

# Mn 替代对 $Dy_2AlFe_{16-x}Mn_x$ 化合物的 结构和磁性的影响\*

郝延明 周 严 赵 森† 傅 斌

(天津师范大学物理系, 天津 300074)

(2005 年 4 月 20 日收到, 2005 年 8 月 31 日收到修改稿)

通过 X 射线衍射及磁测量手段研究了  $Dy_2AlFe_{16-x}Mn_x$  化合物的结构和磁性. 研究表明  $Dy_2AlFe_{16-x}Mn_x$  化合物具有六角相的  $Th_2Ni_{17}$  型结构. 对  $x = 1, 2$  的样品采用 X 射线热膨胀测定法在 104—647K 的温度范围内测量了其热膨胀性质, 发现这些化合物在低温下存在热膨胀反常现象, 在居里点附近出现负膨胀性质. 对自发磁致伸缩的研究结果表明  $Dy_2AlFe_{16-x}Mn_x$  化合物中存在着较强的各向异性的自发磁致伸缩, 随着 Mn 含量的增加, 其低温下的自发磁致伸缩减弱. 磁测量结果表明 Mn 的替代导致  $Dy_2AlFe_{16-x}Mn_x$  化合物的居里温度及自发磁化强度急剧下降.

关键词:  $Dy_2AlFe_{16-x}Mn_x$  化合物, 反常热膨胀, 自发磁致伸缩, 自发磁化强度

PACC: 7550B, 7530C

## 1. 引 言

在过去的几十年中, 稀土过渡族化合物得到了大量的研究, 其中有些化合物由于具有良好的磁性能而得到了广泛应用, 有些化合物由于具有潜在的应用价值而继续得到人们的关注和深入研究<sup>[1,2]</sup>. 在这些化合物中, 由于局域电子(4f)和巡游电子(3d)的结合而产生了丰富的物理现象, 因此从基础研究的角度也值得人们对其进一步探索.

二元稀土铁化合物( $R_2Fe_{17}$ )由于居里温度低和室温下易磁化方向位于面内而不能成为永磁材料, 针对这两个缺点, 人们进行了大量工作, 到目前为止已发现替代及引入间隙原子可以大大改善  $R_2Fe_{17}$  化合物的磁性<sup>[3-5]</sup>. 近年来, 人们又对  $R_2Fe_{17}$  化合物的热膨胀性质产生了兴趣<sup>[6-8]</sup>. 众所周知  $R_2Fe_{17}$  化合物具有较大的自发磁化强度以及较强的磁弹耦合系数, 这些内禀性质使得  $R_2Fe_{17}$  化合物具有较强的自发磁致伸缩, 因而在膨胀合金领域产生了新的应用前景. 1991 年 Andreev 等人发现  $R_2Fe_{17}$  及其碳化物

在包括室温在内的较宽的温度范围内(5—400K)具有负膨胀效应, 而且预测通过调整碳的含量有可能得到具有良好因瓦效应(Invar effect)的材料<sup>[9]</sup>. 2005 年人们又发现  $Tb_2Fe_{15.5}Cr_{1.5}$  化合物在磁性状态下具有很小的热膨胀系数, 在 292—500K 的温度范围内, 其热膨胀系数的数量级为  $10^{-6}/K$ <sup>[10]</sup>, 这与目前使用的大多数因瓦材料的热膨胀系数在同一个数量级上.

为了进一步了解  $R_2Fe_{17}$  化合物的磁性质及热膨胀性质, 本文对 Mn 替代的  $Dy_2AlFe_{16-x}Mn_x$  化合物的磁性质及热膨胀性质进行了研究, 并且对  $Dy_2AlFe_{16-x}Mn_x$  化合物的自发磁致伸缩进行了讨论.

由于电弧炉熔炼的  $R_2(Fe, Mn)_{17}$  化合物在空气环境下不稳定易于氧化分解, 不利于进行各种测量, 而从前的研究表明在  $R_2(Fe, Mn)_{17}$  化合物中引入一个 Al 原子替换一个 Fe 原子可以使  $R_2(Fe, Mn)_{17}$  化合物稳定, 在空气环境下不易于氧化分解<sup>[11]</sup>, 因而在  $Dy_2AlFe_{16-x}Mn_x$  化合物中我们引入了一个 Al 原子替换一个 Fe 原子, 目的是稳定  $Dy_2AlFe_{16-x}Mn_x$  化

\* 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

合物.

## 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 950℃ 的温度下退火 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  $0.01^\circ$ )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  $a$ ,  $c$  和单胞体积  $v$ .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  $R_2Fe_{17}$  化合物的德拜温度,除  $Y_2Fe_{17}$  的德拜温度为 450K 外,其余都为 400K<sup>[12]</sup>,因此我们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.实验中对于  $x = 1, 6, 8$  的样品采用振动样品磁强计在弱场(40kA/m)下 80K 以上的温度范围内测量了热磁曲线,对于  $x = 2, 3, 4$  的样品采用 SQUID 带场(4T)降温并在弱场(40kA/m)下测量了 5K 以上的热磁曲线,由热磁曲线确定了样品的居里温度.低温(5K)下采用 SQUID 测量了单畴粉末样品的磁化曲线,并就此确定低温(5K)下样品的自发磁化强度.

## 3. 实验结果及讨论

X 射线衍射及热磁测量实验表明  $Dy_2AlFe_{16-x}Mn_x$  ( $x = 1, 2, 3, 4, 6, 8$ ) 化合物具有单相的  $Th_2Ni_{17}$  型结构.作为例子图 1 给出了  $x = 1$  的样品在室温( $\sim 300K$ )下的 X 射线多晶粉末衍射谱指标化的结果.图 2 为  $Dy_2AlFe_{16-x}Mn_x$  化合物的单胞体积随 Mn 替代量  $x$  的变化关系.图 2 表明当  $x < 4$  时,随着  $x$  的增加,化合物的单胞体积缓慢增加,当  $x > 4$  时,随着  $x$  的增加,化合物的单胞体积近似线性的快速增加.考虑  $x < 4$  的样品在室温下是铁磁性的,而  $x \geq 4$  的样品在室温下没有磁性,因此我们认为化合物的单胞体积随 Mn 替代量  $x$  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.

一般地说,在合金中作元素替代时,如果只考虑

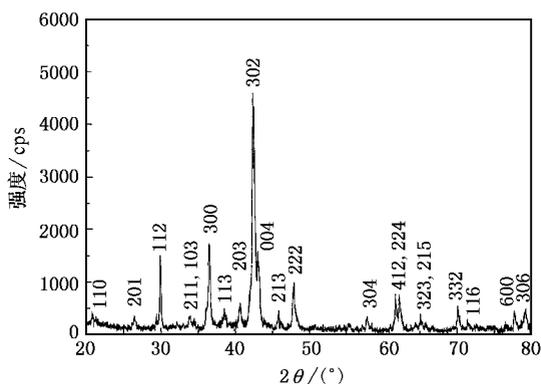


图 1 室温下  $Dy_2AlFe_{15}Mn$  化合物的粉末衍射谱( $\sim 300K$ )

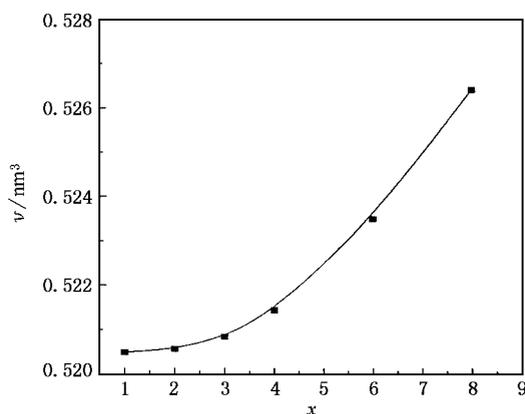


图 2 室温下  $Dy_2AlFe_{16-x}Mn_x$  化合物的单胞体积随 Mn 含量的变化关系

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.实际情况中,合金中的原子不是无限稀释的,原子之间存在着相互作用,替代时体积的变化只能是近似线性的,甚至可能出现复杂的情况.在  $Dy_2AlFe_{16-x}Mn_x$  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增加的,正如  $x \geq 4$  时的情况一样.图 3 给出了化合物的晶胞参数随 Mn 替代量  $x$  的变化关系,它表明 Mn 替代量较小( $x \leq 2$ )时晶胞参数  $c$  随替代量的增加而增加, $a$  随替代量的增加而减小,在 Mn 替代量较大( $x \geq 4$ )时晶胞参数  $a$  及  $c$  都随替代量的增加而增加.这与  $Pr_2Fe_{17-x}Mn_x$  化合物中发生的情况相似<sup>[13]</sup>,我们认为这种复杂的情况不但与 Mn, Fe 原子半径有关而且与 Mn 在  $Dy_2AlFe_{16-x}Mn_x$  化合物中择优占位以及化合物中 Mn-Fe, Mn-Mn, Fe-Fe 之间的磁相互作用的

变化有关,也就是说在  $Dy_2AlFe_{16-x}Mn_x$  化合物中存在着较强的磁-弹耦合效应.

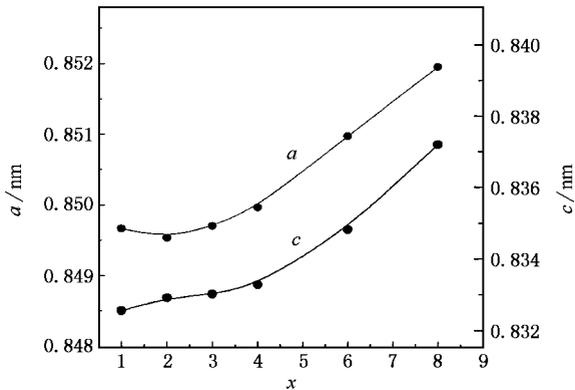


图3 室温下  $Dy_2AlFe_{16-x}Mn_x$  化合物的晶胞参数随 Mn 含量的变化关系

声子对热膨胀的贡献(即正常的热膨胀效应),它使得化合物的单胞体积随着温度的升高而增加,另一个因素是磁有序的贡献(即正的磁体积效应),它使得化合物的单胞体积随着温度的升高而减小.因此在磁性状态下,化合物的热膨胀系数小于正常的热膨胀系数.在居里温度附近,磁有序的急剧下降使得磁体积效应对热膨胀的贡献超过了声子对热膨胀的贡献,出现负膨胀现象.对于  $x = 2$  样品,在 184 到 264K 的温度范围内,其热膨胀系数近似为零,这是因为在此温度区间内,两种因素接近相互平衡的结果.

图 5 为  $Dy_2AlFe_{16-x}Mn_x$  ( $x = 1, 2$ ) 化合物的晶胞参数随温度的变化关系,它表明在磁性状态下化合物的热膨胀是各向异性的.

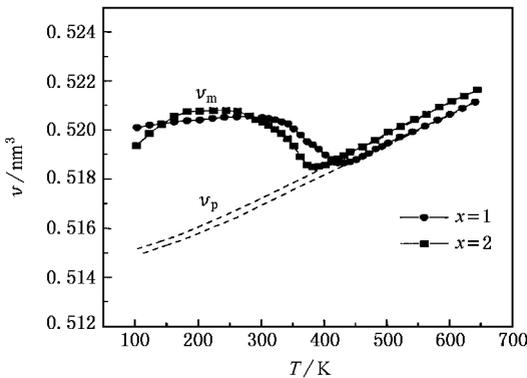


图 4  $Dy_2AlFe_{16-x}Mn_x$  ( $x = 1, 2$ ) 化合物的单胞体积随温度的变化关系

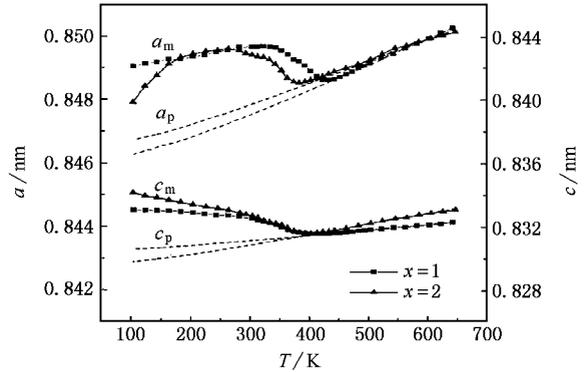


图 5  $Dy_2AlFe_{16-x}Mn_x$  ( $x = 1, 2$ ) 化合物的晶胞参数随温度的变化关系

图 4 给出了  $Dy_2AlFe_{16-x}Mn_x$  ( $x = 1, 2$ ) 化合物的单胞体积随温度的变化关系.从图 4 可以看到这两个样品都存在一个负膨胀温区.如果考虑平均热膨胀系数的话,对于  $x = 1$  样品,可以得到在 105 到 323K 的温度范围内,其平均热膨胀系数  $\bar{\alpha} = \Delta v / v \Delta T = 2.78 \times 10^{-6} / K$ ,在 323 到 423K 的温度范围内,  $\bar{\alpha} = -3.36 \times 10^{-5} / K$  在 423 到 643K 的温度范围内,  $\bar{\alpha} = 2.20 \times 10^{-5} / K$ .对于  $x = 2$  样品,我们可以得到在 104 到 199K 的温度范围内,  $\bar{\alpha} = 3.37 \times 10^{-5} / K$ ,在 184 到 264K 的温度范围内,其热膨胀系数近似为零,在 264 到 383K 的温度范围内,  $\bar{\alpha} = -3.67 \times 10^{-5} / K$ ,在 383 到 647K 的温度范围内,  $\bar{\alpha} = 2.33 \times 10^{-5} / K$ .

对于  $Dy_2AlFe_{16-x}Mn_x$  化合物,在磁性状态下,其热膨胀系数由两种因素的相互竞争所决定,一个是

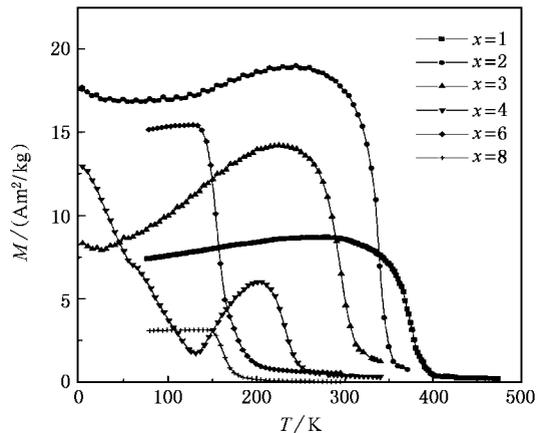


图 6  $Dy_2AlFe_{16-x}Mn_x$  化合物的热磁曲线

$Dy_2AlFe_{16-x}Mn_x$  化合物的热磁曲线如图 6 所示.从样品的热磁曲线上可以得到化合物的居里温度.图 7 给出了  $Dy_2AlFe_{16-x}Mn_x$  化合物的居里温度

随 Mn 含量的变化情况.从中可以看出,随着 Mn 含量的增加,化合物的居里温度下降.在稀土 ( $R$ ) 过渡族 ( $T$ ) 化合物中存在三种交换作用,即  $R$ - $R$  交换作用, $T$ - $T$  交换作用和  $R$ - $T$  交换作用,在这三种交换作用中, $T$ - $T$  交换作用最强,而  $R$ - $R$  交换作用最弱.在  $Dy_2AlFe_{16-x}Mn_x$  化合物中 Mn 替代引起居里温度急剧下降主要是  $T$ - $T$  交换作用下降的结果,因此我们认为在 3d 次晶格中,Mn 磁矩与 Fe 磁矩之间是反铁磁耦合的,这个结论与  $Er_2Fe_{17-x}Mn_x$ <sup>[7]</sup> 及  $Pr_2Fe_{17-x}Mn_x$ <sup>[13]</sup> 中得到的结论是一致的.

对于存在两种次晶格的反铁磁结构的  $R$ - $T$  化合物,如果在低温下稀土次晶格的磁矩比  $T$  次晶格的大,由于随着温度的升高,稀土次晶格的磁矩下降得比  $T$  次晶格的快,因此有可能在某个温度(抵消点)两者数值变得相等而使得总磁矩为零.对于存在三种次晶格的  $R_xT_yM_z$  化合物,有两种可能<sup>[14]</sup>,1)  $R$  次晶格的磁矩首先与  $T$  (或  $M$ ) 次晶格的磁矩耦合形成  $R$ - $T$  (或  $M$ ) 磁矩,再与  $M$  (或  $T$ ) 磁矩耦合;2)  $T$  次晶格的磁矩首先耦合在一起形成  $T$ - $M$  磁矩,再与  $R$  磁矩耦合.在这种三种次晶格的结构中,同样能够发生抵消点现象,但与两种次晶格结构的化合物不同的是,在抵消点处,总磁矩可能不为零.图 6 表明对于  $x = 3$  和 4 的样品分别在 26K 和 131K 处存在总磁矩不为零的抵消点.抵消点随着 Mn 含量的增加而升高,这表明 Mn 的替代减小了 3d 次晶格的磁矩.

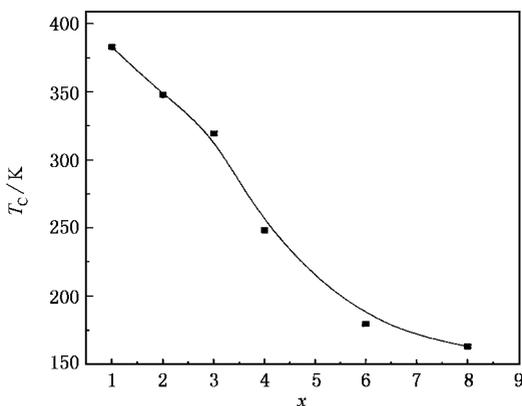


图 7  $Dy_2AlFe_{16-x}Mn_x$  化合物的居里温度随 Mn 含量的变化关系

图 8 为 5K 下  $Dy_2AlFe_{16-x}Mn_x$  化合物自由粉末样品的磁化曲线,从高场部分外推到零场可以得到  $Dy_2AlFe_{16-x}Mn_x$  化合物在 5K 下的自发磁化强度.如果样品的自发磁化强度的方向与稀土次晶格的磁矩一致,我们定义样品的自发磁化强度为正值,反之

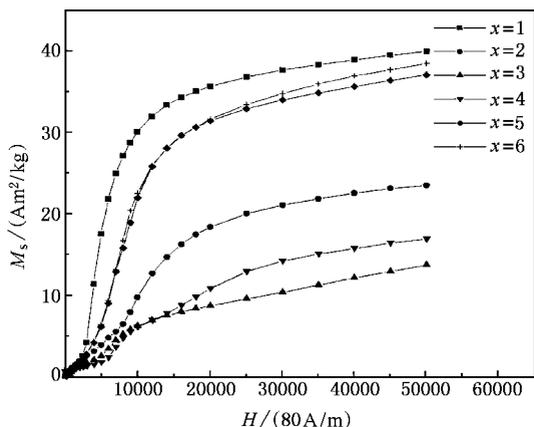


图 8 5K 下  $Dy_2AlFe_{16-x}Mn_x$  化合物的磁化曲线

负值.样品的自发磁化强度随 Mn 含量的变化关系如图 9 所示.它表明随着 Mn 替代量的增加,  $Dy_2AlFe_{16-x}Mn_x$  化合物的自发磁化强度急剧减小.在 Mn 替代量较低时可以得到 Mn 原子每替代一个 Fe 原子时,化合物的自发磁化强度的变化量,  $dM_s = M(Fe) - M(Mn) \approx 3.6\mu_B$ .由此可以推测在 3d 次晶格中,Mn 磁矩与 Fe 磁矩是反铁磁排列的.

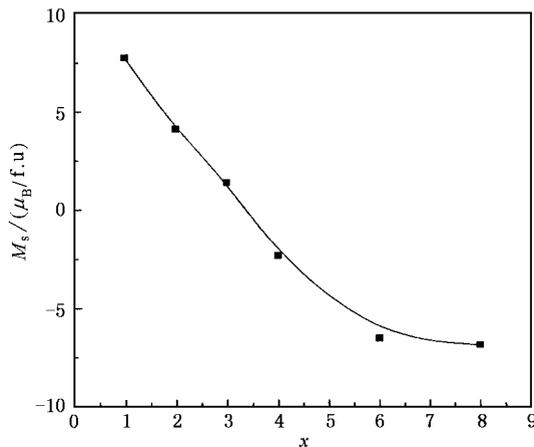


图 9 5K 下  $Dy_2AlFe_{16-x}Mn_x$  化合物的自发磁化强度随 Mn 含量的变化关系

图 4 和图 5 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  $Dy_2AlFe_{16-x}Mn_x$  ( $x = 1, 2$ ) 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  $v, a, c$  与  $v_p, a_p, c_p$  之间的差别,可以得到  $Dy_2AlFe_{16-x}Mn_x$  ( $x = 1, 2$ ) 化合物的自发体磁致伸缩  $\omega_s = (v - v_p)/v_p$ ,  $c$  轴方向的自发线磁致伸缩  $\lambda_c = (c - c_p)/c_p$  和基面内的自发线磁致伸缩  $\lambda_a = (a -$

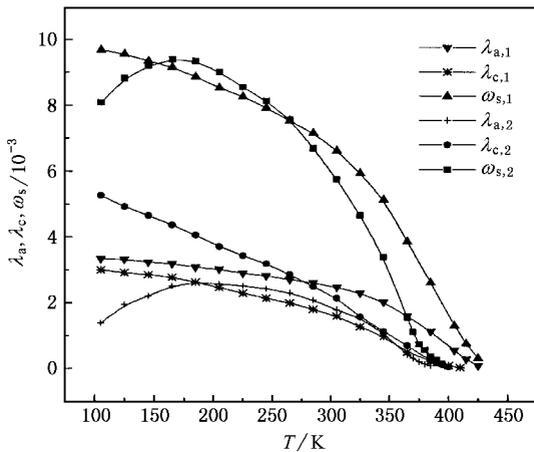


图 10  $\text{Dy}_2\text{AlFe}_{16-x}\text{Mn}_x$  ( $x=1, 2$ ) 化合物的本征磁致伸缩随温度的变化关系

$a_p$ )  $a_p$ . 图 10 给出了  $\text{Dy}_2\text{AlFe}_{16-x}\text{Mn}_x$  ( $x=1, 2$ ) 化合物的自发磁致伸缩随温度的变化关系. 从中可以看出在 104K 时,  $x=1$  样品的自发体磁致伸缩  $\omega_{s,1}$  ( $9.7 \times 10^{-3}$ ) 比  $x=2$  样品的自发体磁致伸缩  $\omega_{s,2}$  ( $8.1 \times 10^{-3}$ ) 略大, 即随着 Mn 替代量的增加, 低温下  $\text{Dy}_2\text{AlFe}_{16-x}\text{Mn}_x$  化合物的自发体磁致伸缩有所下降. 随着温度的升高,  $x=1$  样品的自发体磁致伸缩单调下降, 而  $x=2$  样品的自发体磁致伸缩随温度的变化却比较复杂, 表现出先略有升高, 然后随着温度的进一步升高而单调下降. 根据 Landau 的相变理论, 材料的自发体磁致伸缩正比于材料的磁弹耦合

系数与自发磁化强度的平方, 而磁弹耦合系数决定于磁交换作用对体积的依赖关系. 一般来说, 在没有自旋重取向发生的情况下, 随着温度的升高,  $\text{Dy}_2\text{AlFe}_{16-x}\text{Mn}_x$  化合物的自发磁化强度及磁交换作用都下降, 但对于  $x=2$  样品, 情况比较复杂. 从图 10 可以看到随着温度的升高  $x=2$  样品基面内的自发线磁致伸缩  $\lambda_{a,2}$  表现出先升高而后下降的变化规律. 这表明基面内的磁交换作用或自发磁化强度可能随着温度的升高有一个增加的过程, 我们认为, 更可能的是基面内的 Mn-Fe 之间的反铁磁交换作用随着温度的升高有一个下降过程, 这个下降超过了铁磁交换作用的下降, 从而造成基面内总的铁磁交换作用有一个上升过程. 正是化合物中总的铁磁交换作用和自发磁化强度的变化导致了  $x=2$  样品自发体磁致伸的变化规律. 图 10 中还可以明显看出当温度超过居里温度时, 自发磁致伸缩仍然不为零, 这种情况与  $\text{Er}_2\text{Fe}_{16-x}\text{Mn}_x$  化合物中的相似<sup>[7]</sup>, 我们认为这可能是磁的短程序引起的.

总之, 我们可以得到如下结论: (1) 在  $\text{Dy}_2\text{AlFe}_{16-x}\text{Mn}_x$  化合物中存在着较强的、各向异性的、正的自发磁致伸缩. 低温下, 随着 Mn 含量的增加, 自发磁致伸缩下降. (2) 在磁性状态下, 强烈的自发磁致伸缩效应导致了  $\text{Dy}_2\text{AlFe}_{16-x}\text{Mn}_x$  化合物出现反常热膨胀现象, 在居里温度附近表现出了负膨胀现象. (3) Mn 的替代导致了化合物的自发磁化强度及居里温度急剧下降.

- [1] Buschow K H J, in: E. P. Wohlfarth (Ed.) 1980 *Ferromagnetic Materials*, Vol. 1, (North-Holland, Amsterdam) p297
- [2] Buschow K H J 1991 *Rep. Prog. Phys.* **54** 1123
- [3] Coey J M D, Sun H 1990 *J. Magn. Magn. Mater.* **87** L251
- [4] Chen Z H, Shen B G, Yan Q W, Guo H Q, Chen D F, Gou C, Sun K, de Boer F R, Buschow K H J 1998 *Phys. Rev. B* **57** 14299
- [5] Shen B G, Cheng Z H, Wang F W, Yan Q W, Tang H, Lian B, Zhang S Y, de Boer F R, Buschow K H J, Ridwan S 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 5945
- [6] Hao Y M, Chui C X, 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]
- [7] Wang J L, Lbarra M R, Marquina C, Garcia-Landa B, Li W X, Tang N, Wang W Q, Yang F M, Wu G H 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 453
- [8] Hao Y M, Gao Y, Qu J P, Yong Z 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 8219
- [9] Andreev A V, de Boer F R, Jacobs T H, Buschow K H J 1991

*Physica B* **175** 361

- [10] Hao Y M, Zhou Y, Zhao M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2334 (in Chinese) [郝延明、周严、赵森 2005 物理学报 **54** 2334]
- [11] He X H, Hao Y M, Wang H 2003 *Chinese Journal of Rare Metals* **27** 647 (in Chinese) [贺小宏、郝延明、王虹 2003 稀有金属 **27** 647]
- [12] Andreev A V, Deryagin A V, Zadvorkin S M, Kudrevatykh N V, Levitin R Z, Moskalev V N, Popov Y F, Yumaguzhin R Y 1985 *Fizika Magnitnykh Materialov* (Physics of Magnetic Materials), ed. D.D. Mishin (Kalinin University, Kalinin, UssR, 1985) 21 (in Russian)
- [13] Sun Z G, Zhang H W, Wang J Y, Shen B G 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 5151
- [14] Wang Y G, Yang F M, Chen C P, Tang N, Lin P H, Wang Q D 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 6229



# Effect of Mn substitution on the structure and magnetic properties of $\text{Dy}_2\text{AlFe}_{16-x}\text{Mn}_x$ compounds<sup>\*</sup>

Hao Yan-Ming Zhou Yan Zhao Miao Fu Bin

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

(Received 20 April 2005; revised manuscript received 31 August 2005)

## Abstract

The structural and magnetic properties have been investigated by means of X-ray diffraction and magnetization measurements. The  $\text{Dy}_2\text{AlFe}_{16-x}\text{Mn}_x$  compounds have a hexagonal  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ -type structure. The thermal expansion of  $\text{Dy}_2\text{AlFe}_{16-x}\text{Mn}_x$  ( $x = 1$  and  $2$ ) compounds have been investigated by X-ray dilatometry in the temperature range 104—647K. The results show that there is a thermal expansion anomaly at low temperature and a negative thermal expansion near the Curie temperature. There exists a strong and anisotropic spontaneous magnetostriction in the magnetic state of  $\text{Dy}_2\text{AlFe}_{16-x}\text{Mn}_x$  compounds. The spontaneous volume magnetostrictive deformation at low temperature decreases with increasing  $x$ . The result of magnetization measurement shows that the Curie temperature and the spontaneous magnetization of  $\text{Dy}_2\text{AlFe}_{16-x}\text{Mn}_x$  compounds at 5K decrease rapidly with increasing  $x$ .

**Keywords :**  $\text{Dy}_2\text{AlFe}_{16-x}\text{Mn}_x$ , thermal expansion anomaly, spontaneous magnetostriction, spontaneous magnetization

**PACC :** 7550B, 7530C

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