$Er_2AlFe_{16-x}Mn_x$ 化合物的磁性及反常热膨胀*

郝延明 赵 淼节 傅 斌 王 琳 严达利

(天津师范大学物理系,天津 300074) (2006年2月21日收到 2006年3月24日收到修改稿)

通过 X 射线衍射及磁测量手段研究了 $Er_2 AlFe_{16-x} Mn_x$ (x = 1 2 3 A 6 8)化合物的结构和磁性. 研究结果表明 $Er_2 AlFe_{16-x} Mn_x$ 化合物具有六角相的 $Th_2 Ni_{17}$ 型结构. 采用 X 射线热膨胀测定法在 103—654K 的温度范围内测量了 $Er_2 AlFe_{16-x} Mn_x$ (x = 1 2 3 A)化合物的热膨胀性质 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 具有负膨胀性质. 对自发磁致伸缩的研究结果表明 $Er_2 AlFe_{16-x} Mn_x$ 化合物中存在着较强的各向异性的自发磁致伸缩 低温下自旋重取向的出现使得化合物的自发体磁致伸缩有所增强. 磁测量结果表明 Mn 的替代导致 $Er_2 AlFe_{16-x} Mn_x$ 化合物的居里温度及自发磁化强度急剧下降,并且使得化合物的磁晶各向异性发生显著改变.

关键词:Er₂AlFe_{16-x}Mn_x化合物,反常热膨胀,自发磁致伸缩 PACC:7550B,7530C

1.引 言

具有反常热膨胀的材料及与其他材料构成的复 合材料由于在精密仪器、仪表,以及在电子、电讯的 电真空工业中做为与玻璃、陶瓷、云母等相对接的构 件有着广泛的实际应用而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集中在钼酸盐、 硅酸盐、钨酸盐、磷酸盐等约三十种氧化物中以及某 些因瓦合金中[1-3].关于氧化物的反常热膨胀机理 已有许多研究 而目前关于磁性材料反常热膨胀机 理的研究理论主要有^[4]1)1963 年 Weiss 对殷钢的零 膨胀机理给出了第一个理论解释 即所谓的 2γ 态模 型.这一模型相当直观,但在定量方面与实验差距 较大. 2)1999 年美国 Sandia 国家实验室,借助于局 域自旋密度近似,对殷钢的磁致伸缩成功地作出了 第一性原理计算,结果表明,即使在 Feas Nias 这样的 简单系统中,也可能包含非共线排列, 窘挫, Fe-Fe 关 联与 Ni-Ni 关联差异等复杂因素: 3)对稀土金属间 化合物的磁致伸缩有晶体场近似的单离子理论计算 方法 ,该方法往往仅能描述 C15型立方结构化合物中 出现的结构相变和磁相变的一般规律性、这些理论 还处在不断地发展中,显然,任何一种具有实验上可 观测到的明显反常热膨胀的新材料的出现对于发展 现有理论及实际应用都具有重要意义.

几十年来,二元稀土铁化合物(R,Fe₁₇)得到了 大量研究 到目前为止已发现替代及引入间隙原子 可以大大改善 R, Fe, (T 为 Fe, Cr, Mn 过渡族元素) 化合物的磁性^[5-7]. 近年来,人们又对 R₂Fe₁₇化合物 的热膨胀性质产生了兴趣^[8-10]. 人们发现 R₂Fe₁₇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,这些因素使得 R,Fe,,化合物具有较强的自发 磁致伸缩 这种强烈的自发磁致伸缩与正常的热膨 胀综合的结果使得某些 R₂T₁₇化合物呈现出反常热 膨胀 因而在膨胀合金领域产生了新的应用前景. 例如 Andreev 等人发现 R₂Fe₁₇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 良好因瓦效应的材料¹¹¹.2005年人们又发现 Tb₂Fe_{15.5}Cr_{1.5}及 Nd₂AlFe₁₅Mn 化合物在磁性状态下具 有很小的热膨胀系数 特别在室温附近一定的温度 范围内,其热膨胀系数的数量级为10⁻⁶/K^[12,13],这 与目前使用的因瓦合金(Fees Nias)的热膨胀系数在 同一个数量级上 因而有一定的应用前景.

为了进一步了解 R₂Fe₁₇化合物的磁性质及热膨

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50271022)及天津市自然科学基金(批准号 1043602011)资助的课题.

[†] E-mail: Zhao.miao@126.com

胀性质 本文对 Mn 替代的 Er₂AlFe_{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 Er₂AlFe_{16-x}Mn_x化合物的自发磁致伸缩进行了讨论.

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 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℃ 的温度下保温 5d,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 中在 103—654K 的温度范围内采用 Cu 的 Kα 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_2 Fe₁₇ 化合物的德 拜温度,除Y₂Fe₁₇的德拜温度为450K外,其余都为 4001 [14] 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, 2的样品采用振动样品磁强计在弱场(40kA/m)下 300K 以上的温度范围内测量了热磁曲线,对于全部 样品采用 SQUID 在弱场(40kA/m)下测量了 5-350K 温度范围内的热磁曲线 由热磁曲线确定样品的居 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

室温下的 X 射线衍射实验表明 $Er_2 AIFe_{16-x} Mn_x$ 化合物为单相的 $Th_2 Ni_{17}$ 型结构(空间群为 $P6_3/$ *mmmc*). 作为例子图 1 给出了室温下 $Er_2 AIFe_{13} Mn_3$ 样品的 X 射线衍射谱及其指标化的结果 ,它表明 $Er_2 AIFe_{13} Mn_3$ 样品为单相的 $Th_2 Ni_{17}$ 型结构. 图 2 为 样品的单胞体积随锰含量的变化关系 ,它表明随着 锰含量比较低时(x < 2),单胞体积增加的较慢 ,而 在锰含量比较低时(x < 2),单胞体积呈现较快的线 性增加 ,这与 $Y_2 Al_3 Fe_{14-x} Mn_x$ 化合物中发生的现象相 $U^{[8]}$,我们认为这与 $Er_2 AIFe_{16-x} Mn_x$ 化合物中存在较 强的磁弹耦合作用有关. 在 103—654K 的温度范围内对 $Er_2 AIFe_{16-x} Mn_x$ (x = 1 2 3 A)化合物进行的 X 射线衍射实验表明, 在该温度区间内 $Er_2 AIFe_{16-x} Mn_x$ (x = 1 , 2 , 3 A)化合 物始终为单相的 $Th_2 Ni_{17}$ 型结构.图 3 给出了样品的



图 1 室温下 Er₂ AlFe₁₃ Mn₃ 样品的 X 射线衍射谱及其指标化的 结果



图 2 Er₂ AlFe_{16-x} Mn_x 化合物的单胞体积随锰含量的变化关系



图 3 $Er_2 AlFe_{16-x} Mn_x$ 化合物的单胞体积随温度的变化关系(虚 线为由高温数据外推得到的顺磁态下的体积 v_n)



图 4 $Er_2 AlFe_{16-x} Mn_x$ 化合物的晶胞参数随温度的变化关系(虚 线为由高温数据外推得到的顺磁态下的晶胞参数 a_p, c_p)

单胞体积随温度的变化关系 ,从中可以看出所有的 样品在其居里点附近都表现出负热膨胀行为. 与 $Nd_2AlFe_{16-x}Mn_x$ 化合物相似^[13],这种反常热膨胀现 象与样品的自发磁致伸缩具有直接的联系。在磁性 状态下,决定Er,AlFeine,Mn,化合物热膨胀行为的因 素主要有两个,一是磁有序随温度的变化,特别是在 居里点附近磁有序随温度升高而消失时,它导致化 合物单胞体积随温度升高而下降,此即正的自发磁 致伸缩 ;二是声子对热膨胀的贡献 ,即正常的热膨 胀,它导致化合物单胞体积随温度升高而增大,因 此在居里点附近出现的负热膨胀表明在此温度区间 内自发磁致伸缩导致的化合物单胞体积的收缩超过 了声子对热膨胀的贡献, 在存在正的自发磁致伸缩 的化合物中 如果磁有序随温度升高而下降 则化合 物在磁性状态下的热膨胀系数应该小于非磁状态下 (高于居里点时的情况)的热膨胀系数,这一点我们 曾经在 Nd, AlFe_{16-x} Mn, 化合物中观察过^[13],但是在 $Er_2 AlFe_{16-x} Mn_x$ 化合物中的情况则比较复杂.因为 在这些化合物中,磁晶各向异性随温度的变化比较 复杂. 图 4 为 $Er_2 AlFe_{16-x} Mn_x$ 化合物的晶胞参数随 温度的变化情况,它表明在低温下(低于居里点) $Er_{2}AlFe_{16-x}Mn_{x}$ 化合物的热膨胀是各向异性的.

图 5为 $Er_2 AlFe_{16-x} Mn_x$ 化合物在低场(40kA/m) 下的热磁曲线,从中可以得到 $Er_2 AlFe_{16-x} Mn_x$ 化合物 的居里温度(如图 6 所示). 很明显,随着锰替代量 的增加 $Er_2 AlFe_{16-x} Mn_x$ 化合物的居里温度急剧下降. 在分子场近似下的双格子模型中,稀土(R)过渡族 (T)化合物(R-T)的交换作用可以用 R-R,R-T,T-T三种交换作用来描述,其中 T-T 交换作用最强,R-R交换作用最弱,因此 R-T 化合物的居里温度主要由



图 5 Er₂ AlFe_{16-x} Mn_x化合物在低场(40kA/m)下的热磁曲线



图 6 $Er_2 AlFe_{16-x} Mn_x$ 化合物的居里温度随锰含量的变化关系



图 7 5K下 $Er_2 AlFe_{16-x} Mn_x$ 化合物的磁化曲线

T-T 交换作用决定.在 $Er_2 AIFe_{16-x} Mn_x$ 化合物中, 替代导致居里温度大幅下降表明了 *T-T* 交换作用 的急剧下降,因此我们认为在 3d 次晶格中 Mn 与 Fe 是反铁磁耦合的.从图 5 中可以看到在 x = 2, 3 样 品中分别在 130K 和 160K 时磁矩有突变现象, 即磁 矩在测量磁场方向上有个突然的增加,这种突变来



图 8 5K下 $Er_2 AlFe_{16-x} Mn_x$ 化合物的自发磁化强度随锰含量的 变化关系

源于自旋重取向,它是因磁晶各向异性发生变化而 产生的.一般来说,磁晶各向异性主要来源于晶场 与自旋轨道耦合的联合作用,对于 2:17型稀土铁化 合物来说,它们的磁晶各向异性来自稀土次晶格与 铁次晶格各向异性的共同贡献.在一级近似下,总 的各向异性常数 K₁(total)为

 K_1 (total) = K_1 (Fe) + K_1 (R),

其中 K_1 (Fe)为负值,贡献面各向异性, K_1 (Er)为正 值,贡献轴各向异性. 当 K_1 (Er)大于 K_1 (Fe)的绝对 值时,化合物是易轴的(易磁化方向沿 c轴),反之 则是易面的. 因此,我们认为在 $Er_2 AlFe_{16-x} Mn_x$ (x = 2,3)化合物中出现自旋重取向可能是两个原因造 成的,一个原因是 Mn 替代 Fe 以后,Fe 次晶格的面 各向异性下降;另一个原因是 Mn 进入 Fe 次晶格 后 稀土离子周围的晶场发生了变化使得 Er 次晶格 的轴各向异性得到加强. x = 3样品的自旋重取向 温度高于 x = 2样品的自旋重取向温度可能是 Mn 含量多时这两个因素得到了进一步加强的缘故.

图 7 为 5K 下 $Er_2 AIFe_{16-x} Mn_x$ 化合物的磁化曲 线,从中可以推出 $Er_2 AIFe_{16-x} Mn_x$ 化合物在 5K 下的 自发磁化强度 M_s ,如图 8 所示,如果 M_s 平行于 3d 次晶格则认为 $M_s > 0$,反之则 $M_s < 0$.图 8表明随着 锰替代量的增加 $Er_2 AIFe_{16-x} Mn_x$ 化合物的自发磁化 强度急剧下降.如果我们考虑图 8 中曲线的低 x 部 分即曲线的起始阶段,可以得出 Mn 原子每替代一 个 Fe 原子, $Er_2 AIFe_{16-x} Mn_x$ 化合物的自发磁化强度 的改变量 约为 $dM_s \approx 4.3 \mu_B$,进一步可以得到 M(Fe) – M(Mn) $\approx 4.3 \mu_B$,因此我们认为 Mn 的磁矩 反平行于 Fe 的磁矩;考虑图 8 中曲线的另一端即高



图 9 Ers AlFeiner, Mn, 化合物的自发体磁致伸缩随温度的变化关系



图 10 $Er_2 AlFe_{16-x} Mn_x$ 化合物的自发线磁致伸缩 λ_a 随温度的变化关系



图 11 $Er_2 AlFe_{l6-x} Mn_x$ 化合物的自发线磁致伸缩 λ_c 随温度的变化关系

x 部分,可以看到随着锰替代量的增加, $Er_2 AlFe_{16-x}$ Mn_x化合物的自发磁化强度的变化量很小,我们认 为此时 3d 次晶格中近邻的 Fe 与 Mn 以及 Mn 与 Mn 的磁矩之间都是反平行的,因此,如果再用一个 Mn 替掉一个 Fe,统计上来讲 Mn 磁矩取向向上或向下 的概率相同,这就导致了高 x 一端 $Er_2 AlFe_{16-x} Mn_x$ 化合物的居里温度低,居里温度及自发磁化强度的 变化量小.

图 3 和图 4 给出了根据德拜理论 C_{v} (T, T_{D}) = $9R\left(\frac{T}{T_{\rm D}}\right)^{3}\int_{0}^{T_{\rm D}/T}\frac{\xi^{4}e^{\xi}}{(e^{\xi}-1)^{2}}d\xi$ 和格律乃森关系 a(T)= $\frac{\gamma C_v}{K_v V}$ $T_{\rm D}$ 为德拜温度 ; C_v 为定容热容量 ;R 为气体常 数; K_0 为弹性模量; γ 为格律乃森系数)计算得到的 顺磁状态下 Er, AlFe_{16-x} Mn, 化合物的晶胞参数的热 膨胀曲线 v_{p} -T, a_{p} -T, c_{p} -T,亦即格波对热膨胀的贡 献. 由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 Er₂AlFe_{16-x} Mn_x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 $\lambda_a = (a - a_p) a_p$. 图 9 至 11 给出了 Er₂ AlFe_{16-x} Mn_x 化合物的自发磁致伸缩随温度的变化关系,图9表 明 对于 x = 1 的样品 ,其自发体磁致伸缩 ω_{0} 随温 度的升高而减小,并且在温度低于 250K 时 ω_{s} 下降 得比较缓慢,而温度高于 250K 时 ω_{0} 下降得比较快. 一般来说,ω。随温度的变化主要取决于 3d 次晶格 的铁磁交换作用和磁矩随温度的变化 低温时 3d 次 晶格的磁矩及铁磁交换作用下降较慢,而温度比较 高时(接近居里温度时)3d次晶格的铁磁交换作用 和磁矩急剧下降,因此x = 1样品的自发体磁致伸 缩随温度的变化呈现如图 9 所示的情况. 对于 x =23A的样品,其自发体磁致伸缩随温度的变化情 况比较复杂,表现出先升高而后急剧下降的规律.

从图 5 中可以看到对于 x = 2,3 的样品分别在约 130K 和 160K 时出现自旋重取向现象,这使得 3d 次 晶格在 c 轴方向上的磁矩有所增加 因而导致了 c轴方向上的自发线磁致伸缩增大(如图 11 所示),从 而使得 ω_{s} 随温度的变化上表现出升高的现象. 当 温度进一步升高而接近居里温度时 3d 次晶格的铁 磁交换作用和磁矩都急剧下降,这使得 ω_{α} 和 λ_{μ} 急 剧下降.图 10表明随着温度的升高,基面内的自发 线磁致伸缩 λ_a 呈现先升后降的规律 这表明基面内 的铁磁交换作用或自发磁化强度可能随着温度的升 高而有一个增加的过程 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 而有一个下降过程,这个下降超过了基面内的铁磁 交换作用的下降 从而造成基面内的总的铁磁交换 作用有一个上升过程. 从图 9 至 11 还可以看出当 温度超过居里温度时 化合物的自发磁致伸缩仍然 不为零,这种情况与 Tm₂Fe₁₇ C 化合物中的相似^[11], 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 $Er_2 AIFe_{16-x}$ 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 2)在磁性状态下,强烈的自发磁致伸缩效 应导致了 $Er_2 AIFe_{16-x} Mn_x$ 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 ;4)Mn 的替代使得化合物的磁晶各向异性发生 了变化,有些化合物(x = 2,3)中出现了自旋重取向 现象.

- [1] Mary T A , Evans J S O , Vogt T , Sleight A W 1996 Science 272 90
- [2] Evans J S O , Hu Z , Jorgensen J D , Argyriou D N , Short S , Sleight A W 1997 Science 275 61
- [3] Lagarec K , Rancourt D G 2000 Phys. Rev. B 62 978
- [4] Buschow K H J 1994 Materials Science and Technology (Weinheim, Federal Republic of Germany : VHC) p463
- [5] Hao Y M, Zhao W, Gao Y 2003 Acta Phys. Sin. 52 2615 (in Chinese)[郝延明、赵 伟、高 艳 2003 物理学报 52 2615]
- [6] 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
- [7] 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

- [8] Hao Y M , Gao Y , Wang B , Qu J P , Li Y X , Hu J F , Deng J C 2001 Appl. Phys Lett .78 3277
- [9] Hao Y M , Zhou Y , Zhao M 2005 J. Appl. Phys. 97 116102
- [10] Hao Y M , Zhao M , Zhou Y 2005 Chin . Phys . 14 0818
- [11] Andreev A V, de Boer F R, Jacobs T H, Buschow K H J 1991 Physica B 175 361
- [12] Hao Y M, Zhou Y, Zhao M 2005 Acta Phys. Sin. 54 2337 (in Chinese)[郝延明、周 严、赵 淼 2005 物理学报 54 2337]
- [13] Hao Y M , Zhao M , Zhou Y 2005 J. Appl. Phys. 98 076101
- [14] 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 Mishin D D (Kalinin University, Kalinin. UssR)21 (in Russian)

Magnetic properties and thermal expansion anomaly of $Er_2AIFe_{16-x}Mn_x$ compounds *

Hao Yan-Ming Zhao Miao Fu Bin Wang Lin Yan Da-Li (Department of Physics, Tianjin Normal University, Tianjin 300074, China) (Received 21 February 2006; revised manuscript received 24 March 2006)

Abstract

The structure and magnetic properties have been investigated by means of X-ray diffraction and magnetization measurements. The $\text{Er}_2 \text{AlFe}_{16-x} \text{Mn}_x$ (x = 1, 2, 3, 4, 6 and 8) compounds have a hexagonal $\text{Th}_2 \text{Ni}_{17}$ -type structure. The thermal expansion of $\text{Er}_2 \text{AlFe}_{16-x} \text{Mn}_x$ (x = 1, 2, 3, and 4) compounds have been investigated by X-ray dilatometry in the temperature range 103—654K. 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 $\text{Er}_2 \text{AlFe}_{16-x} \text{Mn}_x$ compounds. The spin reorientation at low temperature results in an enhancement of the spontaneous volume magnetostrictive deformation of $\text{Er}_2 \text{AlFe}_{16-x} \text{Mn}_x$ compounds. Magnetization measurement shows that the Curie temperature and the spontaneous magnetization at 5K of $\text{Er}_2 \text{AlFe}_{16-x} \text{Mn}_x$ compounds decrease rapidly with increasing x, and that the Mn substitution for Fe results in obvious change of the magnetic anisotropy.

Keywords : $Er_2 AlFe_{16-x} Mn_x$ compound , thermal expansion anomaly , spontaneous magnetostriction **PACC** : 7550B , 7530C

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50271022), and by Tianjin Natural Science Foundation, China (Grant No. 043602011).