

Ho₂AlFe₁₄Mn₂ 化合物的负热膨胀性质*

郝延明¹⁾† 崔春翔²⁾ 孟凡斌²⁾

¹⁾天津师范大学物理系, 天津 300074)

²⁾河北工业大学材料学院, 天津 300130)

(2002 年 7 月 10 日收到, 2002 年 9 月 9 日收到修改稿)

利用 x 射线衍射及磁测量手段研究了 Ho₂AlFe_{16-x}Mn_x 系列化合物的结构. 结果表明, 该系列化合物具有 Th₂Ni₁₇ 型结构, 随着 x 的增加, 化合物的单胞体积呈现非线性的变化. 结合磁测量结果分析认为, 在化合物的磁相变点附近存在较大的正的本征磁致伸缩. 在 160—285K 温度范围内对 Ho₂AlFe₁₄Mn₂ 化合物进行的变温 x 射线衍射研究表明, 该化合物在其居里点附近 (220—270K) 具有负热膨胀性质, 其平均热膨胀系数为 $-1.4 \times 10^{-4}/K$.

关键词: Ho₂AlFe_{16-x}Mn_x 化合物, 负热膨胀, 本征磁致伸缩

PACC: 7550B, 7530C

1. 引 言

具有反常热膨胀的材料及其与其他材料构成的复合材料由于能与玻璃、陶瓷、云母等相封接而有着广泛的实际应用, 并因此得到了大量的理论与实验研究. 目前已发现的这类材料主要有钼酸盐, 硅酸盐, 钨酸盐, 磷酸盐等约三十种氧化物以及某些因瓦合金^[1-5], 其中包括 1996 年美国 Sleight 研究组合成的从 0.3 到 1050K 的负膨胀化合物 ZrWO₄^[2] 及 1887 年 Guillaume 发现的因瓦合金 Fe₆₅Ni₃₅^[5] 等.

虽然目前对这类材料的研究及寻找主要限于在氧化物以及因瓦合金中, 但我们认为在稀土-过渡族类磁性材料中有可能存在具有应用价值的反常热膨胀材料. 众所周知, 本征(自发)磁致伸缩是铁磁材料具有的一种普遍性质, 不同的磁性材料具有不同的本征磁致伸缩. 磁致伸缩系数的正、负和大的本质取决于不同材料具有不同的磁晶各向异性和不同的(原子)自旋间的相互作用. 一般情况下, 这种本征磁致伸缩很小, 发生的温区很窄, 但与热膨胀综合的结果很有可能在这狭窄的温区内出现负热膨胀现象. 近十几年来, 2:17 型稀土-过渡族化合物得到了大量研究^[6-8], 但最近的研究表明, 在 Y₂Al₃Fe_{14-x}Mn_x 系列化合物中存在较大的本征磁致伸缩, 这导致了该

类化合物在其居里点附近出现负膨胀现象, 而且负膨胀温区可随锰含量的变化而在 20—420K 之间调整^[9]. 这为寻找有价值的反常热膨胀材料提供了新的方向, 而且对于 2:17 型稀土-过渡族永磁合金的相变理论的研究也具有一定意义. 本文主要采用 x 射线热膨胀测定法研究了 Ho₂AlFe₁₄Mn₂ 化合物的热膨胀性质.

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—4 次. 所用原材料的纯度均高于 99.5%. 将炼好的样品封在石英管中, 在 1050℃ 温度下保温 30h, 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 3h, 再缓慢冷却到室温. 实验中采用 Cu K α 线进行结构测量, 用振动样品磁强计在弱场 (40kA·m⁻¹) 下测量样品的居里温度.

3. 实验结果与讨论

x 射线衍射实验表明, 室温 (~ 290K) 下的 Ho₂AlFe_{16-x}Mn_x (x = 0, 2, 3, 4, 6, 8) 化合物为单相

* 国家自然科学基金(批准号 50271022)资助的课题.

† E-mail: yanminghao@eyou.com

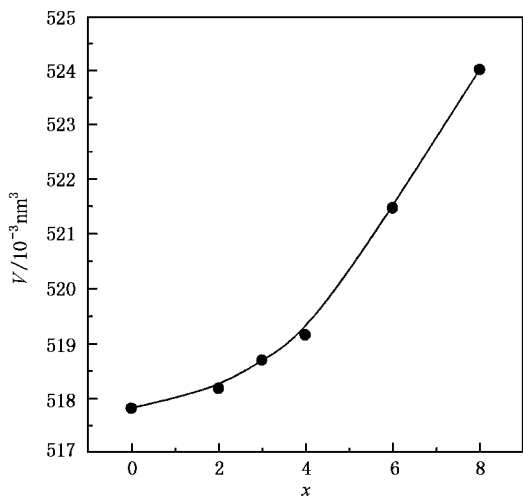


图1 $\text{Ho}_2\text{AlFe}_{16-x}\text{Mn}_x$ 化合物的单胞体积 V 与 x 的关系

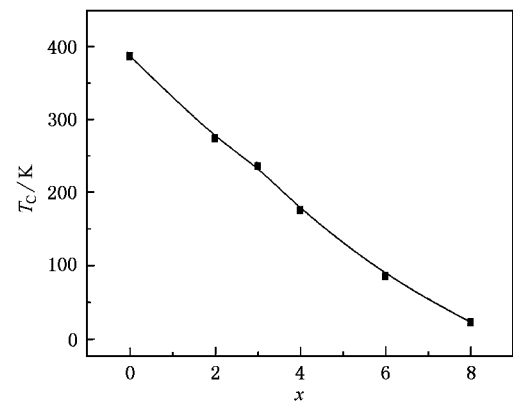


图2 $\text{Ho}_2\text{AlFe}_{16-x}\text{Mn}_x$ 化合物的居里温度 T_C 与 x 的关系

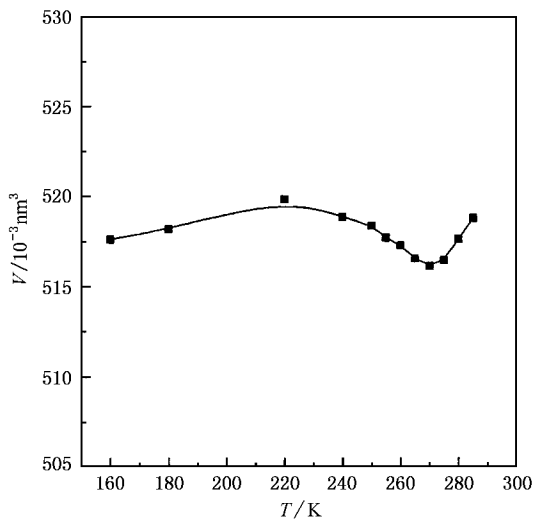


图3 $\text{Ho}_2\text{AlFe}_{14}\text{Mn}_2$ 化合物的单胞体积 V 与温度 T 的关系

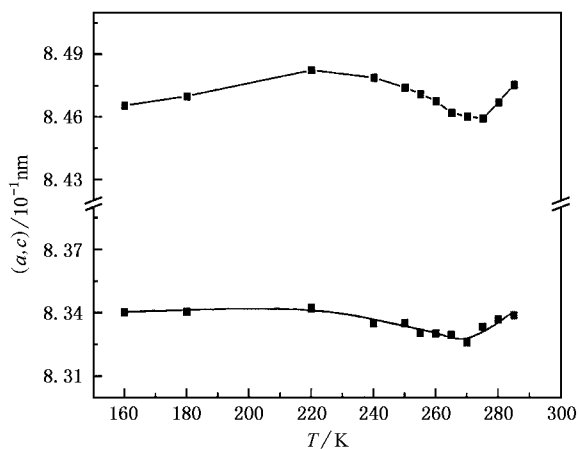


图4 $\text{Ho}_2\text{AlFe}_{14}\text{Mn}_2$ 化合物的晶格常量 (a, c) 与温度 T 的关系

$\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 型结构. 图1给出了样品的单胞体积随 Mn 含量的变化关系, 它表明随着 Mn 替代量的增加, 化合物的单胞体积在 x 比较小时 ($x \leq 2$) 增加比较缓慢, 在 x 比较大 ($x > 3$) 时, 化合物单胞体积以较大的幅度近乎线性增加. 与 $\text{Nd}_2\text{Co}_{17-x}\text{Mn}_x$ ^[10] 及 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$ ^[11] 化合物相似, 单胞体积随 Mn 含量的这种变化关系不但反映了原子大小之间的关系, 而且与化合物的磁性质有关, 即与化合物的居里温度及室温下的自发磁化强度有关. 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, 当大原子替代小原子时, 合金的体积应该呈现严格的线性增加. 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 $\text{Ho}_2\text{AlFe}_{16-x}\text{Mn}_x$ 化合物中, 如果不考虑磁性对化合物单胞体积的影响, 那么 Mn 原子替代 Fe 原子时, 其体积的变化也应该是近似线性变化的. 在 Mn 替代量较大的情况下, $\text{Ho}_2\text{AlFe}_{16-x}\text{Mn}_x$ 化合物 ($x > 2$) 的居里温度在室温以下, 室温时它们是顺磁性的, 如图2所示, 所以化合物的单胞体积随 x 的增加近似线性增加, 这是半径较大的 Mn 原子对半径较小的 Fe 原子替代的结果. 在 x 比较小时, 室温下磁有序的出现使得化合物的单胞体积与 x 的变化关系偏离了线性, 即随着 x 的降低, 化合物单胞体积的减小偏离了线性, 这表明在磁有序状态, 化合物存在着较大的正的本征磁致伸缩.

对 $\text{Ho}_2\text{AlFe}_{14}\text{Mn}_2$ 化合物在 160—285K 的温度范围内做了 x 射线衍射测量, 实验结果表明在 160—285K 的温度范围内, $\text{Ho}_2\text{AlFe}_{14}\text{Mn}_2$ 化合物仍然为单相的 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 结构. 通过对 (300) (004) 峰的步进 (步

长为 $0.001^\circ \lambda$ X 射线扫描结果得到晶格常量及单胞体积. 图 3 和图 4 给出了 $\text{Ho}_2\text{AlFe}_{14}\text{Mn}_2$ 化合物的单胞体积及晶格常量随温度的变化关系. 图 3 表明在 220—270K 之间 $\text{Ho}_2\text{AlFe}_{14}\text{Mn}_2$ 化合物的热膨胀系数为负, 即出现负热膨胀现象, 其平均热膨胀系数 $\bar{\alpha} = \frac{\Delta v}{v \Delta T} \approx -1.4 \times 10^{-4} \cdot \text{K}^{-1}$. 与 $\text{Tm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Co}_2$ 化合物及 $\text{Y}_2\text{Al}_3\text{Fe}_{14-x}\text{Mn}_x$ 化合物中出现的本征磁致伸缩相似^[9, 12] 我们认为这种负膨胀现象是本征磁致伸缩与正常的热膨胀性质综合的结果. 在居里温度附近, $\text{Ho}_2\text{AlFe}_{14}\text{Mn}_2$ 化合物的磁化强度随温度的增加而急剧下降, 其磁性由铁磁转变到顺磁, 同时这种相转变

伴随着较大的体积变化, 这是 d 电子动能与晶格振动能量之间的转换造成的, 即 d 电子动能增加导致晶格振动能量减小, 其减小量超过了由于温度增加而引起的晶格振动能量的增加, 结果表现为晶格收缩, 单胞体积减小.

从图 2 中可以看到随 Mn 含量的增加, $\text{Ho}_2\text{AlFe}_{16-x}\text{Mn}_x$ 化合物的居里点从 380 下降到约 20K. 这表明对不同 Mn 含量的 $\text{Ho}_2\text{AlFe}_{16-x}\text{Mn}_x$ 化合物, 其负膨胀的温区也不一样, 通过改变 Mn 的含量可以使 $\text{Ho}_2\text{AlFe}_{16-x}\text{Mn}_x$ 化合物的负膨胀温区在 20—380K 范围内调整.

- [1] Evans J S O , Hu Z , Jorgensen J D , Argyriou D N , Short S and Sleight A W 1997 *Science* **75** 61
- [2] Mary T A , Evans J S O , Vogt T and Sleight A W 1996 *Science* **272** 90
- [3] Evans J S O , Mary T A and Sleight A W 1998 *J. Solid State Chem.* **138** 148
- [4] Forster P M , Yokochi A and Sleight A W 1997 *J. Solid State Chem.* **129** 160
- [5] Lagarec K and Rancourt D G 2000 *Phys. Rev. B* **62** 978
- [6] Hao Y M 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2287 (in Chinese) [郝延明 2000 物理学报 **49** 2287]
- [7] Zhang L G , Shen B G , Zhang S Y and Zhang H W 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 817 (in Chinese) [张立刚、沈保根、张绍英、张宏伟

1998 物理学报 **47** 817]

- [8] Hao Y M , Wang F W , Zhang P L , Sun X D and Yan Q W 1999 *J. Phys. C : Condens. Matter* **11** 6113
- [9] 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
- [10] Hao Y M , Li Y X , Sun H X , Qu J P , Gao Y and Wang B W 2001 *Chin. Phys. Lett.* **18** 601
- [11] Wang Y G , Yang F M , Chen C P , Tang N , Lin P H and Wang Q D 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 6229
- [12] Gratz E , Hauser R , Lindbaum A , Maikis M , Resel R , Schaudy G , Levitin R Z , Markosyan A S , Dubenko I S , Sokolov A Y and Zochowski S W 1995 *J. Phys. : Condens. Matter* **7** 597

Negative thermal expansion of the $\text{Ho}_2\text{AlFe}_{14}\text{Mn}_2$ compound^{*}

Hao Yan-Ming¹⁾ Cui Chun-Xing²⁾ Meng Fan-Bin²⁾

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

²⁾*(School of Material Science and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)*

(Received 10 July 2002; revised manuscript received 9 September 2002)

Abstract

The structure properties of $\text{Ho}_2\text{AlFe}_{16-x}\text{Mn}_x$ compounds have been investigated by means of x-ray diffraction and magnetic measurements. The $\text{Ho}_2\text{AlFe}_{16-x}\text{Mn}_x$ compounds have a hexagonal $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ -type structure. Their unit-cell volumes increase non-linear with increasing x . This implies there is a positive spontaneous volume magnetostriction in the magnetic state of these compounds. x-ray diffraction of the $\text{Ho}_2\text{AlFe}_{14}\text{Mn}_2$ compound from 160 to 285 K shows that there appears a negative coefficient of thermal expansion from 220 to 270K and the average thermal expansion is $-1.4 \times 10^{-4} \cdot \text{K}^{-1}$.

Keywords : $\text{Ho}_2\text{AlFe}_{14}\text{Mn}_2$ compound, negative thermal expansion, spontaneous volume magnetostriction

PACC : 7550B, 7530C

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.50271022).