Er₂AlFe_{16-x}Mn_x化合物的磁性及反常热膨胀*

郝延明 赵 淼 博 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 E_{12} $AIFe_{16-x}$ Mn_x (x=1 2 3 4 6 8)化合物的结构和磁性. 研究结果表明 E_{12} $AIFe_{16-x}$ 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 E_{12} $AIFe_{16-x}$ Mn_x (x=1 2 3 4)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 E_{12} $AIFe_{16-x}$ 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 E_{12} $AIFe_{16-x}$ 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:Er, AlFe16-x Mnx 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 Fe65 Ni35 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 湿然 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_2 Fe₁(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 R_2 Fe₁₇化合物 的热膨胀性质产生了兴趣 $^{8-10}$]. 人们发现 R_2 Fe₁₇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_2 Fe₁₇ 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 R_2 T₁₇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 R_2 Fe₁₇ 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(Feas Niss)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 R_2 Fe₁₇ 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 $Er_2AlFe_{16-x}Mn_x$ 化合物的磁性 质 及 热 膨 胀 性 质 进 行 了 研 究 , 并 且 对 $Er_2AlFe_{16-x}Mn_x$ 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 $K\alpha$ 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_2Fe_{17} 化合物的德 拜温度 除 Y₂Fe₁₇的德拜温度为 450K 外 ,其余都为 4001 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 ,它表明随着锰含量的增加 ,样品的单胞体积呈现非线性增大 ,在锰含量比较低时(x < 2) ,单胞体积增加的较慢 ,而在锰含量比较高时(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似 $Image Mn_x$ 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 AlFe_{16-x} Mn_x (x=1 2 3 4)化合物进行的 X 射线衍射实验表明,在该温度区间内 Er_2 AlFe_{16-x} Mn_x (x=1 2 3 4)化合物始终为单相的 Th_2 Ni₁₇型结构. 图 3 给出了样品的

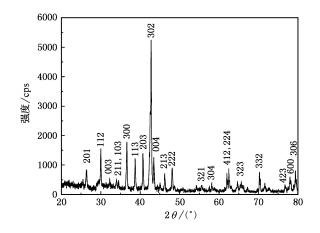


图 1 室温下 $E_{12}AlFe_{13}Mn_3$ 样品的 X 射线衍射谱及其指标化的 结果

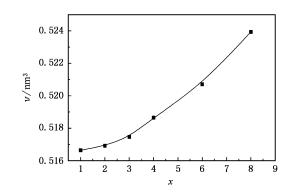


图 2 $Er_2 AlFe_{16-x} Mn_x$ 化合物的单胞体积随锰含量的变化关系

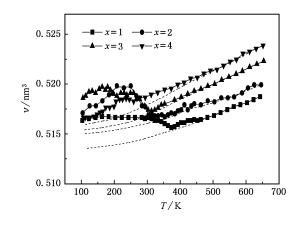


图 3 $E_{12}AlFe_{16-x}Mn_x$ 化合物的单胞体积随温度的变化关系(虚线为由高温数据外推得到的顺磁态下的体积 v_p)

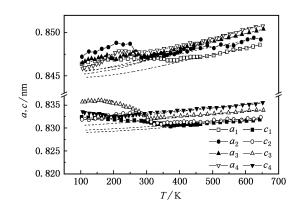


图 4 $E_{r_2}AIFe_{16-x}Mn_x$ 化合物的晶胞参数随温度的变化关系(虚线为由高温数据外推得到的顺磁态下的晶胞参数 a_n , c_n)

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, AlFe_{16-x}Mn, 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, AlFe₁₆₋₊ 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_x 化合物中观察过^[13],但是在 Er₂ 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 Er₂AlFe_{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) $Er_2AlFe_{16-x}Mn_x$ 化合物的热膨胀是各向异性的.

图 5 为 $Er_2AlFe_{16-x}Mn_x$ 化合物在低场(40kA/m) 下的热磁曲线 从中可以得到 $Er_2AlFe_{16-x}Mn_x$ 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 $Er_2AlFe_{16-x}Mn_x$ 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

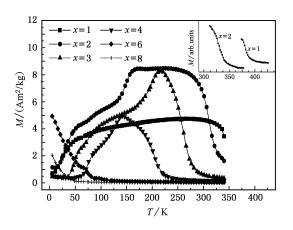


图 5 Er₂ AlFe_{16-x} Mn_x 化合物在低场(40kA/m)下的热磁曲线

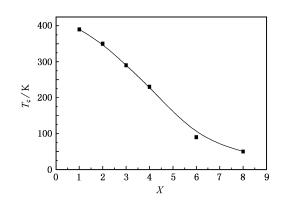


图 6 Er₂ AlFe_{16-x} Mn_x 化合物的居里温度随锰含量的变化关系

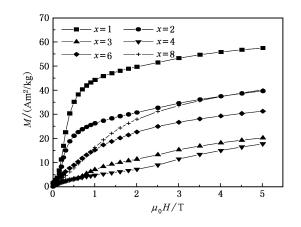


图 7 5K下 Er₂AlFe_{16-x}Mn_x化合物的磁化曲线

T-T 交换作用决定. 在 Er_2 AlFe_{16-x} Mn_x 化合物中, 锰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

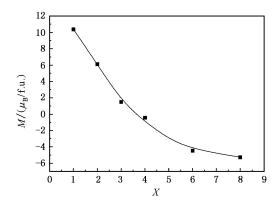


图 8 5K 下 $E_{r_2}AlFe_{16-x}Mn_x$ 化合物的自发磁化强度随锰含量的变化关系

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 *K*₁(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 $Er_2AlFe_{16-x}Mn_x$ 化合物的磁化曲线 从中可以推出 $Er_2AlFe_{16-x}Mn_x$ 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 $Er_2AlFe_{16-x}Mn_x$ 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 M_s 原子每替代一个 Fe 原子 , $Er_2AlFe_{16-x}Mn_x$ 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 M_n 的磁矩反平行于 Fe 的磁矩 ,考虑图 8 中曲线的另一端即高

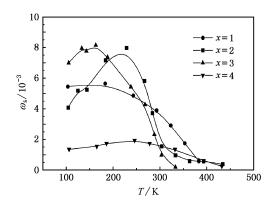


图 9 $E_{r_2}AIFe_{16-x}Mn_x$ 化合物的自发体磁致伸缩随温度的变化关系

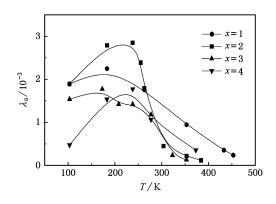


图 10 $\text{Er}_2\text{AlFe}_{16-x}\text{Mn}_x$ 化合物的自发线磁致伸缩 λ_a 随温度的变化关系

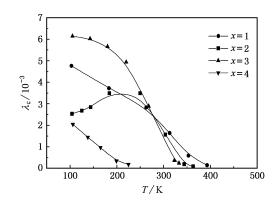


图 11 $E_{r_2}AlFe_{l6-x}Mn_x$ 化合物的自发线磁致伸缩 λ_c 随温度的变化关系

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 $\alpha(T)=$ $rac{\gamma C_v}{K_v V}$ ($T_{
m D}$ 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 $;\gamma$ 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, \hat{n} 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 $v_{\rm p}$, $a_{\rm p}$, $c_{\rm p}$ 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 $\omega_s = (v - v_D)/v_D$, 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 $Er_2 AlFe_{16-x} Mn_x$ 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_s 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。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 =234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 β 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_s 和 λ_c 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 礼 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 $Tm_2Fe_{17}C$ 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 A 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 A)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 森 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 $Er_2AlFe_{16-x}Mn_x$ 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: Er₂AlFe_{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).