

# Tb<sub>2</sub>Fe<sub>15.5</sub>Cr<sub>1.5</sub> 化合物的本征磁致伸缩\*

郝延明 周 严 赵 淼†

(天津师范大学物理与电子信息学院, 天津 300074)

(2004 年 10 月 10 日收到, 2004 年 11 月 3 日收到修改稿)

通过 x 射线衍射及磁测量手段研究了 Tb<sub>2</sub>Fe<sub>15.5</sub>Cr<sub>1.5</sub> 化合物的热膨胀性质及本征磁致伸缩性质. 研究结果表明 Tb<sub>2</sub>Fe<sub>15.5</sub>Cr<sub>1.5</sub> 化合物在 293—672K 的温度范围内具有六角相的 Tb<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub> 型结构. 在 432—522K 的温度范围内具有负热膨胀性质, 其平均热膨胀系数  $\bar{\alpha} = -1.57 \times 10^{-5}/K$ . 对本征磁致伸缩的研究结果表明 Tb<sub>2</sub>Fe<sub>15.5</sub>Cr<sub>1.5</sub> 化合物中存在着较强的各向异性的本征磁致伸缩, 293K 时其本征磁致伸缩约为  $8.4 \times 10^{-3}$ , 晶格畸变主要发生在 c 轴方向上. 磁测量研究结果表明 Tb<sub>2</sub>Fe<sub>15.5</sub>Cr<sub>1.5</sub> 化合物的居里温度约为 494K, 比其母合金 Tb<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> 高约 80K.

关键词: Tb<sub>2</sub>Fe<sub>15.5</sub>Cr<sub>1.5</sub> 化合物, 负热膨胀, 本征磁致伸缩

PACC: 7550B, 7530C

## 1. 引 言

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. 本征磁致伸缩系数的正、负和大小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. 因此, 对材料的本征磁致伸缩的研究可以获得材料的磁晶各向异性及交换作用等方面的信息. 一般情况下, 材料的本征磁致伸缩很小, 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.

十几年来 2:17 型稀土-过渡族化合物得到了大量研究<sup>[1-3]</sup>, 人们发现 Tm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> 及 Y<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> 化合物在其居里点附近出现负热膨胀现象<sup>[4]</sup>. 最近的研究也发现 Y<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>Fe<sub>14-x</sub>Mn<sub>x</sub> 及 R<sub>2</sub>AlFe<sub>16-x</sub>Mn<sub>x</sub> (R = Ho, Pr) 化合物在其居里点附近出现负热膨胀现象<sup>[5-7]</sup>, 例如 Y<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>Fe<sub>11</sub>Mn<sub>3</sub> 化合物在 185—200K 温度区间内, 其平均体膨胀系数  $\bar{\alpha} = -7.5 \times 10^{-5}/K$ <sup>[5]</sup>. 这些发现表明在 2:17 型稀土-过渡族化合物中存在着较强的本征磁致伸缩. 本文采用 x 射线衍射热膨胀测定法研究了 Tb<sub>2</sub>Fe<sub>15.5</sub>Cr<sub>1.5</sub> 化合物的热膨胀性质, 通过计

算获得了 Tb<sub>2</sub>Fe<sub>15.5</sub>Cr<sub>1.5</sub> 化合物的本征磁致伸缩系数  $\omega_s$ 、本征线磁致伸缩系数  $\lambda_a$  和  $\lambda_c$  及其随温度的变化情况并进行了分析.

## 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℃ 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 的 K $\alpha$  线步进扫描(步长为 0.01°)方式对样品的(112)(222)衍射峰进行测量以获得样品的晶胞参数  $a, c, v$ . 计算样品的本征磁致伸缩系数需要知道样品的德拜温度, Andreev 等人曾经测量了几种 R<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> 化合物的德拜温度, 除 Y<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> 的德拜温度为 450K 外, 其余都为 400K<sup>[8]</sup>. 因此在确定样品的磁致伸缩系数时, 将样品的德拜温度估计为 400K. 实验中采用振动样品磁强计在弱场(40kA/m)下测量样品的热磁曲线, 并由此确定了样品的居里温度.

\* 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)及天津市自然科学基金(批准号: 043602011)资助的课题.

† E-mail: zhao.miao@126.com

### 3. 实验结果及讨论

x 射线衍射及热磁测量实验表明在 293—672K 温度范围内  $Tb_2Fe_{15.5}Cr_{1.5}$  化合物具有单相的  $Tb_2Ni_{17}$  型结构. 图 1 和图 2 分别给出了样品在室温 ( $\sim 300K$ ) 下的 x 射线多晶粉末衍射谱和弱场 (40kA/m) 下的热磁测量曲线. 图 1 中给出了 x 射线衍射峰指标化的结果, 它表明室温下样品具有单相的  $Tb_2Ni_{17}$  型结构. 图 2 表明样品中只包含单一的铁磁相, 其居里温度约为 494K, 比  $Tb_2Fe_{17}$  化合物的居里温度 412K 高出约 80K. 一般认为在  $R_2Fe_{17}$  化合物中 4f-4f 上即哑铃对的 Fe 原子之间的距离较小 (小于 0.245nm), 因而具有负的交换作用, 这样的一些 Fe 原子对使得  $R_2Re_{17}$  化合物的居里温度普遍较低<sup>[9]</sup>. 中子衍射研究表明在  $Y_2Fe_{15}Cr_2$  化合物中, Cr 以 50% 的概率择优占据 4f 晶位<sup>[10]</sup>. 因此在  $Tb_2Fe_{15.5}Cr_{1.5}$  中, 弱磁性的 Cr 替代 Fe 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, 表现为  $Tb_2Fe_{15.5}Cr_{1.5}$  化合物的居里温度有较大幅度升高.

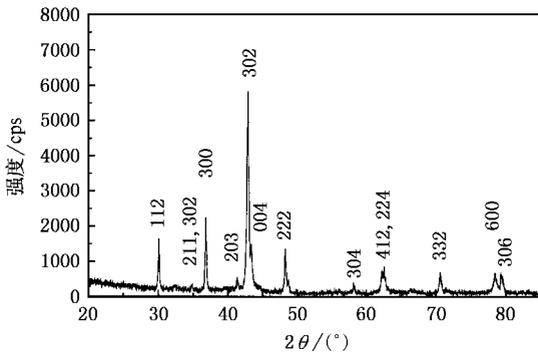


图 1 室温下 ( $\sim 300K$ )  $Tb_2Fe_{15.5}Cr_{1.5}$  化合物的 x 射线多晶粉末衍射谱

图 3 为样品的单胞体积在 293—672K 温度范围内随温度的变化情况. 从图 3 中可以得到在 293—432K 温度范围内样品的平均热膨胀系数  $\bar{\alpha} = \Delta v / v \Delta K = 1.13 \times 10^{-6} / K$ , 在 432—522K 温度范围内样品的平均热膨胀系数  $\bar{\alpha} = -1.57 \times 10^{-5} / K$ , 在 522—672K 温度范围内样品的平均热膨胀系数  $\bar{\alpha} = 2.93 \times 10^{-5} / K$ . 我们认为在 432—522K 温度范围内样品出现的负热膨胀现象一方面是由于随着温度的升高, 样品中的铁磁交换作用下降, 另一方面是由于随着

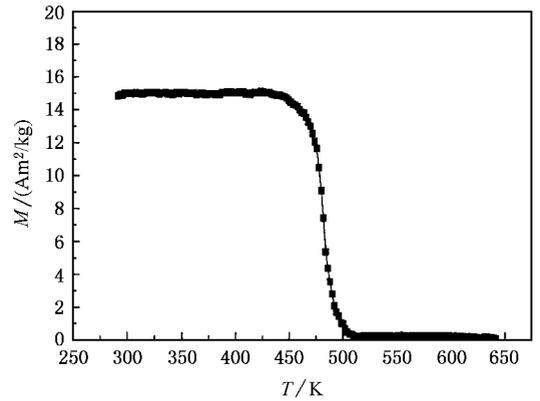


图 2  $Tb_2Fe_{15.5}Cr_{1.5}$  化合物在弱场 (40kA/m) 下的热磁曲线

温度的升高, 样品的磁矩也下降的结果 (如图 2 所示). 在温度低于 432K 时的磁性相的平均热膨胀系数比温度高于居里温度时的顺磁相的平均热膨胀系数低了约一个数量级, 我们认为这主要是磁性相的铁磁交换作用随着温度的升高而下降的结果. 图 4 为样品的晶胞参数  $a, c$  在 293—672K 温度范围内随温度的变化情况. 它表明在 432—522K 温度范围内样品出现的负热膨胀是各向异性的, 而且负热膨胀主要是  $c$  轴方向的晶格畸变引起的.

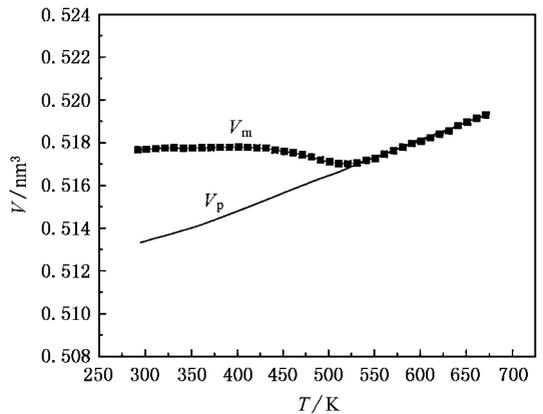


图 3  $Tb_2Fe_{15.5}Cr_{1.5}$  化合物晶胞体积随温度的变化关系

图 3 和图 4 给出了依据德拜理论和格律乃森关系计算得到的顺磁状态下  $Tb_2Fe_{15.5}Cr_{1.5}$  化合物晶胞参数的热膨胀曲线  $v_p-T, a_p-T, c_p-T$ , 即格波对热膨胀的贡献. 根据晶胞参数的实际测量值  $v_m, a_m, c_m$  与  $v_p, a_p, c_p$  之间的差别, 可以得到  $Tb_2Fe_{15.5}Cr_{1.5}$  化合物的本征体磁致伸缩系数  $\omega_s = (v_m - v_p) / v_p$ ,  $c$  轴方向的本征线磁致伸缩系数  $\lambda_c = (c_m - c_p) / c_p$  和基面内的本征线磁致伸缩系数  $\lambda_a = (a_m - a_p) / a_p$ . 图

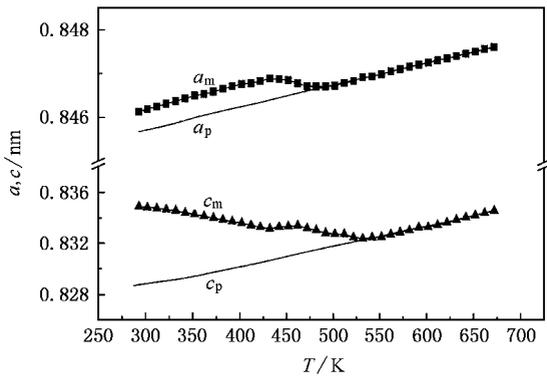


图 4  $Tb_2Fe_{15.5}Cr_{1.5}$  化合物晶胞参数  $a, c$  随温度的变化关系

5 给出了  $Tb_2Fe_{15.5}Cr_{1.5}$  化合物的本征磁致伸缩系数随温度的变化关系. 从中可以看出在温度远低于居里点 ( $T < 450K$ ) 时, 沿  $c$  轴方向的本征线磁致伸缩  $\lambda_c$  比基面内的本征线磁致伸缩  $\lambda_a$  大得多, 293K 时  $\lambda_c$  为  $8.4 \times 10^{-3}$ , 而  $\lambda_a$  为  $0.6 \times 10^{-3}$ . 随着温度升高, 沿  $c$  轴方向的本征线磁致伸缩  $\lambda_c$  下降很快, 而基面内的本征线磁致伸缩  $\lambda_a$  却变化不大. 这表明随着温度的升高, 磁交换作用的下降主要发生在  $c$  轴方向. 当温度接近于居里温度 ( $T > 450K$ ) 时, 随着温度的升高, 沿  $c$  轴方向的本征线磁致伸缩  $\lambda_c$  比温度远低于居里点 ( $T < 450K$ ) 时下降得快, 而且基面内的本征线磁致伸缩  $\lambda_a$  也随着温度的升高而下降. 这一方面是由磁交换作用的急剧下降引起的, 另一方面也与磁矩的下降有关. 图 5 中本征体磁致伸缩  $\omega_s$  随温度的变化关系是沿  $c$  轴方向的本征线磁致

伸缩  $\lambda_c$  和基面内的本征线磁致伸缩  $\lambda_a$  综合的结果. 图 5 中还可以明显看出当温度超过居里温度约 30K 时, 沿  $c$  轴方向的本征线磁致伸缩  $\lambda_c$  及本征体磁致伸缩  $\omega_s$  才接近于零, 我们认为这可能是磁的短程序引起的.

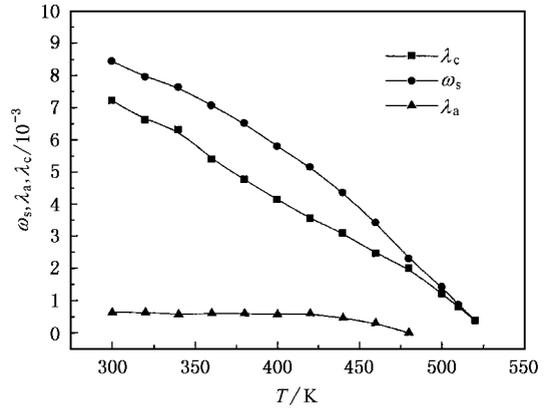


图 5  $Tb_2Fe_{15.5}Cr_{1.5}$  化合物的本征磁致伸缩随温度的变化关系

## 4. 结 论

综上所述, 可以得出以下结论: (1) 在 293—672K 的温度范围内,  $Tb_2Fe_{15.5}Cr_{1.5}$  化合物具有单相的  $Tb_2Ni_{17}$  型结构; (2) Cr 替代使得  $Tb_2Fe_{15.5}Cr_{1.5}$  化合物的居里点有较大幅度提高; (3) 在 432—522K 温度范围内  $Tb_2Fe_{15.5}Cr_{1.5}$  化合物具有负热膨胀性质; (4)  $Tb_2Fe_{15.5}Cr_{1.5}$  化合物具有较强的本征磁致伸缩, 而且是各向异性的.

[1] Chen Z H, Shen B G, Yan Q W, Guo H Q, Chen D F, Gou C, Sun K, de Boer F R and Buschow K H J 1998 *Phys. Rev. B* **57** 14299  
 [2] Shen J, Hu F X, Li Y X, Wang G J and Zhang S Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1250 (in Chinese) [沈俊、胡凤霞、李养贤、王光军、张绍英 2003 物理学报 **52** 1250]  
 [3] Hao Y M, Zhao W and Gao Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2612 (in Chinese) [郝延明、赵伟、高艳 2003 物理学报 **52** 2612]  
 [4] Andreev A V, de Boer F R and Jacobs T H 1991 *Physica B* **175** 361  
 [5] Hao Y M, Gao Y, Wang B W, Qu J P and Li Y X, Hu J F, and Deng J C 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3277  
 [6] Hao Y M, Gao Y, Qu J P, Yong Z 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 8219

[7] 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]  
 [8] Andreev A V, Deryagin A V, Zadvorkin S M, Kudrevatykh N V, Levitin R Z, Moskalev V N, Popov Yu F and Yumaguzhin R Yu 1985 *Physics of Magnetic Materials* (Fizika Magnitnykh Materialov: Kalinin University) 21 (in Russian).  
 [9] Narasimhan K S V L, Wallace W E and Hutchers R D 1974 *IEEE Trans. Magn. MAG* **10** 729  
 [10] Hao Y M, Zhang P L, Zhang J X, Sun X D, Yan Q W, Ridwan, Gunawan and Marsonkohadi 1996 *J. Phys. C: Condens Matter.* **8** 1321

# Spontaneous magnetostriction of $\text{Tb}_2\text{Fe}_{15.5}\text{Cr}_{1.5}$ compound<sup>\*</sup>

Hao Yan-Ming Zhou Yan Zhao Miao

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

( Received 10 October 2004 ; revised manuscript received 3 November 2004 )

## Abstract

The negative thermal expansion and spontaneous magnetostrictive deformation of  $\text{Tb}_2\text{Fe}_{15.5}\text{Cr}_{1.5}$  compound have been investigated by means of x-ray diffraction and magnetization measurements. The compound  $\text{Tb}_2\text{Fe}_{15.5}\text{Cr}_{1.5}$  has a hexagonal  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ -type structure from 293 to 672K. A negative thermal expansion was found from 432 to 522K. The coefficient of the average thermal expansion is  $\bar{\alpha} = -1.57 \times 10^{-5}/\text{K}$ . There exists a strong and anisotropic spontaneous magnetostriction in the magnetic state of  $\text{Tb}_2\text{Fe}_{15.5}\text{Cr}_{1.5}$ . The spontaneous volumetric magnetostrictive deformation is about  $8.4 \times 10^{-3}$  at 293K and the deformation occurs mainly in the direction of  $c$ -axis. The result of magnetization measurement shows that the Curie temperature of  $\text{Tb}_2\text{Fe}_{15.5}\text{Cr}_{1.5}$  is 494K , which is by about 80K higher than the mother compound  $\text{Tb}_2\text{Fe}_{17}$ .

**Keywords** :  $\text{Tb}_2\text{Fe}_{15.5}\text{Cr}_{1.5}$  compound , negative thermal expansion , spontaneous magnetostriction

**PACC** : 7550B , 7530C

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50271022 ) , the Excellent Young Teachers Program of Ministry of Education , China ( Grant No. 1999 ) , and the Tianjin Natural Science Foundation of China ( Grant No. 043602011 ) .