

非晶态 NbNi 合金的双居里点现象

陈兆甲 吴柏枚 刘视章¹⁾

(中国科学技术大学物理系)

刘 志 毅

(中国科学院物理研究所)

1986 年 8 月 4 日收到

提 要

在非晶态 $Nb_{1-x}Ni_x$ ($x = 0.564, 0.598, 0.65$) 合金的低场交流磁化率中, 既观察到巡游电子磁性的双居里点现象, 又看到 $x = 0.598, 0.65$ 这两个样品在低温端还出现自旋玻璃冻结的典型的磁化率尖峰。在这个合金系统中巡游电子磁性和局域磁矩的表现都很明显。

一、引 言

过渡金属合金的磁性来源是一个复杂的问题, 至今还不能说已经搞清楚它产生的规律。当过渡金属原子形成合金以后, 对磁性起主要贡献的 d 电子具有双重性: 局域性和巡游性。各原子的 d 电子波函数有互相重叠的部分而形成通道, 因而 d 电子可以在此通道内巡游运动。无论是局域的 d 电子还是巡游的 d 电子, 由于它们之间的交换作用, 使得合金表现出一定类型的磁性。

Ni 是铁磁元素, 但合金中的 Ni 在不同的基体中表现出很不相同的磁性。在 Cu 中, 单个 Ni 原子不具有任何磁性, 8 个以上的 Ni 原子组成的集团才呈现局域磁矩, 8 个以下的 Ni 原子集团只表现出自旋涨落^[1]; 在 Pd 中, Ni 原子本身形成自旋为 1/2 的磁矩, 并使它周围的 Pd 原子感应极化而形成大磁矩^[2]; 以 Zr 为基的非晶态 ZrNi 合金中, Ni 的局域磁矩对磁化率的贡献很小, 而巡游电子顺磁性占主要成份, 在低温下表现出 Curie-Weiss 行为^[3]; 若把 Zr 换成 Nb, 尽管 Zr 和 Nb 在元素周期表中相邻, 但 NbNi 合金的磁性却与 ZrNi 有很大的差别。

本文以 $Nb_{1-x}Ni_x$ 为对象, 通过低场交流磁化率的测量, 研究了在该合金中磁性的来源, 在此合金中观察到巡游电子弱铁磁性的双居里点现象, 即随着温度的降低, 先是从顺磁性转为弱铁磁, 再在更低的温度又回到顺磁的过程。此外, 在低温端还出现自旋玻璃典型的磁化率尖峰, 证明合金内局域磁矩的存在。NbNi 合金所表现的巡游电子弱铁磁双转变与局域磁矩自旋玻璃特性的共存, 是稀磁合金中少见的现象。

1) 中国科学技术大学物理系 83 级硕士研究生。

二、样品制备

用纯度为 99.95% 的 Nb 片和 99.9% 的 Ni 片, 经清洁处理后按所需原子配比制成二元 NbNi 母合金。母合金的熔炼是在真空非自耗电弧炉中进行的。先熔化成 13g 左右的小圆球锭, 随后放入真空悬浮熔炼装置中^[4]熔炼, 使试样成份均匀。非晶态 NbNi 合金系列样品是在真空单辊急冷装置中进行的, 带长数米, 宽约 1.5mm, 厚约 25 μ m, 表面光亮, X 射线衍射仪分析结果表明样品为非晶态。

三、实验结果

磁化率的测量采用交流互感电桥法。测试磁场约 0.3Oe, 测量频率为 200Hz 和 300 Hz, 测量温区为 4.2—160K。

1. 磁化率 χ 与温度 T 的关系曲线

图 1 为三种成份样品的 χ - T 曲线。Nb_{0.402}Ni_{0.598} 和 Nb_{0.35}Ni_{0.65} 两个合金的磁化率曲线上出现尖锐的峰, 尖峰左侧的曲线向下凹, 这是自旋玻璃转变的典型特征。除此之外, 两个合金的磁化率曲线上还有两个圆的转折。Nb_{0.436}Ni_{0.564} 的磁化率曲线上没有尖峰, 只有两个转折。记尖峰对应的温度为 T_f , 其余两个转折的温度分别记为 T_{C1} 和 T_{C2} 。三个成份合金的 T_f , T_{C1} 和 T_{C2} 的值列于表 1 (T_f 为自旋玻璃冻结温度, T_{C1} 为低温居里

表 1 非晶 Nb_{1-x}Ni_x 的 T_f , T_{C1} 和 T_{C2} 值

| at%Ni | T_{C2} (K) | T_{C1} (K) | T_f (K) |
|-------|--------------|--------------|-----------|
| 65.0 | 126 | 118 | 108 |
| 59.8 | 134 | 105 | 92 |
| 56.4 | 98 | 69 | |

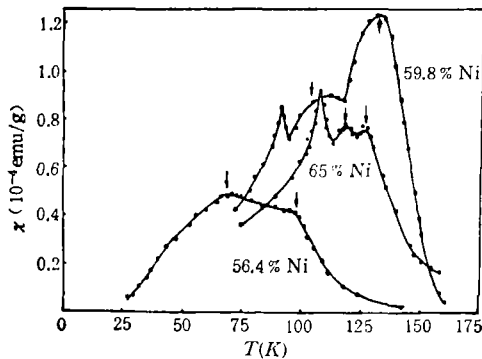


图 1 非晶态 NbNi 合金的 χ - T 曲线 测量频率为 300Hz; 箭头所指为 T_{C1} 或 T_{C2} 位置

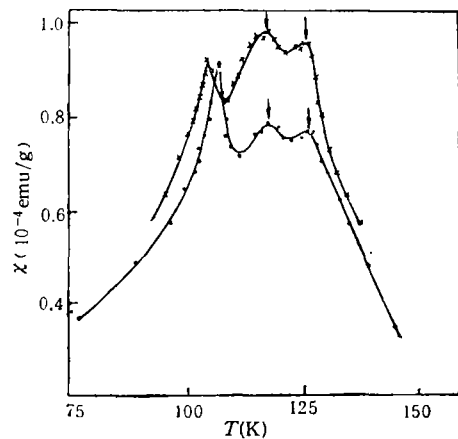


图 2 Nb_{0.35}Ni_{0.65} 在不同测量频率下的 χ - T 曲线 • 为 300Hz; × 为 200Hz

点, T_{C2} 为高温居里点).

2. 不同频率的 $\chi-T$ 曲线

为进一步证实图 1 中的尖峰对应的是自旋玻璃转变, 对 $Nb_{0.35}Ni_{0.65}$ 这一合金样品改变频率进行磁化率测量, 见图 2. 当测量频率从 300Hz 减为 200Hz 时, 尖峰位置向低温端移动了约 3K. 而其它两个转折温度 T_{C1} 和 T_{C2} 都没有改变.

四、分析和讨论

典型的稀磁合金自旋玻璃系统如 AuFe, CuMn, 非晶 SnFe^[9], 当磁性原子 Fe 或 Mn 在一定的浓度范围内磁化率有两个转折, 其中高温转折对应顺磁-铁磁转变, 而低温转折对应自旋玻璃转变. 对于 NbNi 系统, 基体金属 Nb 本身的 Stoner 因子较小, 少量的 Ni 加进去不显示磁性, 即使合金中 65% 的原子为 Ni, 呈现局域磁矩的 Ni 原子团的并不多. 磁矩数也只占总原子数的百分之几^[6]. 这样的合金仍然称做稀磁合金, 而这类合金中巡游电子磁性是相对重要的. 基于下面的分析, 我们认为 $Nb_{0.35}Ni_{0.65}$ 和 $Nb_{0.402}Ni_{0.598}$ 两个样品在 T_{C2} 和 T_{C1} 的两个转折是巡游电子弱铁磁性的双居里点, 而 T_f 处的尖峰对应局域磁矩的自旋玻璃转变. 另一样品因局域磁矩少, 其自旋玻璃转变被巡游电子的磁化率变化所掩盖.

过渡金属中导电电子有两部分: 一部分为 s 电子, 它们只给出与温度无关的 Pauli 顺磁磁化率; 另一部分为在各个原子 d 轨道上依次巡游的 d 电子, 这部分电子也对 Pauli 顺磁性有贡献, 往往更重要一些. 一般认为, 过渡金属产生磁性的原因主要是巡游到同一个原子 d 轨道上的电子之间的交换作用, 这一交换作用使 Pauli 顺磁性增强.

巡游电子磁性的 Stoner 理论给出, 由于交换作用, 磁化率 $\chi(T)$ 的表示式为

$$\chi(T) = \frac{\chi_0(T)}{1 - \alpha\chi_0(T)} = S\chi_0(T),$$

式中 α 代表交换作用的大小, 与温度无关; S 称为 Stoner 增强因子; $\chi_0(T)$ 为假定不存在交换作用, 与电子的 Fermi 面态密度成正比的顺磁磁化率. 当 $1 - \alpha\chi_0(T) \leq 0$ 时 S 发散, 此时巡游的 d 电子产生自发磁化, 即从顺磁转变为铁磁. 这里 $\alpha\chi_0(T) = 1$ 称做 Stoner 条件. 定性地看, $\chi_0(T)$ 与 $N(E_F)$ 有关, 若 Fermi 面落在态密度曲线的极小值处, 随着温度的升高, 平均态密度有变化, 使 $\chi_0(T)$ 在某温区可能出现极大值, 使 Stoner 条件在两个温度 T_{C1} 和 T_{C2} 上满足, 出现两个居里点. 从理论上, 早在 1965 年 Shimizu 就预言^[7], 当 Fermi 面落在态密度极小值附近有可能出现两次转变. 直到 1980 年 Gignoux 等人^[8]以实验上发现 Y_2Ni_7 呈现两个居里温度, 在 7K 和 58K 温度范围内为巡游电子弱铁磁性, 低于 7K 和高于 58K 为顺磁性.

NbNi 合金的双居里点现象也可以用 Shimizu 的理论来解释, 因为从电阻率的负温度系数及光电子发射谱的测量可以判定, NbNi 的 Fermi 面落在态密度曲线的极小值附近^[9,10].

自旋玻璃问世的十几年历史中, 含 Fe 或含 Mn 的稀磁合金系统已有充分的研究, 而以 Ni 为主要磁性成份的稀磁合金系统至今尚无深入的认识, 我们认为后者的磁性行为更

为复杂,有必要在实验上和理论上进一步探讨。

感谢张裕恒教授对本工作的热情支持和有益的讨论。

参 考 文 献

- [1] J. W. Loram and Zhao-Jia Chen, *J. Physics F*, **13**(1983), 1519.
- [2] J. W. Loram and K. A. Mirza, *J. Physics F*, **15**(1985), 2213.
- [3] 陈兆甲、吴柏枚、刘砚章, *低温物理*, **7**(1986), 224.
- [4] 刘志毅等, *低温物理*, **2**(1981), 144.
- [5] Teirlink *et al.*, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-17**(1981), 3079.
- [6] 刘砚章, 硕士论文, 1986 年 5 月.
- [7] M. Shimizu, *Proc. Phys. Soc.*, **86**(1965).
- [8] D. Gignoux *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **52**(1981), 2087.
- [9] S. R. Nagel *et al.*, *Phys. Rev.*, **B17**(1978), 462.
- [10] S. R. Nagal *et al.*, *Solid State Commun.*, **22**(1977), 471.

THE DOUBLE CURIE TEMPERATURE PHENOMENON OF NbNi AMORPHOUS ALLOYS

CHEN ZHAO-JIA WU BAI-MEI LIU YAN-ZHANG

(Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei)

LIU ZHI-YI

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

In the amorphous alloys $Nb_{1-x}Ni_x$ ($x=0.564, 0.598, 0.65$), we observed the double Curie temperature phenomenon of itinerant electron magnetism and also the typical susceptibility cusp for spin glass freezing. In this alloy system, both itinerant electron magnetism and localized magnetic moments appear very clearly.