

# 非晶态 RE-TM (RE=Nd, Pr, TM=Fe, Co, Ni) 薄膜的磁性和 Pr 的变价行为

万 虹 戴道生 方瑞宜 刘尊孝 兰 健

北京大学物理系

1987 年 12 月 16 日收到

本文通过对非晶态轻稀土 Pr, Nd 和过渡族金属 Fe, Co, Ni 薄膜合金的低温磁性研究, 分别得到了  $(\text{Pr}, \text{Nd})_x-(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})_{1-x}$  合金中 Pr, Nd 和 Fe, Co, Ni 金属磁矩随成份  $x$  的变化, 并且通过对磁矩的研究得到 Pr 离子的 4f 电子可能有退局域化的结论.

## 一、引 言

非晶态稀土-过渡族合金是一类很有兴趣的磁性材料, 近十几年来对它进行了大量的研究与讨论<sup>[1-5]</sup>. 非晶态稀土-过渡族合金在其磁性能和磁结构上都有特殊性, 这主要是因为稀土离子的磁性特点. 稀土离子的磁矩由 4f 电子提供, 在非晶态中, 4f 电子强的  $L \cdot S$  耦合和静电场作用使 4f 电子磁性具有较强的局域磁各向异性, 因而导致非晶态稀土合金的散磁结构. 稀土元素的另一个特点也引人注目. 有些稀土原子或合金, 当温度、压力或者合金的成份发生变化时, 4f 壳层的电子数会发生连续或不连续的变化, 导致电性、磁性和离子半径的异常, 即稀土元素的变价行为.

人们对 Ce, Sm, Eu, Tm, Yb 的化合物和合金的变价行为有大量的观测与讨论, 并提出了许多理论模型<sup>[6-9]</sup>. 那么, 其它的稀土元素在特定的化合物或合金中, 在特定的条件下, 是否具有变价行为, 这是一个很值得探讨的问题. 我们在对非晶态 RE-TM (RE = Nd, Pr, TM = Fe, Co, Ni) 合金作磁结构和磁性研究时, 发现了 Pr 离子在非晶态过渡族合金中可能存在变价行为. 本文对此进行了研究, 并对变价进行了估算.

## 二、样品制备与测量

非晶态  $\text{RE}_x\text{TM}_{1-x}$  样品由双源真空蒸镀法制备, 底板由液氮冷却. RE 分别为 Nd, Pr, TM 分别为 Fe, Co, Ni. 合金的成份由扫描电子显微镜作能谱分析得到, 误差为 50%. 表 1 列出各系列样品的成份. 所有样品由电子衍射证明为非晶态. 薄膜厚度为 3000—5000 Å.

用提拉法测量了所有样品的磁化曲线, 在温度  $T = 1.5 \text{ K}$ , 磁场  $H = 0-70000 \text{ Oe}$  下, 磁化强度在高场部份随磁场呈线性变化, 由高场部份的磁化强度线性外推得到自发磁化强度  $\sigma_s(0)$ , 每个合金分子的玻尔磁子数  $\bar{\mu}_s$  为

$$\bar{\mu}_a = \frac{\sigma_s(0)}{\mu_B} \times [W_{RE} \cdot x + W_{TM} \cdot (1 - x)]/N. \quad (1)$$

其中  $W_{RE}$  和  $W_{TM}$  分别表示稀土原子和过渡族原子的摩尔质量,  $N$  为阿伏伽德罗常数,  $\mu_B$  为玻尔磁子. 各系列的合金分子的玻尔磁子数  $\bar{\mu}_a$  与成份  $x$  的关系曲线见图 1 至图 6.

考虑到轻稀土与过渡族元素的交换作用为正, 其磁矩的有效值是两项相加.

$$\bar{\mu}_a(x) = \bar{\mu}_{RE} \cdot x + \bar{\mu}_{TM} \cdot (1 - x). \quad (2)$$

其中  $\bar{\mu}_{RE}$  和  $\bar{\mu}_{TM}$  分别表示稀土和过渡族金属原子的有效原子磁矩. 由于它们是成份  $x$  的函数, 仅从合金分子的磁矩无法完全确定  $\bar{\mu}_{RE}$  和  $\bar{\mu}_{TM}$ , 但是基于某些物理上的考虑, 其

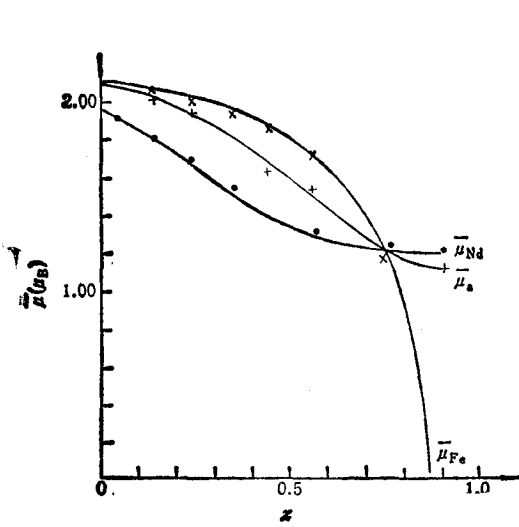


图 1  $Nd, Fe_{1-x}$  非晶态合金中合金分子的平均磁矩  $\bar{\mu}_a$ , Nd 原子和 Fe 原子的平均磁矩  $\bar{\mu}_{Nd}$ ,  $\bar{\mu}_{Fe}$  与成份  $x$  的关系曲线

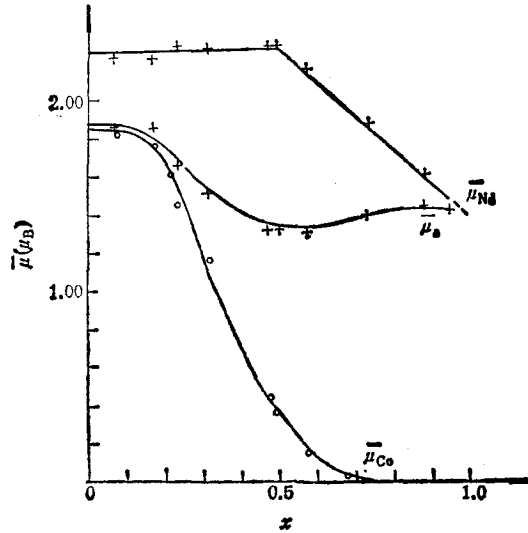


图 2  $Nd, Co_{1-x}$  非晶态合金中合金分子的平均磁矩  $\bar{\mu}_a$ , Nd 原子和 Co 原子的平均磁矩  $\bar{\mu}_{Nd}$ ,  $\bar{\mu}_{Co}$  与成份  $x$  的关系曲线

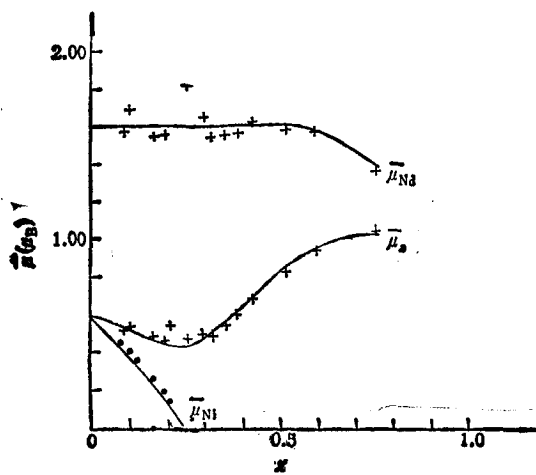


图 3  $Nd, Ni_{1-x}$  非晶态合金中  $\bar{\mu}_a$ ,  $\bar{\mu}_{Nd}$ ,  $\bar{\mu}_{Ni}$  与成份  $x$  的关系曲线

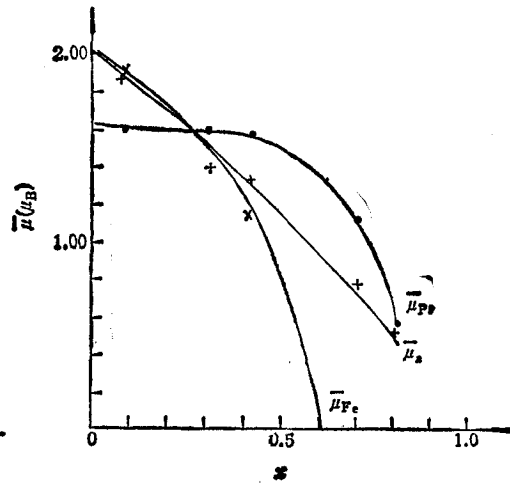


图 4  $Pr, Fe_{1-x}$  非晶态合金中  $\bar{\mu}_a$ ,  $\bar{\mu}_{Pr}$ ,  $\bar{\mu}_{Fe}$  与成份  $x$  的关系曲线

表 1 RE<sub>x</sub>TM<sub>1-x</sub>, 非晶态合金成份

样品	成份 $x$											
Nd <sub>x</sub> Fe <sub>1-x</sub>	0.04	0.14	0.24	0.35	0.44	0.56	0.76	0.90				
Nd <sub>x</sub> Co <sub>1-x</sub>	0.07	0.18	0.24	0.32	0.48	0.50	0.58	0.74	0.89	0.96		
Nd <sub>x</sub> Ni <sub>1-x</sub>	0.09	0.10	0.16	0.19	0.21	0.25	0.30	0.32				
	0.35	0.39	0.42	0.52	0.59	0.76						
Pr <sub>x</sub> Fe <sub>1-x</sub>	0.08	0.31	0.42	0.56	0.70	0.80						
Pr <sub>x</sub> Co <sub>1-x</sub>	0.06	0.13	0.32	0.41	0.46	0.53	0.57	0.65	0.80	0.84	0.86	
Pr <sub>x</sub> Ni <sub>1-x</sub>	0.02	0.11	0.17	0.19	0.26	0.31	0.32	0.46	0.57	0.65	0.76	0.91

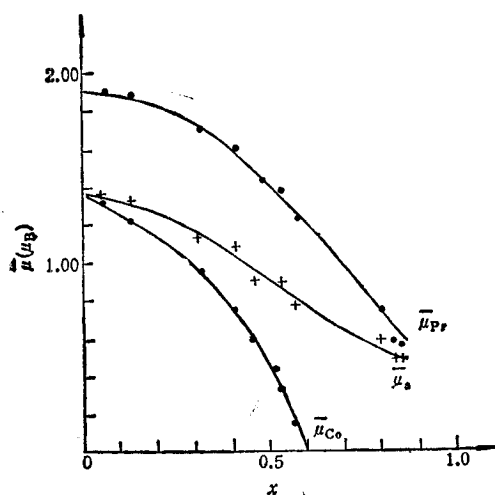


图 5 Pr<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>, 非晶态合金中  $\bar{\mu}_A$ ,  $\bar{\mu}_{Pr}$ ,  $\bar{\mu}_{Co}$  与成份  $x$  的关系曲线

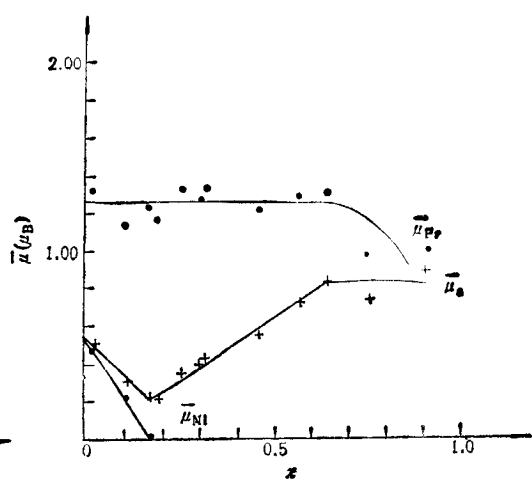


图 6 Pr<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>, 非晶态合金中  $\bar{\mu}_A$ ,  $\bar{\mu}_{Pr}$ ,  $\bar{\mu}_{Ni}$  与成份  $x$  的关系曲线

数值是可以算出来的。

### 三、理论计算与讨论

#### 1. 非晶态 Pr<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub> 和 Nd<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub> 样品的情况

一般来说, Ni 合金的情况比较简单。首先合金中 Ni 的含量较低时, Ni 不具有磁矩, 合金的磁矩都由稀土元素提供, 因此很容易得到稀土成份  $x$  大时稀土离子的磁矩。众所周知, Ni 的原子磁矩可用能带论很好地解释。NiCu 合金的磁矩随成份的变化是运用刚带模型解释的一个成功例子<sup>[10]</sup>。在基态时, Ni 的 3d 能带的填充是这样的: 自旋向上的 3d 带在费密面以下约 0.1 eV 处完全填满; 自旋向下的 3d 带未填满, 其空穴数按每个原子计算为 0.6。在轻稀土 Nd<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub> 和 Pr<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub> 合金中, Nd, Pr 都有 3 个价电子, 填充 6s, 6p 和 5d 带。由于 6s, 6p 和 5d 带比 Ni 的 3d 能带宽得多, 形成合金时, Nd, Pr 有部份价电子转移到 Ni 的 3d 能带中。设每个轻稀土原子有  $n$  个价电子转移到 Ni 的 3d

能带,运用刚带模型,则平均每个 Ni 原子的原子磁矩减少  $\frac{nx}{1-x} \mu_B$ . 据 Nd-Ni 的实验结果,合金总的磁矩外延到  $x=0$ , 得到  $\bar{\mu}_a = 0.6 \mu_B$ , 即纯 Ni 时, 平均每个 Ni 原子的磁矩为 0.6. 当 Nd 原子含量为  $x$  时, 则 Ni 的有效原子磁矩为  $\left(0.6 - \frac{nx}{1-x}\right) \mu_B$ . 又合金总磁矩在  $x=0.25$  时有极小值, 说明此时 Ni 的原子磁矩为零, 得到  $n=1.74$ . 由此得出, 在 Nd-Ni 合金中 Ni 原子磁矩的变化为

$$\bar{\mu}_{Ni} = 0.6 - \frac{1.74 \cdot x}{1-x}. \quad (3)$$

由 (2), (3) 式和  $\bar{\mu}_a-x$  曲线, 可得  $\bar{\mu}_{Nd}$  与  $x$  的关系为

在  $x=0-0.6$  中,  $\bar{\mu}_{Nd}$  为  $1.6 \mu_B$ , 并基本不变,  $x > 0.6$ ,  $\bar{\mu}_{Nd}$  下降(见图 3).

Pr-Ni 的情况与 Nd-Ni 类似, 仅在数值上有所不同. 1)  $\bar{\mu}_a-x$  曲线外延到  $x=0$ , 得到  $\bar{\mu}_a = 0.53 \mu_B$ . 2)  $\bar{\mu}_a-x$  曲线的极小点在  $x=17.3\%$  处. 因此在 Pr-Ni 合金中,

$$\bar{\mu}_{Ni} = 0.53 - 2.56 \frac{x}{1-x}. \quad (4)$$

由 (2) 和 (4) 式可得到  $\bar{\mu}_{Pr}$  与  $x$  的关系.  $x=0-65\%$ ,  $\bar{\mu}_{Pr}$  基本不变约为  $1.27 \mu_B$ ,  $x > 65\%$ ,  $\bar{\mu}_{Pr}$  下降(见图 6).

## 2. 非晶态 Nd-Fe, Pr-Fe, Nd-Co 和 Pr-Co 的情况

假定 Nd-Fe, Pr-Fe, Nd-Co 和 Pr-Co 中过渡金属的 3d 能带都可用刚带模型, 过渡金属磁矩随成份  $x$  的变化为

$$\bar{\mu}_{TM} = \bar{\mu}_a(0) - \frac{nx}{1-x}. \quad (5)$$

由 (2) 和 (5) 式以及  $\bar{\mu}_a-x$  曲线, 并对  $\bar{\mu}_{RE}(x)$  加以连续, 光滑的限制条件, 对于以下的样品得到合适的  $n$  值分别为

$$\text{Nd-Fe 合金: } n = 0.3, \bar{\mu}_{RE} = 2.09 - \frac{0.3x}{1-x}, \quad (6)$$

$$\text{Pr-Fe 合金: } n = 1.2, \bar{\mu}_{RE} = 2.0 - \frac{1.2x}{1-x}. \quad (7)$$

Pr, Nd 的原子磁矩随成份  $x$  的变化分别见图 1、图 4 和图 5.

Nd-Co 中 Co 的原子磁矩随成份的变化不适合

$$\bar{\mu}_{Co} = \bar{\mu}_a(0) - \frac{nx}{1-x}$$

的关系. 我们采用 Jaccarino-Walker 模型, 即 Co 原子最近邻有 8 个以上的 Co 原子, 才能提供一个原子磁矩, 由此得到

$$\bar{\mu}_{Co} = 1.87f(x), \quad (8)$$

其中

$$f(x) = \sum_{n=8}^{12} \frac{12!}{n!(12-n)!} (1-x)^n \cdot x^{12-n}. \quad (9)$$

由(8)和(9)式以及  $\bar{\mu}_x-x$  实验曲线, 得到  $\bar{\mu}_{Nd-x}$  的结果, 见图 2.

由原子物理学知识得到,  $Pr^{3+}$  的离子磁矩为  $3.2 \mu_B$ ,  $Nd^{3+}$  的离子磁矩为  $3.27 \mu_B^{[14]}$ . 从上面计算看到, Nd, Pr 的有效原子磁矩明显小于其三价离子的磁矩. 在非晶态稀土-过渡族合金中, 导致稀土的有效原子磁矩小于三价稀土离子磁矩的因素有两个: 1) 局域各向异性晶场作用使稀土的原子磁矩分散, 从而使有效原子磁矩降低. 2) 4f 电子退局域化, 使 4f 电子游移, 稀土离子的化合价增加, 即稀土的变价行为, 减少稀土的局域磁矩.

现在先考虑局域各向异性晶场作用的影响.

Cochrance 等人<sup>[3]</sup>指出, 对于重稀土金属局域晶场, 可以用随机单轴各向异性模型描述. 其晶场哈密顿量可以写成  $\hat{H}_{cf} = -DJ_{ixi}$ . 而对于轻稀土元素如 Nd, Pr, 则多采用晶场第二项的普遍形式, 即

$$\hat{H}_{cf} = A_i f_{ixi}^2 + B_i f_{iyi}^2 + C_i f_{iz_i}^2. \quad (10)$$

描写,  $x_i, y_i, z_i$  为  $i$  离子的局域晶场主轴,  $A_i, B_i, C_i$  为局域晶场常数.

与稀土离子磁性有关的哈密顿量为

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{2} \sum_{(i,j)} A_{ij} f_i f_j - \sum_i (A_i f_{ixi}^2 + B_i f_{iyi}^2 + C_i f_{iz_i}^2) \\ & - g \cdot \mu_B \cdot H \sum_i J_{ii}. \end{aligned} \quad (11)$$

用分子场近似得

$$\hat{H} = - \sum_i (A_i f_{ixi}^2 + B_i f_{iyi}^2 + C_i f_{iz_i}^2 + \lambda J_{ix}). \quad (12)$$

其中

$$\lambda = ZA \langle J_x \rangle + g \mu_B H. \quad (13)$$

由于增加一个  $DJ^2$  项对能级图没有影响, 可令  $A_i + B_i + C_i = 0$ . 设

$$U_i = A_i/A_i, V_i = B_i/A_i, W_i = C_i/A_i, q_i = \lambda/A_i,$$

则

$$\hat{H} = -\sum A_i (U_i f_{ixi}^2 + V_i f_{iyi}^2 + W_i f_{iz_i}^2 + q_i J_{ix}). \quad (14)$$

其中  $U_i \equiv 1, U_i + V_i + W_i \equiv 0$ .

在  $T=0$  时, 系统的磁矩是能量基态的取值, 即  $\bar{J}_x = \langle \phi_0 | J_x | \phi_0 \rangle, |\phi_0\rangle$  为基态, 对不同的  $\omega$  和  $q$  值求得的 Pr 原子的  $\bar{J}_x$  见图 7. 由图 7 可见, 除  $W$  的绝对值很小或  $q$  很小以外,  $\bar{J}_x$  总是大于  $\frac{1}{2} J = \frac{1}{2} \times 4 = 2$ .

对非晶态纯 Pr 材料求局域各向异性晶场, 得到  $U = 1, V = -0.02, W = -0.98$ . 由图 7 看到  $\bar{J}_x$  应大于 2.0, Pr 元素的  $g = 4/5$ , 因此磁矩  $\bar{\mu}_{Pr}$  应大于

$$2.00 \times g = 8/5 = 1.6 \mu_B,$$

即在考虑磁矩分散的情况下, Pr 的有效原子磁矩应大于  $1.6 \mu_B$ . 而从图 6 Pr-Ni 曲线看到,  $x=0$  时, Pr 的有效磁矩为  $1.27 \mu_B$ ,  $x$  增大,  $\bar{\mu}_{Pr}$  下降, 因此仅仅考虑磁矩的分散不足以解释实验中非晶态合金中 Pr 的有效原子磁矩数. 由此我们得到, Pr 离子可能发生了变价, 使得 Pr 磁矩的实验值低于局域晶场影响的预期值.

现在考察使 Pr 离子发生变价的背景.

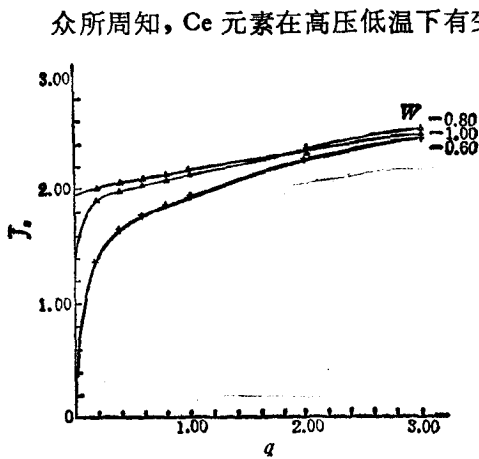


图7 不同的 $W$ 和 $q$ 值下,角动量在 $z$ 方向的平均值 $\bar{L}_z$

众所周知, Ce 元素在高压低温下有变价行为, 化合价由 +3 价变为 +4 价, 有一个 4f 电子发生了退局域化。在周期表中, Pr 元素邻近 Ce 元素, 用紧束缚态近似对 4f 带进行计算, Ce 和 Pr 的 f 带宽分别为 0.8 和 0.4, 而交换作用常数分别为 0.7 和 1.2<sup>[11]</sup>。在 Pr-TM 合金中, Pr 的自旋向上的 4f 能带在费密面附近<sup>[12]</sup>。在高压下, 4f 电子很容易发生退局域化。Ce 在 600 K 时, 在 2GPa 压力下发生退局域化, 300 K 时在 0.8 GPa 下发生退局域化。在快淬的非晶态中存在约 0.3 GPa<sup>[13]</sup>的内应力, 在低温 1.5K 下非晶态 Pr-TM 合金中, Pr 是有退局域化的可能性。

我们可以进一步从磁矩的变化来估算出

由于 Pr 的 4f 电子的退局域化使其化合价的变化值。

#### 1) TM 磁矩情况

在 Pr-Ni 和 Nd-Ni 中, Ni 的有效原子磁矩随成份变化的关系分别为

$$\text{Nd-Ni: } \bar{\mu}_{\text{Ni}} = 0.6 - \frac{1.74x}{1-x},$$

$$\text{Pr-Ni: } \bar{\mu}_{\text{Ni}} = 0.53 - \frac{2.56x}{1-x}.$$

每个 Pr 原子提供给 Ni 的 3d 能带的电子数为 2.56, 而每个 Ni 原子提供 1.74 个。每个 Pr 原子比每个 Nd 原子多提供 0.82 个电子到 3d 能带。Pr 原子和 Nd 原子的自由电子能带基本相同, 那么这 0.82 个电子来自于 4f 电子的退局域化。

对 Pr-Co, Nd-Co 和 Pr-Fe, Nd-Fe 作同样计算, 可求得从 Nd 和 Pr 原子转移到 Co, Fe 原子中的电子数, 再从 Pr 和 Nd 的差值可以估算出 Pr 的 4f 电子退局域化的多少, 详见表 2。

表 2 每个 Pr 和 Nd 原子转移到 TM3d 带的电子数以及相应的 Pr, Nd 原子转移出去的电子数之差 $\Delta$

电子数	合金组分		
	Fe	Co	Ni
$n_{\text{Pr}}$	1.18	0.91	2.56
$n_{\text{Nd}}$	0.3	0	1.74
$\Delta$	0.88	0.91	0.82

#### 2) 稀土磁矩情况

对于 Nd, Pr-Ni 非晶态合金来说, 在  $x = 0$  时, Nd 的有效原子磁矩为  $1.6 \mu_{\text{B}}$ , Pr 的有效原子磁矩为  $1.27 \mu_{\text{B}}$ 。一般说来, 因 Pr, Nd-Ni 的交换作用相近, 因而 Nd 原子磁矩与 Pr 原子磁矩的分散角应相近。在 Ni 合金中, 平均每个 Pr 原子磁矩比 Pr 的自由状

态下的原子磁矩减少  $3.2 - \frac{1.27 \times 3.27}{1.6} = 0.6 \mu_B$ , 其中 3.2 和 3.27 分别为  $Pr^{3+}$  和  $Nd^{3+}$  的离子磁矩。同样对 Pr-Co, Nd-Co 和 Pr-Fe, Nd-Fe 作计算, 可分别得到 Pr 在 Co 和 Fe 合金中原子磁矩比 Pr 的自由状态下的原子磁矩的减少值  $\Delta$ , 详见表 3。

表 3  $x=0$  时 Pr, Nd 的有效原子磁矩以及由 4f 电子退局域化引起的原子磁矩减少值  $\Delta$ 

磁矩数 $\mu_B$	合金组分		
	Fe	Co	Ni
$\bar{\mu}_{Pr}$	1.62	1.89	1.27
$\bar{\mu}_{Nd}$	1.97	2.28	1.60
$\Delta$	0.51	0.49	0.60

另外从图 7 也可得到相应的减少值。在  $x \sim 0$  时, 因 TM 含量大, 交换作用强, 所以  $q$  大。取  $q=3$ , 得到  $\bar{J}_i = 2.4$ 。由于 Pr 的  $q=4/5$ ,

$$\bar{\mu}_{Pr} = 2.4 \times \frac{4}{5} = 1.92 \mu_B,$$

而 Pr-Ni 中,  $\bar{\mu}_{Ni} = 1.27 \mu_B$ , 相差  $1.92 - 1.27 = 0.65 \mu_B$ , 与上面计算的结果基本相同。

综上所述, 我们认为, 在非晶态 Pr-Fe, Co, Ni 合金中, Pr 的局域磁矩的变小可能是由于 4f 电子的退局域化引起的。在非晶态 Pr-TM 合金中, 4f 电子发生退局域化是有一定背景的, 通过磁性测量结果和分析只给出了非晶态 Pr-TM 合金中 Pr 的变价的初步依据。有关这一变价问题还需作进一步的测量和研究。

- [1] J. M. D. Coey *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **36**(1976), 1061.
- [2] R. C. Taylor *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **49**(1978), 2886.
- [3] R. W. Cochrance *et al.*, *Phys. Reports*, **48**(1978), 1.
- [4] Fang Ru-Yi *et al.*, *J. Mag. Mag. Mat.*, **273**(1986), 58.
- [5] 戴道生等, 物理学报, **35**(1986), 475.
- [6] M. R. Macpherson *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **26**(1971), 20.
- [7] J. M. Robinson, *Phys. Reports*, **51** (1979), 1.
- [8] B. Coqblin *et al.*, *J. Mag. Mag. Mat.*, **3**(1976), 67.
- [9] J. K. Lang *et al.*, *J. Phys., F*, **11**(1981), 121.
- [10] 冯索夫斯基, 铁磁学, 廖莹译, 科学出版社, (1965), 135 页.
- [11] B. I. Min *et al.*, *J. Mag. Mag. Mat.*, **61**(1986), 139.
- [12] W. Y. Ching *et al.*, to be Published.
- [13] Lin Zhao-Hua *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **52**(1981), 1923.
- [14] 褚圣麟, 原子物理学, 高等教育出版社, (1979), 184 页.

**MAGNETIC PROPERTIES AND VARIABLE VALENCE OF Pr  
ATOM FOR THE AMORPHOUS RE-TM THIN FILMS  
(RE=Nd, Pr, TM=Fe, Co, Ni)**

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

*Department of Physics, Peking University*

(Received 16 December 1987)

ABSTRACT

Through the investigation of the low temperature magnetic properties for the amorphous light rare-earth (Pr, Nd) and transition metal (Fe, Co, Ni) alloy thin films, the composition dependence of the magnetic moment for each of Pr, Nd, Fe, Co and Ni atoms in these alloys can be determined. We found that the delocalization of 4f electron of Pr atom may be studied by analyzing the variation of the magnetic moments of the Fe, Ni and Pr atoms with presence of the Pr component.