

Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{0.9}T_{0.1})_{1.95} 合金的结构、 自旋重取向和穆斯堡尔谱*

郑小平¹⁾²⁾ 张佩峰¹⁾³⁾ 范多旺¹⁾ 李发伸³⁾ 郝 远⁴⁾

1) 兰州交通大学光电技术与智能控制教育部重点实验室, 兰州 730070)

2) 兰州师范高等专科学校电子信息科学与技术研究所, 兰州 730070)

3) 兰州数学与统计学院, 兰州 730000)

4) 兰州理工大学甘肃省有色金属新材料重点实验室, 兰州 730080)

(2005 年 5 月 17 日收到, 2005 年 6 月 16 日收到修改稿)

系统研究了室温下 Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{0.9}T_{0.1})_{1.95} (过渡金属元素 T = Mn, Fe, Co, B, Al, Ga) 合金中 III A 族金属和过渡金属元素 T 替代 Fe 对结构、自旋重取向和穆斯堡尔谱的影响. 结果发现, 不同金属 T 替代 Fe, Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{0.9}T_{0.1})_{1.95} 合金具有相同的 MgCu₂ 型立方 Laves 相结构; Al, Ga 替代使 Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{0.9}T_{0.1})_{1.95} 合金的易磁化方向在 {110} 面逐渐偏离了立方晶体的主对称轴, 即自旋重取向; B, Mn, Co 替代未使易磁化轴发生明显转动; Al, Ga 元素替代使超精细场 H_{hf} 略有下降; B, Mn 替代对超精细场 H_{hf} 的影响不大, 而 Co 元素替代使超精细场 H_{hf} 有较大增加; 所有元素替代使同质异能移 IS 有所增加; B, Al, Ga 和 Mn 替代使四极劈裂 Q_s 增加, 而 Co 替代使四极劈裂 Q_s 下降.

关键词: 立方 Laves 相, 自旋重取向, 穆斯堡尔谱

PACC: 7580

1. 引 言

三元稀土-铁合金 Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe₂ 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^[1], 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, 目前已有许多研究报道了替代效应对 Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe₂ 磁性和磁致伸缩性能的影响, 如用 Mn, Co, Ni, Ga, Al, B, Si 等^[2-10]替代 Fe.

关于三元立方 Laves 相合金 R_xR_{1-x}Fe₂ (R¹, R², 稀土元素) 的穆斯堡尔谱结果已有许多报道^[11-16]. 这类合金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^[14]. 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

HoFe₂ 和 DyFe₂ 的观察; 易磁化轴平行于 [111] 方向时, 铁原子具有两个磁不等价位, 铁原子数比为 1:3, 相应的谱线是强度比为 1:3 的两套六线峰的叠加, 正如 YFe₂, TbFe₂, ErFe₂ 的情形; 易磁化轴沿着第三主轴 [110] 时, 两个磁不等价位上的铁原子数比是 2:2, 产生由两套强度比为 1:1 的六线重叠谱线, 低温下的 SmFe₂ 谱就是如此. 另外, Atzmony 等人^[15]还讨论了 R_xR_{1-x}Fe₂ 合金中非立方对称轴易磁化方向 [u₀0] 和 [uuu] 相应不等价位上的铁原子数比分别是 1:1 与 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.

对于 Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{0.9}T_{0.1})_{1.95} (T = Mn, Fe, Co, B, Al, Ga) 合金, 当 Fe 元素被其他元素替代时, 由于 Fe 和替代元素 T 原子在过渡金属子晶格上的随机分布导致超精细场存在一个范围, 因此, 合金的谱线变得异常复杂^[17].

尽管有关 RFe₂ 合金的早期穆斯堡尔研究已经

* 国家自然科学基金(批准号:10574059)兰州交通大学“青蓝”人才工程计划、光电技术与智能控制教育部重点实验室开放基金(批准号:K040101)和中国博士后科学基金资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: zxp@lztu.edu.cn, zpf519@sina.com

完成,但是,早期的工作并未涉及到金属元素 T 替代 Fe 而导致的 $Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{0.9}T_{0.1})_{1.95}$ 合金的穆斯堡尔谱的复杂特性,本文系统研究了室温时 III A 族金属和过渡金属元素 T 替代 Fe 对 $Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{0.9}T_{0.1})_{1.95}$ 合金的结构、自旋重取向和穆斯堡尔谱的影响。

2. 实验细节

将高纯金属 Tb, Dy, Fe 和 T (Tb, Dy: $\omega_{at} = 99.98\%$; Mn, Fe, Co, B, Al, Ga: $\omega_{at} = 99.99\%$) 等原料,按确定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—1000°C 退火热处理 50h,最后制备成 $Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{0.9}T_{0.1})_{1.95}$ 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 Cu-K α 特征辐射.由应用软件 Powdercell 计算出样品的晶格

常数。

在标准等加速透射谱仪上进行穆斯堡尔测量,放射源为 ^{57}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

均匀化的 $Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{0.9}T_{0.1})_{1.95}$ 合金样品经 XRD 分析表明,所有的样品具有相同的 $MgCu_2$ 型 Laves 相结构.表 1 列出不同元素替代的 $Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{1-x}T_x)_{1.95}$ 合金晶格常数 a ,可以看到,由于 Al, Ga, Mn 原子半径比 Fe 原子的大,替代后合金的晶格常数均略有增加. Co 原子半径比 Fe 原子小,替代后晶格常数 a 稍有减小.另外,由于 B 元素的原子半径为 0.98Å,比 Fe 的原子半径小得多,且这两种元素原子的电负性相差也较大(B 的电负性为 2.04, Fe 的电负性为 1.81),所以在 $Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{0.9}B_{0.1})_{1.95}$ 合金中, B 原子很可能占据间隙位置,由表 1 可见, B

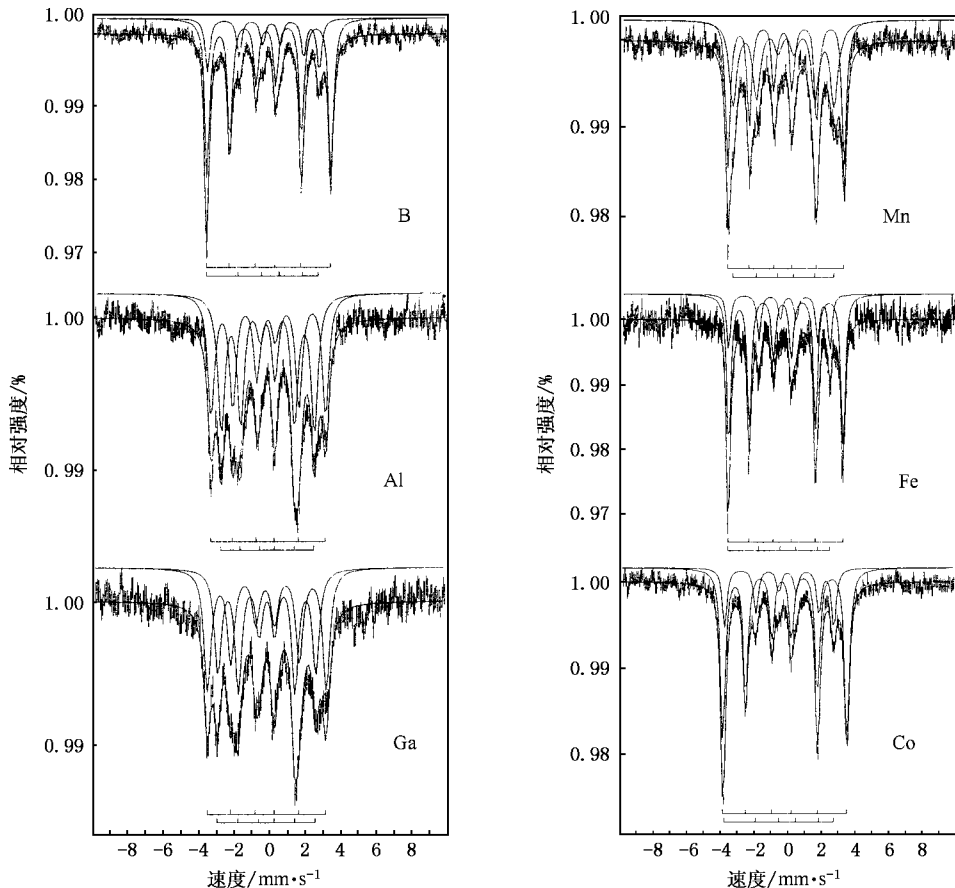


图 1 $Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{1-x}T_x)_{1.95}$ 合金的室温穆斯堡尔谱

替代 Fe 后,合金的晶格常数略有增大。

图 1 是 $Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{1-x}T_x)_{0.95}$ 合金室温下的穆斯堡尔谱,图中实线是经最小二乘法拟合后的理论结果,虚线是实验谱。由图 1 可以看出,Al,Ga 替代的合金,其谱线可由强度比为 2:2 的两套六线亚谱拟合,表明由于替代元素的影响,易磁化方向可能已经在 {111} 面上偏移了主对称轴,可能沿 [110] 或 [uvw] 方向。同时可以看到,B,Mn,Co 替代后,化合物的谱线仍可由强度比为 1:3 的两套六线亚谱拟合,这说明易磁化轴仍是 [111] 方向,替代元素并未使易磁化轴发生偏移。Mn,Co 与 Fe 同属 3d 金属,它们具有类似的核外电子结构,B 的原子半径比 Fe 的小得多,在 $Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{1-x}T_x)_{0.95}$ 合金中可能占据间隙位置。因此,少量 B,Mn,Co 替代 Fe 后, $Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{1-x}T_x)_{0.95}$ 合金的易磁化轴没有明显偏移。而 Al,Ga 是 III A 族元素,它们的电子结构与 Fe 完全不同,Al,Ga 替代使易磁化方向偏移——自旋重新取向。由于替代元素 T 原子随机分布于 Fe 子晶格上,造成了超精细场的宽化。

综上所述, $Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{1-x}T_x)_{0.95}$ ($T = Al, Ga$) 合金的易磁化方向在 {110} 面逐渐偏离了立方晶体的主对称轴,发生微小的转动,即自旋重取向,易磁化轴的转动影响了 $Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{1-x}Al_x)_{0.95}$ 合金的磁致伸缩及其他宏观物理特性^[5,17]。尽管 $Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{1-x}T_x)_{0.95}$ ($T = Al, Ga$) 的各向异性主要取决于稀土离子与晶场的相互作用,但铁离子和 T 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,T 原子替代 Fe 原子所引起的晶格常数变化也间接对晶场相互作用产生影响^[16]。因此, $Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{1-x}Al_x)_{0.95}$ 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。

表 1 列出解析 $Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{0.9}T_{0.1})_{0.95}$ ($T = Mn, Fe, Co, B, Al, Ga$) 合金室温下的晶格常数 a , 穆斯堡

尔谱的超精细场 H_{hf} , 同质异能移 IS, 四极劈裂 Q_s 及其平均值。从表 1 可见,Al,Ga 元素替代 Fe 均使超精细场 H_{hf} 略有下降,B,Mn 替代对超精细场 H_{hf} 的影响不大,而 Co 元素替代使超精细场 H_{hf} 有较大增加。由穆斯堡尔和 NMR 实验^[18,19] 得知,超精细场 H_{hf} 与 Fe 磁矩成正比: $H_{hf} = \alpha \cdot \mu_{Fe}$, 其中 α 为常数, μ_{Fe} 为合金中 Fe 的磁矩。可见,在所研究的成份范围内,不同元素替代对合金中 Fe 原子磁矩的影响有所差异。

从表 1 还可以看到,所有元素替代均使合金的同质异能移 IS 有不同程度的增加,Al 和 Ga 的替代使同质异能移 IS 的增加较大,而 B,Mn,Co 则使同质异能移 IS 的增加较小,这主要是因为 III A 族元素的电子结构与 Fe 的差别比过渡金属元素与 Fe 的差别要大得多。众所周知,在 RFe_2 化合物中,影响同质异能移 IS 的主要因素是电荷转移和体积变化^[20]。我们可以用 $\alpha(IS) \propto \ln V$ 来估算一下体积 (V) 的变化对同质异能移 IS 的影响,其中 $V = a^3$, a 为合金的晶格常数。由实验数据,我们计算得到 $\alpha(IS) \partial(\ln V) > 3$, 而目前在高压实验中所获得的 $\alpha(IS) \partial(\ln V)$ 最大值只有 1.8^[20]。因此当前在实验中所观测到的由压力引起的体积变化而导致的最大 IS 变化,尚不足以达到本实验所观察到的 IS 的变化,这表明,体积变化对同质异能移 IS 影响不是主要起因,而电荷转移是导致同质异能移 IS 因替代效应而增加的重要原因。III A 族元素 B,Al,Ga 的 p 电子或过渡金属元素 Mn,Co 的 d 电子可能转移到 Fe 的 3d 带,使 3d 电子的屏蔽作用增强,导致 ^{57}Fe 核周围 S 电子存在概率减少,再加上化合物体积的增大,两者共同作用使同质异能移 IS 趋于增加。

由表 1 看到 B,Al,Ga 和 Mn 替代使四极劈裂增加,而 Co 替代使四极劈裂下降,其原因有待进一步探索。

表 1 $Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{1-x}T_x)_{0.95}$ 合金的晶格常数 a , 超精细参数 H_{hf} , IS 和 Q_s 值

替代元素	$a/\text{\AA}$	$H_{hf}/(79.6\text{kA}\cdot\text{m}^{-1})$			IS/ $0.039\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$			$Q_s/0.039\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$		
		(I)	(II)	平均	(I)	(II)	平均	(I)	(II)	平均
B	7.334	17316.0	15597.1	16886.2	-0.274	-0.260	-0.271	0.103	-0.226	0.021
Al	7.381	16018.9	13026.8	14522.8	-0.245	-0.211	-0.228	0.072	-0.003	0.035
Ga	7.374	16552.0	13671.3	15127.6	-0.258	-0.216	-0.237	0.053	0.000	0.027
Mn	7.340	17260.3	14992.3	16695.3	-0.268	-0.260	-0.266	0.095	-0.064	0.055
Fe	7.331	16918.1	15040.1	16456.5	-0.293	-0.263	-0.286	0.105	-0.275	0.013
Co	7.327	18294.8	16138.2	17753.6	-0.277	-0.282	-0.278	0.101	-0.282	0.005

(I) (II) 分别代表两个磁不等价晶位

4. 结 论

对于四元合金 $Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{0.9}T_{0.1})_{\lambda.95}$ ($T = Mn, Fe, Co, B, Al, Ga$) 系统, 其 XRD 分析和穆斯堡尔谱的研究结果表明, III A 族金属和过渡金属元素 T 替代 Fe 对结构、自旋重取向和穆斯堡尔谱的影响有所不同. 替代效应对晶体结构没有影响, 替代合金仍然保持 $MgCu_2$ 型的立方 Laves 相结构; Al, Ga 替代使 $Tb_{0.3}$

$Dy_{0.7}(Fe_{0.9}T_{0.1})_{\lambda.95}$ 合金的易磁化方向在 $\{110\}$ 面逐渐偏离了立方晶体的主对称轴, 而 B, Mn, Co 替代未使易磁化轴发生明显转动; Al, Ga 元素替代使超精细场 H_{hf} 略有下降, B, Mn 替代对超精细场 H_{hf} 的影响不大, 而 Co 元素替代使超精细场 H_{hf} 有较大增加; 所有元素替代使同质异能移 IS 有所增加; B, Al, Ga 和 Mn 替代使四极劈裂 Q_s 增加, 而 Co 替代使四极劈裂 Q_s 下降.

- [1] Clark A E 1980 *Ferromagnetic Materials* (Amsterdam : North-Holland) Vol. 1 P531
- [2] Funayama T, Kobayashi T, Sakia I, Sahashi M 1992 *Appl. Phys. Lett.* **61** 114
- [3] Du J, Wang J H, Tang C C *et al* 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 489
- [4] Prajapati K, Jenner A G, Schulze M P *et al* 1993 *Appl. Phys.* **73** 6171
- [5] Zheng X P, Xue D S, Li F S 2001 *J. Lanzhou University* **37** 31 (in Chinese) [郑小平、薛德胜、李发伸 2001 兰州大学学报(自然科学版) **37** 31]
- [6] Zheng X P, Xue D S, Li F S *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 922 (in Chinese) [郑小平、薛德胜、李发伸 等 2002 物理学报 **51** 922]
- [7] Zheng X P, Li F S, Cheng Z H *et al* 2002 *Hyperfine Interaction* **142** 503
- [8] Shih J C, Chin T S, Chen C A, Fang J S 1999 *J. Magn. Magn. Mat.* **191** 101
- [9] Dhilsha K R, Rama K V S 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 1380
- [10] Prajapati K, Jenner A G, Greenough R D 1995 *IEEE. Trans. Magn.* **31** 3976
- [11] Atzmony U, Dariel M P 1973 *Phys. Rev.* **B 7** 4220
- [12] Dublon G, Atzmony U, Dariel M P, Shaked H 1975 *Phys. Rev. B* **12** 4628
- [13] Atzmony U, Dariel M P 1974 *Phys. Rev.* **B 10** 2060
- [14] Bowden G J, Bunbury D St P, Synder R E 1968 *J. Phys. C* **2** 1367
- [15] Atzmony U, Dariel M P 1976 *Phys. Rev. B* **13** 4006
- [16] Senthil Kumar M, Reddy K V, Rama K V S 1995 *Phys. Rev. B* **52** 6542
- [17] Zheng X P, Zhang P F, Fang D W *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 944 (in Chinese) [郑小平、张佩峰、范多旺 等 2005 物理学报 **54** 944]
- [18] Zhang B F 1991 *Mössbauer Spectrum* (Tianjing : Tianjin Press) (in Chinese) [张宝峰 1991 穆斯堡尔谱学(天津:天津出版社)]
- [19] Steiner W, Reissner M, Moser J, Will G 1988 *Physical B* **149** 329
- [20] Williamson D L 1978 *Mössbauer Isomer Shifts*, Shenoy G K, Wagner F E eds. (Amsterdam : North-Holland) P317

Structure , spin reorientation and Mössbauer spectra of $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{Fe}_{0.9}\text{T}_{0.1})_{1.95}$ alloys

Zheng Xiao-Ping^{1,2)*} Zhang Pei-Feng^{1,3)} Fan Duo-Wang¹⁾ Li Fa-Shen³⁾ Hao Yuan⁴⁾

1) (Key Laboratory of Opto-Electronic Technology and Intelligent Control , Ministry of Education , Lanzhou Jiaotong University , Lanzhou 730070 ,China)

2) (Institute of Electronic Information Science and Technology , Lanzhou Teachers College , Lanzhou 730070 , China)

3) (School of Mathematics and Statistics , Lanzhou University , Lanzhou 730000 ,China)

4) (State Key Lab . of Advanced Non-Ferrous Materials ,Gansu Province ,Lanzhou University of Technology ,Lanzhou 730050 ,China)

(Received 17 May 2005 ; revised manuscript received 16 June 2005)

Abstract

The effect of T substitution for Fe on the structure , spin reorientation and Mössbauer spectra of a series of $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}(\text{Fe}_{0.9}\text{T}_{0.1})_{1.95}$ ($T = \text{Mn} , \text{Fe} , \text{Co} , \text{B} , \text{Al} , \text{Ga}$) alloys at room temperature has been investigated systemically. The X-ray result shows that all samples are single phase having the cubic Laves-phase structure (C15). The analysis of the Mössbauer spectra indicates that the easy magnetization direction in the $\{110\}$ plane deviates slightly from the main axis of symmetry for Al and Ga substitution , but remains in the $[111]$ direction for B , Mn and Co substitution. The hyperfine field decreases slightly for Al and Ga substitution , does not change for B , Mn substitution and increases greatly for Co substitution. With the substitution of all elements but Co , the isomer shift and the quaduple splitting always increase.

Keywords : cubic Laves-phase , spin reorientation , Mössbauer spectra

PACC : 7580

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10574059) and “ Qing Lan ” Talent Engineering Funds of Lanzhou Jiaotong University , the Opening Foundation of the Key Laboratory of Opto-Electronic Technology and Intelligent Control , China (Grant No. K040101) , Ministry of Education and Science Foundation for Postdoctor of China.

† Corresponding author. E-mail : zxp@lztu.edu.cn