

Magnetyczne materiały amorficzne

CECHY OGÓLNE MAGNETYCZNYCH MATERIAŁÓW AMORFICZNYCH

Podstawową cechą wewnętrznej budowy przestrzennej materiałów amorficznych jest brak sieci krystalicznej i całkowity brak uporządkowania atomów tworzących materiał. Oznacza to, że w ciele amorficznym nie istnieją pozycje równoważne w przeciwieństwie do kryształów, w których pozycje równoważne powtarzają się co najmniej z okresem sieci krystalicznej. Oszacowanie odległości między atomami w ciele amorficznym jest jednak niezbędne zarówno do obliczeń wyników prac teoretycznych jak i eksperymentalnego określenia własności magnetycznych atomów tworzących materiał amorficzny. Trudność tę rozwiązuje się wyznaczając metodą rozpraszania neutronowego, rentgenowskiego lub elektronowego funkcję rozkładu atomów określającą prawdopodobieństwo znalezienia atomu w odległości r od wybranego atomu.

Ten typ materiału nie jest nowy i należy do niego wytwarzane od dawna szkło. Współczesne zainteresowanie materiałami amorficznymi wynika z ich oryginalnych cech fizycznych, jakie można uzyskać wytwarzając je z różnych pierwiastków i różnymi technikami. Własności tworzyw amorficznych zależą nie tylko od struktury nieuporządkowanej, ale również od indywidualnych własności tworzących je pierwiastków oraz od ich cech kolektywnych, jakich nabierają w wyniku oddziaływań między sobą.

Mimo braku porządku strukturalnego materiały amorficzne cechuje uporządkowanie magnetyczne, tj. spontaniczne namagnesowanie (jak w magnetykach krystalicznych).

Materiały amorficzne dzieli się na trzy grupy:

1. Materiały złożone z pierwiastków metali przejściowych grupy żelaza (TM) i lekkich pierwiastków metaloidów (M) z grupy III A, IV A i V A jak np. B, C, Al, Si, P, Ga, Ge, As i inne.

2. Stopy różnych metali, wśród których główną grupę stanowią stopy metali przejściowych (TM) i ziem rzadkich (RE) ze wspólnym oznakowa-

niem (TM) - (RE). Do tej grupy materiałów zaliczyć można również dwuskładnikowe układy Zr-Zn i Zr-Cu, w których konfiguracja elektronowa cyrkonu dwu ostatnich poziomów jest $4d^2 5s^2$.

3. Jednopierwiastkowe metale, których stan amorficzny jest stabilny tylko w niskich temperaturach i jest utrzymywany przez podłoże, na które metal jest naparowywany. Prace na ten temat są nieliczne.

Wielopierwiastkowe materiały amorficzne wykazują uporządkowanie magnetyczne jedynie wówczas, jeśli zawierają dostatecznie dużo pierwiastków paramagnetycznych w stopach z pierwiastkami niemagnetycznymi np.

$Au_{1-x}Fe_x$. Jeśli zmniejszać zawartość pierwiastków paramagnetycznych to energia wymienna maleje i przy pewnej wartości krytycznej x układ staje się miktomagnetyczny w temperaturze pokojowej tj. analogiczny jak moment magnetyczny w subdomenowym agregacie superparamagnetycznym Néela, W ośrodku diamagnetycznym tworzą się skupiska atomów magnetycznych zwane klasterami. Wewnątrz takiego skupiska atomy oddziałują na siebie przez długozakresowe oddziaływanie RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya, Yosida) ustawiając swoje momenty magnetyczne zgodnie. Między klasterami oddziaływania nie istnieją lub są bardzo słabe, tak że momenty magnetyczne w każdym z nich ustawiają się niezależnie i w dowolnym kierunku. Są małymi obszarami miktomagnetycznymi. Jeśli obniżać temperaturę takiego zbioru klasterów, to podatność magnetyczna całego materiału zaczyna wzrastać i przy pewnej wartości krytycznej T_f osiąga maksimum w postaci dobrze zarysowanego ostrego piku. Temperatura ta nosi nazwę temperatury zamrożenia. W temperaturze tej momenty magnetyczne tracą swobodę obrotu i stają się usztywnione (zamrożone) wzdłuż lokalnych osi łatwego magnesowania. Jest to pewna analogia do spontanicznego namagnesowania. Wyjaśnia się to istnieniem energii pośredniej wymiany między elektronami d lub f poprzez elektrony przewodnictwa [12]

Stwierdzono, że temperatura zamrożenia T_f jest proporcjonalna (nie zawsze wprost) do koncentracji k atomów paramagnetycznych. Ponadto obserwuje się zjawisko opóźnienia namagnesowania w temperaturze zamrożenia. W silnym stałym polu magnetycznym nasycenie uzyskuje się po kilku godzinach. Jest interesujące, że poza znaną dotąd ferromagnetyczną i ferrimagnetyczną konfigurację spinów wystąpiła konieczność wprowadzenia konfiguracji speromagnetycznej, w której wypadkowe momenty magnetyczne skupisk pierwiastków magnetycznych są usztywnione w dowolnych kierunkach (jak wyżej opisywano), oraz sperimagnetycznej. Ten przypadek jest trudniejszy do interpretacji i zależy od przyjętego modelu. W braku oddziaływań między skupiskami atomów magnetycznych oddziaływania sperimagnetyczne są pokrewne oddziaływaniom ferrimagnetycznym. Momenty magnetyczne dwóch różnych pierwiastków są skierowane względem siebie nie w pełni antyrównoległe, lecz pod pewnymi kątami, jak w jednym z przypad-

ków teorii Yafeta i Kittela dla ferrimagnetyków [12]. W przypadku nieopisywanego tutaj modelu, w którym klastery oddziałują na siebie, atomy różnych pierwiastków tworzą odrębne skupiska. Momenty magnetyczne są w nich zamrożone, ale nie w pełni antyrównoległe (podobnie jak poprzednio).

Jeśli zwiększać zawartość atomów magnetycznych w "rozcieńczalniku" diamagnetycznym to powyżej 15% atomowych pierwiastków magnetycznych konfiguracja speromagnetyczna spinów przechodzi w ferromagnetyczną.

Sperimagnetyczna konfiguracja spinowa przechodzi w ferrimagnetyczną przy większej zawartości pierwiastków magnetycznych przekraczającej 45%. Wynika to ze znanych już wcześniej faktów świadczących o tym, że energia wymienna w ferromagnetykach jest większa od energii wymiennej ferrimagnetyków zawierających identyczne pierwiastki lub inaczej, że pierwiastki magnetyczne rozkładają się na dwie podsieci o spinach antyrównoległych [12].

Taki rodzaj "rozcieńczonych" magnetycznie materiałów nosi nazwę szkła spinowych. Słowo szkło oznacza tutaj amorficzność, ale spinową i nie koniecznie strukturalną. Tworzywa niejednorodnie strukturalnie a jednorodnie magnetycznie noszą nazwę amorficznych materiałów konwencjonalnych. Natomiast szkła spinowe również są zaliczane do materiałów amorficznych, przy czym są one amorficzne magnetycznie, co nigdy nie ma miejsca w materiałach konwencjonalnych. Szkła spinowe bywają także amorficzne strukturalnie, ale nie tylko. Również związki krystaliczne, takie jak $\text{Eu Sr}_{1-x} \text{SO}_4$ i $\text{Eu}_{1-x} \text{Sr}_x$ dla $x > 0,5$ są amorficzne magnetycznie. Ponadto materiały amorficzne strukturalnie i nierozcieńczone takie jak $\text{Ni}_{79} \text{P}_{13} \text{B}_8$ i $\text{Gd}_{37} \text{Al}_{63}$ są szklami spinowymi.

Z punktu widzenia badań podstawowych szkła spinowe są bardzo interesującą klasą materiałów. Zmieniając stopień rozcieńczenia można określać energię wzajemnych oddziaływań między atomami pierwiastków magnetycznych. Specyfiką tych materiałów jest znaczna przewodność w stosunku do materiałów niemal izolatorowych, takich jak granaty. Stąd wynika duża rola elektronów przewodnictwa w oddziaływaniach pośredniej wymiany. Wyciąganie więc wniosków o oddziaływaniach wymiennych na podstawie własności szkła spinowych nie da się rozszerzyć na granaty i ferryty. Użyteczne natomiast mogą być w amorficznych materiałach konwencjonalnych, chalkogenidach i stopach metalicznych.

Na razie szkła spinowe nie znalazły zastosowań technicznych w przeciwieństwie do konwencjonalnych materiałów amorficznych, które będą przedmiotem tego opracowania.

Magnetyzacja jest podstawowym parametrem charakteryzującym wszelkie materiały magnetyczne. Doświadczenia zdobyte przez dziesięciolecia podczas badań tradycyjnych materiałów magnetycznych doprowadziły do wniosku, że pomiarów magnetyzacji powinno dokonywać się na monokryształach jako tworzywach najbardziej zdefiniowanych pod względem struktury, zawartości poszczególnych pierwiastków, jednorodności itp. Pomiary wykonywane na polikryształach dają różne wyniki zależne od procesu technologicznego. Rozbieżność rezultatów badawczych jest dość znaczna i utrudnia ich interpretację teoretyczną. Materiały amorficzne z definicji nie mogą być kryształami. Dlatego wyniki badań uzyskane przez wielu autorów nie są w pełni zgodne i przypominają sytuację jaka istniała przed ćwierć wiekiem, kiedy opracowywano różne rodzaje ferrytów polikrystalicznych nie potrafiąc wytworzyć monokryształów jako tworzyw wzorcowych. Pracownicy badawczy zdają sobie z tego sprawę i należy oczekiwać, że takie materiały wzorcowe zostaną wkrótce zaproponowane również w grupie materiałów amorficznych.

Mimo to, dało się już wyodrębnić szereg prawidłowości w zmianie własności magnetycznych materiałów amorficznych w zależności od zdefiniowanych zmian zawartości poszczególnych pierwiastków wchodzących w skład materiału.

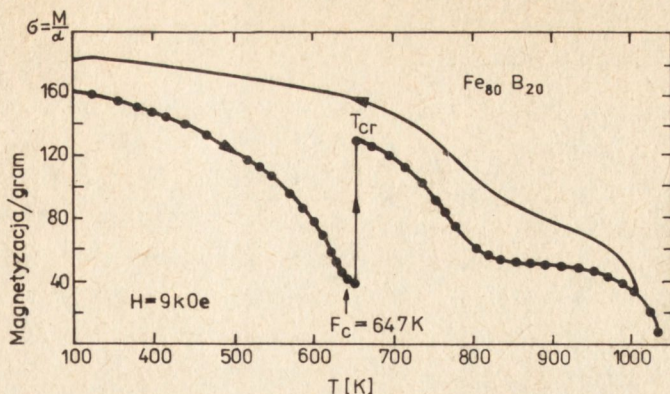
Rozpocznijmy od I grupy materiałów złożonych z pierwiastków grupy żelaza (TM), tj. V, Cr, Mn, Fe, Co i Ni oraz metaloidów M, tj. B, C, Al, Si oraz P.

Materiały amorficzne I grupy zwane również szklami metalicznymi zapisuje się w postaci $TM_{100-x}M_x$, gdzie x wynosi zwykle 20-30%. Nominalny skład chemiczny szkieł metalicznych jest $TM_{80}M_{20}$.

Ze względu na podstawową rolę żelaza we wszelkich materiałach magnetycznych prześledzimy własności szkła zawierającego żelazo jako pierwiastek przejściowy (TM) w połączeniu z metaloidami $M = B, P, C$ o różnych proporcjach tj. $Fe_{80}P_{20-x-y}B_xC_y$.

Szczególnie poglądowy i obrazujący różne procesy zmian strukturalnych i magnetycznych jest przebieg magnetyzacji w zależności od temperatury. Wyniki pomiarów szkła metalicznego $Fe_{80}B_{20}$ przedstawiono przykładowo na rys. 1 [4].

Po osiągnięciu temperatury Curie T_c następuje gwałtowny wzrost magnetyzacji. Po czasie 1 godz., a więc nie natychmiastowo, w temperaturze 660 K wzrost magnetyzacji jest zanedbywalnie mały. Temperatura ta nosi nazwę temperatury krystalizacji i oznaczona jest T_{cr} . W temperaturze tej następuje zmiana rozkładu atomów w materiale od fazy amorficznej do krystalicznej. Przemiana ta nie jest pełna. W otoczeniu temperatury 900 K



Rys. 1. Zależność momentu magnetycznego na gram od temperatury [4] magnetyzacja zamiast zmniejszać się jak to zwykle następuje w fazie krystalicznej, pozostaje prawie niezmienna. Przypisuje się to dalszej krystalizacji. Potwierdzeniem tego przypuszczenia jest krzywa chłodzenia od temperatury 1050 K przebiegająca ponad krzywą ogrzewania.

Przedstawione wyniki eksperymentalne wskazują, że temperatura Curie T_C szkła metalicznego jest mniejsza od temperatury krystalizacji. Nie we wszystkich materiałach amorficznych taka prawidłowość występuje, do czego jeszcze wrócimy, ale wszystkie ulegają przemianom do fazy krystalicznej we właściwej im temperaturze.

Obok interesujących zjawisk zachodzących podczas ogrzewania materiału amorficznego również interesujący i trudny zarazem jest sposób wyjaśniania wartości magnetyzacji w 0 K. Wynika to z faktu, że szkła metaliczne poza metalami zawierają pewne względnie niewielkie ilości (około 20%) atomów metaloidów, z różną liczbą elektronów zewnętrznych. Ich wpływ na własności magnetyczne materiału jest jedną z głównych trudności interpretacyjnych.

Punktem wyjściowym rozważań jest istniejąca interpretacja własności magnetycznych czystych metali krystalicznych. Moment magnetyczny atomu żelaza, znajdujący się w regularnej sieci krystalicznej przestrzennie centrowanej wynosi $2,22\mu_B$ (μ_B - magneton Bohra). Jeśli więc z sieci krystalicznej zbudowanej w 100% z atomów żelaza wyjąć 1 atom Fe to suma momentów magnetycznych zmniejszy się o $2,22\mu_B$, ale nie ulegnie nadal zmianie wartość momentu magnetycznego przypadająca na każdy z pozostałych atomów żelaza.

Zachodzi pytanie, co się stanie jeśli w miejsce wyjątego atomu Fe postawić atom fosforu? Analiza wyników eksperymentalnych wykazała, że jeśli elektrony p metaloidów przechodzą do pasma d a elektrony s do pasma przewodnictwa to wykonane obliczenia z takim założeniem bliskie są z grubsza biorąc rezultatom pomiarów wykonanych na materiałach amorficznych. Wstawiony do sieci krystalicznej atom fosforu przekazuje swoje 3 elektrony p (Tab. I) pasmu d pozostałych w sieci atomów żelaza. Liczba

więc elektronów przypadająca na atom Fe w paśmie d zwiększa się. Te dodatkowe elektrony zwracają swój spin w kierunku przeciwnym do spinów decydujących o momencie magnetycznym całego kryształu. Jeśli moment magnetyczny równy $2,22\mu_B$ jest skierowany do góry, to moment magnetyczny elektronów p przechodzących do pasma d będzie skierowany do dołu. Dzieje się tak dlatego, że ta część pasma d, w której momenty magnetyczne skierowane są do góry jest całkowicie wypełniona.

Tabela I. Własności materiałów amorficznych METGLAS i stopów krystalicznych 50% Fe-Ni [4]

Materiał	Moment magn. μ_s $[\mu_B/\text{Fe}]$	T_c [K]	T_{cr}^* [K]	B_s [kG]	B_r [kG]	H_c [Oe]	$\mu(20)$ [G/Oe]	μ_{max} [G/Oe]	ρ [$\mu\Omega\text{cm}$]	Straty przy $B=13\text{ kG}$
Fe ₈₀ B ₂₀	1,99	647	658	16,0	12,3	0,04	4000	320000	130	0,53
Fe ₈₀ P ₁₆ C ₃ B ₁	2,13	565	600	14,9	6,25	0,05				
50% Fe-Ni				16,0	16,6	0,1	500	146000	45	0,77

T_{cr}^* - temperatura krystalizacji

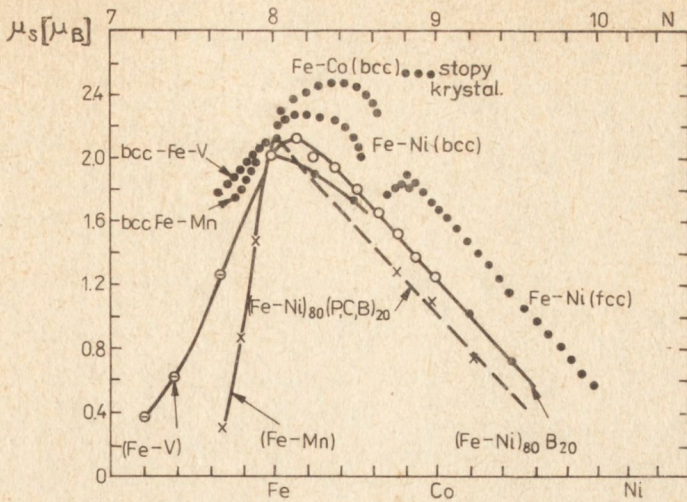
Dziury elektronowe ma tylko ta część pasma, w której momenty skierowane są do dołu. Dowodem eksperymentalnym na to jest wartość momentu magnetycznego kolejnego w szeregu okresowym pierwiastka jakim jest kobalt. Jest on bogatszy od atomu Fe o jeden elektron a jego moment magnetyczny jest mniejszy i wynosi $1,6\mu_B$.

Podstawienie więc metaloidu w miejsce metalu zmniejsza moment magnetyczny tego ostatniego. Z grubsza biorąc moment magnetyczny atomu metalu w materiale o wzorze (TM)_{1-x-y-z}M_{1x}M_{2y}M_{3z} może być zapisany w sposób następujący:

$$\mu = \mu_0 - \frac{n_1x + n_2y + n_3z}{1 - x - y - z} \quad (1)$$

gdzie: μ_0 jest momentem magnetycznym metalu, a więc dla Fe, Co i Ni odpowiednio wynoszącym $\mu_0(\text{Fe}) = 2,22\mu_B$, $\mu_0(\text{Co}) = 1,6\mu_B$ i $\mu_0(\text{Ni}) = 0,6\mu_B$, a n_1, n_2, n_3 oznaczają liczby elektronów przechodzących od metaloidów M₁, M₂, M₃.

Oprócz dozowania elektronów do materiału przez użycie różnych metaloidów, podobnej operacji można dokonać przez mieszanie atomów różnych pierwiastków przejściowych np. żelaza z niklem (Fe-Ni), żelaza z kobaltem (Fe-Co), kobaltu z niklem (Co-Ni). Wyniki pomiarów momentu magnetycznego dla podstawowych szkielec metalicznych przedstawia rys. 2 [4].



Rys. 2. Wartość momentu magnetycznego dla stopów krystalicznych metali przejściowych i odpowiadających im szkieł metalicznych [4] (N - liczba zewnętrznych elektronów)

Górne linie ciągłe dotyczą szkieł metalicznych $(\text{Fe-Co})_{80}\text{B}_{20}$ i $(\text{Fe-Ni})_{80}\text{B}_{20}$, a więc zawierających wyłącznie bor jako metaloid ubogi w elektrony zewnętrzne i mający tylko 1 elektron p. Dolna linia przerywana przedstawia zmianę momentów magnetycznych szkła $(\text{Fe-Ni})_{80}\text{P,C,B}_{20}$, a więc materiału z metaloidami mieszanymi i przekazującymi atomom pierwiastków przejściowych większą liczbę elektronów niż bor. Liczbę elektronów i ich rozkład w atomach metaloidów i metali przejściowych przedstawia tabela II.

Tabela II. Rozkład elektronów w metaloidach i metalach przejściowych

Metaloidy		Metale przejściowe	
1		2	
B	- $1s^2 2s^2 2p^1$	Sc	- $\dots 3d^1 4s^2$
C	- $1s^2 2s^2 2p^2$	Ti	- $\dots 3d^2 4s^2$
Al	- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	V	- $\dots 3d^3 4s^2$
Si	- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$	Cr	- $\dots 3d^5 4s^1$

1	2
P - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	Mn - $\dots 3d^5 4s^2$
Ga - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$	Fe - $\dots 3d^6 4s^2$
Ge - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$	Co - $\dots 3d^7 4s^2$
As - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$	Ni - $\dots 3d^8 4s^2$
	Y - $\dots 4d^1 5s^2$
	Zr - $\dots 4d^2 5s^2$
	Nb - $\dots 4d^4 5s^1$
	Mo - $\dots 4d^5 5s^1$
	Tc - $\dots 4d^5 5s^2$
	Ru - $\dots 4d^7 5s^1$
	Rh - $\dots 4d^8 5s^1$

Atom węgla przekazuje 2 elektrony do pasma d metali a atom fosforu 3 elektrony. Zgodnie z przedstawionymi już zasadami elektrony przechodzące z metaloidów zwrócić swój moment magnetyczny antyrównolegle do wypadkowego momentu magnetycznego metali. W związku z tym moment magnetyczny szkielec z większą liczbą elektronów zewnętrznych będzie mniejszy od momentu magnetycznego analogicznych szkielec zawierających mniejszą liczbę elektronów zewnętrznych. Linia określająca zmianę momentów magnetycznych szkielec (Fe-Co)₈₀B₂₀ i (Fe-Ni)₈₀B₂₀ leży więc wyżej od prostej będącej wynikiem pomiarów szkielec z metaloidami bogatymi w elektrony (Fe-Ni)₈₀ B, C, P₂₀.

Zmniejszanie się momentów magnetycznych w miarę wzrostu liczby podstawionych w miejsce Fe atomów Co i Ni jest prawie liniowe i przebiega podobnie jak w stopach krystalicznych różnych metali (Fe-Ni), (Fe-Co), (Ni-Co) i innych. Dlatego interpretacja zmian momentów magnetycznych szkielec opiera się na interpretacji krystalicznych stopów metali mieszanych. Zagadnienie jest więc stare i zostało opracowane przez Slatera i Paulinga [2].

Istnieje pewna analogia między własnościami stopów krystalicznych i szkielec. Podobnie jak w stopach krystalicznych również i w szkłach obserwuje się anomalie, gdy niewielka liczba atomów żelaza jest zastępowana atomami kobaltu i niklu (rys. 2). Wypadkowy moment magnetyczny materiału nie maleje, jak wnikało by z prostych koncepcji przedstawionych wyżej, lecz wzrasta. Atomy kobaltu lub niklu upodabniają swoją strukturę elektronową do struktury atomów żelaza.

Jednocześnie przekazując swoje elektrony zewnętrzne atomom żelaza indukują w nich lub wymuszają dodatkowy moment magnetyczny, który nie był ujawniony gdy żelazo występowało w formie czystej, bez podstawień atomów innych pierwiastków. Zwrócić należy uwagę, że zjawisko takie nie występuje jeśli w stopie krystalicznym kobaltowym o sieci regularnej atomu kobaltu zastępuje się atomami niklu. Natomiast wzrost momentu magnetycznego jest obserwowany, gdy atomy kobaltu zamieniane są przez niewielką liczbę atomów manganu.

Wzrost momentu magnetycznego atomów żelaza jest obserwowany nie tylko wówczas, gdy są one zamienione niewielką liczbą atomów kobaltu, ale również gdy ich miejsce zajmują jony diamagnetyczne bogate w zewnętrzne elektrony, jeśli podstawione są również w niewielkich ilościach. Dobrą ilustracją tego jest szkło typu $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x-y}\text{C}_x\text{P}_y$. W przypadku zastępowania atomów boru (ubogich w elektrony zewnętrzne) atomami węgla i fosforu wzrasta moment magnetyczny atomów żelaza. Wyniki przedstawiono w tabeli III [4].

Tabela III. Moment magnetyczny μ_s przypadający na atom żelaza w temperaturze 4,2 K, temperatura Curie T_c i temperatura krystalizacji T_{cr} dla szkieł magnetycznych typu $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x-y}\text{P}_x\text{C}_y$ [4]

Lp.	Rodzaj szkła	μ_s [μ_B]	T_c [K]	T_{cr} [K]
1	$\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$	1,99	647	658
2	$\text{Fe}_{80}\text{P}_{10}\text{B}_{10}$	2,05	637	-
3	$\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$	2,10	587	690
4	$\text{Fe}_{80}\text{P}_{16}\text{C}_3\text{B}_1$	2,13	565	600

Jest rzeczą zmienną, że w szkłe magnetycznym znacznie nasyconym elektronami pochodzącymi z fosforu i węgla (tzn. $\text{Fe}_{80}\text{P}_{16}\text{C}_3\text{B}_1$) zastępowanie atomów żelaza atomami niklu nie powoduje wzrostu momentu magnetycznego atomów żelaza, ani zakrzywienia linii charakteryzującej jego zmiany, lecz niemal idealnie liniowy spadek wartości tego momentu (rys. 2). Świadczyłoby to o tym, że atomy żelaza są już wysyczone elektronami wywołującymi wzrost momentu magnetycznego i przyjmują tylko te, które spiny swe zwracają antyrównolegle do wypadkowego spinu szkła magnetycznego. Mimo to, moment magnetyczny atomu żelaza w szkłe metalicznym jest zawsze mniejszy od analogicznego momentu w stopie krystalicznym. Przy-

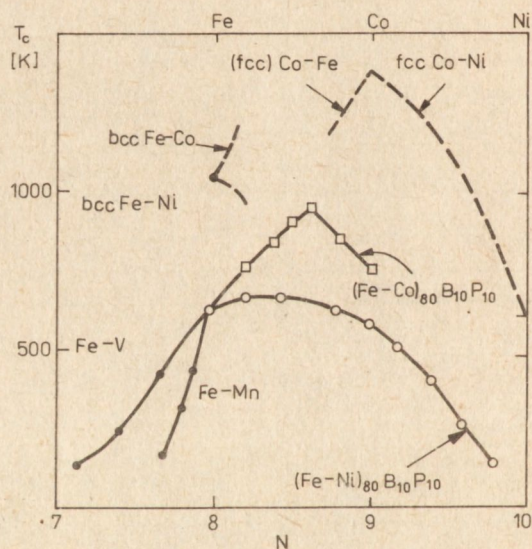
pisać to należy amorficzności materiału pociągającej za sobą różną wartość energii wymiennej mającej wpływ na wypadkowy spin atomu żelaza, jak i rozcieńczenie stopu atomami diamagnetycznymi jakimi są metaloidy.

W myśl koncepcji pola molekularnego, miarą wartości energii wymiennej J_i jest temperatura Curie, wyrażona przez wzór [12]

$$T_c = \frac{2S(S+1)}{3k} \sum_i z_i J_i \quad (2)$$

gdzie: S jest wartością spinu atomu określoną z pomiarów momentu magnetycznego, z_i jest liczbą i -tych najbliższych atomów, J_i całą wymianą między rozpatrywanym atomem a jego sąsiadami.

O ile różnice wartości momentu magnetycznego stopów krystalicznych i szkielek metalicznych były stosunkowo niewielkie, to różnice w temperaturze Curie są już bardzo duże (rys. 3).



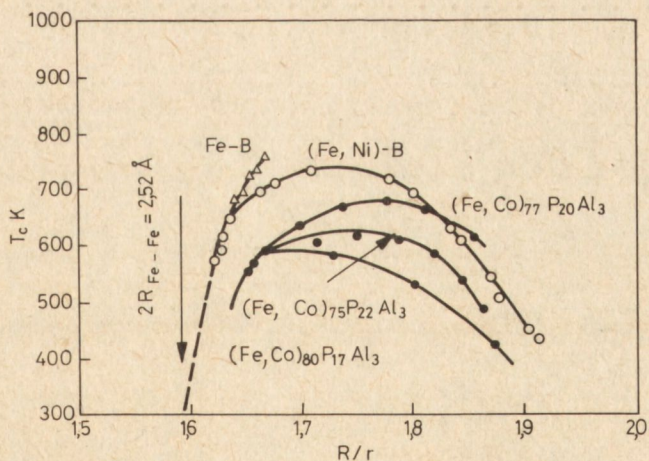
Rys. 3. Zależność temperatury Curie od liczby zewnętrznych elektronów (rodzaju pierwiastków) w stopach krystalicznych i materiałach amorficznych [8]

Jeśli uznamy przybliżenie pola molekularnego za zadowalające i sprawdzające się w znanych dotąd materiałach magnetycznych, to jak wynika ze wzoru (2) znacznym zmianom musi ulec energia wymiany. Trudno jest już przeprowadzać analogie między stopami krystalicznymi i materiałami amorficznymi. Wartość temperatury Curie świadczy o tym, jak głęboko różne zjawiska zachodzą w materiałach amorficznych w porównaniu ze stopami krystalicznymi. Być może zjawiska te nie tyle są różne, ile bardziej złożo-

ne. Dlatego oczekuje się, że ujawniane nowe własności materiałów amorficznych pozwolą na głębsze zrozumienie procesów jakie zachodzą we wszystkich ferromagnetykach również krystalicznych.

Z tabeli II wynika również, że zastępowanie boru metaloidami bogatymi w elektrony powoduje zmniejszenie temperatury Curie, mimo że moment magnetyczny przypadający na atom żelaza wzrasta a liczba atomów metaloidów jest stała. W materiałach, w których atomy paramagnetyczne są zastępowane atomami diamagnetycznymi, obniżenie temperatury Curie można próbować wyjaśnić rozcieńczaniem ośrodka ferro czy ferrimagnetycznego i zmniejszaniem energii wymiennej proporcjonalnie do liczby atomów diamagnetycznych. Wyniki tabeli II świadczą, że tak prosta interpretacja w szklach magnetycznych nie może być zastosowana; należy uwzględnić liczbę elektronów wprowadzanych przez metaloidy. Oczywiście osłabiają one energię oddziaływań wymiennych. Intensywnie poszukuje się mechanizmów prowadzących do takich właśnie wyników eksperymentalnych [13].

Chen, Sherwood i Gyorgy [3] dokonali próby wyjaśnienia T_c jako wyniku zmian odległości między atomami magnetycznymi. W związku z dyskusją energii wymiany, w starszych podręcznikach magnetyzmu podaje się wykres zależności całki wymiany J od stosunku odległości między atomami R do promienia atomowego r obliczony przez Bethego [1]. Miarą energii wymiany jest energia cieplna w temperaturze Curie i stąd przebieg zmian T_c w zależności od R/r powinien być analogiczny do przebiegu $J = f(R/r)$. Otrzymane przez autorów [3] wyniki przedstawia rys. 4.



Rys. 4. Zależność temperatury Curie od stosunku odległości międzyatomowych do promieni atomowych [3]

Krzywe z rys. 4 istotnie przypominają krzywą określającą zmianę całki wymiany. Autorzy [3] jednak stwierdzają, że dla wielu szkieł metalicznych

analogii takich nie da się przeprowadzić. Krzywa Bethego-Slatera [1, 12] była wielokrotnie analizowana. Chociaż wyniki analizy prowadziły do najróżnorodniejszych wniosków, często sprzecznych ze sobą, to wszystkie były zgodne, że krzywa Bethego-Slatera została obliczona na podstawie zbyt uproszczonych przesłanek. Nowsze podręczniki magnetyzmu nie zamieszczają jej w ogóle lub kwitują krótką wzmianką. Pomimo to, jeśli energia wymienna wywołuje spontaniczne namagnesowanie, tylko jej prawidłowe określenie może wyjaśnić temperaturę Curie. Jak dotąd energię wymienną udało się określić w magnetykach tlenkowych i chalcogenidach [12].

AMORFICZNE STOPY ZIEM RZADKICH (RE) Z METALAMI PRZEJŚCIOWYMI (TM)

Otrzymanie czystych metali przejściowych w fazie amorficznej jest technologicznie bardzo trudne. Świadczy to o małej stabilności tej fazy w czystych metalach. Jak wynika z własności szkielec metalicznych dodatek pewnej liczby atomów metaloidu stabilizuje wystarczająco fazę amorficzną w dość szerokich granicach temperatur. Stopy amorficzne czystych metali ziem rzadkich i czystych metali przejściowych nie wymagają innych rodzajów pierwiastków aby pozostawać w fazie nieuporządkowanej. Wykazują znaczną stabilność zarówno w szerokim zakresie temperatur, jak i szerokim zakresie wzajemnych stosunków $(RE)_{1-x}(TM)_x$ tj. szerokim zakresie wartości x .

Podobnie jak w przypadku szkielec metalicznych interpretację własności magnetycznych amorficznych stopów $(RE)_{1-x}(TM)_x$ rozpoczyna się od poszukiwania interpretacji ich odpowiedników krystalicznych. Badania nad stopami ziem rzadkich z metalami przejściowymi nie mają długiej tradycji. Niemniej dało się już wyodrębnić pewne cechy wspólne dla wielu stopów krystalicznych RE-TM. Stwierdzono mianowicie, że wypadkowy moment magnetyczny stopów RE-Co₅ i RE-Co₂ da się wyjaśnić jeśli się przyjmie, że stop składa się z dwu podsieci, z których jedną tworzą atomy ziem rzadkich a drugą atomy kobaltu. Spiny elektronowe w obu podsieciach są antyrównoległe. Oznacza to, że w każdej podsieci oddziaływania wymienne są ferromagnetyczne, a między podsieciami antyferromagnetyczne. Niepełna kompensacja spinów czyni te stopy swoistymi ferrimagnetykami. Podobną sytuację obserwuje się w stopach krystalicznych ziem rzadkich z żelazem, z wyjątkiem GdFe₅. Okazuje się, że atomy żelaza zajmują dwie różniące się pozycje w sieci krystalicznej. Sprawia to, że spiny w tych pozycjach skierowane są antyrównoległe, czyli jedno z nich mają ten sam zwrot co spiny ziem rzadkich.

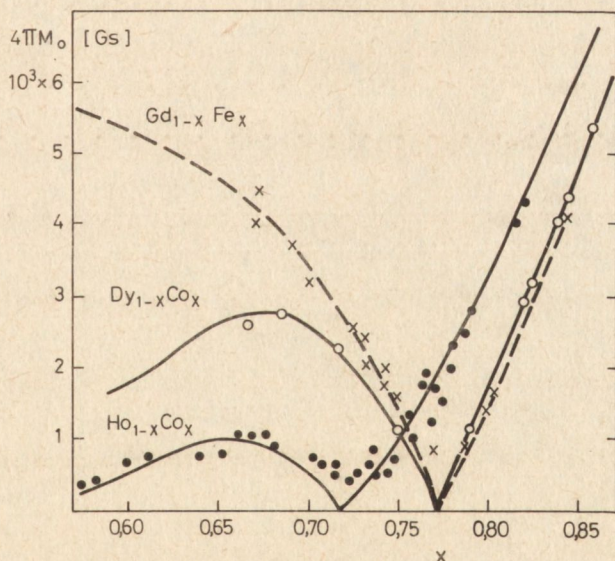
Odmienne oddziaływania obserwuje się natomiast w stopach ziem rzadkich z niklem. W tym przypadku oddziaływania między podsiecią RE i nik-

lem są ferromagnetyczne. Możliwa jest również zmiana oddziaływań w zależności od wzajemnych proporcji atomów ziem rzadkich i metali przejściowych. Sądzi się na przykład, że stopy RE-Mn₅ są ferromagnetyczne a stopy RE-Mn₂ - ferrimagnetyczne. Brak jest pełnych wyników i badania są kontynuowane.

Przytoczone przykłady świadczą, że cechy stopów krystalicznych ziem rzadkich z metalami przejściowymi są bardzo urozmaicone i nie da się na razie przedstawić ogólnych prawideł dla wszystkich kombinacji stopów RE-TM. Sytuacja jest jeszcze bardziej zawiłana w interesującym nas przypadku materiałów amorficznych; np. amorficzny stop Gd_{1-x}Cu_x do temperatury 50 K jest ferromagnetyczny nawet przy zawartości miedzi w stopie wynoszącej 86%. Takie stopy krystaliczne są antyferromagnetykami.

Ogólną podstawą wyjściową służącą do określenia momentów magnetycznych stopów amorficznych jest przyjęcie antyferromagnetycznych oddziaływań między atomami ziem rzadkich i atomami metali przejściowych. W chwili obecnej sporządza się listę odchyień od tej zasady i wkrótce zostaną prawdopodobnie sformułowane ogólne prawidłowości rządzące procesami fizycznymi, określającymi obserwowane własności stopów amorficznych.

Typowe zmiany magnetyzacji zależne od wzajemnych proporcji składników w cienkich warstwach amorficznych ilustruje rys. 5 [10].



Rys. 5. Zmiany magnetyzacji w stopach amorficznych typu RE_{1-x}TM_x w zależności od stosunków wzajemnych pierwiastków [10]

Z rys. powyższego wynika, że amorficzne warstwy RE-TM są ferrimagnetykami z charakterystycznym dla nich punktem kompensacji dla określonej wartości x w stopie (RE)_{1-x}(TM)_x.

Punkty na wykresie oznaczają wyniki eksperymentalne, a linie ciągłe przedstawiają wyniki obliczeń wykorzystujących teorię pola molekularnego. Aby uzyskać tak dużą zgodność wyników eksperymentalnych z obliczonymi autorzy założyli, że stałą wartość i niezależną od wzajemnych proporcji RE-TM mają:

- a) momenty magnetyczne przypadające na atom ziem rzadkich,
- b) współczynniki Landego g_{re} i g_{tm} ,
- c) stałe wymiany J_{tm-tm} , J_{re-re} i J_{re-tm} .

Przedstawione na wykresie zmiany magnetyzacji są przypisywane zmianom wzajemnych proporcji atomów RE-TM i co jest istotne zmianom momentów magnetycznych przypadających na atom metali przejściowych tj. Fe i Co. Jeśli ulegają zmianie momenty magnetyczne Fe i Co, to jest mało prawdopodobne aby stałe wymiany J_{tm-tm} , J_{re-tm} oraz współczynniki Landego g_{tm} zachowywały stałe wartości. Jest to przykład jak trudno jest znaleźć korelacje między danymi eksperymentalnymi a parametrami teorii. Większość prac eksperymentalnych z zakresu warstw amorficznych czyni identyczne założenia. Cytowana wyżej praca nie jest wyjątkiem.

Wspólny dla niemal wszystkich prac jest sposób określania momentu magnetycznego ziem rzadkich. Sprawa nie jest banalna, albowiem w ziemiach rzadkich pole krystaliczne nie jest w stanie naruszyć sprzężenia spinowo-orbitalnego. Elektrony f decydujące o własnościach magnetycznych atomów RE położone są głęboko tj. bliżej jądra niż elektrony d w metalach przejściowych oraz są ekranowane przez elektrony zewnętrzne. To właśnie jest powodem niewielkiego wpływu pola elektrostatycznego. Dlatego też, oprócz momentu spinowego powinno się uwzględniać moment orbitalny, a więc sumaryczny moment J lub odpowiadający mu moment magnetyczny. Wyniki eksperymentalne nie potwierdzają jednak tej zasady. Rhyne wysunął hipotezę, że energia wymienna określająca wypadkowy moment magnetyczny materiału w całości, a tym samym jego temperatura Curie, jest określona przez specyficznie pomyślaną część spinową ogólnego momentu μ_J ziem rzadkich [9]. Rozpatrzmy bliżej tę koncepcję.

Jeśli sprzężenie spinowo orbitalne jest względnie silne to całkowity moment magnetyczny atomu (rys. 6)

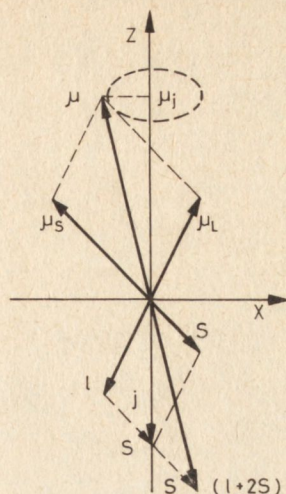
$$\underline{\mu} = \underline{\mu}_L + \underline{\mu}_S = -\mu_B (\underline{J} + \underline{S})$$

przy czym sprzężenie Russella-Saundersa jest zachowane.

W modelu wektorowym całkowity moment magnetyczny obraca się wokół momentu $\underline{\mu}_J$ przy czym, zgodnie z rys. 6,

$$\underline{\mu}_J = \underline{\mu}_{\parallel} = -\mu_B (\underline{J} + \underline{S}_{\parallel})$$

gdzie: $\underline{S}_{\parallel}$ jest składową spinu wzdłuż osi \underline{J} a średnia wartość składowej prostopadłej \underline{S}_{\perp} po pełnym obrocie wokół \underline{J} znika.



Rys. 6. Model wektorowy momentów magnetycznych i spinowych w atomie

Rhynie właśnie część momentu magnetycznego $\mu_{B \underline{S}_{\parallel}}$ wiąże z temperaturą Curie zarówno kryształów RE-TM jak i materiałów amorficznych. Zgodnie z rys. 6

$$S_{\parallel} = \frac{\underline{S} \underline{J}}{|\underline{J}|} \quad \text{a} \quad \underline{L}^2 = \underline{J}^2 + \underline{S}^2 - 2\underline{J}\underline{S}$$

Moment magnetyczny $\underline{\mu}_J$ przybierze więc postać:

$$\underline{\mu}_J = -\mu_B \underline{J} \left(1 + \frac{\underline{S} \underline{J}}{\underline{J}^2} \right) = -\mu_B \underline{J} \left(1 + \frac{\underline{J}^2 + \underline{S}^2 - \underline{L}^2}{2\underline{J}^2} \right) = \mu_B \underline{J} g_J$$

gdzie:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Z powyższego wynika, że współczynnik g_J składa się z dwóch części, przy czym część druga wynika z rozwinięcia składowej $\mu_{B \underline{S}_{\parallel}}$, którą oznaczamy przez $\underline{\mu}(S_{\parallel})$. Jeśli więc uwzględnić tylko tę drugą część współczynnika g_J tzn. $(g_J - 1)$ wówczas

$$\underline{\mu}(S_{\parallel}) = \mu_B (g_J - 1) \underline{J} \quad \text{lub} \quad |\underline{\mu}(S_{\parallel})| = \mu_B (g_J - 1) \sqrt{J(J+1)}$$

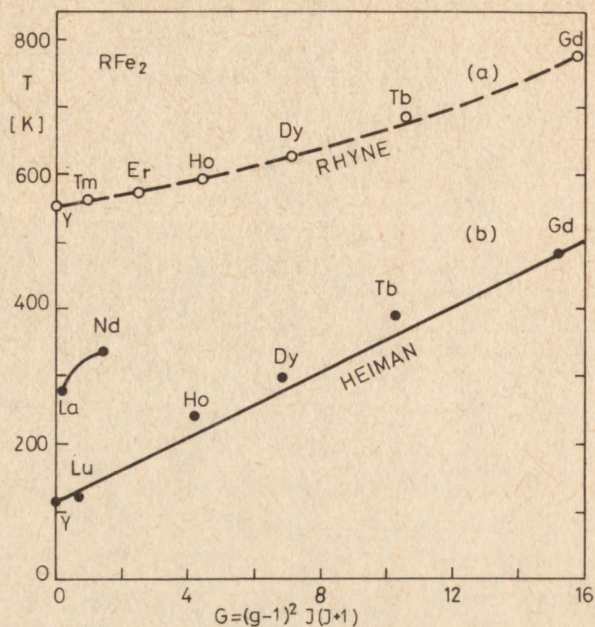
Współczynnik

$$G = (g_J - 1)^2 J(J+1) = S_{\parallel}^2$$

nosi nazwę współczynnika De Gennesa.

Zależność temperatury Curie od współczynnika G przedstawia rys. 7

[5, 9]



Rys. 7. Zależność temperatury Curie od współczynnika De Gennesa [9, 5]

Linia przerywana przedstawia wyniki dotyczące materiałów krystalicznych Re-Fe_2 [9], a linia ciągła wyniki uzyskane przez pomiary materiałów amorficznych [5]. Niemal liniowe zależności temperatur Curie od kwadratu efektywnego spinu $S_{\parallel}^2 = G$ wzbudziły nadzieję, że odkryto eksperymentalnie bardzo prosty związek między temperaturą Curie a efektywnym spinem atomu. Niestety, badania Heimana i współpracowników [5] wykazały, że ta regularność jest zakłócona przez LaFe_2 i NdFe_2 o małych współczynnikach G . Przegląd różnych własności La i Nd doprowadził autorów do wniosku, że obok efektywnego spinu wpływ na temperaturę Curie mają wymiary atomów ziem rzadkich. Nie udało się ustalić żadnej prawidłowości. Wyniki pomiarów T_c dla La i Nd przedstawiono również na rys. 7.

Można się już domyślać, że istotne są również wymiary atomów metali przejściowych i odległości między nimi a atomami ziem rzadkich. Z punktu widzenia rachunkowego oznacza to, że należy uwzględnić radialne części funkcji falowych elektronów 4f, 5p, 5d, 6s dla ziem rzadkich oraz 3d i 4s dla metali przejściowych, dla każdego atomu obu grup lub co najmniej stosunkowo wąskich podgrup. Aktualne prace teoretyczne [13] wydają się gubić w gąszczu trudności wywołanych między innymi niepewnością lub wręcz sprzecznością wyników eksperymentalnych.

Ze względu na to, że stopy amorficzne RE-TM są ferrimagnetykami Heiman i współpracownicy [5] dokonali próby określenia temperatury Curie na podstawie zmodyfikowanej teorii pola molekularnego Neela, zgodnie z którą [12]

$$3kT_C = a_{11} + a_{22} + \left[(a_{11} - a_{22})^2 + 4a_{12}a_{21} \right]^{1/2}$$

gdzie dla stopów $RE_{1-x}Fe_x$

$$a_{11} = (1 - x)z_1 J_{11} S_1 (S_1 + 1)$$

$$a_{22} = xz_2 J_{22} S_2 (S_2 + 1)$$

$$a_{11} a_{21} = x(1 - x)z_1 z_2 J_{12}^2 S_1 (S_1 + 1) S_2 (S_2 + 1)$$

przy czym z_i jest liczbą koordynacyjną przyjmowaną przez autorów za równą 12, $i = 1$ odnosi się do atomu Re a $i = 2$ - do atomu TM.

Aby otrzymać zgodność wyników eksperymentalnych z obliczonymi według powyższego wzoru autorzy przyjęli, że:

- 1) wartość spinu atomu żelaza zależy od zawartości atomów RE i ich efektywnego spinu tj.

$$S_{Fe} = 1,1 - (1 - x) \left[2,3 - 0,47(g - 1)J \right],$$

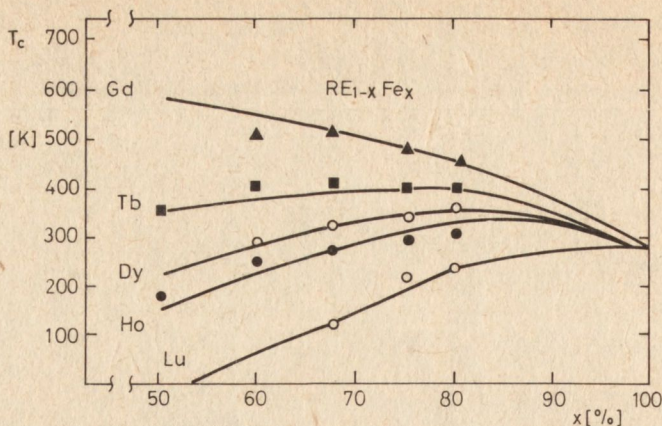
- 2) wartość spinu atomu RE a dokładniej $S_1(S_1 + 1)$ określa współczynnik De Gennesa G a więc kwadrat spinu efektywnego,
- 3) parametr wymiany między atomami RE jest stały dla wszystkich atomów ziem rzadkich i wynosi $J_{11} = 1,6 \cdot 10^{16}$ erg.,
- 4) parametry wymiany między atomami metali przejściowych oraz między atomami RE-TM w przeciwieństwie do założeń Roberta [10] są zmienne i zależą od liczby atomów ziem rzadkich tj.

$$J_{22} = 20,5 + 120,0 (1-x)$$

$$J_{12} = 2,25 - 53,0 (1-x)$$

Na rys. 8 wyniki obliczeń przedstawiono liniami ciągłymi a wyniki eksperymentalne punktami [5].

Obserwuje się dobrą zgodność obliczeń z eksperymentem. Wyłowienie prawidłowości na drodze eksperymentalnej, w tak dużym zbiorze materiałów złożonych z czternastu pierwiastków ziem rzadkich i siedmiu pierwiastków metali przejściowych, jest niezbędnym warunkiem opracowania poprawnego ilościowego opisu teoretycznego. Praca Heimana należy do niezbyt licznych prac tego typu i dlatego została tutaj przedstawiona. Analiza jednak czterech wymienionych założeń prowadzi do wniosku, że wszystkie są mało udokumentowane (tym samym wątpliwe) i nie mogą być podstawą do



Rys. 8. Zależność temperatury Curie $RE_{1-x}Fe_x$ od zawartości atomów żelaza x w materiale amorficznym [5]

budowania teorii. Zgodność wyników eksperymentalnych z obliczeniami otrzymał również Roberts ze współpracownikami (rys. 5), który u podstaw swych obliczeń założył stałość parametrów wymiany J_{11} , J_{22} i J_{12} bez względu na wartość atomów żelaza. Teorię jednak nie można manipulować dowolnie.

ANIZOTROPIA MATERIAŁÓW AMORFICZNYCH

Idealnie nieuporządkowany rozkład atomów w materiale amorficznym nie powinien prowadzić do anizotropowych własności magnetycznych. Z teoretycznego punktu widzenia w materiałach amorficznych nie oczekiwano anizotropii własności. Wyniki pomiarowe jednak wykazują, że anizotropia jest obserwowana, a kierunek osi łatwego magnesowania jest zależny od rodzaju atomów i ich wzajemnych stosunków występujących w materiale amorficznym. Jednocześnie zaobserwowano, że zarówno wartość jak i kierunek anizotropii zależą od sposobu przygotowania materiału. Występowanie anizotropii własności magnetycznych świadczy, że w materiałach amorficznych istnieje pewne uporządkowanie atomów. Nie są one idealnie amorficzne. Przyczyna tego uporządkowania nie jest obecnie jasna. Sięga się do wszystkich znanych dotąd w kryształach koncepcji wyjaśniających pochodzenie anizotropii magnetycznej.

Badania kryształów wykazały, że anizotropia magnetyczna, ogólnie biorąc, jest wywoływana dwoma czynnikami. Podstawowym - jest uporządkowanie atomów w sieci krystalicznej. W przypadku materiałów amorficznych idealnie nieuporządkowanych powód ten nie może być brany pod uwagę. Drugim czynnikiem obserwowanym w kryształach jest wymuszanie anizotropii przez bodźce zewnętrzne w najszerszym tego słowa znaczeniu, np.

przez sposób realizacji procesu technologicznego otrzymywania kryształów. Stwierdzono wpływ rodzaju i ciśnienia atmosfery w jakiej wytwarza się kryształy na ich własności anizotropowe. Okazało się bowiem, że atomy otaczającej atmosfery np. azotu, argonu, wodoru, tlenu i innej jaka jest stosowana w procesie technologicznym, przenikają do wnętrza tworzącego się kryształu powodując zmiany jego własności anizotropowych. Stwierdzono również, że luki tj. nieobsadzone węzły sieci krystalicznej zmieniają anizotropię magnetyczną. Taki sposób wymuszania zmian anizotropii jest często niezamierzony.

Stwierdzono też zmiany anizotropii po wygrzewaniu gotowego już kryształu, szczególnie jeśli wygrzewanie odbywało się w stałym polu magnetycznym.

Tę część anizotropii, która została spowodowana przez czynniki zewnętrzne przyjęto nazywać anizotropią indukowaną. W materiałach amorficznych z powodu braku sieci krystalicznej występować może tylko anizotropia indukowana. Można przypuszczać, że indukowanie anizotropii jest spowodowane kilkoma przyczynami jednocześnie, przy czym pewne z nich mogą okazać się dominujące w jednej klasie materiałów a znikomo małe w innej.

W kryształach metalicznych stwierdzono, że bardzo niewielkie ilości atomów azotu lub węgla zajmują pozycje między węzłami sieci i w czasie wygrzewania zmieniają je z całkowicie nieuporządkowanych w pozycje ułożone wzdłuż linii prostych i wzajemnie równoległych. Podobne zjawisko obserwuje się w ferrytach kobaltowych $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ z niewielką zawartością jonów kobaltu ($x \leq 0,15$), niklowych $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ i manganowych $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Takie uporządkowanie wywołuje znaczne zmiany anizotropii kryształów. Trzeba podkreślić, że liczba atomów, które je wywołują nie musi być duża. Taki sposób uporządkowania pojedynczych atomów wzdłuż prostych przyjął nazwę jednoatomowego uporządkowania kierunkowego i jest modelem wykorzystywanym do obliczeń ilościowych.

Jeśli jednak liczba atomów "domieszkowanych" jest znaczna, to uporządkowania takiego nie obserwuje się i nie da się wyjaśnić anizotropii indukowanej przy pomocy modelu jednoatomowego. Dlatego też powstała inna koncepcja, zwana kierunkowym uporządkowaniem par atomowych. W stanie nieuporządkowanym osie łączące centra dwóch (pary) atomów rozłożone są w kryształcie dowolnie. W stanie uporządkowanym osie te ustawione są wzajemnie równolegle wzdłuż linii prostych.

Zarówno uporządkowanie pojedynczych atomów, jak i ich par musi być spowodowane przez czynniki zewnętrzne. W kryształach magnetycznych dokonuje się tego przez wygrzewanie w odpowiedniej temperaturze, niekiedy w specjalnych warunkach np. w obecności różnych gazów, próżni czy pola magnetycznego. W większości wypadków anizotropia indukowana jest jednoosiowa.

Należy podkreślić, że stosowanie czynników zewnętrznych w stosunku do gotowego już kryształu nie jest warunkiem koniecznym powstania anizotropii indukowanej. Może być ona wytworzona w procesie produkcji materiału. Przykładem są ferryty nikłowe otrzymywane w atmosferze z niewystarczającą ilością tlenu. Część trójwartościowych kationów żelaza staje się dwuwartościowa i ona wywołuje anizotropię indukowaną.

Można przypuszczać, że uporządkowanie jedno lub dwuatomowe powstaje w materiałach amorficznych już w procesie ich powstawania.

Innym powodem mogą być naprężenia powstające w czasie ochładzania po zakończeniu procesu otrzymywania materiału. Naprężenia te mogą być inne wzdłuż większych wymiarów materiałów, a inne wzdłuż mniejszych jak ma to np. miejsce w warstwach cienkich. Jest to tzw. indukowana anizotropia naprężeń. Tego typu anizotropia może powstawać również w szklach metalicznych np. typu Metglas podczas formowania ich w cienkie paski.

Ostatnią ze znanych przyczyn anizotropii indukowanej może być zjawisko spontanicznej magnetostrykcji. Podczas studzenia materiału po jego wytworzeniu, pojawia się poniżej temperatury Curie magnetyzacja wytwarzająca pewne pole magnetyczne wewnętrzne. Pod jego wpływem następuje zjawisko magnetostrykcji polegające na kierunkowym kurczeniu lub rozszerzaniu materiału i powstawaniu związanych z tym naprężeń. Zjawisko takie nosi nazwę magnetostrykcji spontanicznej, a towarzyszące jej naprężenia są zwane naprężeniami spontanicznymi. Ten typ anizotropii indukowanej jest rozpatrywany również w materiałach amorficznych, szczególnie tych, które cechują się również znaczną magnetostrycją.

Katayama i współpracownicy [6] zmieniając warunki technologiczne otrzymywania warstw amorficznych Gd-Co i Gd-Fe doszli do następujących wniosków:

- 1) anizotropia indukowana w obu rodzajach materiałów jest wywołana zarówno uporządkowaniem par atomów metali przejściowych Co-Co i Fe-Fe, jak i mechanizmem naprężeń powstałych w procesie wytwarzania;
- 2) dominującą przyczyną anizotropii indukowanej w warstwach Gd-Co jest uporządkowanie par Co-Co, a w warstwach Gd-Fe mechanizm naprężeń.

Przedstawione wyniki eksperymentalne wykazują bardzo silny wpływ sposobu zastosowanego do otrzymania cienkich warstw amorficznych, a więc technologii. Wyniki eksperymentalne są przekonującą.

Bardzo prosty i prawdopodobnie dlatego podobający się model anizotropii indukowanej przedstawił Roberts ze współpracownikami [10].

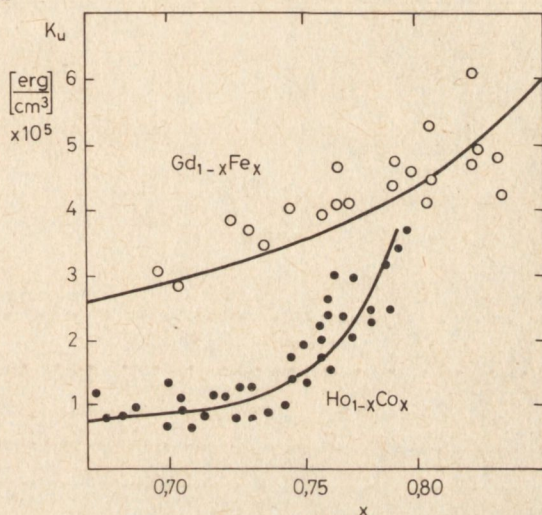
Autorom udało się dopasować wyniki obliczeń do danych eksperymentalnych, gdy założyli istnienie trzech rodzajów par atomów: 1) RE-RE; 2) TM-TM i 3) RE-TM. Takie założenie jest przekonujące, albowiem

oddziaływania wymienne w tego typu stopach są analogiczne. Oddziaływania określające anizotropię indukowaną są typu dipolowego, a stałą anizotropii warstwy amorficznej wyraża wzór

$$K_u = C_{tm-tm} M_{tm}^2 + C_{tm-re} M_{tm} M_{re} + C_{re-re} M_{re}^2$$

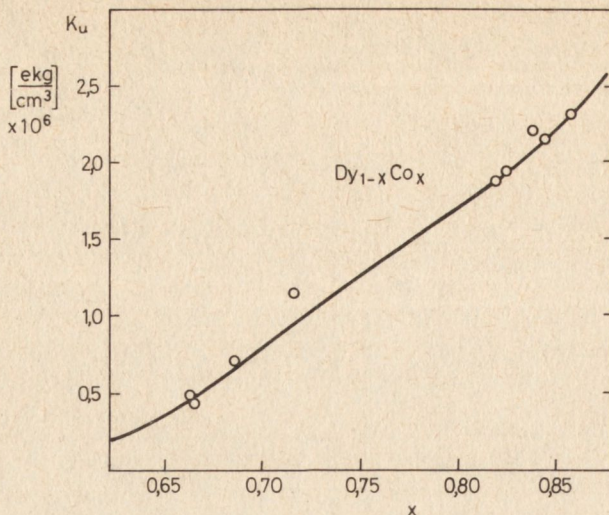
gdzie M_{tm} oznacza magnetyzację wnoszoną przez atomy metali przejściowych, a M_{re} magnetyzację ziem rzadkich.

Pierwszy i ostatni wyraz powyższego wzoru określają anizotropię indukowaną prostopadłą do powierzchni warstwy, a wyraz drugi - anizotropię równoległą do niej. Obliczenie K_u według powyższego wzoru skonfrontowano z wynikami eksperymentalnymi dla warstw Gd-Fe, Ho-Co i Dy-Co. Stałe sprzężenia C_i wyznaczono empirycznie. Otrzymane wyniki ilustruje rys. 9 i rys. 10 [10].



Rys. 9. Zależność anizotropii indukowanej od zawartości żelaza w materiale $Gd_{1-x}Fe_x$ [10]

Przedstawiona koncepcja jest pociągająca ze względu na prostotę i logikę oraz stanowi dobrą bazę do opisu teoretycznego. Jednak jej słuszność wymaga potwierdzenia przez większą liczbę eksperymentów.



Rys. 10. Zależność anizotropii indukowanej od zawartości atomów kobaltu x w materiale $Dy_{1-x}Co_x$ [10]

ZJAWISKA GALWANOMAGNETYCZNE

Zjawiskami galwanomagnetycznymi przyjęto nazywać zmianę oporności materiału magnetycznego pod wpływem zmian magnetyzacji M . Zmiany magnetyzacji dokonać można przez: 1) zmianę składu chemicznego magnetyka w procesie jego wytwarzania, 2) zmianę temperatury i 3) zmianę natężenia pola magnetycznego. W tym ostatnim przypadku pole magnetyczne jest skierowane zgodnie z kierunkiem przepływu ładunków (efekt podłużny) i prostopadle do kierunku przepływu ładunku (efekt poprzeczny). Bogatych informacji o charakterze przewodnictwa i jego związkach z magnetycznymi własnościami materiału dostarcza zjawisko Halla należące do efektów poprzecznych. Jeśli zastosować pola elektryczne zgodnie z osią x i magnetyczne zgodnie z osią z wówczas na ładunek elektryczny q działać będzie siła Lorentza

$$\underline{F} = q(\underline{E} + \underline{v} \times \underline{B}_0) \quad (1)$$

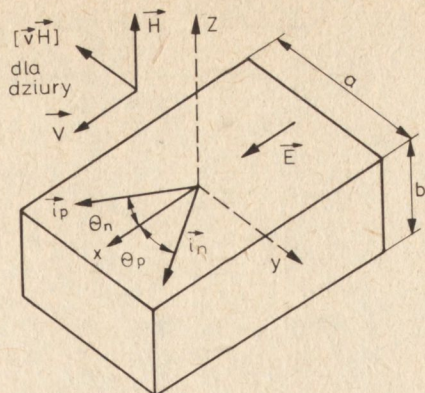
gdzie: $\underline{B}_0 = \mu_0 \cdot \underline{H}$, a $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ V}\cdot\text{s}/\text{A}\cdot\text{m}$

jest przenikalnością magnetyczną próżni (w układzie SI).

Równanie powyższe można przekształcić wykorzystując następujące związki:

$$\underline{i} = q \cdot n \cdot \underline{v} \quad \text{oraz} \quad \underline{F} = m \cdot \dot{\underline{v}}$$

gdzie: n jest gęstością ładunku elektrycznego, m jego masą a \underline{v} prędkością.



Rys. 11. Obraz zasady pomiaru zjawiska Halla

Wówczas wzór (1) przybierze postać:

$$\frac{d\underline{i}}{dt} = \frac{n \cdot q^2}{m} \underline{E} - \frac{q}{m} (\underline{i} \times \underline{B}_0) \quad (2)$$

Jeśli oznaczyć przez τ średni czas swobodnego ruchu ładunku, to w stanie stacjonarnym

$$\frac{d\underline{i}}{dt} = \frac{\underline{i}}{\tau}$$

Wzór zatem (2) przybierze postać

$$\underline{i} = \frac{n \cdot q^2 \cdot \tau}{m} \underline{E} - \frac{q \cdot \tau}{m} (\underline{i} \times \underline{B}_0) \quad (3)$$

Zgodnie z rys. 11 $i_z = 0$ a pozostałe składowe

$$i_x = \frac{E_x}{\rho} \quad (4)$$

$$i_y = u \cdot i_x \cdot B_0 + \frac{E_y}{\rho} \quad (5)$$

gdzie: u nosi nazwę ruchliwości ładunku i określone jest w sposób następujący

$$u = \frac{q \cdot \tau}{m} \quad (6)$$

Równania (4) i (5) pozwalają określić stopień odchylenia ładunku od osi x wyrażany zwykle przez kąt

$$\theta = \frac{E_y}{E_x} = \frac{i_y}{i_x} - u \cdot B_0 \approx -u \cdot B_0, \text{ jeśli } i_y \ll i_x \quad (7)$$

Ponadto wprowadza się pojęcie oporności właściwej Halla (rezystywności) zdefiniowanej w sposób następujący

$$\rho_H = \frac{U_y}{I_x} \quad (8)$$

gdzie: U_y jest napięciem wzdłuż osi y , a I_x prądem wzdłuż osi x ; przy czym zapisać je można w postaci

$$U_y = E_y \cdot b = E_x \left(\frac{i_y}{i_x} - u \cdot E_x \cdot B_0 \right) = \theta \cdot E_x \quad (9)$$

$$I_x = i_x \cdot b \cdot d \quad (10)$$

Podstawiając powyższe do wzoru (8) otrzymuje się

$$\rho_H = \theta \cdot \rho = -\rho \cdot u \cdot B_0 = R_0 \cdot B_0 \quad (11)$$

gdzie: ρ jest opornością właściwą (rezystywnością) materiału bez pola magnetycznego, a R_0 nosi nazwę zwykłej stałej Halla.

Jeśli pomiarów dokonuje się w materiale magnetycznym, to oprócz zewnętrznego pola magnetycznego H na ruch ładunków wpływa pewne pole wewnętrzne wywołane zmianą magnetyzacji M . Zmiana oporności Halla ρ_H (rezystancji) będzie wywoływana zarówno polem zewnętrznym, jak i polem wewnętrznym proporcjonalnym do magnetyzacji $H_M = \alpha \cdot M$. Oporność Halla (rezystancja) przybierze postać

$$\rho_H = R_0 (B_0 + \alpha \cdot M) = R_0 \cdot B_0 + R_M \cdot M \quad (12)$$

gdzie: R_M nosi nazwę spontanicznego lub nadzwyczajnego współczynnika Halla.

Często wprowadza się inną definicję spontanicznego współczynnika Halla korzystając z następującego związku

$$R_M = \mu_0 \cdot R_0 + R_s$$

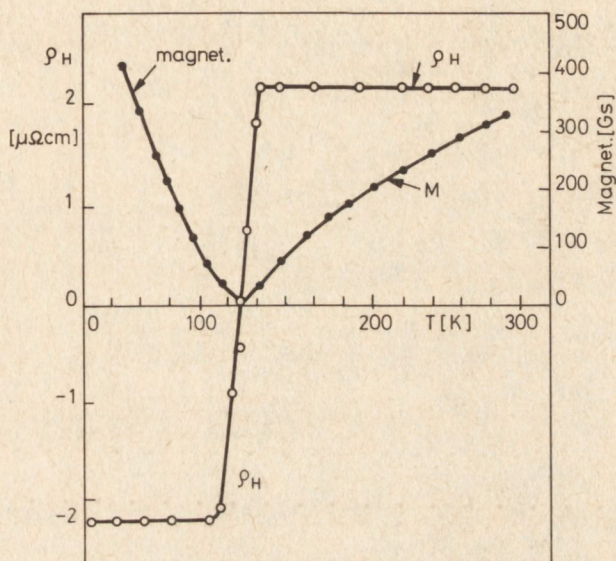
Wówczas rezystancja Halla (12) przybiera postać

$$\rho_H = R_0 \cdot B + R_s \cdot M \quad (13)$$

gdzie: $B = \mu_0 (H + M)$ w układzie SI,

W amorficznych materiałach magnetycznych zwyczajny współczynnik Halla R_0 jest bardzo mały (kilkadziesiąt a nawet kilkaset razy mniejszy od współczynnika R_S) i trudny do pomiaru. Dlatego na ogół nie uwzględnia go się w wynikach pomiarowych.

Charakterystyczna dla materiałów amorficznych jest stała wartość rezystywności ρ wynosząca kilkaset $\mu \cdot \Omega \cdot \text{cm}$. Znacznym natomiast zmianom ulega rezystancja Halla ρ_H , szczególnie w punktach charakterystycznych dla materiałów amorficznych jak np. temperatura kompensacji czy temperatura Curie. Przykładem zmian ρ_H i magnetyzacji jest rys. 12 [11] dla warstw gadolinowo-kobaltowych (Gd-Co).



Rys. 12. Zależność oporności Halla i magnetyzacji od temperatury [11]

Rys. 12 wykazuje, że w punkcie kompensacji, gdy magnetyzacje podsięci magnetycznych równoważą się rezystancja Halla zmienia znak. Wynika z tego, że znak rezystancji Halla jest czuły na zwroty momentów magnetycznych podsięci magnetycznych, a nie wypadkowego momentu magnetycznego całego materiału amorficznego.

Zmiana bowiem znaku rezystancji Halla wynika z odwrócenia się zwrotów magnetyzacji podsięci w punkcie kompensacji. Należy przy tym pamiętać, że zgodność zwrotu magnetyzacji z kierunkiem pola zachowuje podsięć o dominującej wartości magnetyzacji. Przed punktem kompensacji dominującą wartość magnetyzacji ma jedna podsięć, a powyżej punktu kompensacji - druga. Przy przekroczeniu punktu kompensacji następuje odwrócenie magnetyzacji o 180° w obu podsięciach.

Stwierdzono [7], że kąt Halla $\Theta_H = \rho_H / \rho$ jest w pierwszym przybliżeniu sumą kątów Halla poszczególnych podsieci. Aby więc wyjaśnić znak rezystancji Halla $\rho_H = R_s \cdot M$ wieloskładnikowego materiału amorficznego, należy znać znaki i wartości kąta Θ_{Hi} każdej podsieci. Wartość kąta Θ_{Hi} podsieci złożonych z atomów metali przejściowych (TM) jest proporcjonalna do zawartości tego pierwiastka w stopie. Analogiczna wartość podsieci złożonej z atomów ziem rzadkich (RE) nie jest zależna od liczby atomów (RE) w stopie. Nie potrafimy odpowiedzieć dlaczego tak jest. Aby określić znak i wartość kąta Halla bada się materiały jednoskładnikowe. I tak z pomiarów stopów ziem rzadkich ze złotem stwierdzono, że [7]:

$$\frac{\rho_H}{\rho} (\text{Gd}) \approx -4,5\%, \quad \frac{\rho_H}{\rho} (\text{Nd}) \approx +5\%, \quad \frac{\rho_H}{\rho} (\text{Tb}) \approx -3,9\%$$

$$\frac{\rho_H}{\rho} (\text{Pr}) \approx +2,4\%, \quad \frac{\rho_H}{\rho} (\text{Dy}) \approx -1,8\%$$

Należy nadmienić, że rezystywność ρ materiału jest zawsze dodatnia i prawie stała w szerokim zakresie temperatur. Istnieje zatem prosta proporcjonalność między kątem Θ_H a rezystancją ρ_H Halla. W celu ujednoczenia charakteryzowania materiałów przyjęto już wcześniej, że stosunek ρ_H / ρ będzie podawany w procentach. Magnetyzacja materiału jest oczywiście równoległa do pola magnetycznego.

Przedstawione wyniki liczbowe świadczą, że jedne ziemie rzadkie mają rezystancję Halla ujemną, a inne dodatnią. Zjawisko to nie znalazło jeszcze interpretacji. Podobnie jest również w przypadku metali przejściowych. Stwierdzono [7], że

$$\frac{\rho_H}{\rho} (\text{Fe}) \approx 2 \div 6\%, \quad \frac{\rho_H}{\rho} (\text{Mn}) \approx 0 \div -1\%$$

$$\frac{\rho_H}{\rho} (\text{Co}) \approx 0 \div 6\%, \quad \frac{\rho_H}{\rho} (\text{Ni}) \approx 0 \div -6\%$$

I tym razem rezystancje Halla są dodatnie i ujemne. Zjawisko jest niezwykle ciekawe.

Jeśli materiał amorficzny składa się z ziem rzadkich i metali przejściowych, to z grubsza biorąc mierzony stosunek ρ_H / ρ jest algebraiczną sumą takich stosunków poszczególnych podsieci. Istnieje jednak dodatkowa komplikacja. Rys. 12 przedstawia rezystancję Halla materiału Gd-Co, a więc złożonego z podsieci gadolinowej o ujemnej rezystancji Halla i kobaltowej o dodatniej rezystancji Halla. Z rys. 12 wynika, że poniżej punktu kompensacji rezystancja Halla jest ujemna, a powyżej - dodatnia. Ponadto należy

uwzględnić, że poniżej punktu kompensacji dominuje magnetyzacja podsi-
ci gadolinowej [11] i ma zwrot zgodny ze zwrotem zewnętrznego pola
magnetycznego. Podsić więc gadolinowa wywołuje ujemną rezystancję
Halla. Tymczasem magnetyzacja podsić żelaza ma zwrot przeciwny do
pola (ferrimagnetyk). Atomy żelaza wnoszą dodatnią rezystancję Halla,
jak podano to wyżej, ale wówczas gdy ich momenty magnetyczne są zgod-
ne ze zwrotem pola. Poniżej punktu kompensacji jest przeciwnie i dlatego
ich rezystancja Halla, jako zjawisko symetryczne względem pola, jest rów-
nież ujemna. Powyżej punktu kompensacji dominuje magnetyzacja podsić
złożonej z atomów żelaza i ma zwrot zgodny ze zwrotem pola, a więc
wprowadza rezystancję ρ_H dodatnią. Również dodatnią rezystancję ρ_H
wywołuje podsić gadolinowa, mając magnetyzację przeciwną polu.

Natomiast materiał (Gd-Ni) bogaty w nikiel poniżej punktu kompensacji
ma rezystancję Halla dodatnią, a powyżej - ujemną (przeciwnie niż na
rys. 12).

Można przypuszczać, że zjawisko Halla w materiałach amorficznych
znajdzie zastosowanie w miernikach pola magnetycznego. Współczynnik
Halla w materiałach amorficznych jest bowiem kilkaset razy większy niż
np. w żelazie.

(Tekst dostarczono 12.01.1981 r.)

LITERATURA

1. Bethe H.: Termaufspaltung in Kristallen, *Annal. Phys.*, 3, 1929, 133-208
2. Bozorth R.M.: *Ferromagnetism*, D. Van Nostrand Co., Toronto-New York-London, 1951
3. Chen H.S., Sherwood R.C., Gyorgy E.M.: The Influence of Composition and Aging on the Curie Temperature of Metallic Glasses, *JEEE Trans. on Magnetics*, vol. MAG-13, 1977, 1538-1541
4. Hasegawa R., O'Handley R.C., Mendelsohn L.I.: Advances in Ferromagnetic Metallic Glasses, *AIP Conf. Proc. Magnetism and Magnetic Materials - 1976*, 298-303
5. Heiman N., Lee K., Potter R.I.: Exchange Coupling in Amorphous Rare Earth - Iron Alloys, *AIP Conf. Proc., Magnetism and Magnetic Materials - 1975*
6. Katayama T., Hirano M., Koizumi Y., Kawanishi K., Tsushima T.: Different origin of the Perpendicular Anisotropy in Amorphous Gd-Fe from Gd-Co Films, *JEEE Trans. on Magnetics*, vol. MAG-13, 1977, 1603-1605
7. McGuire T.R., Gambino R.J., Taylor R.C.: Galvanomagnetic Effects in Amorphous Film Alloys, *JEEE Trans. on Magnetics*, vol. MAG-13, 1977, 1598-1600
8. Mizoguchi T.: Magnetism in Amorphous Alloys, *AIP Conf. Proc. Magnetism and Magnetic Materials - 1976*, 286-291
9. Rhyne J.J.: Curie Temperatures of Amorphous RFe_2 Alloys, *AIP Conf. Proc., Magnetism and Magnetic Materials - 1975*, 182-183
10. Roberts G.E., Wilson jr. W.L., Bourne jr. H.C.: Magnetic Properties of Ho-Co, Dy-Co and Gd-Fe Amorphous Films Prepared by Dual - Source Evaporation, *JEEE Trans. on Magnetics*, vol. MAG-13, 1977, 1535-1537
11. Shirakawa T., Nakajima Y., Okamoto K., Matsushita S., Sakurai Y.: The Kerr and the Hall Effects in Amorphous Magnetic Films, *AIP Conf. Proc. Magnetism and Magnetic Materials - 1976*, 349-451
12. Wadas R.: *Magnetism in Spinels, Garnets and Perovskites*, PWN, Warszawa 1974
13. Wohlfarth E.P.: Some Fundamental Aspects of Amorphous Magnetism, *JEEE Trans. on Magnetics*, vol. MAG-14, 1978, 933-938