

非晶态 $\text{Nd}_x\text{T}_{1-x}$ ($\text{T}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 薄膜的低温磁性

戴道生 方瑞宜 刘尊孝 万虹 兰健 纪玉平

(北京大学固体物理研究所)

1985年6月2日收到

提 要

本文讨论了非晶态 $\text{Nd}_x\text{T}_{1-x}$ ($\text{T}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 薄膜的磁结构, 以及在低温下磁化强度随温度变化的反常特性. 在 20K 附近观测到磁化强度有陡降现象, 并且在较大的成份范围内所对应的温度基本不变. 我们认为, 在这类非晶态合金中, 当 Nd 含量超过一定值后, 其磁中性态 (通称基态) 可能同时是散反铁磁性和散铁磁性的共存态. 在 20K 附近的磁化强度发生陡降, 是散反铁磁性 $\leftrightarrow$ 顺磁性相转变的反映. 这两种磁结构共存的临界成份相应约为: Nd-Fe 情况 $x \geq 0.45$; Nd-Co, $x \geq 0.20$; Nd-Ni, $x \geq 0.08$.

一、引 言

非晶态稀土-过渡金属合金的磁性研究具有十分重要的实际和理论意义. 目前, $\text{Gd}_x\text{Tb}_{1-x}\text{Fe}$, Co 为基的多元系非晶态合金薄膜, 在磁光存储技术方面的应用已基本可行^[1], 其他高矫顽力合金薄膜的研究也取得很大成绩. 这类非晶态合金的磁特性比相应的晶态情况要复杂, Coey 等人^[2]基于无规局域各向异性模型^[3], 提出非共线磁结构来解释 DyCo_3 的磁性. 经过多年的研究, 认为非晶态稀土合金中存在三种非共线磁结构^[4-7]: 散反铁磁性 (speromagnetism), 散铁磁性 (asperomagnetism) 和散亚铁磁性 (sperimagnetism). 由于非晶固体中不存在长程序, 所以到目前仍无法从实验上直接观察到这些磁结构的具体特征. 因此, 通过磁性和电性的测量、Mössbauer 谱的分析, 研究和估计非晶态稀土-过渡金属合金的磁结构的各种可能特征是很有意义的.

根据低温下对 $\text{Dy}_{41}\text{Cu}_{59}$ 的磁滞回线的研究^[8], 以及对 Nd-Ga 非晶合金磁性研究^[9], 都得出可能存在散铁磁性畴结构的看法, 并给出这种畴的线度只有 5—10 个原子范围.

我们对非晶态 Nd-Fe 合金的低温磁性研究发现^[10], 当 Nd 含量在 45at% 以上时, 样品的磁化强度在 20K 附近有陡降现象, 并提出可能与纯 Nd 的磁相变关联. 为了进一步了解磁结构的具体特征, 以及 20K 附近磁化强度陡降现象, 我们对非晶态 $\text{Nd}_x\text{Co}_{1-x}$ ^[11] 和 $\text{Nd}_x\text{Ni}_{1-x}$ ^[12] 及 $\text{Nd}_x\text{Cu}_{1-x}$ 薄膜进行了较深入的研究, 综合所得结果知, 在 Nd-T ($\text{T}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 非晶态薄膜中, 当 Nd 含量超过某成份后, 将出现磁化强度陡降现象, 陡降温度在 20K 附近, 并与成份基本无关. 对于这类样品, 我们认为, 基态 (即磁中性态) 情况下

可能同时存在散反铁磁性和散铁磁性两种结构。基于这一模型,对几个样品的磁化强度与温度的关系曲线进行了拟合,结果和实验相符较好。

二、样品制备和测量

用双源真空蒸镀方法制备了 $\text{Nd}_x\text{T}_{1-x}$ 系列非晶态合金薄膜, T 代表 Fe, Co, Ni 三种元素。各系列合金成份经能谱分析确定, 误差为 5%。表 1 列出了各样品系的 x 值。样品经电子衍射验证均为非晶态。膜厚 $0.3\text{--}0.7\mu\text{m}$ 。

表 1 $\text{Nd}_x\text{T}_{1-x}$ 非晶态合金成份能谱分析结果

合 金	x 值
$\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}$	1) 0.05, 0.23, 0.24, 0.44, 0.58; 2) 0.04, 0.14, 0.24, 0.35, 0.45, 0.56, 0.64, 0.75, 0.90
$\text{Nd}_x\text{Co}_{1-x}$	1) 0.07, 0.18, 0.24, 0.32, 0.50, 0.58, 0.74, 0.96; 2) 0.10, 0.20
$\text{Nd}_x\text{Ni}_{1-x}$	1) 0.09, 0.16, 0.25, 0.32, 0.38; 2) 0.10, 0.21, 0.30, 0.35, 0.42, 0.51, 0.59, 0.75

用提拉法¹⁾在超导强磁场中测量了所有样品的磁化强度与温度的关系,以及部分样品的矫顽力、居里温度。磁场变化范围为 $0\text{--}7\text{T}$, 温度范围为 $1.5\text{--}300\text{K}$ 。整个测量通过计算机控制并自动打印和记录数据。灵敏度为 $1\times 10^{-3}\text{emu/g}$, 由于样品质量较小 ($5\text{--}10\text{mg}$), 在低场 (0.02T) 时磁化强度 σ 只有 10^{-2}emu/g 量级, 所以测量误差为 $\pm 5\%$, 但在强磁场测量时误差约为 1% 。

考虑到新制成的薄膜稳定性较差, 一般在测量之前总要在真空中时效, 以保证在测量的过程中性能是稳定的。

在制备含 Nd 或 T 原子成份很高的二元系合金时, 不易获得非晶薄膜, 在采取适当沉积速度和冷却底板技术后, 就不难制成合适的非晶薄膜。

三、结果和讨论

图 1—3 分别给出 $\text{Nd}_x\text{T}_{1-x}$ ($\text{T} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 三组非晶薄膜样品在 1.5K 时的磁化曲线。可以看到, x 较小 (即 Nd 较少) 时, 高场磁化曲线的斜率较小, 而在 x 较大时高场斜率较大, 显然未能磁化到饱和。这一现象与一些作者的实验 ($\text{Re-Cu}, \text{Au}, \text{Ni}\cdots$) 结果是一致的^[13]。

从上述实验曲线, 对于 x 较小的情况, 可以将磁化曲线外推到 $H = 0$, 从而得到自发磁化强度 $\sigma_s(0)$, 这种作法对散铁磁性结构仍基本是合适的。但是, 当含 Nd 较多而存在一定量的散反铁磁结构时, 外推的结果, 使所得到的 $\sigma_s(0)$ 包含了散反铁磁性的激发态的

1) 贾克昌、刘尊孝等, “第五届全国磁学会议”文摘 (2), (1983), 95 页。

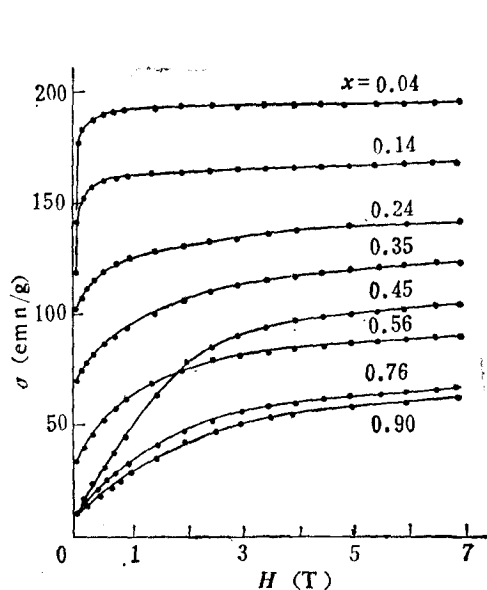


图1 非晶态 $\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}$ 薄膜的 σ - H 关系曲线 测量温度为 1.5K

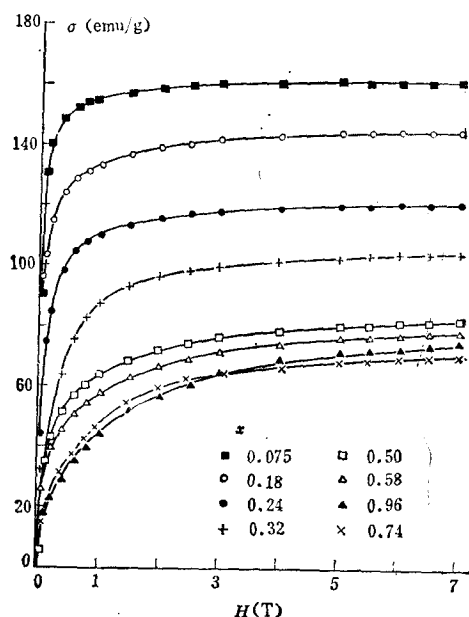


图2 非晶态 $\text{Nd}_x\text{Co}_{1-x}$ 薄膜的 σ - H 关系曲线 测量温度为 1.5K

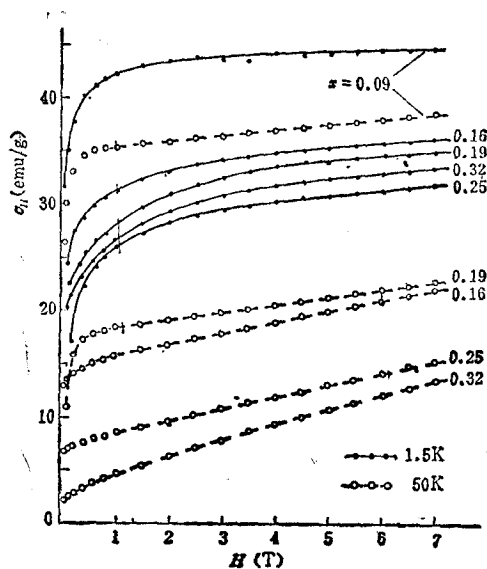


图3 非晶态 $\text{Nd}_x\text{Ni}_{1-x}$ 薄膜的 σ - H 曲线

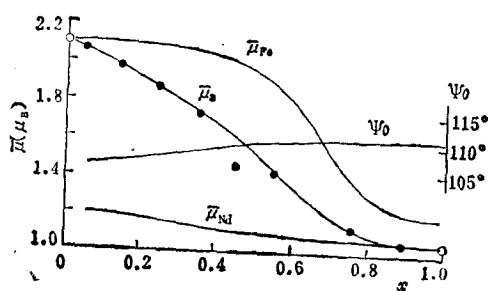


图4 非晶态 $\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}$ 薄膜的 μ_a , μ_{Fe} , μ_{Nd} 和 ψ_0 与成份的关系 ●●●为实验结果; —为理论计算

贡献。对于 Nd-Fe , Co 非晶薄膜, 从高场磁化曲线的斜率知, 这种散反铁磁性激发态的比重不大, 因而采用外推方法求 $\sigma_s(0)$ 。对于 Nd-Ni 的样品, 当 x 较大时, 外推会引起较大误差, 因而取 7T 的 σ_H 为特定磁化强度。这样, 就可以计算合金中每个分子的磁矩 $\bar{\mu}_a$ 的有效值。考虑到轻稀土原子与 T 原子的磁矩有效值是相加的, 因而有

$$\bar{\mu}_a = \bar{\mu}_{\text{Nd}}x + \bar{\mu}_{\text{T}}(1-x), \quad (1)$$

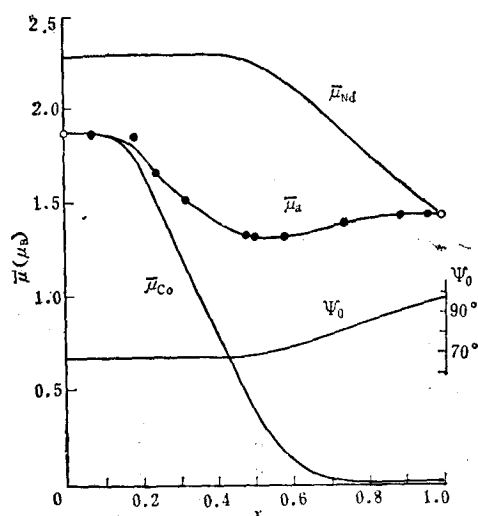


图5 非晶态 $\text{Nd}_x\text{Co}_{1-x}$ 薄膜的 $\bar{\mu}_a$, $\bar{\mu}_{\text{Fe}}$, $\bar{\mu}_{\text{Nd}}$ 和 ψ_0 与成份关系 ●●●为实验结果;——为理论计算

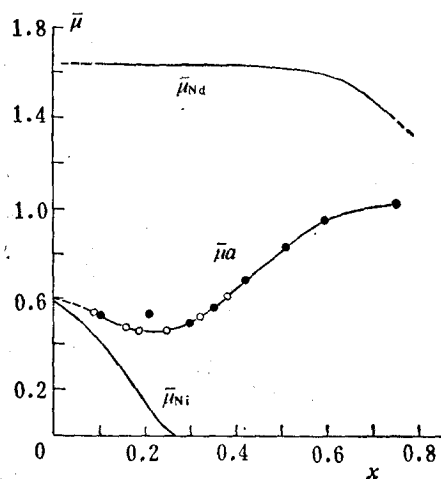


图6 非晶态 $\text{Nd}_x\text{Ni}_{1-x}$ 薄膜的 $\bar{\mu}_a$, $\bar{\mu}_{\text{Nd}}$ 和 $\bar{\mu}_{\text{Ni}}$ 与成分关系 ○○○和●●●均为实验值;——为理论计算

其中 $\bar{\mu}_{\text{Nd}}$ 和 $\bar{\mu}_{\text{T}}$ 分别表示 Nd 原子和 Fe, Co, Ni 原子的有效磁矩. 图 4—6 分别给出 $\bar{\mu}_a$ 与 x 的关系. 仅方程 (1) 无法估算出每个 Nd 或 T 原子的有效磁矩 $\bar{\mu}_{\text{Nd}}$ 或 $\bar{\mu}_{\text{T}}$ 的大小, 同时还由于磁结构的复杂性, 要想求得 $\bar{\mu}_{\text{Nd}}$ 和 $\bar{\mu}_{\text{T}}$ 的值, 必须综合考虑实验结果, 并进行理论分析, 才能获得合理的数值. 下面给出具体的分析方法和结果:

1. 将图 4 和图 5 上的 $\bar{\mu}_a$ 实验值外推到 $x = 0$, 可以求得 $\bar{\mu}_{\text{Fe}} = 2.1\mu_{\text{B}}$ 和 $\bar{\mu}_{\text{Co}} = 1.87\mu_{\text{B}}$, 从图 6 可以得到 $x = 0$ 时 $\bar{\mu}_{\text{Ni}} \cong 0.6\mu_{\text{B}}$, $x \cong 0.26$ 时 $\bar{\mu}_{\text{Ni}} = 0$.

当 x 较小时, 从高场磁化曲线的斜率较小, 以及 T-T 原子间交换作用较强, 可以认为 T 原子的磁矩是共线排列的. 当 x 较大时, 高场磁化曲线斜率增大, 是由于 Nd 原子磁矩的分散性的影响增大造成的.

2. 在 Nd-T 非晶态合金中, 随着 x 增大而使 T 原子的有效磁矩 $\bar{\mu}_{\text{T}}(x)$ 降低. 根据二元系磁性合金的特点^[14], 当 T 原子的近邻为 T 原子的数目 n 必须大于某个临界数 n_0 时, T 原子才能具有铁磁性. 这样, 在 $x \cong 0$ 时, T 原子中具有铁磁性的分数为

$$f(x) = \sum_{n=n_0}^z \frac{z!}{n!(z-n)!} (1-x)^n x^{z-n}. \quad (2)$$

对于硬球无规密堆模型, $z \approx 12$; 对于 Fe, $n_0 \geq 6$ 时, $\bar{\mu}_{\text{Fe}} = 2.1\mu_{\text{B}}$, $n_0 < 6$ 时, $\bar{\mu}_{\text{Fe}} = 1.2\mu_{\text{B}}$ ^[10], 这样有

$$\bar{\mu}_{\text{Fe}}(x) = 2.1f(x) + 1.2[1 - f(x)]. \quad (3)$$

对于 Co 和 Ni, n_0 分别为 8^[11,15] 和 10^[12,16], 因而

$$\bar{\mu}_{\text{Co}}(x) = 1.87f(x), \quad (4)$$

$$\bar{\mu}_{\text{Ni}}(x) = 0.60f(x). \quad (5)$$

用 (5) 式计算 $\bar{\mu}_{\text{Ni}}(x)$ 时, 与实验相差相当大. 根据能带理论和实验结果, 我们得到^[12]

$$\bar{\mu}_{\text{Ni}}(x) = 0.6 - 3x^{1.2}. \quad (6)$$

3. 根据无规局域各向异性模型和前人的工作^[2,3], 可以得到

$$\bar{\mu}_{\text{Nd}} = \frac{1}{2} \mu_{\text{Nd}} (1 + \cos \phi_0), \quad (7)$$

其中 $\mu_{\text{Nd}} = 3.27 \mu_{\text{B}}$ 是自由 Nd 原子的磁矩, ϕ_0 是 Nd 原子磁矩在空间取向相对于某方向 (例如 T 原子自发磁化方向, 外磁场方向等) 的最大张角. 这时 Nd 原子磁矩在空间的分布成角锥状, 顶角为 $2\phi_0$.

综上所述, 利用所给出的方程和实验结果可以求出 $\bar{\mu}_{\text{Fe}}(x)$, $\bar{\mu}_{\text{Co}}(x)$ 和 $\bar{\mu}_{\text{Ni}}(x)$, 同时得到 $\bar{\mu}_{\text{Nd}}(x)$ 和 ϕ_0 , 结果示于图 4—6.

应当看到, 对于不同最大磁化场, ϕ_0 可能不同. 特别是在外场很强或 Nd 成份占大多数的非晶态 Nd-T 合金中, 基态可能同时存在散铁磁性和散反铁磁性. 图 7 给出在低温下, $\text{Nd}_{99}\text{Co}_1$ 非晶态薄膜的 σ 在升降温过程中的关系曲线. 在升温时有一个极大值, 其矫顽力在 1.5K 时为 0.1T. 这表示, 升温时局域各向异性减小, 使无规分布的磁矩可以被激发到接近磁场方向, 使 σ 升高; 在温度继续上升时, σ 又急剧下降, 表明散反铁磁相转变成顺磁相. 随着磁场增大, 其过程基本相似. 降温过程中不出现 σ 的极大值 ($H \geq 0.5\text{T}$), 因为在高温被激发的磁矩取向, 在低温仍维持在接近 H 方向. 当 $H \geq 1\text{T}$ 时, 升降温度过程所测的 σ 值重合.

图 8—10 分别给出 $\text{Nd}_x\text{T}_{1-x}$ ($\text{T} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 非晶薄膜的 $\sigma(T)$ 关系曲线, 磁化场为 7T. 三个图上一一些 $\sigma(T)$ 曲线都在 20K 附近下降较快, 并且在相当大温度范围内保留一定数值. 这种陡降的幅度随 Nd 含量增大而增大, 但相应的陡降温区基本不变. 为说明 Nd-T 非晶合金的 $\sigma(T)$ 在 20K 附近的陡降现象, 我们提出, 当 Nd 较多时, 合金中同时存在散反铁磁性和散铁磁性磁结构的看法: 由于非晶态 Nd-T 合金中, T 原子磁矩具有共线排列特性, 因而具有一定的自发磁化区, 称之为亚畴 (或叫畴团、以别于原子团), 其线度约为 10 个原子或大一些. 在这个区域中, 由于局域化学成份的涨落, 部分 T 原子近

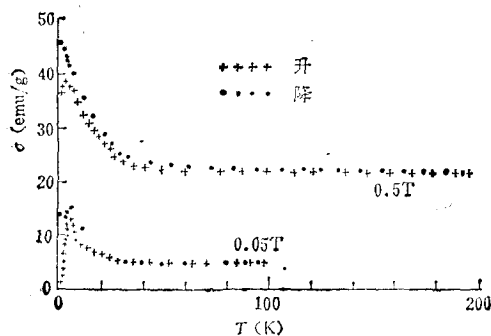


图 7

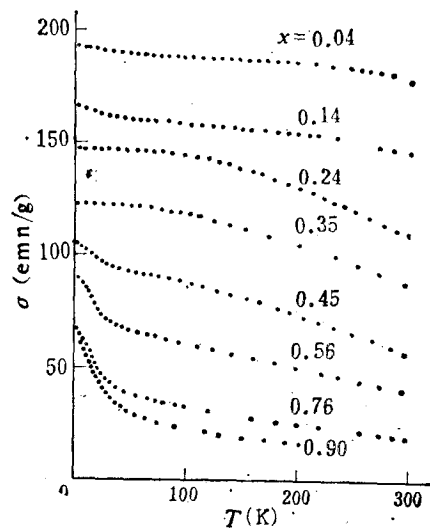
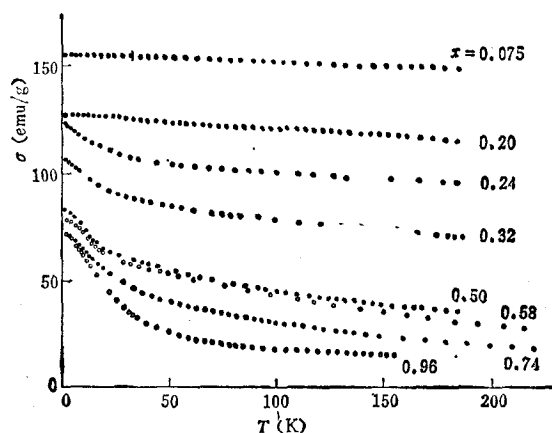
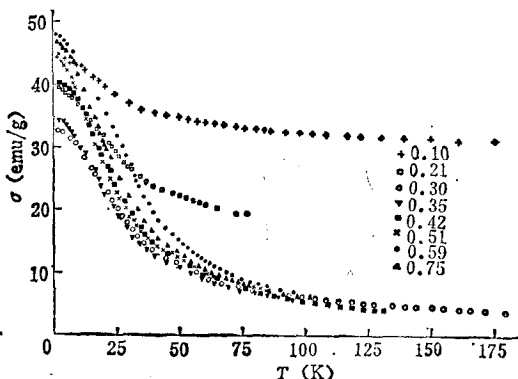


图 8 $\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}$

图9 $\text{Nd}_x\text{Co}_{1-x}$ 图10 $\text{Nd}_x\text{Ni}_{1-x}$

邻数 $n > n_0$, 并与其周围的 Nd 原子耦合较强, 而属于散铁磁性结构; 另一部分 T 原子近邻数 $n < n_0$, 并与其周围的 Nd 原子(记为 Nd^*) 耦合较弱, 可能具有散反铁磁性结构。

同时要看到, 在一个亚畴中, 两种磁结构的基元是互相弥散混合分布的。

基于同时存在两种磁结构模型, 考虑无规局域各向异性作用(用晶场系数 D 表示), 以及随温度的变化关系

$$D = D_0 \left[\frac{M(T)}{M(0)} \right]^2, \quad (8)$$

D_0 为常数, 由实验决定。运用分子场理论对散反铁磁相磁化强度的变化

$$\frac{M(T)}{M(0)} = B_J(y),$$

$$y = \frac{gJ\mu_0(H + H_m) - D(T)}{kT},$$

可以得到图 11 的结果, 拟合值与实验值相符较好。由此, 可以认为在 20K 附近出现陡降现象是散反铁磁性 $\longleftrightarrow$ 顺磁性相变产生的。

附带指出, 相应于存在两种磁结构的临界成分 x_c 分别为: Fe-Nd 的 $x_c \approx 45\%$ at Nd, Nd-Co 的 $x_c \approx 20\%$ at Nd 和 Nd-Ni 的 $x_c \approx 8\%$ at Nd。

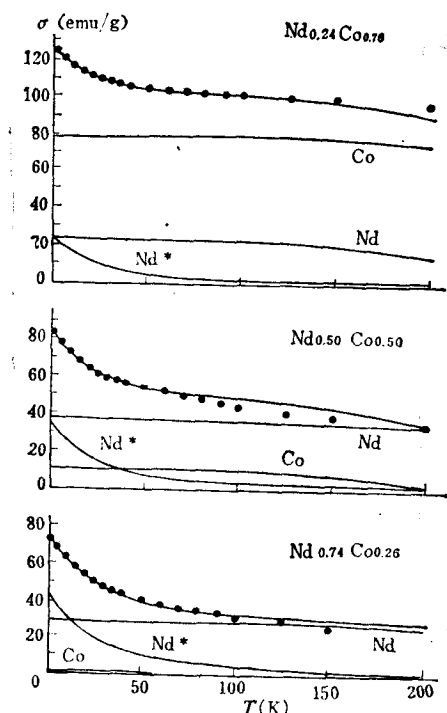


图 11 三个 Nd-Co 非晶薄膜的 σ - T 实验值 (•••) 和理论拟合值的比较 Nd^* 为散反铁磁态

四、结 论

1. 在 Nd-T ($T = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 非晶态合金中, 当 Nd 含量大于某个临界成分后, 基态

可能同时存在散铁磁性和散反铁磁性磁结构。

2. 在 Nd-T 非晶态合金中, 在 20K 附近所观测到的 $\sigma(T)$ 陡降现象, 可以用散反铁磁性 $\longleftrightarrow$ 顺磁性相变来说明。

参 考 文 献

- [1] F. E. Luborsky, IEEE MAG-21, (1985), 即将发表。
- [2] J. M. D. Coey, J. Chappert, J. P. Rebouilland and T. S. Wang, *Phys. Rev. Lett.*, **36**(1976), 1061.
- [3] R. Harris, M. Plischke and M. J. Zucherman, *Phys. Rev. Lett.*, **31** (1973), 160;
R. W. Cochrane, R. Harris and M. J. Zucherman, *Phys. Rept.*, **48**(1978), 1.
- [4] J. M. D. Coey and P. W. Readman, *Nature*, **246** (1978), 445; 476.
- [5] R. C. Taylor, T. R. McGuire, J. M. D. Coey and A. Gangulee, *J. Appl. Phys.*, **49**(1978), 2885.
- [6] J. Chappert, in "Magnetism of Metals and Alloys", North-Holland Publishing Company, Amsterdam, (1982), Ch. 3.
- [7] M. Maurer and J. M. Friedt, *Phys. Rev.*, **B30**(1984), 2369.
- [8] J. M. D. Coey, T. R. McGuire and B. Tissier, *Phys. Rev.*, **B24**(1981), 1261.
- [9] S. G. Cornelison, J. G. Zhao and D. J. Sellmyer, *Phys. Rev.*, **B30**(1984), 2857.
- [10] Dai Dao-sheng *et al.*, *J. Appl. Phys.* **57**(8) 1985).
- [11] Fang Rei-yi *et al.*, submitted to the "11th Int. Conf. on Magnetic Films and Surface". Asilomar, California, Sept. 2—6, (1985).
- [12] Wan Hong *et al.*, to be published.
- [13] J. M. D. Coey, in "Magnetic Glasses" by K. Moorjani and J. M. D. Coey Elsevier, Amsterdam, (1984), Ch. 6.
- [14] J. P. Perrier *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **24**(1970), 313.
- [15] K. H. J. Buschow, M. Brouha, J. W. M. Biesterbos and A. G. Dirks, *Physica*, **91B** (1977), 261.
- [16] 见 [13], p. 270.

LOW TEMPERATURE MAGNETIC PROPERTIES OF AMORPHOUS $\text{Nd}_x\text{T}_{1-x}$ ($\text{T}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) THIN FILMS

DAI DAO-SHENG FANG RUI-YI LIU ZUN-XIAO WAN HONG

LAN JIAN JI YU-PING

(Institute of Solid State Physics, Peking University)

ABSTRACT

The magnetic structure and anomalous behavior of the temperature dependence of magnetization at low temperatures for amorphous $\text{Nd}_x\text{T}_{1-x}$ ($\text{T}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) thin films are discussed. It has been observed that the sudden drop of magnetization is at about 20 K, and the temperature corresponding to the sudden drop on the magnetization curves does not change with composition. we suggested that as the neodymium component exceeded a certain amount, in the ground state the asperomagnetic and the speromagnetic structures may coexist for these amorphous alloys. The sudden drop of magnetization at about 20 K may be explained by the phase transition between the speromagnetism and paramagnetism. The critical composition of neodymium component for coexistence of these magnetic structures approximately corresponds to $x \geq 0.45, 0.20$ and 0.08 for Nd-Fe , Nd-Co and Nd-Ni amorphous thin films, respectively.