

非晶态合金 Pr-Co 薄膜的磁性

万 虹 戴道生 方瑞宜 刘尊孝

(北京大学物理系)

1986 年 10 月 29 日收到

提 要

本文研究了非晶态 $\text{Pr}_x\text{Co}_{1-x}$ 薄膜合金的磁化强度与温度和磁场的关系. 得到非晶态合金 Pr-Co 中存在有两个磁相的结论. 这可能是由于局域化学短程序涨落造成的相分离, 通过对磁化强度-温度曲线拟合, 得到了这两相的相变温度. 另外通过对合金的饱和磁矩与成份的关系研究, 分别得到 Pr 原子的有效原子磁矩与成份的关系, 以及 Co 原子在 $x = 0$ 时的有效原子磁矩.

一、引 言

由于技术应用的需要, 非晶态稀土-过渡族合金的研究受到人们极大重视. 晶态的 TbFe_2 具有迄今所知最大的磁致伸缩^[1]. 而偏压下溅射的非晶态 GdCo_2 薄膜常具有易磁化轴垂直于膜面的单轴各向异性, 可用作磁泡材料^[2]. 目前, 以 Gd, Tb-Fe, Co 为基的多元素非晶态合金薄膜在磁光存储技术方面的应用已基本可行^[3], 其它高矫顽力合金薄膜也得到广泛重视. 因此, 对非晶态稀土-过渡族合金进行深入、细致的磁性质、磁结构的研究是很有必要的.

在非晶态稀土-过渡族合金中, 由于稀土原子磁矩受到强的局域无规各向异性场的影响, 它与过渡族元素的合金可能存在三种非共线磁结构^[4], 即散反铁磁性 (speromagnetism), 散铁磁性 (asperomagnetism) 和散亚铁磁性 (sperimagnetism). 对于重稀土-过渡族非晶合金的磁性已经有了许多的系统研究. 轻稀土合金的研究还处于发展阶段. 早在 1978 年 Taylor 等人^[5]就对真空蒸镀的 $\text{Nd}_{1-x}\text{Fe}_x$ 和 $\text{Nd}_{1-x}\text{Co}_x$ 非晶合金在磁化强度、反常霍尔效应和穆斯堡尔谱等方面进行了系统的研究, 对磁结构作了一定的分析. 在此基础上我们对非晶态 Nd-T ($T = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) 合金的低温磁性和饱和磁矩作了详细的研究^[6-9], 发现在基态情况下, 对 Nd-T 合金在一些成份中可能同时存在散反铁磁性和散铁磁性两种结构, 并且发现了磁矩的一些规律.

本文对非晶态合金 Pr-Co 在很宽的温度范围内进行了磁化强度和磁化率的测量, 得到了在基态存在有两相的结论, 并对两相的相变温度进行了定量计算.

二、样品的制备与测量

用双源真空蒸镀法制备了非晶态 $\text{Pr}_x\text{Co}_{1-x}$ 样品, 样品的非晶状态由电子显微镜的衍

射分析确定。用电子显微镜作能谱分析得到样品的成份。样品中 Pr 原子占的原子百分比分别为 6%, 13%, 32%, 41%, 46%, 53%, 57%, 65%, 80%, 84%, 86%。

在超导强磁场中用提拉法测量了所有样品的磁化强度与温度和磁场的关系, 温度变化范围为 1.5—300K, 磁场范围为 0—70kOe。用振动样品磁强计测量了高温部分的磁化强度与温度的关系, 温度范围为 300—500K, 磁场范围为 0—18kOe。另外用交流磁化率测量装置在温度 1.5—200K 范围内测量了部分样品的交流磁化率, 交流磁场为 3—50e。

三、结果与讨论

图 1 给出了非晶态 $\text{Pr}_x\text{Co}_{1-x}$ 样品在 1.5K 时磁化强度 σ 与磁场 H 的关系曲线。由图 1 可见, 在高场时磁化强度随磁场线性变化趋于饱和。可以算出高场磁化强度的斜率分别为 1×10^{-4} 和 2×10^{-4} 左右。直线外延高场磁化强度到 $H = 0$, 得到饱和磁化强度 σ_s , 由于 $T = 1.5\text{K}$ 很接近 0K, 这个饱和磁化强度可近似看作为 0K 的自发磁化强度。自发磁化强度 σ_s 与每个合金分子的有效玻尔磁子数 $\bar{\mu}_B$ 有下列关系:

$$\bar{\mu}_B = \frac{\sigma_s}{\mu_B} \cdot \frac{W_{\text{Co}} \cdot (1-x) + W_{\text{Pr}} \cdot x}{N}, \quad (1)$$

W_{Co} , W_{Pr} 分别为 Co 元素和 Pr 元素的摩尔质量。 N 为阿伏伽德罗常数。合金分子的有效磁矩 $\bar{\mu}_B$ Pr 原子的有效磁矩和 Co 原子的有效磁矩与成份 x 的关系曲线见图 2。合金分子的有效磁矩 $\bar{\mu}_B$ 可以分解为两项

$$\bar{\mu}_B = \bar{\mu}_{\text{Co}}(1-x) + \bar{\mu}_{\text{Pr}}x, \quad (2)$$

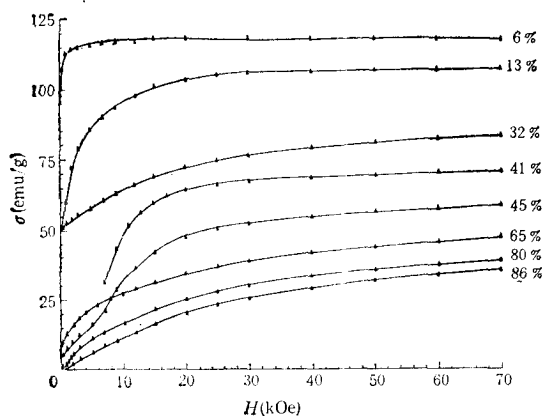


图 1

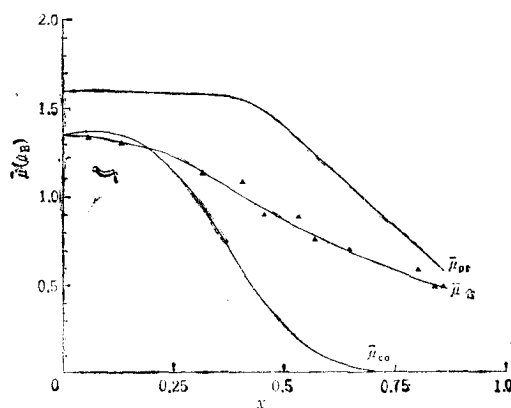


图 2

$\bar{\mu}_{\text{Co}}$, $\bar{\mu}_{\text{Pr}}$ 分别为 Co 原子和 Pr 原子的有效玻尔磁子数, 它们都是成份 x 的函数。按照 Jaccarino-Walker 模型以及 Buschow^[10] 推论, Co 原子的近邻必须有 8 个以上的 Co 原子才能提供一个原子磁矩, 而由图 2 推得当 $x = 0$ 时, 即纯 Co 时, 有效原子磁矩为 $1.36\mu_B$ 。所以

$$\bar{\mu}_{\text{Co}} = 1.36f(x),$$

$$f(x) = \sum_{n=8}^{12} \frac{12!}{n!(12-n)!} (1-x)^n x^{12-n}. \quad (3)$$

由(2)和(3)式可以得到 $\bar{\mu}_{\text{Pr}}(x)$, 其曲线见图 2. $x < 40\%$ 时, $\bar{\mu}_{\text{Pr}}(x)$ 基本不变, 约为 $1.6\mu_{\text{B}}$. Pr 原子磁矩为 $3.27\mu_{\text{B}}$, $\bar{\mu}_{\text{Pr}}(x)$ 与分散角 φ 的关系为

$$\bar{\mu}_{\text{Pr}} = 3.27 \times \frac{1}{2} \times (1 + \cos \varphi). \quad (4)$$

所以 $\bar{\mu}_{\text{Pr}} = 1.6\mu_{\text{B}}$, 对应于 $\varphi = 90^\circ$, 即 Pr 原子磁矩呈半球分布, 而 $x > 40\%$ 时, $\bar{\mu}_{\text{Pr}}$ 急剧下降, Pr 原子磁矩分散角增大.

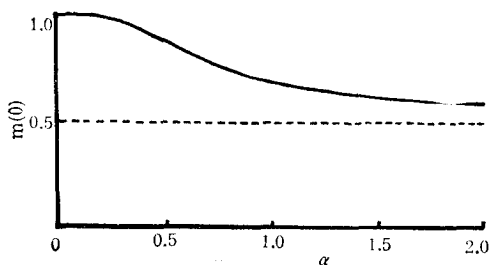


图 3 致化、磁化强度与 α 的关系

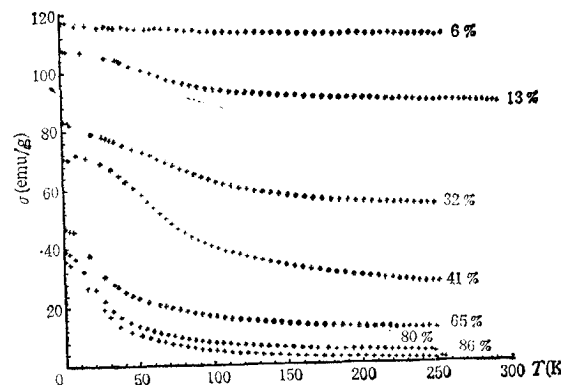


图 4

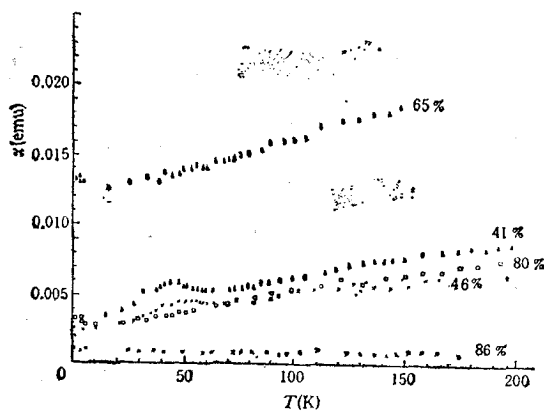


图 5

按照用分子场理论对经典近似 ($J \rightarrow \infty$) 作的稀土元素约化磁矩与 $\alpha = D/ZA$ 关系的计算^[11]知, 当 $\alpha = 0$ 时, 约化磁矩为 1, 即磁矩平行排列, 分散角为零. 当 $\alpha = \infty$ 时, 约化磁矩为 $1/2$, 磁矩呈半球分布, 分散角为 $\pi/2$ (见图 3). 这与上面 Pr-Co 的情况显然不符. 由图 2 看到, 即使在 Co 的有效原子磁矩完全消失时, Pr 原子的约化磁矩仍然小于 $1/2$. 出现这种现象的原因可能有两个, 1) 淬态的 Pr-Co 样品其磁矩分布是一个能量极小态, 但不是能量最小态. 因此与按能量最小态计算的曲线不符. 2) Pr 原子的交换

作用值有一个分布,用平均值代替带来了误差。

图 4 为磁场 $H = 70\text{kOe}$ 下,非晶 $\text{Pr}_x\text{Co}_{1-x}$ 样品的磁化强度 σ 与温度 T 的曲线。由图 4 可见,所有样品在低温下都有一个陡降,且对于 $x < 65\%$ 的样品在陡降后磁化强度不为零,而保留一个较大的值,这与我们在 Nd-T ($T = \text{Fe, Co, Ni}$) 非晶系列中观察的现象是类似的^[8]。不同之处是 Nd-T 合金中陡降的温度都在 20K 附近,不随成份变化,而 Pr-Co 样品的陡降温度随成份有明显变化, $x \geq 65\%$ 的样品其陡降温度明显低于 $x < 65\%$ 的样品。

图 5 为几个样品的交流磁化率与温度的关系曲线。对于 41% 和 46% 两个样品在 50K 附近交流磁化率有一峰值。而 $x > 65\%$ 的样品不存在峰值。在 1.5K 附近交流磁化率有一陡降,可以认为其峰值很小,已无法观测。很明显,交流磁化率的峰值对应于一个二级相变,与图 4 比较知,这里表现为磁相变。

比较这两个图可以发现,在交流磁化率峰值的温度附近,磁化强度有陡降,因此这个陡降是与磁相变联系的。对于 $x < 65\%$ 的样品,相变后整个系统并不都处于顺磁态,这可由磁相变后磁化强度具有顺磁态不可能有的较大的值说明,因此对于 $x < 65\%$ 的样品,其磁化强度是由两相提供的。这两相可能是由于非晶态 PrCo 样品的局域化学短程序涨落造成的,考虑到稀土合金中存在强的局域无规各向异性场,其磁结构为非共线型。这两相可能为散铁磁相。一个相中 Co 的原子含量较少,Pr 原子磁矩的分散角较大,相变温度较低。另一个相中 Co 原子含量较多,Pr 原子磁矩的分散角较小,相变温度较高。不妨设相变温度较低的相为 A 相,相变温度较高的相为 B 相。

由分子场理论得到的磁化强度方程为

$$\sigma = N\mu_0 \text{th} \left[\frac{1}{kT} \left(\frac{A}{2N\mu_0} \sigma + \mu_0 H \right) \right]. \quad (5)$$

试用这个方程的磁化强度与温度的关系来描述散铁磁相的磁化强度随温度变化,则可以简单写为

$$\sigma = \sigma_0 \text{th} \left(\frac{D\sigma + H}{T} \right), \quad (6)$$

σ_0, D, H 都为特定的常数。

对于 A 相

1) 相变前

$$\sigma_1 = \sigma_{a1} \text{th} \left(\frac{D_1\sigma_1 + H_1}{T} \right) \quad (T < \theta_{P_1}); \quad (7)$$

2) 相变后

$$\sigma_1 = \frac{C_1}{T - \theta_{P_1}} \quad (T > \theta_{P_1}). \quad (8)$$

对于 B 相

1) 相变前

$$\sigma_2 = \sigma_{a2} \text{th} \left(\frac{D_2\sigma_2 + H_2}{T} \right) \quad (T < \theta_{P_2}); \quad (9)$$

2) 相变后

$$\sigma_2 = \frac{C_2}{T - \theta_{P_2}} \quad (T > \theta_{P_2}). \quad (10)$$

由于 $M-T$ 曲线只有一个陡降, 所以 B 相的相变温度大于测量范围的温度。

因此总的磁化强度为

$$\sigma = m_1 \sigma_1 + m_2 \sigma_2, \quad (11)$$

m_1 和 m_2 分别为 A 相和 B 相的百分比。

(11) 式又可写为

$$\sigma = m_1 \sigma_{01} \operatorname{th} \left(\frac{D_1 \sigma_1 + H_1}{T} \right) + m_2 \sigma_{02} \operatorname{th} \left(\frac{D_2 \sigma_2 + H_2}{T} \right) \quad (T < \theta_{P_1}); \quad (12)$$

$$\sigma = m_1 \sigma_{02} \operatorname{th} \left(\frac{D_2 \sigma_2 + H_2}{T} \right) + \frac{C_1}{T - \theta_{P_1}} \quad (T > \theta_{P_1}) \quad (13)$$

σ_1 与 σ_2 分别由 (7) 和 (9) 式定义。

考虑到 B 相的相变温度很高, (12) 式可简化为

$$\sigma = m_1 \sigma_{01} \operatorname{th} \left(\frac{D_1 \sigma_1 + H_1}{T} \right) + m_2 \sigma_{02} \quad (T < \theta_{P_1}). \quad (14)$$

由 (13) 和 (14) 式对 $M-T$ 曲线拟合可以得到这些常数

41% 样品

$$m_1 \sigma_{01} = 46.6 \text{ emu/g}, \quad D_1/m_1 = 1.2, \quad H_1 = 3.5,$$

$$m_2 \sigma_{02} = 24.6 \text{ emu/g}, \quad D_2/m_2 = 17.7, \quad H_2 = 0,$$

$$C_1 = 836.4, \quad \theta_P = 56.1.$$

拟合曲线与实验曲线的对照见图 6,

A 相的顺磁居里温度为 $\theta_{P_1} = 56.1 \text{ K}$, 散铁磁居里温度为 $\theta_{F_1} = \sigma_{01} \times D_1 = 55.9 \text{ K}$.

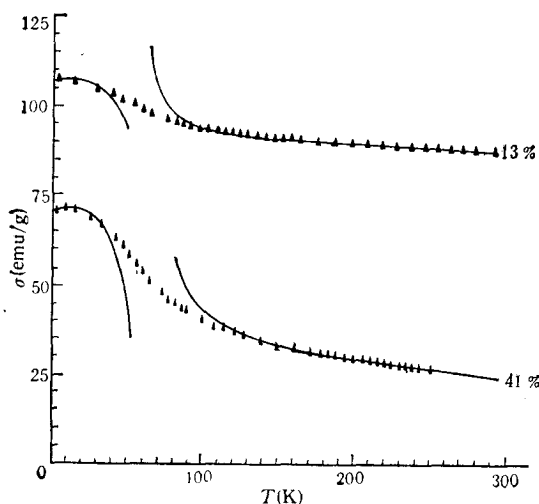


图 6 实线为计算的

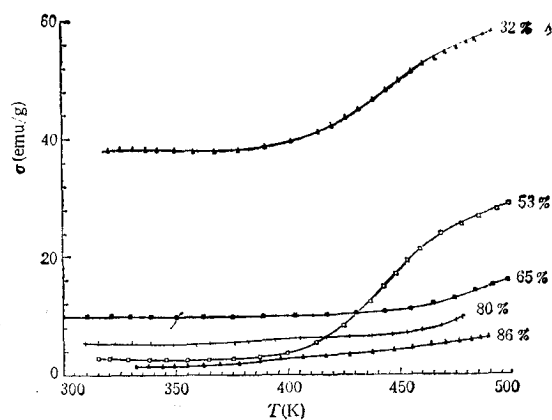


图 7

这个值与交流磁化率峰值温度很好地符合。B 相散铁磁居里温度为 $\theta_{F_2} = \sigma_{02} \times D_2 = 435.4 \text{ K}$ 。它比相应成份的晶态合金的 T_c 高。这是合理的。与其它 RE-Co 非晶合金的

结果也是一致的^[12].

对于 13% 的样品作了同样的拟合, 得到

$$m_1\sigma_{01} = 18.6, D_1/m_1 = 2.6, H_1 = 0.6,$$

$$m_2\sigma_{02} = 88.7, D_2/m_2 = 7.3, H_2 = 0,$$

$$C_1 = 233.3, \theta_{F_1} = 54.8.$$

与 41% 样品比较发现, 41% 样品中 A 相对饱和磁化强度的贡献比 13% 样品中的大. 这是由于 41% 样品中 Pr 原子含量大, 局域富 Pr 区域多的缘故. 两个样品的 A 相相变温度相差不大, 而 B 相的相变温度相差很大. 13% 样品中的 $\theta_{F_2} = 647.5\text{K}$ 明显高于 41% 样品, 这是不难理解的. 随着 Co 原子的增多, 交换作用能增强, 居里温度增高.

为了检验 B 相居里温度与实验值符合情况, 用振动样品磁强计测量了样品在 $H = 10\text{kOe}$ 下高温区的磁化强度与温度的关系(见图 7). 由图 7 可见, 各样品当温度升到某一值后磁化强度迅速上升, 再将温度降低磁化强度不回到原来的量值. 经电子衍射分析, 这时样品仍然是非晶态. 这很可能是因为当温度上升到某一值时, 系统跃迁到一个能量更低、更稳定的亚稳态, 发生了不可逆的结构弛豫, 致使磁化强度上升.

四、结 论

1. 非晶 Pr-Co 合金 Co 的有效原子磁矩随成份的变化可以近似用 Jaccarino-Walker 模型来描述.

2. 在淬态情况下, Pr 原子含量小于 40% 时 Pr 原子磁矩呈半球分布, 随 Pr 原子含量增加, 分散角增大, 与弛豫非晶态的情况很不相同.

3. 在淬态时, 由于局域成份涨落出现了磁相分离, 存在有两个相. 由于 Co 原子磁矩贡献不同, 这两个散铁磁相的分散角不同.

4. 迭加两个相的磁化强度, 对磁化强度-温度曲线进行拟合, 可以很好地得到两个相的相变温度.

参 考 文 献

- [1] A. E. Clark, *Appl. Phys. Lett.*, **23**(1973), 642.
- [2] P. J. Grundy, *J. Magn. Magn. Mat.*, **21**(1980), 1—23.
- [3] F. E. Luborsky *et al.*, *IEEE Trans. Mag.*, **21** (1985), 1618.
- [4] J. Chappert In "Magnetism of Metals and Alloys" Chapter 5 Ed. M. Cyrot, (1982).
- [5] R. C. Taylor *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **49**(1978), 2889.
- [6] D. S. Dai *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **57** (1985), 3589.
- [7] R. Y. Fang *et al.*, *J. Magn. Magn. Mat.*, **58**(1986), 273.
- [8] D. S. Dai *et al.*, *Chinese Phys. Lett.*, **2**(1985), 549.
- [9] 戴道生等, 物理学报, **35**(1986), 475.
- [10] K. H. Buschow *et al.*, *Physica*, **97B** (1977), 261.
- [11] E. Callen *et al.*, *Phys. Rev.*, **B16** (1977), 263.
- [12] R. W. Cochrane *et al.*, *Physics Reports*, **48**(1978), 1—63.

THE MAGNETIC PROPERTY OF AMORPHOUS Pr-Co THIN FILMS

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

(Department of Physics, Peking University)

ABSTRACT

Amorphous thin films of $\text{Pr}_2\text{Co}_{1-x}$ alloys were prepared over the composition range 0.06—0.86 by the vacuum evaporation method with two sources. The magnetic properties of those films were measured by using extracting sample magnetometer, vibrating sample magnetometer and the alternating susceptibility set. The dependence of magnetization of these films on temperature and field were studied. It was found that the magnetization has a sudden drop near the temperature corresponding to the maximum of the value of the alternating magnetic susceptibility, and for samples with $x < 65\%$ the magnetization does not disappear after the sudden drop. We suggested that there may exist two magnetic phases for the samples with $x < 65\%$. Simulating the magnetization—temperature curve by using molecular field theory, the temperature of phase transition and the contribution of each phase to magnetization of the samples were achieved. The field dependence of magnetization $\sigma(H)$ in the range of 0–7T and at 1.5 K for all samples were studied. According to the experimental data and the Jaccarino model the effective magnetic moment of Co atom μ_{Co} and Pr atom μ_{Pr} were calculated. The effective magnetic moment of Co atom μ_{Co} equals $1.36f(x)$, where $f(x)$ is the probability for bearing magnetic moment of cobalt atoms. The effective magnetic moment of Pr atom equals $1.6 \mu_B$ in the composition range 0—40% and decreases rapidly in the range 0.4—0.86.