

$Y_2(Fe_{1-x-y}, Co_y, Cr_x)_{17}$ 化合物的结构及居里温度^{*}

郝延明^{1)†} 赵伟²⁾ 高艳¹⁾

¹⁾天津师范大学物理系, 天津 300074)

²⁾东北林业大学, 哈尔滨 150040)

(2003 年 2 月 10 日收到, 2003 年 2 月 28 日收到修改稿)

通过 x 射线衍射及磁测量手段研究了 $Y_2(Fe_{1-y-x}, Co_y, Cr_x)_{17}$ 化合物的结构及居里温度. 研究表明 $Y_2(Fe_{1-y-x}, Co_y, Cr_x)_{17}$ 化合物具有六角相的 Th_2Ni_{17} 型结构. 随着 x 的增加, $Y_2(Fe_{1-y-x}, Co_y, Cr_x)_{17}$ 化合物的单胞体积呈现先小后大的非线性减小. 通过 $Y_2(Fe_{1-y-x}, Co_y, Cr_x)_{17}$ 化合物居里温度的变化, 研究了 Y_2Fe_{17} 化合物中哑铃晶位上的 Fe 原子对之间的交换作用, 从而在实验上证明了在 Y_2Fe_{17} 化合物中, 哑铃晶位上的 Fe 原子对之间存在反铁磁交换作用. 研究表明在 Y_2Fe_{17} 化合物中, Cr, Co 同时少量替代 Fe 时, 化合物的居里温度有显著提高.

关键词: $Y_2(Fe_{1-y-x}, Co_y, Cr_x)_{17}$ 化合物, x 射线衍射, 居里温度

PACC: 7550B, 7530C

1. 引言

具有 Th_2Zn_{17} 或 Th_2Ni_{17} 结构的二元稀土-铁化合物 (R_2Fe_{17}) 虽然具有很高的饱和磁矩, 但它们的居里温度低, 室温下易面各向异性, 因此不能成为实用永磁材料. 为了克服这两个缺点, 人们已经做了很多工作^[1-10], 最有效的方法是引入间隙原子(如 H, N, C 等)或采用其他元素(如 Al, Ga, Si)部分替代铁^[4-10]. 这两种方法都可以改善化合物的磁晶各向异性, 并且都能使化合物的居里温度有很大提高. 关于 Al, Ga 少量替代引起化合物的居里温度升高, 人们一般认为是这种替代引起了化合物单胞体积的膨胀, 从而改善了 3d 次晶格中的铁磁交换作用的结果^[9, 11], 而 Si 少量替代时, 虽然化合物的单胞体积不但不膨胀反而略有收缩, 但化合物的居里温度却也有显著升高^[8], 这种伴随单胞体积收缩而居里温度升高的非磁性(或弱磁性)元素的替代具有一定的基础研究意义, 已经引起了基础研究工作者广泛注意^[10].

长期以来, 人们一直推测在 R_2Fe_{17} 晶格中, 哑铃位(4f 或 6c 晶位)上的铁原子之间存在反铁磁交换

作用, 这是导致 R_2Fe_{17} 化合物居里温度低的重要原因之一. 同时哑铃位上的铁原子对 R_2Fe_{17} 化合物的磁晶各向异性也有重要影响, 但实验上很少能证明这一点^[12]. 在以前的研究中, 人们曾发现在 R_2Fe_{17} 化合物中, Cr 替代 Fe 时有择优占据 4f 晶位的倾向^[13]; Co 少量替代 Fe 时倾向于不占据 4f 晶位, 而在其他晶位随机占据^[14]. 在此基础上, 本文通过对比研究 Cr, Co 替代时 $Y_2(Fe_{1-y-x}, Co_y, Cr_x)_{17}$ 化合物的居里温度, 来研究哑铃位上的铁原子之间的磁交换作用.

2. 实验方法

实验用样品是在充氩气的真空电弧炉中熔炼而成, 反复熔炼了 3 到 4 次. 所用原材料的纯度均高于 99.5%. 将炼好的样品封在真空石英管中, 在 1050℃ 的温度下保温 30 h, 再放入水中迅速冷却至室温. 将得到的样品在石油醚的保护下磨成粉末, 为减小应力对 x 射线衍射测量的影响, 将该粉末封在真空石英管中, 300℃ 下保温 3 h, 再缓慢冷却到室温. 实验中采用 Cu 的 $K\alpha$ 线进行结构测量, 采用振动样品磁强计在弱场(40 kA/m)下测量样品的居里温度.

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 50271022), 教育部优秀青年教师资助计划项目(批准号: 1999)及天津市教委基金项目(批准号: 020401)资助的课题.

[†] E-mail: yanminghao@eyou.com

3. 实验结果及讨论

室温(300 K)下的多晶粉末样品的 x 射线衍射表明 $Y_2Fe_{17-x}Cr_x$ ($x=0-4$), $Y_2CrFe_{16-x}Co_x$ ($x=0-3$), $Y_2CoFe_{16-x}Cr_x$ ($x=0-3$) 化合物具有单相 Th_2Ni_{17} 型结构. 图 1 给出了 $Y_2Fe_{17-x}Cr_x$ ($x=0-4$) 及 $Y_2CoFe_{16-x}Cr_x$ ($x=0-3$) 样品的单胞体积随 x 的变化关系, 它表明随着替代量的增加, 化合物单胞体积在 x 比较小时减小比较缓慢, 而在 $x \geq 2$ 时, 化合物单胞体积以较大的幅度减小. 我们认为化合物的单胞体积随替代量的这种变化关系不仅仅反映了原子大小之间的关系, 而且与化合物的磁性质有关, 即与化合物中的磁交换作用及自发磁化强度有关.

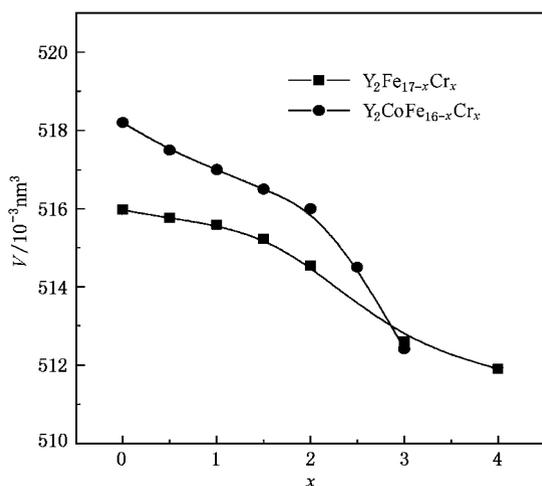


图 1 $Y_2Fe_{17-x}Cr_x$ 及 $Y_2CoFe_{16-x}Cr_x$ 化合物的单胞体积随 x 的变化关系

一般地说, 在合金中作元素替代时, 如果只考虑替代及被替代原子的体积因素, 在无限稀释的情况下, 当小原子替代大原子时, 合金的体积应该呈现严格的线性减小. 在实际情况下, 合金中的原子不是无限稀释的, 替代时体积的改变只能是近似线性的. 在 $Y_2Fe_{17-x}Cr_x$ ($x=0-4$) 及 $Y_2CoFe_{16-x}Cr_x$ ($x=0-3$) 化合物中, 如果不考虑磁性对化合物单胞体积的影响, 那么 Cr 原子替代 Fe 原子时, 其体积的变化也应该是近似线性的. 在 Cr 替代量较大的情况下, 室温下 $Y_2Fe_{17-x}Cr_x$ ($x=0-4$) 及 $Y_2CoFe_{16-x}Cr_x$ ($x=0-3$) 化合物 ($x \geq 2$) 的磁交换作用下降很快. 作为例子图 2 给出了 $Y_2Fe_{15}Cr_2$ 及 $Y_2CoFe_{13.5}Cr_{2.5}$ 化合物在弱场(40 kA/m)下的磁矩随温度的变化关系, 从中可以

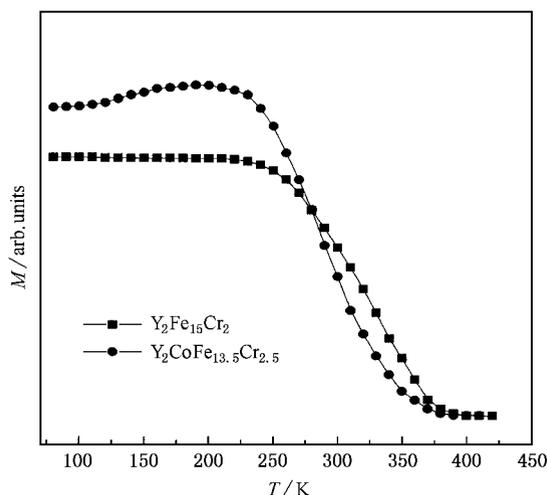


图 2 40kA/m 下 $Y_2Fe_{15}Cr_2$ 及 $Y_2CoFe_{13.5}Cr_{2.5}$ 化合物的磁矩随温度的变化关系

看出在室温附近磁交换作用下降很快. 此时这些化合物的单胞体积随 x 的增加急剧减小, 这是 Cr 原子半径小于 Fe 原子半径以及磁交换作用急剧减小的共同结果. 在 x 比较小时 ($x < 2$), 室温附近磁交换作用随温度变化不大, 这使得化合物的单胞体积与 x 的变化关系变得比较平缓, 即随着 x 的降低, 化合物单胞体积的变化率减小, 这可能说明了在磁有序状态, 化合物存在着较强的磁-弹耦合效应.

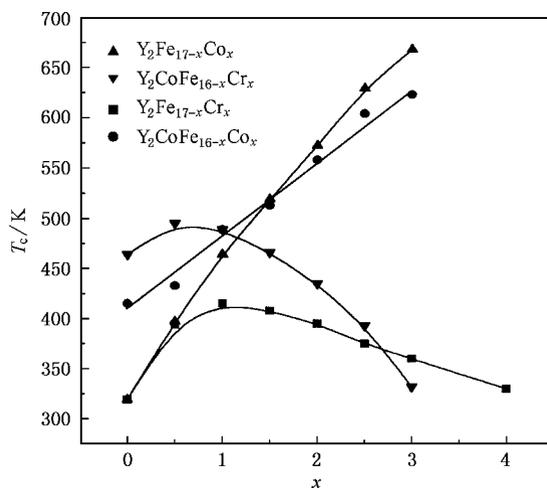


图 3 $Y_2(Fe_{1-x-y}Co_yCr_x)_7$ 化合物的居里温度(其中 $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ 化合物的居里温度来自于文献 [15], $Y_2Fe_{17-x}Cr_x$ 化合物的居里温度来自于文献 [13])

利用振动样品磁强计在弱场(40 kA/m)下测量了 $Y_2CrFe_{16-x}Co_x$ ($x=0-3$), $Y_2CoFe_{16-x}Cr_x$ ($x=0-3$) 化合物的居里温度. 图 3 给出了化合物的居里温

度随着 x 的变化关系. 图 3 表明在 $Y_2Fe_{17-x}Cr_x$ 和 $Y_2CoFe_{16-x}Cr_x$ 化合物中, 随着 Cr 替代量 x 的增加, 化合物的居里温度 T_C 开始增加, 在 $x \approx 1.0$ 时, T_C 分别达到最大值 415 K 和 489 K, 随着 Cr 替代量 x 的进一步增加, T_C 下降. T_C 随 Cr 替代量 x 的这种变化关系与 Al, Ga 替代时不同^[7,9,11]. Al, Ga 替代时, 当替代量约为 3 时, 化合物的居里温度达到最大值, 但同时化合物的体积也膨胀. 伴随着单胞体积膨胀, 化合物中某些较短的 Fe—Fe 原子键长也分别有不同程度的增加, 这引起 3d 次晶格中 Fe—Fe 交换作用的增强, 因而化合物的居里温度升高, 但 Cr 替代时, 化合物的单胞体积不但没有膨胀, 反而略有收缩, 却伴随有 T_C 的升高, 这与 Si 替代时的情况非常相似^[8,10].

一般地说, 稀土 (R) 和过渡族 (T) 形成的化合物 R_2T_{17} 的居里温度是由三种交换作用决定的, 即由 $T-T$ 直接交换作用, $R-T$ 间接交换作用和 $R-R$ 间接交换作用决定的, 在这三种交换作用中, $T-T$ 之间的交换作用最强, $R-R$ 之间的交换作用最弱, 往往可以忽略不计, $R-T$ 之间的交换作用一般比 $T-T$ 之间的交换作用小一个数量级. 而在 Y_2T_{17} 化合物中, 由于 Y 没有磁性, 所以 $R-T$, $R-R$ 交换作用为零, 只存在 $T-T$ 交换作用, 因此 Y_2T_{17} 化合物的居里温度是由 3 d 次晶格中的交换作用决定的. Narasimhan 等人认为在 R_2Fe_{17} 化合物中 4f—4f 上即哑铃对的 Fe 原子之间的距离较小 (小于 0.245 nm), 因而具有负的交换作用, 这样的一些 Fe 原子对使得 R_2Fe_{17} 化合物的居里温度普遍较低^[12]. 在 $Y_2Fe_{17-x}Cr_x$ 中, Cr 替代导致居里温度升高, 这表明 Cr 替代提高了 3 d 次晶格中的铁磁交换作用. 从前的研究表明在 $Y_2Fe_{15}Cr_2$ 化合物中, Cr 以 50% 的概率择优占据 4f 晶位^[13]. 因此, Cr 替代直接改变了 4f—4f 晶位上 Fe 原子对之间的交换作用, 进而使得 3d 次晶格中的铁磁交换作用提高.

一般而言, Cr—Fe 之间是倾向于反铁磁耦合的, 我们认为 Cr 部分占据 4f 晶位后, 4f 晶位上的 Cr—Fe 原子对之间是反铁磁耦合的, 这样, Cr 替代使得 3 d 次晶格的铁磁交换作用上升. 表明在 R_2Fe_{17} 化合物中 4f—4f 晶位上的 Fe 原子对之间也是反铁磁耦合的, 而且 Fe—Fe 之间的反铁磁耦合作用比 Cr—Fe 之间的反铁磁耦合作用强.

Cr 择优替代 4f 晶位上的 Fe 使 4f 晶位间的反铁

磁交换作用下降, 同时, Cr 又会由于 3 d 次晶格磁矩下降以及引起原来某些晶位之间的铁磁交换作用下降, 这些因素共同作用的结果使得当 Cr 替代量较低 ($x \leq 1.0$) 时, $Y_2Fe_{17-x}Cr_x$ 化合物的居里点上升, 而 Cr 的替代量较高 ($x > 1.0$) 时, $Y_2Fe_{17-x}Cr_x$ 化合物的居里点下降. 在 $x = 1.0$ 附近, 促使居里点上升和下降的因素相互达到平衡, 表现在 T_C 随 x 变化的曲线上在 $x = 1.0$ 附近出现峰值.

中子衍射研究表明^[14], Co 倾向于不占据哑铃晶位, 而在其他晶位随机占据. 随着 Co 替代量的增加, 化合物的居里点升高 (如图 2 所示), 这表明在该类化合物中 Co—Co, Co—Fe 之间的铁磁交换作用比 Fe—Fe 之间的铁磁交换作用强. 在 $Y_2CoFe_{16-x}Cr_x$, $Y_2CrFe_{16-x}Co_x$ 化合物中, 一方面 Cr 替代导致 4f 晶位上的反铁磁交换作用下降, 另一方面 Co 替代导致其他晶位间的铁磁交换作用增强, 两者共同作用的结果使得 $Y_2CoFe_{16-x}Cr_x$, $Y_2CrFe_{16-x}Co_x$ 化合物的居里点在 x 比较小时比 $Y_2Fe_{17-x}Cr_x$, $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ 化合物的居里点高. 图 2 表明当 $x > 2$ 时, $Y_2CoFe_{16-x}Cr_x$ 化合物的居里点比 $Y_2Fe_{17-x}Cr_x$ 化合物的居里点低, 这可能反映了 Co—Cr 之间也存在反铁磁作用, 而且, Co—Cr 之间的反铁磁作用比 Fe—Cr 之间的反铁磁作用强. 在 $Y_2CrFe_{16-x}Co_x$ 和 $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ 化合物中, 当 $x > 1$ 时, $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ 化合物的居里点高于 $Y_2CrFe_{16-x}Co_x$ 化合物的居里点, 这一方面是由于 Cr 替代可能引起了 3 d 次晶格的磁矩下降, 另一方面也可能反映了 Co—Cr 之间存在着反铁磁作用, 当 $x > 1$ 时, Co—Cr 之间的反铁磁作用以及由于 Cr 替代导致 3 d 次晶格的磁矩下降等促使 3 d 次晶格中铁磁交换作用下降的因素的总效果超过了由于 Co 替代导致的铁磁交换作用的上升和 Cr 替代引起的 4f—4f 晶位之间反铁磁交换作用的下降的总效果.

4. 结 论

从以上的讨论可以得到如下结果: 1) 在 $Y_2(Fe_{1-y-x}Co_y, Cr_x)_{17}$ 化合物中, 可能存在着较强的磁-弹耦合效应; 2) 在 Y_2Fe_{17} 化合物中 4f—4f 晶位上的 Fe 原子对之间存在反铁磁交换作用; 3) Cr 替代时可以减小 4f—4f 晶位上的原子对之间的反铁磁交换作用, 而 Co 替代时可以增强其它晶位上的原子对之间的铁磁交换作用, 当 Cr, Co 同时少量替代时

既可以减小 4f—4f 晶位上的原子对之间的反铁磁交换作用又可以增强其他晶位上的原子对之间的铁磁交换作用。

- [1] Hao Y M , Gao Y , Qu J P and Zhan Y 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 8219
- [2] Hao Y M , Gao Y , Wang B W , Qu J P , Li Y X , Hu J F and Deng J C 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3277
- [3] Hao Y M , Cui C X and Meng F B 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 999 (in Chinese) [郝延明、崔春翔、孟凡斌 2003 物理学报 **52** 999]
- [4] Shen J , Hu F X , Li Y X and Wang G J 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1250 (in Chinese) [沈俊、胡凤霞、李养贤、王光军 2003 物理学报 **52** 1250]
- [5] Shen B G , Kong L S and Cao L 1992 *Solid State Commun.* **83** 753
- [6] Hao Y M 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2287 (in Chinese) [郝延明 2000 物理学报 **49** 2287]
- [7] Shen B G , Wang F W , Kong L S and Cao L 1993 *J. Phys. : Condens. Matt.* **5** L685
- [8] Liang B , Sheng B G , Cheng Z H , Gong H Y , Zhang S Y and Zhang J X 1995 *J. Phys. : Condens. Matt.* **7** 4251
- [9] Chen Z H , Shen B G , Yan Q W *et al* 1998 *Phys. Rev. B* **57** 14299
- [10] Shen B G , Cheng Z H , Wang F W *et al* 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 5945
- [11] Hao Y M , Wang F W , Zhang P L , Sun X D and Yan Q W 1999 *J. Phys. C : Condens. Matt.* **11** 6113
- [12] Narasimhn K S V L , Wallace W E and Hutchers R D 1974 *IEEE Trans. Magn.* **MAG-10** 729
- [13] Hao Y M , Zhang P L , Zhang J X , Sun X D , Yan Q W *et al* 1996 *J. Phys. C : Condens. Matt.* **8** 1321
- [14] Herbst J F , Croat J J , Lee R W and Yelon W B 1982 *J. Appl.* **53** 250
- [15] Ray A E and Strnat K J 1972 *IEEE Trans. Magn.* **MAG-9** 516

Structure and Curie temperature of $Y_2(Fe_{1-x-y}Co_yCr_x)_{17}$ compounds *

Hao Yan-Ming¹⁾ Zhao Wei²⁾ Gao Yan¹⁾

¹⁾ Department of Physics , Tianjin Normal University , Tianjin 300074 , China)

²⁾ Northeast Forest University , Harbin 150040 , China)

(Received 10 February 2003 ; revised manuscript received 28 February 2003)

Abstract

The structure and Curie temperature of $Y_2(Fe_{1-x-y}Co_yCr_x)_{17}$ compounds have been investigated by means of x-ray diffraction and magnetization measurement. The $Y_2(Fe_{1-x-y}Co_yCr_x)_{17}$ compounds have a hexagonal Th_2Ni_{17} -type structure. With increasing x , the unit-cell volumes of $Y_2Fe_{17-x}Cr_x$ and $Y_2CoFe_{16-x}Cr_x$ compounds have a small decrease initially, followed by a greater decrease. It is proved that the magnetic interaction of Fe atoms at 4f sites of Y_2Fe_{17} compound is antiferromagnetic by studying the variation of Curie temperature of $Y_2(Fe_{1-x-y}Co_yCr_x)_{17}$ compounds. The result also shows that a few Co and Cr atoms substituting for Fe atoms can enhance Curie temperature of $Y_2(Fe_{1-x-y}Co_yCr_x)_{17}$ obviously.

Keywords : $Y_2(Fe_{1-x-y}Co_yCr_x)_{17}$ compounds , x-ray diffraction , Curie temperature

PACC : 7550B , 7530C

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50271022) , the Excellent Young Teachers Program of MOE of China (Grant No. 1999) , and the Research Fund of Tianjin Education Committee (Grant No. 020401) .