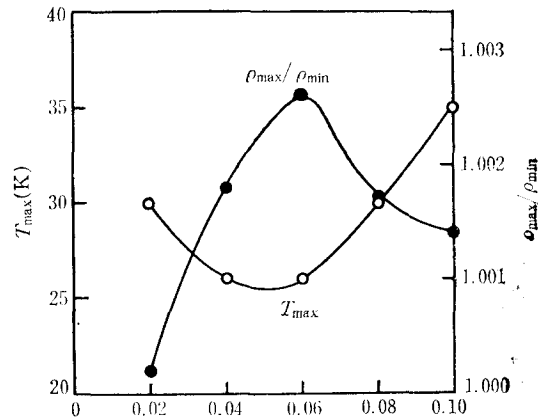


图 3 非晶态 $(\text{Fe}_{1-x}\text{W}_x)_{84.5}\text{B}_{15.5}$ 合金的电阻率极大值温度 $T_{\max}$ 与极大值高度 $\rho_{\max}/\rho_{\min}$ 随 W 含量 x 的变化

对 $x = 0.02; 0.04; 0.06; 0.08$ 及 0.10 的样品, 在 $T < T_{\min}$ 的低温区均出现电阻率的极大值, 从图 3 可以看到, 电阻率出现极大值处温度 $T_{\max}$ 随 x 的变化呈较弱的关联, 低温极大值的高度 $\rho_{\max}/\rho_{\min}$ 开始随 x 增加而增加, 在 $x = 0.06$ 处达到峰值, 而后又随 x 的增加而下降.

2. 非晶态 FeWB 合金的 $\rho(T)/\rho_{\min}$ 在 $T < T_{\min}$ 呈现 $-\ln T$ 关系. 但在更低温度

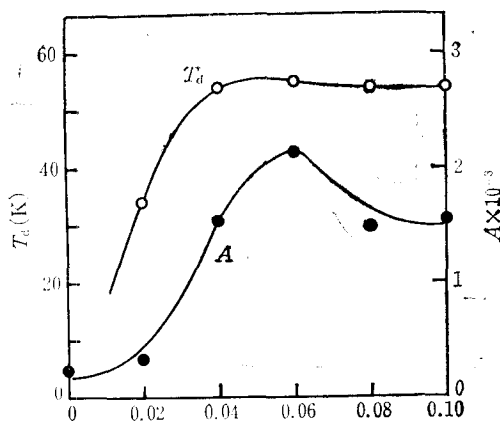


图 4 非晶态 $(\text{Fe}_{1-x}\text{W}_x)_{84.5}\text{B}_{15.5}$ 合金电阻率偏离 $\ln T$ 关系的温度 T_d 与 $\ln T$ 曲线的斜率 A 随 W 含量 x 的变化

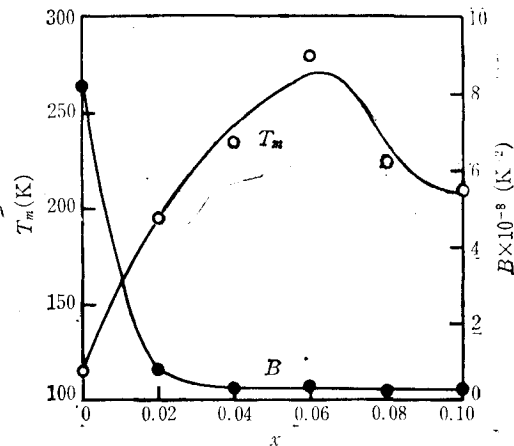


图 5 非晶态 $(\text{Fe}_{1-x}\text{W}_x)_{84.5}\text{B}_{15.5}$ 合金电阻率偏离 T^2 律的温度 T_m 和 T^2 关系曲线的斜率 B 随 W 含量 x 的变化

将偏离 $-\ln T$ 规律. 若定义偏离处所对应的温度为 T_d , T_d 随 x 的变化曲线见图 4. 所以, $T < T_{\min}$ 时的 $\rho(T)/\rho_{\min}$ 随温度 T 的变化可写为

$$\rho(T)/\rho_{\min} = C - A \ln T, \quad (1)$$

式中 C 及 A 为常量. 斜率 A 随 x 的变化示于图 4.

3. 由图 1 可见, 当 $T > T_{\min}$ 时, 电阻率很好地符合 T^2 律, 随着温度升高, 电阻率将偏离 T^2 律而与 T 成正比关系. 设 T_m 为电阻率偏离 T^2 律处的温度. T_m 随 x 的变化见图 5, 它表明 T_m 随 x 的改变有较大的变化. 在 $T < T_m$ 温区内, 约化电阻率 $\rho(T)/\rho_{\min}$ 与 T 的关系可写为

$$\rho(T)/\rho_{\min} = C - A \ln T + BT^2. \quad (2)$$

(2) 式中斜率 B 随 x 的变化也见图 5. 实验表明, 随着 x 的增加, 开始 B 值急剧地下降, 而后变化趋于平缓.

四、讨 论

1. 类 Kondo 效应与电阻率极小值

由图 1 所显示的 $(\text{Fe}_{1-x}\text{W}_x)_{84.5}\text{B}_{15.5}$ 非晶合金的低温电阻率存在极小值表明, 它与含有少量磁性原子的稀释晶态合金中的 Kondo 效应^[2]十分类似. 由于金属中传导电子被彼此弱耦合的局域磁矩的交换散射对电阻所作的贡献, 将使晶态金属电阻率在低温区出现极小值. 因为, 合金中的传导电子与这些单局域磁矩之间的交换作用将发生窄共振散射, 出现自旋极化, 其结果将使靠近这些局域磁矩的传导电子的自旋 s 与局域磁矩的自旋 S 成反平行排列, 或说交换作用是负的和反铁磁性的, 可以写成

$$U = -Jf(\mathbf{r})\mathbf{S} \cdot \mathbf{s}, \quad (3)$$

式中 J 是反映交换作用强弱的交换常数, $f(\mathbf{r})$ 是与交换作用位置有关的因子. 利用二级 Born 近似, 计算了这些局域磁矩与电子交换散射对金属电阻率的贡献, 发现这些交换散射将导致费密能级附近的传导电子的散射截面是发散的. 再加上 $T > T_{\min}$ 后, ρ 与 T 呈平方律关系, 即使电阻率出现极小值. 但当磁性杂质浓度增加时, 局域磁矩的自旋之间的交换耦合加强, 从而抑制了传导电子与局域磁矩之间的交换散射, 从而使电阻极小现象消失. 故对晶态合金来说, Kondo 效应与铁磁性是不能共存的.

对于非晶态合金来说, 许多诸如 Fe-Cr-B, Fe-Mo-B 及 Fe-W-B 等具有强铁磁性合金, 都存在低温极小值及极大值现象. 在 $T < T_{\min}$ 的一个较宽温区内, 电阻率 $\rho \sim -\ln T$, 在更低温度下, ρ 的变化趋于平缓, 甚至出现极大值. 对这些非晶态合金, 大部分磁性原子之间存在强的自旋耦合, 故由上述实验说明类 Kondo 效应与铁磁性共存. 有关类 Kondo 效应的机制是十分复杂, 至今不能说已经清楚. 但对 Fe-Cr-B, Fe-Mo-B 及 Fe-W-B 等非晶合金系列, 由于非晶的无序结构, 导致了合金中的自旋交换作用有一分布. 即在强铁磁性的合金中, 存在着某些孤立或呈弱耦合的局域磁矩, 为此我们曾对 $(\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})_{84}\text{B}_{16}$ 的非晶样品, 在 77K 下测定了 Mössbauer 谱的内场分布^[11], 证明确实有弱内场部分存在. 它代表磁矩的弱相互作用部分. 由于 W 与 Cr, Mo 等元素在周期表属于同族, 应具有类似电子结构, 故认为 $(\text{Fe}_{1-x}\text{W}_x)_{84.5}\text{B}_{15.5}$ 系列中也存在着孤立或弱耦合的

局域磁矩。从而也可用传导电子与局域磁矩之间的交换散射来解释电阻率极小值的出现。我们曾经报道过对非晶合金 $\text{Fe-Cr-B}^{[12]}$ 及 $\text{Fe-Mo-B}^{[13]}$ 系列等样品中也出现过类似现象。

2. 极小值温度 $T_{\min}$ 与 W 含量 x 的关系

图 2 中显示了非晶态 $(\text{Fe}_{1-x}\text{W}_x)_{84.5}\text{B}_{15.5}$ 合金系列的低温极小值温度 $T_{\min}$ 随 W 含量 x 的变化曲线。实验发现 $T_{\min}$ 随 x 的变化非常灵敏, 少量 W 的掺入都将引起 $T_{\min}$ 的很大变化, 当 $x = 0.06$ 时, $T_{\min}$ 呈现峰值。这一现象同时也在 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{84}\text{B}_{16}^{[12]}$ 及 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_x)_{80}\text{B}_{20}^{[13]}$ 中出现。在非晶态 $\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x$ 中, 当 B 的含量 x 从 0.13 增加到 0.20 时, $T_{\min}$ 都在 21K 以下。但在 Fe 基非晶态合金中, 添加适量的——周期表上 Fe 左边的 Cr , Mo 及 W 等元素, 电阻率极小值往往在较高温度下出现, 而且三种合金系列的 $T_{\min}$ 随 x 的变化规律十分相似。这主要是由于添加元素 Cr , Mo 及 W 的外层电子分布分别是 $3d^5 4s^1$, $4d^5 5s^1$ 及 $5d^4 6s^2$, 它们具有相似性。Crest 等人^[14]曾用 Monte-Carlo 方法计算了非晶态 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 合金的有效场分布, 结果表明, 在不考虑 $Fe-B-Fe$ 的超交换作用时, 则内场分布在零场位置处的 $P(H) = 0$, 而当考虑了 $Fe-B-Fe$ 的超交换作用以后, 便得到 $H = 0$ 处的 $P(H) \neq 0$ 。若用此观点可以解释非晶态 $Fe-M-B$ (其中 $M = Cr, Mo, W$) 合金 $T_{\min}$ 随 x 的巨大变化。若定义 $T_{\min}-x$ 曲线呈峰值所对应的 x 值为 x_0 , 即 $x_0 = 0.06$ 。则当 $x < x_0$ 时, 少量的 Cr , Mo 或 W 原子基本处于零场位置。由于 Cr, Mo 及 W 原子的 $s-d$ 交换作用远大于 Fe 原子的 $s-d$ 交换作用, 使得 $T_{\min}$ 随 x 的增加而急剧地增加。但当 $x > x_0$ 时, 由于 W 原子量的增加, 它们之间关联增强而导致 W 原子团形成, 这样使孤立 W 原子数相应减小, 即零场下的 $P(H)$ 值下降, 使 $T_{\min}$ 下降。 x 值再增加, 孤立 W 原子数则更少。

3. 电阻率极大值的解释

实际非晶材料的电阻率, 当 $T \rightarrow 0$ 时不可能是无穷值, 而是趋于一有限值, 因而不可能按 $\ln T$ 规律发散。由图 3 及图 4 可知, 在更低温度区间, 即 $T < T_d$ 时往往出现极大值。对稀磁晶态合金来说, 这种现象一般认为是由磁性杂质之间的 RKKY 关联引起的。目前理论上的解释都是从孤立的单杂质散射受到唯象的内场影响为出发点, 认为磁有序的内场对杂质无序 $s-d$ 散射的影响, 其效果是使总的自旋反转所贡献的电阻率减小。Silverstein^[15], Harrison 等人^[16]曾经利用 Marshall-Klein-Brout^[17,18] 的概念考虑这种内场。由分子场的结果表明, 在有限温度下, 内场对 $s-d$ 散射电阻的贡献可以等价表示为 $-T^{-1}$ 的关系, 结合 Kondo 的 $\ln T$ 项, 可以定性解释电阻率的极大, 但是这个理论只是唯象的。有人采用双杂质散射模型^[19], 在静态假设下, 计算了所有可能的 DIS (双杂质自能图), 在 Kondo 电阻公式中加入 $A_0/(T_0^2 - T^2)$ 项, 其中 A_0 是一个正常数, T_0 是一个临界温度, 就是说当 $T \leq T_0$ 时, 这公式不再有意义。按照这个模型, 当一个杂质作自旋翻转散射时, 由于杂质之间存在 RKKY 关联, 它的自旋作为内部自由度会受到限制。由于这种关联, 抑制了杂质的自旋反转散射, 结合 Kondo 的 $\ln T$ 项, 能形成电阻率极大。这个模型的优点是不依赖于合金中的磁有序, 即当 $T > T_c$ (磁有序转变温度), 这种机

制仍起作用,但上述分子场理论则不行.同时,即使在极低浓度下,这种机制也是消除 Kondo 中的 $\ln T$ 发散的主要原因.最近有人^[20]作了进一步探讨,他们用格林函数方法讨论了 $T < T_K$ (Kondo 温度) 时杂质互作用对 Kondo 效应的影响.认为零温时形成 Kondo 单态和产生 RKKY 作用的导带电子极化均可从 s-d 相互作用的 Abrikosov 费密子表示式,分别通过反常切断和正常切断近似,求得杂质系统的 Kondo 温度和低温电阻.结果表明,在稀磁合金中,杂质间的互作用效应使 Kondo 温度下降,并且使 $T \ll T_K$ 时的电阻率温度变化曲线由 $(1 - A'T^2)$ 型变为 $(1 + B'T^2)$ 型,其中 A', B' 大于零,从而可能在 $T < T_K$ 温度产生电阻率极大.相应的低温电阻率为

$$\rho \sim 1 + \frac{\pi^2}{3} (2\eta - 3) \frac{T^2}{\Delta_0^2}, \quad (4)$$

式中 Δ_0 为杂质间无互作用时的散射共振线宽.且

$$\Delta_0^2 = \Delta^2 + h^2, \quad (5)$$

式中 Δ 与 h 分别是共振线宽度与导带电子自旋极化的等效内场.说明杂质间互作用使共振线宽从 Δ_0 减小为 $\Delta = \sqrt{\Delta_0^2 - h^2}$. 而

$$\eta = [1 + (h_0^2/\Delta_0^2)]/[1 - (h_0^2/\Delta_0^2)]. \quad (6)$$

而 h_0^2 是分布 $p(h)$ 的二次矩,

$$h_0^2 = \int h^2 P(h) dh. \quad (7)$$

当互作用效应可忽略时(即 $h_0 = 0$ 或 $\eta = 1$), 上式简化为

$$\rho \sim 1 - \frac{\pi^2}{3} (T/\Delta_0^2)^2. \quad (8)$$

这即单杂质 Kondo 效应在 $T \ll T_K$ 时的电阻公式^[21], 其电阻率随温度升高而减小. 如(4)式可知, 如果掺杂增加, 使互作用不能忽略, 则 η 将大于 1, 当超过临界条件 $\eta = 3/2$, 即对应 $h_0^2/\Delta_0^2 = 1/5$ 时^[20], 即 RKKY 互作用的平均强度大到与 Kondo 基态的 Δ_0 值可相比拟的程度, 就能有效地抑制导带电子在费密面上的交换散射, 导致电阻率极大值的产生.

对非晶态合金而言, 上边已经指出由于弱耦合磁矩存在, 产生了类 Kondo 效应. 在 $(\text{Fe}_{1-x}\text{W}_x)_{84.5}\text{B}_{15.5}$ 系列中, 也必须改虑这些磁矩之间的 RKKY 相互作用对 Kondo 效应的影响. 由于磁矩之间存在着 RKKY 关联, 抑制了自旋翻转散射, 结合类 Kondo 的 $\ln T$ 项, 能形成电阻率的极大. 即某一磁矩的自旋作自旋翻转散射时, 由于磁矩与磁矩之间存在着 RKKY 关联, 它的自旋作为内部自由度受到其它磁矩自旋的限制.

4. $T > T_{\min}$ 时电阻率与温度关系

由图 1 可见, 当温度 $T > T_{\min}$ 时, 服从 $\rho \sim T^2$ 规律, 在某一温度 T_m 偏离 T^2 规律而服从 $\rho \sim T$ 规律. 这些关系通常用推广的 Ziman 理论^[22]来解释. 这理论主要是考虑了电-声子相互作用引起的散射对电阻率的贡献. 电阻率高低温区的分界大约为 $\theta_D/2$, θ_D 为德拜温度. 对于非晶态 FeWB 合金, 由图 5 可见, T_m 和 B 随 x 的变化有相当大的变化, 如果只考虑电-声相互作用的散射, 是难以理解的. 这是因为 θ_D 主要取决于母合

金的成分,不可能有很大变化. 所以在考虑电-声相互作用对电阻率贡献的同时,还必须考虑局部自旋涨落的影响^[23,24]. 这样高低温区的电阻率可表示为 $\rho = \rho_p + \rho_{sf}$, 其中

$$\begin{aligned}\rho_p &= \begin{cases} a + bT^2 & (T < T_m), \\ c + dT & (T > T_m), \end{cases} \\ \rho_{sf} &= \begin{cases} e - fT^2 & (T < T_m), \\ g - hT & (T > T_m). \end{cases} \end{aligned} \quad (9)$$

(9)式中 ρ_p 表示电-声相互作用所引起的散射, ρ_{sf} 表示局部自旋涨落引起的散射. a, b, c, d, e, f, g 及 h 均为常量. 在非晶态 FeWB 合金中, ρ 随 T^2 变化的曲线斜率 B , 它随 x 改变而发生巨大变化正是由这两种散射的叠加结果. 因为当 $x = 0$ 时,电阻率主要是 ρ_p 的贡献,当少量W加入到 FeB 中以后, ρ_{sf} 起着明显的作用,使得 B 值急剧下降. 如图 5 所示,随着W含量的继续增加, ρ_{sf} 的贡献又减弱,因而 B 值趋于平缓.

参 考 文 献

- [1] N. Andrei, *Rev. Mod. Phys.*, **2**(1985), 331.
- [2] J. Kondo, *Prog. Theor. Phys.*, **2**(1964), 37.
- [3] C. C. Tsuei, *Amor. Mag.*, **II**(1977), 181.
- [4] R. W. Cochrance *et al.*, *Phys. Rev. Letter.*, **35**(1975), 676.
- [5] R. Hasegawa *et al.*, *Phys. Rev.*, **B2**(1970), 1631.
- [6] R. Hasegawa *et al.*, *Phys. Rev.*, **B3**(1971), 214.
- [7] A. Fert *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **50**(3) (1979), 1886.
- [8] E. Babic *et al.*, *Solid State Comm.*, **27**(1978), 441.
- [9] J. W. Loram *et al.*, *Phys. Rev.*, **B2**(1970), 857.
- [10] W. M. Star *et al.*, *Physica*, **59**(1972), 128.
- [11] W. S. Chan (詹文山) *et al.*, *Proc. 4th. Int. on Rapidly Quenched Metals, Sendai*, (1981), 1137.
- [12] 詹文山、沈保根、郭慧群, *低温物理*, **5**(1983), 91.
- [13] 沈保根、詹文山、章志英、吴宗林, *金属学报* **20**(1984), B164.
- [14] G. S. Crest *et al.*, *Phys. Rev.*, **B19**(1979), 3571.
- [15] S. D. Silverstein, *Phys. Rev. Lett.*, **16**(1966), 466.
- [16] R. J. Harrison *et al.*, *Phys. Rev.*, **154**(1967), 540.
- [17] W. Marshall, *Phys. Rev.*, **118**(1960), 1520.
- [18] M. W. Klein *et al.*, *Phys. Rev.*, **132**(1963), 2412.
- [19] 汪仲诚、刘福绥, *物理学报*, **32**(1983), 33.
- [20] 李正中、胡筱欣、王金才, *物理学报*, **34**(1985), 1.
- [21] Y. Nagaka, *Phys. Rev.*, **138**(1965), A1112.
- [22] O. Dreirach, *J. Phys.*, **F2**(1972), 709.
- [23] A. B. Kaiser *et al.*, *Intern. J. Magn.*, **1**(1970), 11.
- [24] R. Hasegawa, *Phys. Lett.*, **38A**(1972), 5.

LOW TEMPERATURE RESISTIVITY ANOMALY OF AMORPHOUS $(\text{Fe}_{1-x}\text{W}_x)_{84.5}\text{B}_{15.5}$ ALLOYS

CHEN JIN-CHANG

(Department of Physics, Beijing Teacher's College)

ZHAN WEN-SHAN SHEN BAO-GEN ZHAO JIAN-GAO LE GUAN

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The electrical resistivity of amorphous $(\text{Fe}_{1-x}\text{W}_x)_{84.5}\text{B}_{15.5}$ ($x = 0 - 0.1$) alloys has been studied as a function of temperature between 4.2 and 300 K. The resistivity minima was observed over the whole concentration range, and the temperature of resistivity minimum $T_{\min}$ showed a peak at $x=0.06$. Below $T_{\min}$ the resistivity showed maxima in the range $x=0.02-0.1$. The temperature of resistivity maximum $T_{\max}$ is between 26 and 35 K. The low temperature resistivity anomaly may originate from Kondo-like effect and RKKY interaction between localized magnetic moment.