

# Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.7</sub>(Fe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>1.95</sub> 合金的磁致伸缩、 自旋重取向和穆斯堡尔谱研究\*

郑小平<sup>1)</sup> 薛德胜<sup>1)</sup> 李发伸<sup>1)</sup> 成昭华<sup>2)</sup> 吴光恒<sup>2)</sup> 沈保根<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室,兰州 730000)

<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 5 月 16 日收到,2001 年 9 月 26 日收到修改稿)

系统研究了室温下 Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.7</sub>(Fe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>1.95</sub> (x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35) 合金中金属 Al 替代 Fe 对晶体结构、磁致伸缩、各向异性和自旋重取向的影响. 结果发现, x < 0.4 时, Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.7</sub>(Fe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>1.95</sub> 完全保持 MgCl<sub>2</sub> 立方 Laves 相结构, 晶格常量 a 随 Al 含量 x 的增加而增大. 磁致伸缩测量发现, 随着替代量 x 的增多磁致伸缩减小, x > 0.15 时超磁致伸缩效应消失; x < 0.15 时磁致伸缩在低场下 (H ≤ 4kA/m) 有小幅增加, 高场下迅速减小, 而且易趋于饱和, 说明添加少量 Al 有助于减小磁晶各向异性. 内禀磁致伸缩 λ<sub>111</sub> 随 Al 替代量 x 的增加大幅度降低. 对于 0 ≤ x < 0.15 穆斯堡尔效应表明, 随 Al 含量的增加 Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.7</sub>(Fe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>1.95</sub> 合金中发生了自旋重取向, 易磁化方向经历了 [111] → [uv0] → [uvw] 的转变. 由相对磁化率随温度的变化关系可以看出, Al 替代 Fe 使自旋重取向温度降低. 当 x = 0.15 时, Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.7</sub>(Fe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>1.95</sub> 合金中出现了少量非磁性相; x > 0.15 时, 合金在室温下呈现顺磁性.

关键词: 磁致伸缩, 立方 Laves 相, 自旋重取向, 各向异性, 穆斯堡尔谱

PACC: 7580

## 1. 引 言

三元稀土-铁合金 Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.7</sub>Fe<sub>2</sub> 是一种高性能超磁致伸缩材料, 商业上俗称 Terfenol-D, 具有巨磁致伸缩和低磁晶各向异性<sup>[1]</sup>, 在超声传感器和微动致动器等领域得到广泛应用. 然而, 这种材料尚存在一些不利特性, 如低拉伸韧性、易碎性、低电阻率和相对高的饱和场, 因此许多研究人员着眼于通过引入其他元素, 如 Mn, Co, Ni, Ga, Al, B 等替代 Fe, 以改善其宏观应用性能<sup>[2-5]</sup>. 其中 Al 是一种理想的替代物, Al 对 Fe 的替代在保持较大磁致伸缩的基础上<sup>[4]</sup>, 提高了电阻率、机械抗压强度<sup>[5]</sup>, 同时降低了各向异性<sup>[6-8]</sup>, 由此可研发出一种性能优异, 极富前景的新型巨磁致伸缩功能材料.

关于三元立方 Laves 相化合物 R<sub>x</sub>R<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub> (R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 为稀土元素) 的穆斯堡尔谱结果已有许多报道<sup>[9-11]</sup>. 这类化合物具有相同的晶体结构, 由于易磁化轴相对于晶胞晶轴的取向不同, 它们的穆斯堡尔谱有几种类型<sup>[12]</sup>: 易磁化轴平行于 [100] 轴时, 晶胞

中所有铁原子是等价的, 谱线是一套简单的六线峰, 正如对 HoFe<sub>2</sub> 和 DyFe<sub>2</sub> 的观察; 易磁化轴平行于 [111] 方向时, Fe 原子具有两个磁不等价位, Fe 原子数比为 3:1, 相应的谱线是强度比为 3:1 的两套六线峰的叠加, 正如 YFe<sub>2</sub>, TbFe<sub>2</sub>, ErFe<sub>2</sub> 的情形; 易磁化轴沿着第三主轴 [110] 时, 两个磁不等价位上的 Fe 原子数比为 2:2, 产生由两套强度比为 1:1 的六线重叠谱线, 低温下的 SmFe<sub>2</sub> 谱就是如此. 另外, Atzmony 和 Dariel 等<sup>[13]</sup>还讨论了 R<sup>1</sup>R<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub> 合金中非主立方对称轴易磁化方向 [uv0] 和 [uvw] 相应不等价位上的 Fe 原子数比分别为 1:1, 1:1:2, 他们运用唯象理论和单离子模型证实并预言了这些易磁化轴的存在.

Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.7</sub>Fe<sub>2</sub> 合金材料具有相当高的磁晶各向异性和高的磁致伸缩各向异性 |λ<sub>111</sub>/λ<sub>100</sub>| ≫ 1, 其多晶体中 λ<sub>s</sub> = 0.6λ<sub>111</sub> + 0.4λ<sub>100</sub>, 由此可见, 饱和磁致伸缩主要取决于 λ<sub>111</sub>. 此外, 该材料成分配比的变化对磁致伸缩、磁晶各向异性、自旋重取向温度等宏观特性及易磁化方向有很大影响. 本文系统研究了金属

\* 国家自然科学基金(批准号:19835050)和高等学校重点实验室访问学者基金资助的课题.

Al 替代 Fe 对材料宏观性能的改善和微观特性的影响.

## 2. 实 验

将高纯金属 Tb, Dy, Fe 和 Al ( $Tb, Dy : w_{at} = 99.98\%$ ,  $Fe, Al : w_{at} = 99.99\%$ ) 等原料, 按不同配比置于非自耗电弧炉中, 在高纯氩气氛下, 对样品反复熔炼六次. 熔炼过程中加入过量稀土金属 Dy, 可以补偿蒸发损失, 同时避免了其他相的出现. 在  $900\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$  退火热处理 50h, 最后制备成  $Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{1-x}Al_x)_{0.95}$  合金样品.

用 X 射线衍射仪 Rigaku D/max-2400 进行物相结构分析, 测量中由单色器得到单一的  $CuK\alpha$  特征辐射. 由应用软件 Powdercell 计算出样品的晶格常量.

利用多功能磁测量系统测量磁致伸缩随磁场的变化和相对磁化率随温度的变化, 测试样品被制备成  $5\text{mm} \times 6\text{mm} \times 2\text{mm}$  的长方体, 外加磁场高达  $800\text{kA/m}$ .

穆斯堡尔测量在标准等加速透射谱仪上进行, 放射源为  $^{57}\text{Co}$ , 先将样品在丙酮中研磨成细粉末, 然后与真空脂混合, 放在样品架上进行测量. 使用最小二乘法拟谱程序对实验谱线进行拟合.

## 3. 测量结果与讨论

所有均匀化的  $Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{1-x}Al_x)_{0.95}$  合金样品经 X 射线衍射 (XRD) 分析确定为单相, 如图 1 所示, 表明样品具有  $MgCu_2$  型 Laves 相结构. 由于  $Al^{3+}$  离子半径比  $Fe^{3+}$  的小, 晶格常量  $a$  随 Al 含量  $x$  的增多而增大, 如图 2 所示, 这与  $Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{1-x}Co_x)_2$  和  $Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{1-x}Be_x)_2$  的情形相似<sup>[6,7]</sup>, 遵循 Vegard 线性关系.

$Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{1-x}Al_x)_{0.95}$  合金磁致伸缩随磁场的变化关系如图 3 所示. 从图 3 中的插图可以发现, Al 的替代量较少时 ( $x < 0.15$ ), 低磁场下 ( $H \leq 40\text{kA/m}$ ) 磁致伸缩有所提高, 相反高磁场下含 Al 合金磁致伸缩明显低于无 Al 合金, 而且随着 Al 含量的增多, 磁致伸缩易趋于饱和, 这说明少量 Al 有利于降低磁晶各向异性, 因此引起易磁化轴转动, 即自旋磁矩重新取向, 显然磁致伸缩的变化和各向异性的减小均归因于 Al 对 Fe 的替代.  $x = 0.15$  磁致伸缩只有  $440 \times$

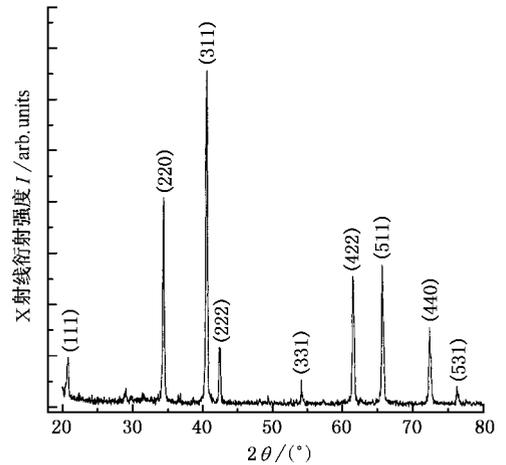


图 1  $Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{1-x}Al_x)_{0.95}$  合金的 X 射线衍射谱图

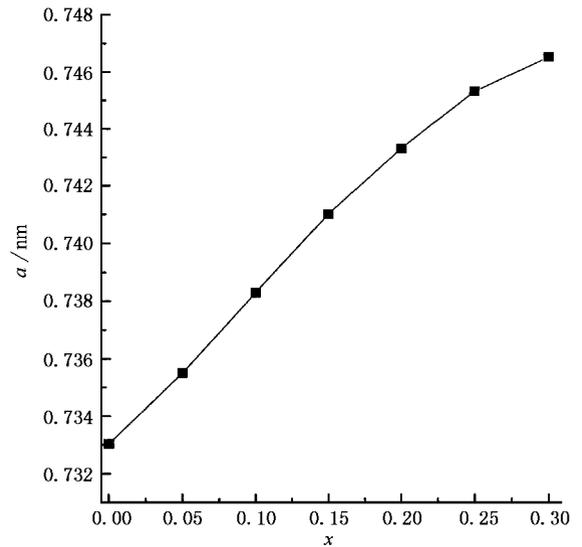


图 2  $Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{1-x}Al_x)_{0.95}$  合金的晶格常量  $a$  随 Al 含量  $x$  的变化关系

$10^{-6}$  降低近 70%. Al 含量较多 ( $x > 0.15$ ) 时,  $Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{1-x}Al_x)_{0.95}$  合金的磁致伸缩低于  $100 \times 10^{-6}$ , 超磁致伸缩效应消失.

对多晶样品  $Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{1-x}Al_x)_{0.95}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 进行 X 射线步进扫描, 可以看出, 随 Al 替代量的增多, (440) 峰位向低角度量方向移动, 这也说明晶格常量随 Al 含量的增多有所增大. 由于内禀磁致伸缩的存在, 致使立方 Laves 相结构发生晶格畸变, (440) 衍射峰劈裂形成六角形的 (208) 和 (220) 峰. 根据 (1) 式可求出内禀磁致伸缩  $\lambda_{111}$ .

$$\lambda_{111} = \frac{\Delta d}{d} = \frac{\sin\theta_2 - \sin\theta_1}{\sin\theta_1}, \quad (1)$$

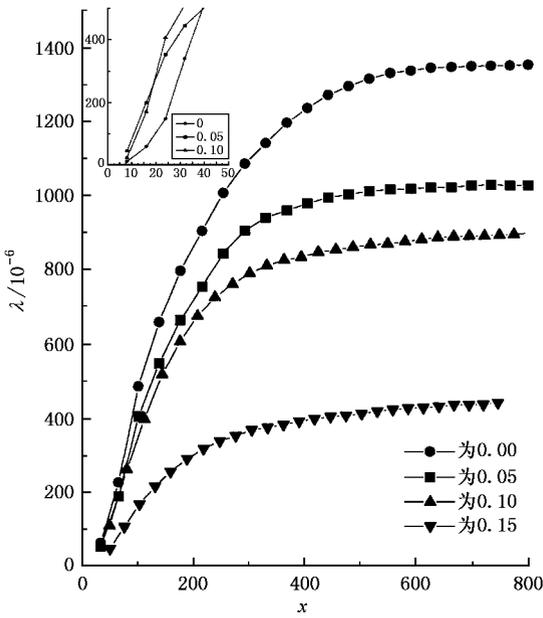


图3 Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.7</sub>(Fe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>1.95</sub> (x = 0, 0.05, 0.1 和 0.15)合金磁致伸缩 λ 对磁场 H 的依赖关系

式中  $\theta_1, \theta_2$  为 (208) (220) 峰的衍射角.

图4给出内禀磁致伸缩  $\lambda_{111}$  随 Al 含量 x 的变化关系,可以看出,在 Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.7</sub>(Fe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>1.95</sub> (x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2)合金中,随 Al 替代量 x 的增多,内禀磁致伸缩  $\lambda_{111}$  迅速降低,少量 Al 替代 Fe 也会大大降低磁致伸缩  $\lambda_{111}$ . 当 x = 0.2 时,磁致伸缩

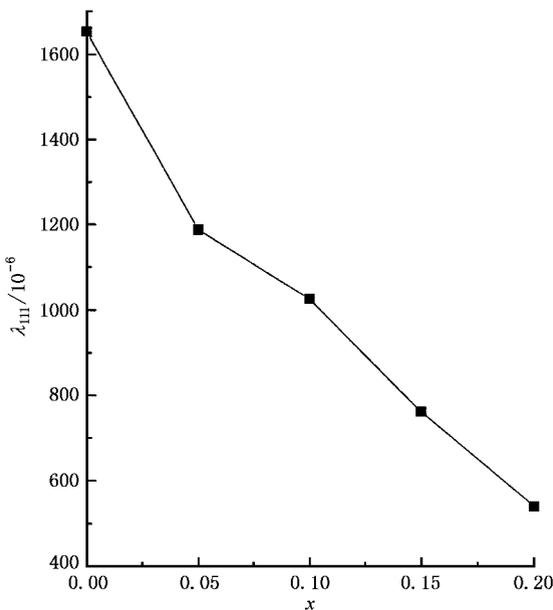


图4 Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.7</sub>(Fe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>1.95</sub>合金内禀磁致伸缩  $\lambda_{111}$  与 Al 含量 x 的关系

由 x = 0 时的  $1654 \times 10^{-6}$  降到  $540 \times 10^{-6}$ , 下降幅度高达  $1100 \times 10^{-6}$ . 这与磁致伸缩的测量结果基本一致.

相对磁化率  $\chi_r$  随温度 T 的变化关系如图5所示,升温和降温过程中,易磁化轴方向发生改变,相对磁化率随温度的变化曲线出现极值点,由于样品和温控部件间热传导的差异,升温过程和降温过程的极值点不完全一致,取两者的平均值作为自旋重取向温度.图6给出各向异性补偿温度  $T_m$  与 Al 替

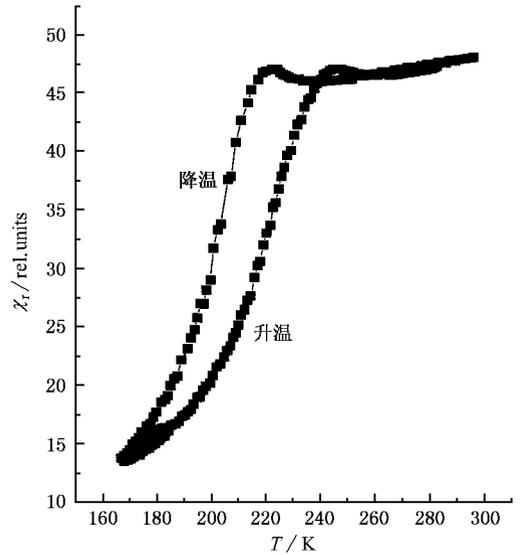


图5 Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.7</sub>(Fe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>1.95</sub>合金相对磁化率  $\chi_r$  随温度 T 的变化关系

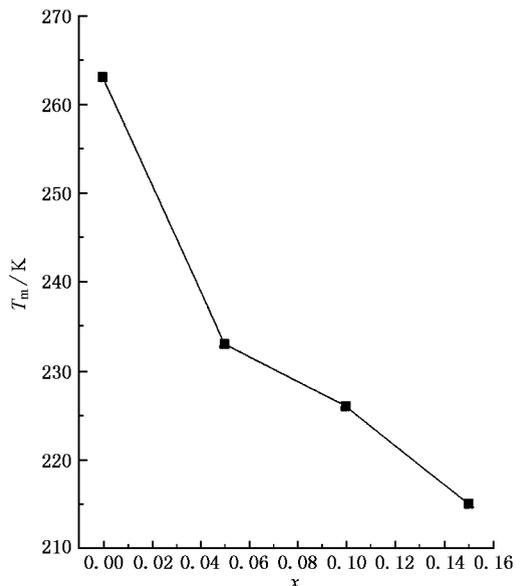


图6 Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.7</sub>(Fe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>1.95</sub>合金自旋重取向温度  $T_m$  与 Al 含量 x 的关系

代量  $x$  之间的关系, 自旋重取向温度随 Al 含量的增多而下降.

图 7 是  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{1.95}$  系统 ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$  和  $0.35$ ) 室温下的穆斯堡尔谱, 图 7 中实线为经最小二乘法拟合后的理

论结果, 虚线为实验谱, 两者符合得很好. 由图 7 可以看出: 谱线相当复杂, Al 含量不同谱线有不同特征. 当  $x < 0.15$  时, 由于 Al 原子随机分布于 Fe 子晶格上, 造成超精细场的宽化, 随着 Al 含量的增加, 自旋重新取向, 相应谱线有很大变化, 不同 Al 含量下,

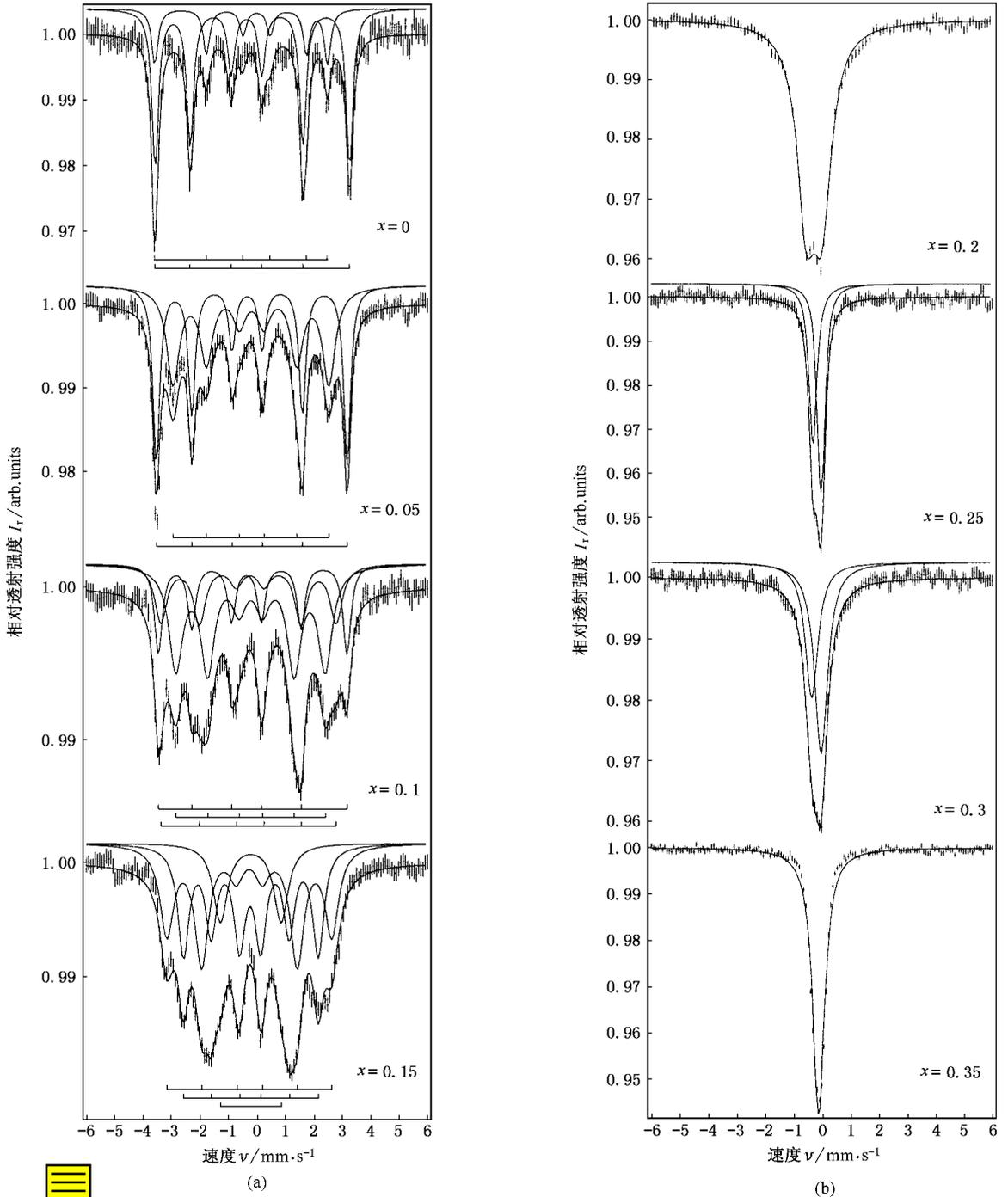


图 7  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{1.95}$  系统室温下的穆斯堡尔谱

各谱线中的子谱强度比分别为  $1:3(x=0)$ ,  $1:1(x=0.05)$ ,  $1:1:2(x=0.1)$ , 表明易磁化轴经历了一系列变化  $[111] \rightarrow [uv0] \rightarrow [uvw]$ . Al 原子对 Fe 原子的替代使易磁化轴逐渐偏离了立方晶体的主对称轴, 从而导致宏观磁致伸缩的降低, 拟合结果表明,  $x=0.15$  时, 合金中 90% 的 Fe 自旋磁矩重新取向, 易磁化轴方向为  $[uv0]$ , 它在室温下约 10% 的顺磁相, 该成分下样品产生部分磁相变. 当  $x > 0.15$  时, 谱线为双峰谱, 说明此时合金呈顺磁相. 穆斯堡尔谱与磁致伸缩、相对磁化率的测量结果相一致.

尽管  $\text{Re}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  的各向异性主要取决于稀土离子与晶场的相互作用, 但 Fe 离子和 Al 离子对各向异性也有较小的贡献, 这一贡献影响了晶场相互作用, Al 原子替代 Fe 原子所引起的晶格常量变化也间接对晶场相互作用产生影响<sup>[14]</sup>. 因此,  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{1.95}$  系统中自旋重取向归因于晶场相互作用的变化和 Al 离子所引入的交换劈裂.

## 4. 结 论

对于三元合金  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{1.95}$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$  和  $0.35$ ) 系统, 其 X 射线衍射、磁致伸缩、自旋重取向和穆斯堡尔谱的研究结果表明, 适量金属 Al 的引入 ( $x < 0.4$ ) 对晶体结构没有影响, 合金仍然保持  $\text{MgCu}_2$  型的立方 Laves 相结构;  $x < 0.15$  时, 随着 Al 含量的增多, 合金的磁致伸缩在低场下 ( $H \leq 40\text{kA/m}$ ) 有小幅增加, 高场下迅速减小, 而且更易趋于饱和;  $x > 0.15$  时超磁致伸缩效应消失; 内禀磁致伸缩随 Al 含量迅速降低; Al 对 Fe 的替代使各向异性补偿温度移向低温区; 当  $0 \leq x < 0.15$  时,  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{1.95}$  系统中发生自旋重取向, 易磁化方向经历了  $[111] \rightarrow [uv0] \rightarrow [uvw]$  的转变,  $x=0.15$  时合金中出现了少量非磁性相,  $x > 0.15$  时, 合金呈现顺磁态.

- |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>[ 1 ] Clark A E 1980 in <i>Ferromagnetic Materials</i>, ed E P Wohlfarth (Amsterdam: North-Holland) <b>1</b> 531</p> <p>[ 2 ] Funayama T, Kobayashi T, Sakia I and Sahashi M 1992 <i>Appl. Phys. Lett.</i> <b>61</b> 114</p> <p>[ 3 ] Du J, Wang J H, Tang C C, Li Y X, Wu G H and Zhan W S 1998 <i>Appl. Phys. Lett.</i> <b>72</b> 489</p> <p>[ 4 ] Prajapati K, Jenner A G, Schulze M P and GreenOugh R D 1993 <i>Appl. Phys.</i> <b>73</b> 6171</p> <p>[ 5 ] Zheng X P, Xue D S and Li F S 2001 <i>J. Lanzhou University</i> <b>4</b> 31 (in Chinese)</p> <p>[ 6 ] Shih J C, Chin T S, Chen C A and Fang J S 1999 <i>J. Magn. Mater.</i> <b>191</b> 101</p> | <p>[ 7 ] Dhillsha K R and Rama Rao K V S 1993 <i>J. Appl. Phys.</i> <b>73</b> 1380</p> <p>[ 8 ] Prajapati K, Jenner A G and GreenOugh R D 1995 <i>IEEE Trans. Magn.</i> <b>51</b> 3976</p> <p>[ 9 ] Atzmony U and Dariel M P 1973 <i>Phys. Rev. B</i> <b>7</b> 7</p> <p>[ 10 ] Dublon G, Atzmony U, Dariel M P and Shaked H 1975 <i>Phys. Rev. B</i> <b>12</b> 4628</p> <p>[ 11 ] Atzmony U and Dariel M P 1974 <i>Phys. Rev. B</i> <b>10</b> 2060</p> <p>[ 12 ] Bowden G J, Bunbury D St P and Synder R E 1968 <i>J. Phys. C</i> <b>2</b> 1367</p> <p>[ 13 ] Atzmony U and Dariel M P 1976 <i>Phys. Rev. B</i> <b>13</b> 4006</p> <p>[ 14 ] Senthil Kumar M, Reddy K V and Rama K V S 1995 <i>Phys. Rev. B</i> <b>52</b> 6542</p> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

# Magnetostriction , spin reorientation and Mössbauer study of $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{1.95}$ intermetallic compounds \*

Zheng Xiao-Ping<sup>1)</sup> Xue De-Sheng<sup>1)</sup> Li Fa-Shen<sup>1)</sup> Cheng Zhao-Hua<sup>2)</sup> Wu Guang-Heng<sup>2)</sup> Shen Bao-Gen<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Key Laboratory for Magnetism and Magnetic Material of Education Ministry of China , Lanzhou University , Lanzhou 730000 ,China )

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

( Received 16 May 2001 ; revised manuscript received 26 September 2001 )

## Abstract

The effect of Al substitution for Fe on the structure , magnetostriction , anisotropy and spin reorientation of a series of  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{1.95}$  alloys (  $x = 0 , 0.05 , 0.1 , 0.15 , 0.20 , 0.25 , 0.30 , 0.35$  ) at room temperature has been investigated. It was found that all the compositions of  $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_{1.95}$  substantially retained the  $\text{MgCu}_2$ -type C-15 cubic Laves phase structure and the lattice constant increases with increasing  $x$ . The substitution of Al increases slightly the magnetostriction in low magnetic field (  $H \leq 40\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$  ) when  $x < 0.15$  , however , the magnetostriction decreases sharply , but is saturated more easily with increasing  $x$  in a higher applied field and the magnetostrictive effect disappears at  $x > 0.15$ . The intrinsic magnetostriction  $\lambda_{111}$  decreases sharply also with increasing  $x$ . The Mössbauer spectra show that for  $0 \leq x < 0.15$  alloys , spin reorientation is present with increasing Al concentration and the easy magnetization direction ( EMD ) undergoes the transition from  $[111]$  to  $[uv0]$  and to  $[uvw]$ . A small amount of non-magnetical phase exists for  $x = 0.15$  , and the alloys become paramagnetism when  $x > 0.15$ . The measurements of relative susceptibility indicate that the temperature of spin reorientation decreases with increasing  $x$ .

**Keywords** : magnetostriction , cubic Laves phase , EMD , anisotropy , Mössbauer spectroscopy

**PACC** : 7580

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 19835050 ) , and by the Foundation of Visiting Scholars of Key Laboratory in Higher Education Institutions , China.