

$R(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}$ 型稀土永磁材料热膨胀反常现象研究*

孙光爱¹⁾ 陈波^{1)†} 杜红林²⁾

¹⁾中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 绵阳 621900)

²⁾北京大学物理系, 北京 100871)

(2004 年 9 月 24 日收到, 2005 年 1 月 18 日收到修改稿)

采用 x 射线粉末衍射方法测量了不同温度下 $R(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}$ 化合物 ($R = \text{Nd}, \text{Y}, \text{Dy}$) 的晶格常数, 对沿不同轴向的热膨胀反常程度进行了计算. 分析认为 $R(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}$ 化合物热膨胀反常主要取决于 Fe-Fe 相互作用. 根据 $R(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}$ 的结构参数, 不仅较短的 Fe-Fe 键负相互作用对热膨胀反常有贡献, δ_j - δ_j 等较强的 Fe-Fe 正相互作用也有很大贡献. 另外还讨论了第三元素 Mo 的替代作用影响热膨胀反常的机理.

关键词: x 射线衍射, $R(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}$ 化合物, 热膨胀反常

PACC: 6110, 7530S, 7550B

1. 引言

稀土永磁材料磁性能优异, 在航空航天、仪器仪表等方面均具有重要的应用价值. 1990 年杨应昌等发现氮原子可以进入到 $R\text{Fe}_{11}\text{Ti}$ 结构的间隙位中, 并可以显著提高该材料的磁性能^[1,2]. 此后, 具有 ThMn_{12} 型结构的三元稀土-金属间化合物 $R(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}\text{N}_x$ 同 $R_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 一起并列成为国际上研究新型磁体的热点. 然而相对于 $R_2\text{Fe}_{17}$ 化合物, 对 1:12 型化合物母合金 $R(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}$ 各种物理性质的研究尚需进一步深化, 目前还很少研究的热膨胀反常现象就是其中十分重要的一个方面. $R(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}$ 化合物的热膨胀反常现象较为复杂, 并且稳定元素 Mo 在其中具有非常重要的作用. 本文采用不同温度下的 x 射线粉末衍射技术对 $R(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}$ 热膨胀反常现象进行了初步研究.

2. 实验方法

$R\text{Fe}_{12-x}\text{Mo}_x$ 型化合物 ($R = \text{Nd}, \text{Y}, \text{Dy}$) 样品按 $x = 1.5$ 成分配料, 稀土的挥发按 5% 计算, 原料纯度要求均高于 99%. 母合金采用水冷坩埚电弧炉熔

炼, 熔炼前先抽真空再充氩气保护. 熔炼后的样品放入石英管中在 850—1100℃ 之间进行热处理 2—7d, 出炉后快速冷却, 然后研磨成 10 μm 左右的颗粒进行 x 射线衍射实验.

首先进行常温下的 x 射线衍射测量确定其单相性, 然后抽真空进行变温实验. 先升温到 350℃ 保温 20min 以消除样品材料的研磨应力, 再将样品环境温度从 300K 升到 750K, 升温步长为 25K, 到达指定温度后稳定 10 至 15min. 晶格常数的测量采用硅标样做校准测量^[3], 样品材料 (301) 与 (002) 衍射峰强度较高且独立性好, 因此主要依据这两个峰计算点阵常数. 热膨胀曲线的测量采用 X'Pert Pro MPD 型 x 射线衍射仪, 该设备测角仪准确度为 2.5×10^{-3} 度, 所用 X'Celerator 探测器线性分辨率为 0.04 度, 录谱强度比正比计数探测器高约 100 倍.

3. 结果与讨论

图 1 至图 3 分别是室温下的 $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$, $\text{YFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ 和 $\text{DyFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ 的 x 射线衍射图. 结果表明, 所制备的样品均具有 ThMn_{12} 型结构, 且有很好的单相性.

采用硅标样法并根据 (301) 和 (002) 峰位得到三

* 中国工程物理研究院科学技术基金(批准号 20040863)资助的课题.

† E-mail: zhenbo-58@sina.com.cn

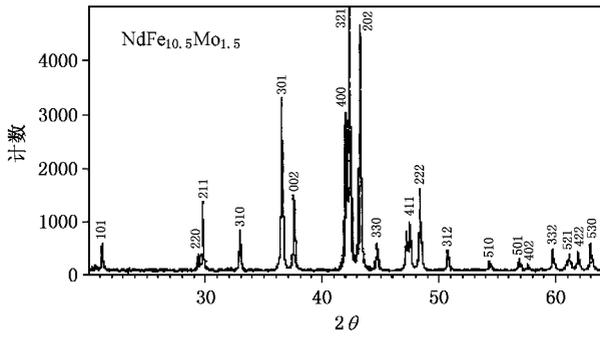


图 1 $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ 的 x 射线衍射图

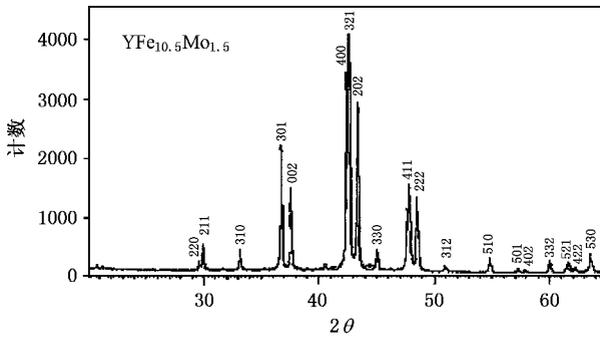


图 2 $\text{YFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ 的 x 射线衍射图

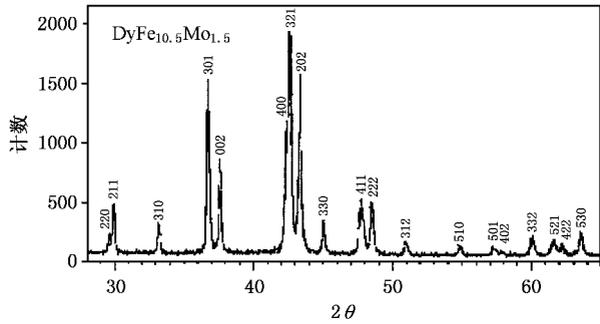


图 3 $\text{DyFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ 的 x 射线衍射图

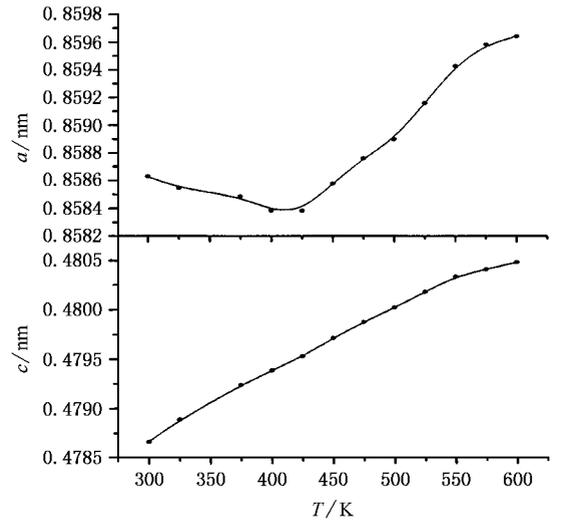


图 4 $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ 的热膨胀反常曲线

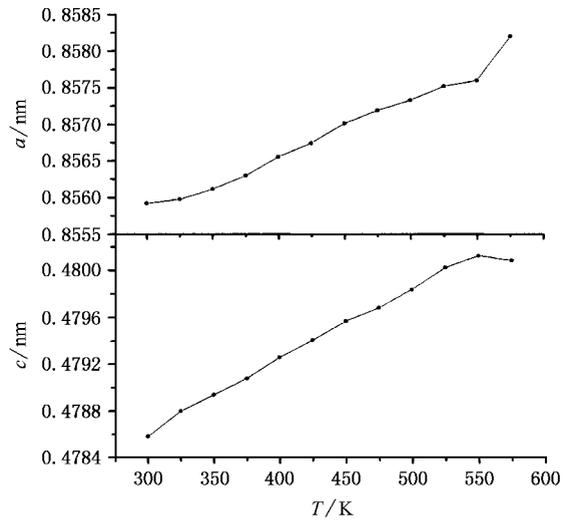


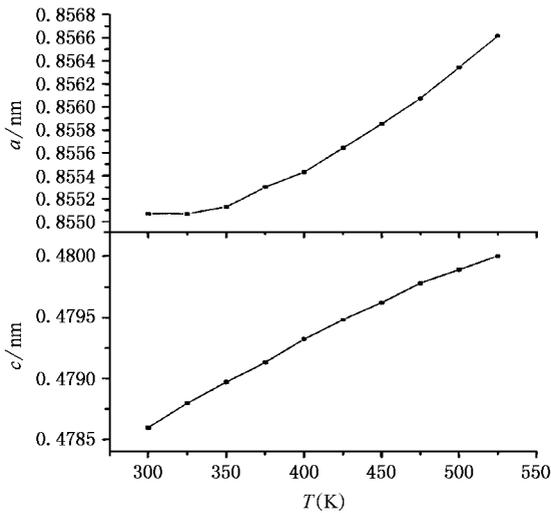
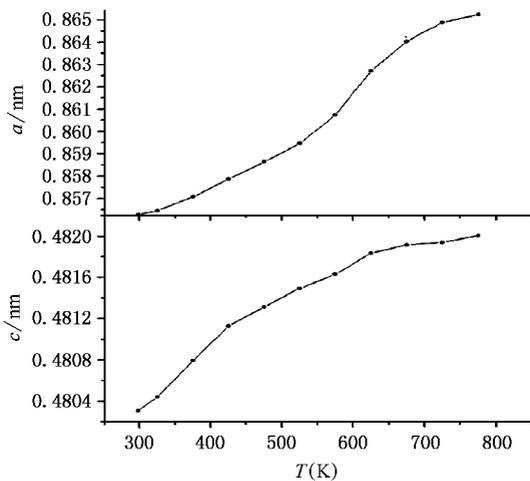
图 5 $\text{YFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ 的热膨胀反常曲线

种样品不同温度下分别沿 a 轴和 c 轴的晶格常数变化如图 4、图 5 和图 6 所示。

根据 Si 标样 (111) 衍射峰角度的计算与实验测量差值随温度的变化, 可以有效的减少温度升高引起样品支架及样品表面位置变化产生的实验误差, 提高测量准确度. 由文献 [4] 查得 $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$, $\text{YFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ 和 $\text{DyFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ 的居里温度分别为 460K, 453K 和 467K, 从图 4 可以看出居里温度以下 $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ 的 a 轴热膨胀反常最为明显, 图 5 和图 6 表明 $\text{YFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ 和 $\text{DyFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ 也均具有明显的 a

轴热膨胀反常: 三图中均未发现 c 轴有明显的热膨胀反常现象. 我们的实验结果与 YFe_{11}Ti 的结果相一致 [5].

关于 $R\text{-Fe}$ 金属间化合物热膨胀反常现象通常的解释为: 晶格中一些较短的 Fe-Fe 键相互作用因为反铁磁性耦合得不到满足而具有较大的磁相互作用能, 为使系统总能量达到最低而使晶胞体积有所膨胀. 热膨胀反常的程度决定于较短 Fe-Fe 的原子间距离和其最近邻的配位原子数 [6-8]. 在 $R(\text{Fe}, \text{Mo})_2$ 化合物中, 较短的原子间距离有 $8i\text{-}8i$ 和 $8f\text{-}8f$ 两种相互作用, 他们分别平行于 a (b 轴) 和 c 轴, 而其他原子间距离均较大, 不会对热膨胀反常有较大

图 6 DyFe_{10.5}Mo_{1.5}的热膨胀反常曲线图 7 YFe_{10.5}Mo₂的热膨胀反常曲线

贡献. 以往的研究表明, 作为稳定元素的 Mo 原子占据 8i 晶位, Mo 原子本身不具有磁性, 这样 Mo 原子的加入不但使 8i 晶位最近邻的铁原子配位数减少, 而且使 8i-8i 较短的铁原子间距增大, 平行于 c 轴的 8f-8f 相互作用应为主要贡献, 热膨胀反常应该发生在 c 轴而不是 a 轴, 然而我们的实验结果恰恰相反.

本文实验表明 NdFe_{10.5}Mo_{1.5}, YFe_{10.5}Mo_{1.5} 和 DyFe_{10.5}Mo_{1.5} 有着相似的热膨胀反常现象, 其中 Nd 与 Fe 磁矩方向相同, Y 是无磁性的, Dy 与 Fe 磁矩方向相反, 并且稀土-铁相互作用随温度变化较大, 温度升高时相互作用减小, 在室温下这种相互作用已经很弱, 因此可以排除 R-Fe 相互作用对热膨胀反常起主要贡献的可能性, 从而认为对热膨胀反常起

主要作用的应该是 Fe-Fe 相互作用.

由于 NdFe_{10.5}Mo_{1.5} 的热膨胀反常现象最为明显, 对其精修室温下 x 射线衍射的实验结果, 并根据原子占位计算得到部分结构参数, 如表 1 所示.

表 1 室温下 NdFe_{10.5}Mo_{1.5} 样品的 x 射线

衍射结构参数

位置关系	近邻距离/nm	近邻原子数 N	与 c 轴夹角($^\circ$)
Nd			
2a-8i	0.31013	8	39.5
2a-8i	0.31090	4	90(// a 或 b)
2a-8f	0.32606	8	68.5
Fe/Mo(8i)			
8i-8i	0.23616	1	90(// a 或 b)
8i-8j	0.25993	2	90
8i-8f	0.26382	4	63.0
8i-8j	0.26472	2	25.4
8i-8i	0.29170	4	34.9
Fe(8j)			
8j-8f	0.24617	4	60.9
8j-8j	0.27920	2	90
Fe(8f)			
8f-8f	0.23917	2	(// c)

分子场理论计算表明, $d_{\text{Fe-Fe}} < 0.24\text{nm}$ 时, 其交换作用是负的; $d_{\text{Fe-Fe}} > 0.24\text{nm}$ 时, 其交换作用是正的. 根据 Néel 曲线^[9]可知, Fe-Fe 相互作用最强发生在 $0.28 \sim 0.29\text{nm}$ 之间, 在左边的短距离处, 若原子间距增大, 相互作用能增强, 会出现明显的热膨胀反常现象; 在其右边的长距离处, 若原子间距增大, 相互作用减弱, 热膨胀会有增大的趋势.

根据表 1 数据, a 轴的热膨胀反常主要来源于与 c 轴夹角大于 45° 的键, 也就是除了负相互作用的最近邻 8i-8i 键以外, 具有正相互作用与 $a(b)$ 轴平行的 8i-8j 和 8j-8j 以及与 c 轴成 63° 和 60.9° 夹角 8i-8f 和 8j-8f 也会导致 a 轴的热膨胀反常. c 轴的正常热膨胀现象可以根据与 c 轴夹角小于 45° 的键得以解释: 平行 c 轴的 8f-8f 以及与 c 轴夹角为 25.4° 的 8i-8j 使得 c 轴热膨胀反常, 然而与 c 轴夹角为 34.9° 的较长 8i-8i 使得 c 轴易于热膨胀, 而且 a 轴的反常膨胀也会促使 c 轴产生热膨胀, 结果使 c 轴呈现出正常的热膨胀现象. 该结论不同于原来关于 $R(\text{Fe}, \text{Mo})_2$ 型化合物以及 $R_2\text{Fe}_{17}$ 型化合物^[10,11] 和 $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物^[12] 中热膨胀反常的解释.

$\text{YFe}_{10}\text{Mo}_2$ 的热膨胀反常实验测量结果^[6](图 7) 表明, 增加第三元素 Mo 原子的含量使 a 轴热膨胀反常程度会明显降低, 对此, 进一步分析 Mo 的替代效应对热膨胀反常现象的影响. Mo 原子没有磁矩, 它主要有如下两方面的作用. 一是引起铁原子占位数的变化. $\text{RFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ 化合物大约有 37.5% 的 Mo 原子替代了 8i 晶位的 Fe 原子, 假定 Mo 原子在该晶位随机分布, 则在该晶位形成 Fe-Fe, Fe-Mo 和 Mo-Mo 化学键的概率分别为 39%、47% 和 14%, 这样 8i 晶位 Fe-Fe 相互作用的数目明显减少. 根据表 1 中 8i 晶位化合键的分布, 随着加入 Mo 原子数的增多, 它使得 a 轴的热膨胀反常程度减弱较大. 二是引起 Fe-Fe 相互作用能带结构的变化. 根据能带模型理论, 交换相互作用主要是通过 3d 能带中 5% 的巡游电子的自旋极化而实现, 通过 Mo 原子的替代, 近邻晶位铁原子 3d 能带所含的总电子数增加. 随着 3d 能带的进一步填充, 更多的电子进入自旋向上能带, 从而增加了自旋向上和自旋向下的电子数目差值, 结果使与 8i 晶位相关的 Fe-Fe 相互作用大大增强. 以上分析同表 2 能带计算结果相一致^[4], 由表 1 可知这将会增强 a 轴的热膨胀反常程度, 特别是 Mo 原子数比较少时, 会对热膨胀反常现象产生较大影响. 另外, Mo 原子的共价半径大于铁原子, Mo 原子

的加入还会使晶胞体积增大, 产生晶格畸变能, 对不同轴向热膨胀反常也会产生一定的影响. 因此, 尚有必要进一步对该类化合物热膨胀反常现象进行系统的研究.

表 2 $\text{RFe}_{10}\text{Mo}_2$ 化合物的原子磁矩(单位: $\mu_B/\text{原子}$)

	8i	8j	8f
$\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$	2.49	2.02	1.63
$\text{YFe}_{10}\text{Mo}_2$	2.54	2.08	1.70

4. 结 论

本文实验结果表明 $\text{R}(\text{Fe}, \text{Mo})_2$ 化合物($R = \text{Dy}, \text{Nd}, \text{Y}$) 有相似的 a 轴热膨胀反常与正常的 c 轴热膨胀现象. 我们分析认为该现象主要由 Fe-Fe 相互作用引起, 不仅较短的 Fe-Fe 键负相互作用对热膨胀反常有贡献, 8j-8j 等较强的 Fe-Fe 正相互作用也有很大贡献且可能起主要作用, 这一结论与以前对 R-Fe 化合物热膨胀反常的解释差异较大. Mo 原子的替代效应对热膨胀反常现象的影响如下: Mo 原子含量的增多, 导致铁原子占位数的减少, 会减弱 a 轴的热膨胀反常; Mo 原子含量较少时, 铁原子能带结构的变化会增强与 8i 晶位相关的 Fe-Fe 相互作用, 结果使得 a 轴的热膨胀反常增大.

- [1] Yang Y C, Zhang X D, Ge S L, Kong L S, Pan Q, Hou Y T, Huang S and Yang L 1990 *Proc. of the 6th Inter. Symp. on Magn. Anisotropy and Coercivity in RE-TM Alloys*, edited by Sanker S G (Carnegie Mellon University Pittsburgh,) p190
- [2] Yang Y C, Zhang X D, Kong L S, Pan Q and Ge S L 1991 *Appl. Phys. Lett.* **58** 317
- [3] Liu F C, 1994 *Powder Diffraction* **9** 260
- [4] Yang J B 1998 The structure, magnetic properties and hyperfine interactions of novel rare-earth-iron intermetallic compounds p80, p66 (in Chinese) 杨金波 1998 北京大学博士学位论文第 80, 66 页]
- [5] Yang Y C and Cheng B P 1989 *Journal of Less-common Metals* **153** 9
- [6] Du H L 2003 Anomalous thermal expansion study of ThMn_{12} -type

rare earth permanent magnetic compounds p30, p34 (in Chinese) [杜红林 2003 北京大学博士后研究报告第 30, 34 页]

- [7] Wang J L, Ibarra M R, Marquina C and Garcia-Landa B 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 8216
- [8] Wang J L, Marquina C, Garcia-Landa B, Ibarra M R, Yang F M and Wu G H 2002 *Physica B* **319** 73
- [9] Neel L 1936 *Ann. De Phys.* **5** 232
- [10] Givord D, Lemaire R, James W J, Moreau J M and Shah J S 1971 *IEEE Trans. Magn.* **MAG-7** 657
- [11] Givord D and Lemaire R 1974 *IEEE Trans. Magn.* **Mag-10** 109
- [12] Cheng B P, Yang Y C, Fu S C and James W J 1987 *J. Appl. Phys.* **61** 3586

Anomalous thermal expansion of $R(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}$ Compounds^{*}

Sun Guang-Ai¹⁾ Chen Bo^{1)†} Du Hong-Lin²⁾

¹⁾*Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*

²⁾*Department of Physics, Peking University, Beijing 100871, China*

(Received 24 September 2004; revised manuscript received 18 January 2005)

Abstract

The $R(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}$ ($R = \text{Nd}, \text{Y}, \text{Dy}$) samples have been prepared and measured by x-ray diffraction at different temperatures. The crystal lattice constants and degree of the thermal expansion along the different axes are calculated. As a result, we consider that the abnormally thermal expansion of $R(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}$ compounds is mainly determined by the Fe-Fe interaction. According to structural parameters of $\text{Nd}(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}$, the anomaly is caused not only by the short Fe-Fe interaction as the previous explanation on other R -Fe intermetallic compounds but also by the other strongly positive Fe-Fe interactions. The mechanism of the substitution by Mo affecting the thermal expansion anomalies is also discussed.

Keywords : x-ray diffraction, $R(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}$ compounds, thermal expansion anomaly

PACC : 6110, 7530S, 7550B

^{*} Project supported by the Science and Technology Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant No.20040863).

[†] E-mail : chenbo-58@sina.com.cn