

# 少量 Mn 替代对 $Gd_2Co_{17}$ 化合物结构与磁性的影响<sup>\*</sup>

张立刚<sup>1)</sup> 李云宝<sup>1)</sup> 张绍英<sup>2)</sup> 沈保根<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 武汉科技大学应用物理系, 武汉 430081)

<sup>2)</sup> 中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 北京 100080)

(2001 年 9 月 10 日收到, 2001 年 9 月 25 日收到修改稿)

通过 X 射线衍射和磁性测量研究了  $Gd_2Co_{17-x}Mn_x$  ( $x = 0-1$ ) 化合物的结构和磁性. X 射线衍射表明样品均为  $Th_2Zn_{17}$  型菱方结构. 晶胞体积随 Mn 含量  $x$  线性增大, 居里温度  $T_C$  单调下降, 饱和磁化强度  $M_s$  单调增加, 化合物的磁晶各向异性场  $\mu_0 H_a$  先随 Mn 含量减少, 当  $x = 0.6$  时达到最小, 然后再增大.

关键词: 2:17 型化合物, 晶体结构, 磁性

PACC: 7530, 7590

## 1. 引 言

$R_2Fe_{17}$  稀土铁基金属间化合物具有很高的室温饱和磁化强度和居里温度, 因而引起了人们极大的兴趣. 近些年来, 人们发现少量非磁性原子 Ga, Al, Si 对过渡族元素的替代不仅能大大提高  $R_2Fe_{17}$  化合物的居里温度, 使化合物由室温面各向异性转为轴各向异性, 而且可以提高  $R_2Fe_{17}$  [1-6] 化合物的磁晶各向异性场. 同时, 人们把替代原子由非磁性原子扩展到了 3d 过渡族原子, 把铁基化合物转向了钴基化合物. 并且人们发现用过渡族金属原子替代可以改善 2:17 型化合物的磁晶各向异性 [7]. 研究表明, 在 Mn 基合金和化合物中, Mn 原子具有复杂的磁行为 [8], 因而越来越引起人们的关注. Mn 原子的磁性强烈地依赖于晶体结构、Mn 原子间距、化合物的电子结构以及周围元素的性质和类型. 探讨替代元素 Mn 对 2:17 型化合物的磁性尤其是各向异性的影响 [9], 对于探索具有高磁晶各向异性场的材料是十分重要的. 近些年来, 沈保根课题组对  $R_2Co_{17-x}Mn_x$  ( $x = 0-5$ ) 化合物的结构和磁性进行了大量的研究. 在  $Gd_2Co_{17-x}Mn_x$  化合物中, 发现当 Mn 含量  $x = 1$  时, 即使使化合物呈现室温单轴各向异性. 为了进一步搞清楚  $Gd_2Co_{17-x}Mn_x$  化合物中少量 Mn 替代的显著影响, 这里我们将 Mn 含量  $x$  扩展到较小变化范围.

本文报道了  $Gd_2Co_{17-x}Mn_x$  ( $x = 0-1$ ) 化合物的结构和磁性.

## 2. 实 验

$Gd_2Co_{17-x}Mn_x$  ( $x = 0-1$ ) 合金是采用真空电弧炉在高纯氩气保护下熔炼而成. 为了弥补熔炼过程中的损失, Gd 和 Mn 按其重量百分比分别多添加 5% 和 10%. 所用元素纯度都在 99.9% 以上. 每个样品熔炼 3 次以上保证其均匀性, 然后密封在抽真空的石英管中, 在 1050°C 温度下退火 7d 以上. 制备好的样品均为 2:17 型菱方结构的单相化合物. 用 X 射线衍射测量了样品的晶格参量和晶胞体积. 用磁天平测量了样品的热磁曲线和居里温度. 用超导量子干涉仪测量了 5K 时的磁化曲线和饱和磁化强度. 为了研究化合物的磁晶各向异性, 将样品磨成微细粉末, 再加粘合剂在 1T 的磁场中取向固化, 然后作 X 射线衍射测量, 确定化合物的磁晶各向异性.

## 3. 结果与讨论

X 射线衍射结果表明,  $Gd_2Co_{17-x}Mn_x$  ( $x = 0-1$ ) 样品均为  $Th_2Zn_{17}$  型菱方结构 [10] (空间群为  $R\bar{3}m$ ) 的单相化合物. 由 X 射线衍射谱所确定的晶格常量  $a$ ,  $c$  和晶胞体积  $V$  的数据列于表 1. 如图 1 所示, 由于

\* 国家自然科学基金(批准号 50071041)资助的课题.

Mn 原子半径大于 Co 原子,所以,化合物的晶胞体积  $V$  随 Mn 含量的增大而线性增加.

用超导量子干涉仪测量了  $Gd_2Co_{17-x}Mn_x$  ( $x = 0-1$ ) 化合物在 5K 下的磁化曲线.根据趋近饱和定律作  $M-H^{-1}$  曲线,将其线性部分外推至  $H^{-1} = 0$  可获得饱和磁化强度  $M_s$ .其数据也列于表 1.如图 2 所示,对  $Gd_2Co_{17-x}Mn_x$  ( $x = 0-1$ ) 化合物,饱和磁化强度  $M_s$  随 Mn 含量的增加而增大.以前的研究表明,当 Mn 含量较小时 ( $x < 2$ ),饱和磁化强度  $M_s$  随 Mn 含量的增大而缓慢增大.这是因为 Mn 原子带有磁矩且与 Co 原子磁矩平行排列,导致化合物磁矩随 Mn 含量  $x$  的增大而增大.而当 Mn 含量较大时 ( $x > 2$ ),Mn 和 Co 原子磁矩反平行排列,甚至,在某些晶位上 Mn 原子磁矩消失,导致饱和磁化强度  $M_s$  急剧下降.这里的研究结果与以前一致.

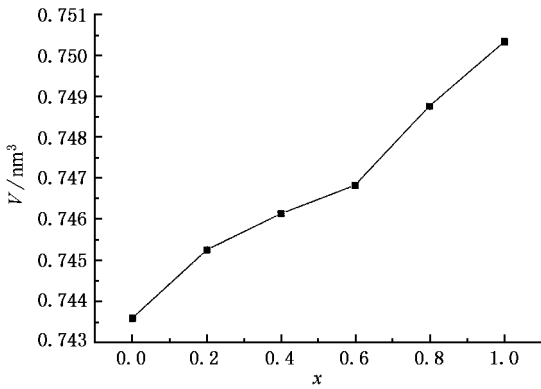


图 1 晶胞体积  $V$  与 Mn 含量  $x$  的关系

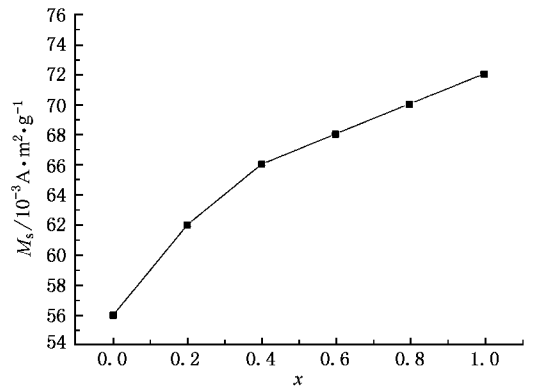


图 2 饱和磁化强度  $M_s$  随含量  $x$  的变化

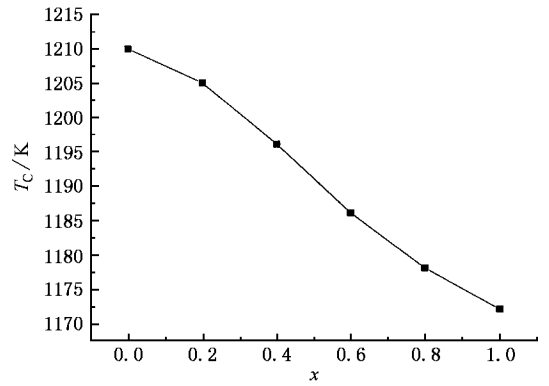


图 3 居里温度  $T_c$  随 Mn 含量  $x$  的变化

用磁天平测量了  $Gd_2Co_{17-x}Mn_x$  ( $x = 0-1$ ) 化合物的磁化强度随温度 ( $T > 300K$ ) 的变化关系.通过作  $M^2-T$  曲线,外推到  $M^2 = 0$  可得到化合物的居里温度  $T_c$ .其数值列于表 1.

表 1  $Gd_2Co_{17-x}Mn_x$  化合物的点阵参量  $a, c$  和晶胞体积  $V$ , 饱和磁化强度  $M_s$  ( $T = 5K$ ) 居里温度  $T_c$  和磁晶各向异场  $H_a$  ( $T = 300K$ )

化合物	$a/nm$	$c/nm$	$V/nm^3$	$T_c/K$	$M_s/10^{-3} Am^2 g^{-1}$	$\mu_0 H_a/T$
$Gd_2Co_{17}$	0.8387	1.2206	0.7436	1210	55.80	
$Gd_2Co_{16.8}Mn_{0.2}$	0.8389	1.2228	0.7452	1205	62.59	2.5
$Gd_2Co_{16.6}Mn_{0.4}$	0.8396	1.2223	0.7461	1196	66.06	1.3
$Gd_2Co_{16.4}Mn_{0.6}$	0.8402	1.2217	0.7468	1186	68.10	0.8
$Gd_2Co_{16.2}Mn_{0.8}$	0.8405	1.2239	0.7487	1178	70.21	2.7
$Gd_2Co_{16}Mn$	0.8411	1.2246	0.7503	1172	72.33	3.0

图 3 给出了  $Gd_2Co_{17-x}Mn_x$  ( $x = 0-1$ ) 化合物的居里温度  $T_c$  随 Mn 含量  $x$  的变化.由图 3 可知化合物的居里温度  $T_c$  随 Mn 含量  $x$  的增加线性下降.对于稀土钴基金属间化合物,居里温度主要取决于 T-T 和 R-T 间的交换作用.由于晶胞体积的膨胀,Co-

Co 原子间距增大,Co-Co 原子间的相互作用减弱,而且由于 Co-Mn, Mn-Mn 交换作用替代了部份 Co-Co 交换作用,使 T-T 交换作用变弱.同时由于 Gd-Co 原子磁矩反平行排列, R-T 相互作用减弱,导致化合物的居里温度  $T_c$  随 Mn 含量  $x$  的增加而线性下降.

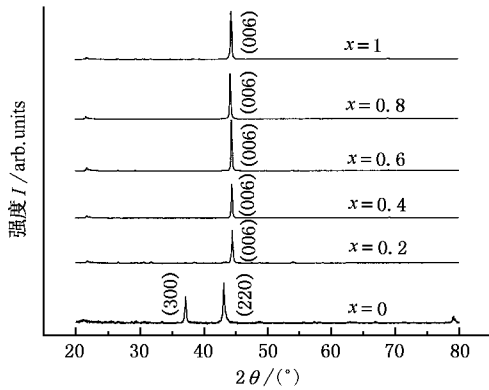
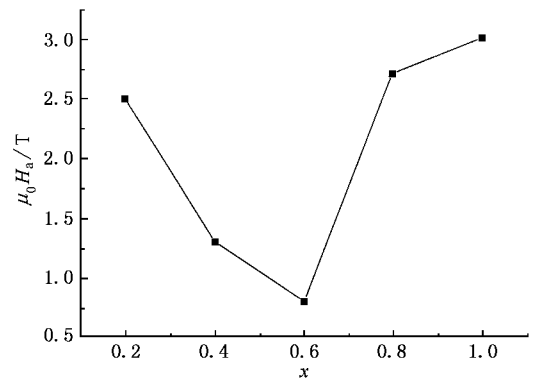


图4 取向样品的 X 射线衍射图

图4给出了  $Gd_2Co_{17-x}Mn_x$  ( $x=0-1$ ) 化合物磁场下取向样品的 X 射线衍射谱. 由图4可见, 当  $x=0$  时, 取向样品的  $(hk0)$  衍射峰增强 ( $00l$ ) 衍射峰消失说明样品为室温面各向异性, 而当  $x=0.2-1.0$  时 ( $00l$ ) 衍射峰增强和  $(hk0)$  衍射峰消失, 可判定样品为室温轴各向异性. 对  $Gd_2Co_{17-x}Mn_x$  化合物, 由于 Gd 的 4f 电子云呈球对称分布, 对化合物的各向异性没有贡献, 化合物的磁晶各向异性仅由 3d 次晶格决定, 而 3d 次晶格为室温面各向异性. 由于 Mn 的替代使 3d 次晶格由室温面各向异性变为了轴各向异性, 因而, 化合物由  $x=0$  的面各向异性变成了  $x=0.2-1.0$  的轴各向异性.

用超量子干涉仪测量了  $Gd_2Co_{17-x}Mn_x$  ( $x=0-1$ ) 化合物取向样品的难向和易向磁化曲线 ( $T=$

300K). 通过作  $(M_{易} - M_{难}) - H$  曲线, 外推到  $M_{易} - M_{难} = 0$  所得到的磁晶各向异性场  $\mu_0 H_a$  也列于表1. 图5给出了该化合物的磁晶各向异性场  $\mu_0 H_a$  随 Mn 含量  $x$  的变化规律. 从图5中可以看到化合物的磁晶各向异性场  $\mu_0 H_a$  先随 Mn 含量  $x$  减少, 当  $x=0.6$  时, 达到最小值, 然后随 Mn 含量  $x$  的进一步增加而增大.

图5 磁晶各向异性场  $\mu_0 H_a$  随 Mn 含量  $x$  的变化 ( $T=300K$ )

$Gd_2Co_{17-x}Mn_x$  ( $x=0-1$ ) 化合物的磁晶各向异性场  $H_a$  随 Mn 含量  $x$  的变化主要取决于 Mn 原子的择优占位和化合物的居里温度. 居里温度的下降引起各向异性场的变化较小 (居里温度随 Mn 含量  $x$  下降很缓慢) 因而, 总的结果可能与 Mn 原子的择优占位有关, 有待进一步研究.

[1] Shen B G, Cheng Z H, Liang B, Guo H Q and Zhang J X 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 1621  
 [2] Liang B, Shen B G, Wang F W, Zhao T Y, Cheng Z H, Zhang S Y, Gong H Y and Zhan W S 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 3452  
 [3] Zhang L G, Zhang S Y and Zhang H W 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 2241 (in Chinese) [张立刚、张绍英、张宏伟 1997 物理学报 **46** 2241]  
 [4] Zhang S Y, Shen B G, Li R W, Liang B, Zhang H W and Cheng Z H 1998 *Acta Phys. Sin.* (Over. Ed.) **5** 354  
 [5] Zhang H W, Zhang S Y and Shen B G 1999 *Acta. Phys. Sin.* **48** 163 (in Chinese) [张宏伟、张绍英、沈保根 1999 物理学报 **48** 163]

[6] Gao S X *et al* 1999 *Acta. Phys. Sin.* **48** 1751 (in Chinese) [高书侠等 1999 物理学报 **48** 1751]  
 [7] Cheng Z H, Shen B G, Zhang J X, Liang B, Guo H Q and Kronmuller H 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 3467  
 [8] Wang Y G 1997 *Ph. D. Thesis* (Hangzhou: Zhejiang University) [王寅刚 1997 博士学位论文 (杭州: 浙江大学)]  
 [9] Stayanarayana M V, Fujii H and Wallace W E 1984 *J. Magn. Mater.* **40** 241  
 [10] Stmat K J 1988 *Handbook of Magnetic Materials*, ed K H J Buschow **4** 131

# Effect of slight Mn doping on the structure and magnetic properties of $\text{Gd}_2\text{Co}_{17-x}\text{Mn}_x$ compounds<sup>\*</sup>

Zhang Li-Gang<sup>1)</sup> Li Yun-Bao<sup>1)</sup> Zhang Shao-Ying<sup>2)</sup> Shen Bao-Gen<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Department of Applied Physics, University of Science and Technology of Wuhan, Wuhan 430081, China)

<sup>2)</sup> State Key Laboratory for Magnetism, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

( Received 10 September 2001 ; revised manuscript received 25 September 2001 )

## Abstract

The structure and magnetic properties of  $\text{Gd}_2\text{Co}_{17-x}\text{Mn}_x$  ( $x = 0-1$ ) compounds with rhombohedral  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ -type structure were studied by X-ray diffraction and magnetic measurement. The unit cell volume  $V$  and the saturation magnetization  $M_s$  were found to increase linearly, while the Curie temperature  $T_C$  to decrease linearly with increasing Mn concentration. The magneto-crystalline anisotropy field  $\mu_0 H_a$  decreases first, reaches a minimum at  $x = 0.6$ , then increases with further increasing Mn concentration.

**Keywords** : 2:17-type compounds, structure, magnetism

**PACC** : 7530, 7590

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50071041 ).