

非晶 Nb-Ni 合金的电子结构及其 磁性和超导电性

吴 柏 枚 陈 兆 甲

(中国科学技术大学物理系)

1987年2月23日收到

提 要

用紫外光电子能谱 (UPS) 研究了非晶 $\text{Nb}_{100-x}\text{Ni}_x$ ($x = 65, 59.8, 56.4$) 合金的电子结构, 得到 Nb-Ni 合金的费密能级位于态密度曲线极小附近. 从电子结构说明了 Nb-Ni 合金中存在双居里点现象的原因. 对非晶 Nb-Ni 合金的电子结构分析指出: 能量接近的两个 d 带杂化结果致使在费密面附近形成新的杂化带, 杂化程度与两元素的价差有关. 电荷转移引起带峰移动. 费密能级态密度中应包含两部分的贡献: 有利于磁性的 3d 电子态和有利于超导的 4d 电子态. 费密能级处这两部分的分配情况是影响其磁性和超导电性的重要原因. 本文还就非晶 Nb-Ni 合金中局域磁矩和超导电性共存进行了讨论.

一、引 言

在研究由前过渡金属 (T_E) 和后过渡金属 (T_L) 形成的二元非晶合金时, 一般选取 Zr, Nb, V 等超导元素作为 T_E , 选取 Fe, Co, Ni 等磁性元素作为 T_L . 这是一类磁性超导合金, 随 T_E 或 T_L 的组分及其含量的改变将表现出复杂的磁性和超导电性. 由于磁性和超导电性通常是互相排斥的, 因此这类合金可供研究磁有序及其与超导共存的现象, 从而被人们所关注^[1-3]. 其中对 Zr- T_L ($T_L = \text{Cu, Fe, Co, Ni, Rh, Pd}$ 等) 非晶合金的研究较多^[4-12], 包括原子结构^[4]、输运性质^[5-7]、磁性^[8,9]、超导电性^[10,11]及电子结构^[12]等. 与 Zr- T_L 合金相比, 对 Nb- T_L 的报道则较少^[13-16].

Nb 和 Zr 在元素周期表中为同一周期中相邻的两个超导元素. 若以 Nb 代替 Zr 形成 T_E - T_L 非晶合金系统, 其宏观性质将如何改变? 我们在对非晶 Zr-Ni 和 Nb-Ni 合金的低温磁化率和超导电性的研究中发现它们在磁性和超导电性等宏观性质上有很大差别^[7,9,13]. 而众多的物理性质, 如电子比热、磁化率、铁磁性、超导电性及其他物理性质都直接与固体的电子结构有关.

为了探讨 Zr- T_L 和 Nb- T_L 宏观性质差别的来源, 本文利用紫外光电子能谱 (UPS) 技术获得了非晶 $\text{Nb}_{100-x}\text{Ni}_x$ ($x = 65, 59.8, 56.4$) 合金的价带谱, 同时测量了它们的室温磁化率. 从实验结果发现 Nb-Ni 非晶合金的 UPS 谱与大多数 Zr 基合金^[12]不同, 其费密能级位置处于态密度曲线的谷值附近, 这一实验结果正是此合金中的巡游电子磁性出现

双居里点现象^[13]的必要条件. 分析了非晶 Nb-Ni 合金的电子结构, 我们指出: 能量接近的两个 d 带杂化导致在费密面附近形成新的杂化带, 杂化程度与两元素价差 Δn 有关; 电荷转移引起带峰的移动, 并改变了 3d 电子态和 4d 电子态对费密面附近态密度贡献的比例, 这是影响它们磁性和超导电性的主要原因.

本文还就非晶 Nb-Ni 合金中局域磁矩和超导电性共存问题进行讨论, 指出自旋玻璃状态的局域磁矩对超导起了抑制作用.

二、实 验

本工作采用的非晶合金成分为 $\text{Nb}_{100-x}\text{Ni}_x$ ($x = 65, 59.8, 56.4$), 采用单辊急冷法制备成宽 1.5mm, 厚 25 μm 的条带. X 射线衍射表明样品为非晶态.

UPS 和俄歇电子谱 (AES) 测试是在 ADES400 电子能谱仪上进行的. 样品在放入真空室之前先经超声波预处理. UPS 测试前, 用 Ar^+ 离子轰击清洁表面, 并从俄歇谱确证表面氧化和沾污已少到不能用表面分析方法探测到. 紫外激发光源是 He I 线 (21.2

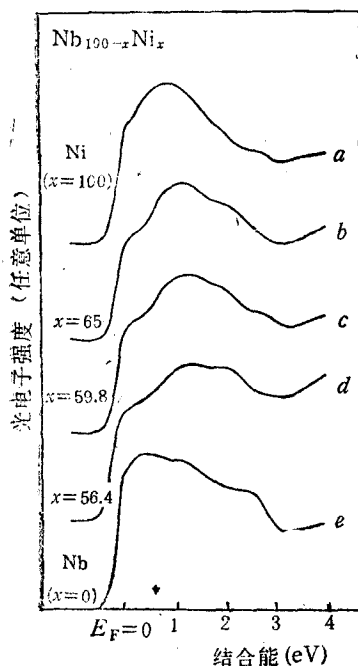


图 1

eV). 图 1 为所测三个样品 ($\text{Nb}_{39}\text{Ni}_{61}$, $\text{Nb}_{40.2}\text{Ni}_{59.8}$, $\text{Nb}_{49.6}\text{Ni}_{50.4}$) 和纯 Ni, 纯 Nb 的 UPS 谱. 所有曲线都已以各自的价带峰归一. 图 1 所示能量分布曲线中均有一陡的前沿, 其相应的能量为费密能级 E_F . 纯 Ni 在费密能级以下 1eV 附近的价带峰是 3d 电子态的贡献, 纯 Nb 在费密能级以下 0.4eV 附近的价带峰是 4d 电子态的贡献. 从图 1 中三个非晶合金的 UPS 谱 ($h\nu = 21.2$ eV) 都可见两个不明显分裂的峰, 其中一个峰随 Nb 含量增加峰位向高结合能方向移动, 另一个是紧靠费密能级处的肩峰. 肩峰高度为费密能级处 UPS 曲线的高度, 这高度与价带峰的最高高度之比为费密能级处 UPS 曲线的相对高度 $D(E_F)$. 所测三个样品的 $D(E_F)$ 随 Nb 含量增加而增加.

磁性测量采用交流互感电桥法. 测量频率小于 300Hz, 磁场为 0.3Oe. 所测样品在室温附近磁化率均不随温度变化, 为泡里顺磁性. 室温磁化率的绝对值列于表 1, 其数值比液氮温区的值^[13]小两个数量级.

表 1 非晶 $\text{Nb}_{100-x}\text{Ni}_x$ 的室温磁化率 χ

x	65	59.8	56.4
χ (10^{-6} emu/g)	6.91 ± 0.11	6.39 ± 0.26	3.98 ± 0.14

三、结果的分析

用 UPS 得到的光电子能量分布虽然并不直接代表状态密度,但谱图中谱带的位置、形状和相对强度都直接反映了费密面附近的电子结构。过渡金属原子由于都具有不满壳层的 d 电子,且大部分 d 带具有较高的态密度,使我们较容易从 UPS 的价带谱中检测和识别 d 带。因为 Nb 的 4d 电子不到半满而 Ni 的 3d 电子大于半满但不到全满,所以 Nb 的 4d 带峰紧靠费密面而 Ni 的 3d 带峰较 Nb 离费密面稍远,正如图 1 曲线 a 和 c 所示。非晶 Nb-Ni 合金价带的 UPS 曲线应包含二者的贡献。

1. 形成非晶合金后的 UPS 曲线并不是各组分的 UPS 曲线的简单叠加

非晶态的原子结构是短程有序的,使我们有可能以晶态纯 Ni 和纯 Nb 的 UPS 曲线为基线,将合金的 UPS 曲线看成图 1 中曲线 a 和 c 按不同权重的叠加,则其包迹必定显现出与 Ni 的 3d 和 Nb 的 4d 分别对应的两个峰,且随 Ni 或 Nb 含量的改变,只可能使峰的相对高度有所改变,而峰位不应移动。但从实验结果看,并非完全如此。图 1 中三个非晶 Nb-Ni 合金的 UPS 曲线(曲线 b, c 和 d)上都可见两个不明显分裂的峰:一个紧靠费密能级的肩峰和一个向高结合能方向移动的峰,但峰位不与曲线 a 和 c 的峰位对齐。这说明合金的价带是 T_E 和 T_L 中电子能带相互作用的结果,而不是简单的叠加。

2. 价差 Δn

非晶 Nb-Ni 合金的 UPS 谱上所表现出的形成合金后价带的劈裂 (splitting) 和 d 带结合能位移也在其他 T_E - T_L 二元玻璃合金的 UPS 谱中被观察到^[17-19]。例 Pd-Zr, Cu-Zr, Ni-Zr 等合金,它们的价差(即两元素在周期表中所处的族数之差) $\Delta n \geq 6$, d 带分裂为明显的两个峰^[17,18]。另一些合金,如 Nb-Ir, Ta-Ir, Nb-Rh 和 Ta-Rh 合金, $\Delta n = 4$, d 带不分裂成两个峰,而是一个很宽的价带包迹^[19]。上述实验还指出,UPS 谱上在高结合能一边的峰与后过渡金属的 d 态有关,若后过渡金属的 d 带在形成合金后向高结合能方向的位移为 ΔE_B , 则 ΔE_B 随 Δn 增加而增大^[2]。我们所研究的非晶 Nb-Ni 合金,价差 $\Delta n = 5$, 介于以上两种情况之间,故 d 带分裂不明显,但还是能观察到近费密能级处的肩峰和向高结合能方向移动的一个峰。随 Nb 含量增加(图 1 中曲线由 b 到 d),肩峰值的权重增加而高峰的峰位向高结合能方向移动(尽管这些变化都不是很大)。由此推断:这紧靠费密能级的肩峰主要包含 Nb 的 4d 态,而向高结合能方向移动的峰主要由 Ni 的 3d 态贡献。

3. d-d 杂化

关于形成非晶合金后的电子能带结构,从以上对本实验结果的分析,我们认为:能量接近的两个 d 带可以相互作用形成新的带。在这种新带中,态密度的分布中有 3d 电子态也有 4d 电子态的成分,它和原来的 3d 或 4d 带不同,因此叫做“杂化带”。组成合金的两元素的价差 Δn 越小,两 d 带能量越接近, d-d 杂化越强,有利于 d 电子的巡游,态密度曲

线较平坦。若 Δn 大, 则相互作用形成两个完全劈裂的新带。且 Δn 越大, 两峰排斥越厉害, d-d 杂化较弱。

4. 电荷转移

形成合金时, 一般由于各元素的电负性的差而存在电荷转移。如在对非晶 PdSiAg 合金的实验研究中已指出的那样, Si 的电子向 Pd 的 d 带空位转移引起费密面上态密度的变化^[20]。非晶 Nb-Ni 合金中 Nb 的 4d 电子有可能向 Ni 的 3d 带空位转移, 其结果是 Nb 的 d 带中心向费密能级移动而 Ni 的 d 带中心向高结合能方向移动。本实验结果正是如此。随着合金中 Nb 含量的增加(图 1 中由曲线 b 到 d), 这样的移动渐趋明显。由此考虑的电荷转移模型同样可以用来定性解释文献 [17—19] 等所测 T_E - T_L 玻璃合金的 UPS 曲线。

四、讨 论

1. 非晶 Nb-Ni 合金中的双居里点现象

我们已报道了 Nb-Ni 合金低温磁化率与温度关系中出现两个转折, 并认为这是巡游电子产生的由顺磁到弱铁磁再到顺磁的双居里点现象^[13]。

关于双居里点的理论, Shimizu^[21] 根据带模型讨论了金属中电子产生铁磁性的条件依赖于态密度形貌, 费密能级位置及磁能大小, 指出在巡游电子系统中随温度升高铁磁—顺磁转变有可能出现两次, 其条件之一是费密能级落在态密度曲线的极小附近。并预言在掺稀的 Fe, Co, Ni 原子的 Pd 或 Rh 合金中, 由于这些稀磁合金的居里温度较低, 在某些情况下有可能出现上述的双转变。实验上已发现 Y_2Ni_3 合金中在 7K 和 58K 出现顺磁到弱铁磁又到顺磁的双居里转变, 并从带结构角度作了证实^[22]。我们在磁化率测量中所看到的 Nb-Ni 合金的双居里点现象同样可用 Shimizu 理论来解释。UPS 的实验结果指出其费密能级确实处在态密度曲线的谷值附近, 这正是这类合金中出现双居里点现象的必要条件。

2. 磁性和超导电性

d-d 杂化在费密面附近形成新的杂化带说明在 UPS 曲线的 $D(E_F)$ 中包含了两部分的贡献, 即有利于磁性的 3d 电子态和有利于超导的 4d 电子态。费密能级处这两部分的分配情况将直接影响它们的磁性和超导电性。

1) 非晶 Nb-Ni 合金和非晶 Zr-Ni 合金的磁性和超导电性的比较

比较非晶 Nb-Ni 合金和非晶 Zr-Ni 合金, 磁化率值前者比后者大一个数量级^[9,13], 而超导转变温度后者较前者高^[11,16]。这些可以从电子结构上得以解释。从图 1 和图 2(为便于说明问题, 我们将文献[12]给出的 Zr 基合金的 UPS 谱引入图 2)看到 Nb-Ni 的 Δn 比 Zr-Ni 的小, 电负性相差也小, 电荷转移少, Ni 的 3d 带没有明显地向高结合能方向移动, 形成的杂化带不明显劈裂, $D(E_F)$ 中磁性 3d 电子态的成分较多, 有利于磁性而不利超导。而 Zr-Ni 合金的杂化带已为完全劈裂的两个峰, 且以 3d 电子态为主要贡献的

峰被排斥到离费密面较远,因而 3d 电子对 $D(E_F)$ 贡献小,即 $D(E_F)$ 中可形成超导的库柏对的 4d 电子态占的权重较大。可见,尽管 Nb 的超导临界温度大大高于 Zr 的临界温度,但与 Ni 形成非晶合金后 Nb-Ni 的 T_c 下降比 Zr-Ni 降得多正是由于两者在电子结构上存在很大差别。

2) $Nb_{100-x}Ni_x$ ($x = 65, 59.8, 56.4$) 合金的磁性和超导电性

对于不同成分比的非晶 Nb-Ni 合金的磁测量结果指出,它们的室温磁化率 χ 不随温度变化,数值上(见表 1)比液氮温区的测量值^[13]小两个数量级,说明 Nb-Ni 合金的室温磁化率已主要是与温度无关的泡里顺磁的贡献。由表 1,随 Nb 含量增加, χ 减小。但由图 1,随 Nb 含量增加, $D(E_F)$ 稍有增加。这似乎是矛盾的。但实际上 χ 应只与费密面上巡游电子的态密度有关。其中巡游的 3d 电子之间的交换作用强,对磁化率的贡献比 4d 电子大得多,并且在 Nb-Ni 合金中作为磁性主要来源的 3d 电子大部分是巡游的,所以,定性地说,含 Ni 量多的合金其巡游电子产生的泡里顺磁应大些。这就是表 1 的结果。此外,从图 1 分析,随 Nb 含量的增加,较多的电荷转移使以 3d 电子为主要贡献的峰向高结合能方向移动(见图 1 中曲线 b 到 d),减小了磁性 3d 电子态对 $D(E_F)$ 的影响。而随合金中 Nb 含量的增加,4d 电子本身的权重也增加。因此,总的结果是随 Nb 含量增加, $D(E_F)$ 增加,且 $D(E_F)$ 中对超导有利的 4d 电子态的权重增加,应易于超导。实验结果证实了这样的推测。Nb_{43.6}Ni_{56.4} 和 Nb_{40.2}Ni_{59.8} 两个样品在低于 1K 超导^[23], T_c 随着 Ni 含量的增加而下降。

综上所述,看来对于 T_E - T_L 二元非晶磁性超导合金, T_c 的高低,泡里顺磁性等都不能笼统地说由费密面上的态密度大小决定,而必须具体分析费密面上态密度的组成情况。

3. 局域磁矩的自旋玻璃特性与超导电性的共存

我们已报道在非晶 Nb₃₅Ni₆₅ 和 Nb_{40.2}Ni_{59.8} 中存在自旋玻璃转变,转变温度 T_f 分别为 108K 和 92K,证明合金中存在局域磁矩。另一样品 Nb_{43.6}Ni_{56.4} 的 T_f 更低,且因局域磁矩少其自旋玻璃转变被巡游电子磁性所掩盖^[13]。而随着温度的降低,在 Nb_{40.2}Ni_{59.8} 和 Nb_{43.6}Ni_{56.4} 两合金中都出现超导转变^[23], T_c 低于 1K。同一样品中局域磁矩的自旋玻璃特性与超导电性都被测量到,这在非晶 Zr- T_L ($T_L = Co, Ni, Fe, Mn$ 等)合金中也是没有的^[9,11]。这意味着该磁性超导合金中随温度变化存在着超导电性和磁有序相互竞争的过程。自旋玻璃态的出现标志着到了冻结温度自旋开始“冻结”到各自所处的内场下的择优方向(内场为其他自旋对某一杂质自旋相互作用的平均效果),随温度下降,冻结过程是逐渐的。直到 $T \rightarrow 0K$, 每个自旋停留在该处的择优方向上。各自的“冻结”方向无规,不存在长程磁有序,因此宏观磁矩为零。显然,这种自旋玻璃状态的局域磁矩对超导

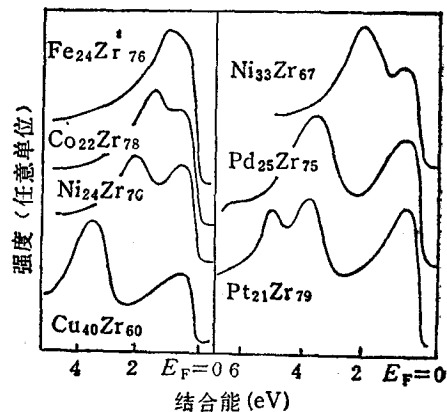


图 2

起了抑制作用。如果在某一温度下,电声子相互作用大于内磁场对电子对的破坏作用,就有可能出现超导转变。这正是 $\text{Nb}_{40.2}\text{Ni}_{59.8}$ 和 $\text{Nb}_{43.6}\text{Ni}_{56.4}$ 两合金中的情况。对 $\text{Nb}_{35}\text{Ni}_{65}$ 样品,自旋玻璃转变的冻结温度较上述两个样品高,内磁场对电子对的破坏作用较强,使它可能在更低温度下才能超导。

感谢张裕恒教授和浙江大学刘古教授对本工作的热情支持和有益的讨论。中国科学院物理研究所刘志毅同志为本工作制备了样品,浙江大学中心实验室季振国、鲍世宁和鲍德松同志作了 UPS 测试,作者在此谨致谢忱。

参 考 文 献

- [1] H.-J. Güntherodt, H. Beck (eds.), *Glassy Metals I. Topics Appl. Phys.*, **46** chapter 9.
- [2] H. Beck, H.-J. Güntherodt (eds.), *Glassy Metals II. Topics Appl. Phys.*, **53** chapter 9 and 11.
- [3] Ryusuke Hasegawa: *Glassy Metals: Magnetic, Chemical and Structural Properties* (1983), chapter 4.
- [4] Y. D. Dong, G. Grgan and M. G. Scott, *J. Non-Cryst. Sol.*, **43**(1981), 403.
- [5] Z. Altounian, C. L. Foiles, W. B. Muir and J. O. Strom-Olsen, *Phys. Rev.*, **B27**(1983), 1955.
- [6] R. W. Cochrance, J. Destry and M. Trudeau, *Phys. Rev.*, **B27**(1983), 5955.
- [7] 陈兆甲、吴柏枚、董远达, *Chinese Physics*, **6**(1986), 465.
- [8] S. N. Kaul, *Phys. Rev.*, **B27**(1983), 6923.
- [9] 陈兆甲、吴柏枚、刘砚章, *低温物理学报*, **8**(1986), 224.
- [10] E. Babic, R. Ristic, M. Miljak, M. G. Scott and G. Grgan, *Solid State Commun.*, **39**(1981), 139.
- [11] Z. Altounian and J. O. Strom-Olsen, *Phys. Rev.*, **B27**(1983), 4149.
- [12] V. L. Moruzzi, P. Oelhafen, A. R. Williams, R. Lapka, H.-J. Güntherodt and J. Kübler, *Phys. Rev.*, **B27**(1983), 4049.
- [13] 陈兆甲、吴柏枚、刘砚章、刘志毅, *物理学报*, **36**(1987), 1060.
- [14] S. R. Nagel, J. Vassilion, P. M. Horn and B. C. Giessen, *Phys. Rev.*, **B17**(1978), 462.
- [15] S. R. Nagel, J. Taul and B. C. Giessen, *Solid State Commun.*, **22**(1977), 471.
- [16] Ö. Rapp, P. Lindqvist and H. S. Chen, *Solid State Commun.*, **54**(1985), 899.
- [17] P. Oelhafen, E. Hauser, H.-J. Güntherodt and K. H. Bennemann, *Phys. Rev. Lett.*, **43**(1979), 1134.
- [18] P. Oelhafen, E. Hauser and H.-J. Güntherodt, *Solid State Commun.*, **35**(1980), 1017.
- [19] R. Becker, G. Sepold, P. L. Ryder, *Scripta Metallurgica*, **14**(1980), 1283.
- [20] 吴柏枚、陈兆甲、刘砚章、吴昆裕、张谦琳, *低温物理学报*, **8**(1986), 124.
- [21] M. Shimizu, *Proc. Phys. Soc.*, **86**(1965), 147.
- [22] D. Gignoux, R. Lemaire and P. Molho, *J. Appl. Phys.*, **52**(1981), 2087.
- [23] 刘砚章, 硕士论文, (1985).

THE ELECTRON STRUCTURE, MAGNETISM AND SUPERCONDUCTIVITY OF AMORPHOUS Nb-Ni ALLOYS

WU BAI-MEI CHEN ZHAO-JIA

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

ABSTRACT

The electron structures of amorphous $\text{Nb}_{100-x}\text{Ni}_x$ ($x=65, 59.8, 56.4$) alloys are studied by means of UV-Photoelectron spectroscopy (UPS). It is found that the position of the Fermi level is located near the minimum of the density of states, which explains the double Curie-point phenomena in Nb-Ni alloys. Analysing the electron structure of Nb-Ni alloys, it is pointed out that the hybridization of two d-bands with energies close to each other may form a new hybridized band near E_F and the hybridization is related to the valence difference. The charge transfer makes the peaks of bands shifting. The density of states of T_K - T_L alloys at E_F should include two parts of contributions, i.e., that from 3d electron states, which is of advantage to magnetism, and that from 4d electron states, being of advantage to superconductivity. Different ratio of these contributions at E_F influences the magnetism and superconductivity of the alloys greatly. The coexistence of localized magnetic moments and superconductivity has also been discussed.