

$\text{Y}(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)_{12}$ 磁结构的中子衍射分析

曾祥欣 周蕙明 张百生 金 兰 杨继康

(中国科学院原子能研究所)

杨应昌 何文望 林 勤 罗 胜 裴谐弟

(北京大学物理系)

1983年6月20日收到

提 要

在研究 $\text{Y}(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)_{12}$ 晶体结构的基础上,为了分析这种化合物的磁结构,我们挑选了不同成分的试样,在液氮温度下作了中子衍射测量. 实验上测到的磁有序超结构峰可以用 YMn_{12} 单胞指标化为 $h+k+l=2n+1$. 使用各种可能的磁结构模型对数据进行了分析,根据计算强度与观测强度的最佳拟合,得出了 $\text{Y}(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)_{12}$ 的磁结构随 x 变化的某些结论.

引 言

在金属中,铁、钴等为铁磁材料,交换作用强,居里温度高(如铁为 1043°C , 钴为 1396°C); 而金属锰、铬等的强磁性则属于反铁磁结构. 锰与非磁元素钇所形成的合金 YMn_{12} 仍为反铁磁物质,奈耳温度为 120 K , 室温下呈顺磁性,不能实用. 有人曾设法用强铁磁性原子去代换 YMn_{12} 中的 Mn , 试图把其反铁磁性转变成铁磁性,以便得到新型的磁性材料. 杨应昌等人就用铁代锰做过尝试^[1]. 早在1976年, Deportes 等人在群论的指导下,用中子衍射法定出了 YMn_{12} 的磁结构^[2]. 至于用钴代换锰后,合金的磁性是否会改变,合金的磁结构如何随着钴含量的增加而改变等问题,则是有待用低温中子衍射去进一步探讨的.

中子衍射实验

通过室温中子衍射分析,我们定出了钴、锰原子在 $\text{Y}(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)_{12}$ 中占据各晶位的几率¹⁾. 在此基础上,除收集了室温下 $\text{Y}(\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.8})_{12}$ 的中子衍射数据外,又挑选了 $x=0, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.67$ 和 0.8 七个样品(所有这些样品的磁有序温度皆高于或等于 120 K), 在同一台谱仪上^[3], 采用同样的波长 ($\lambda = 1.182\text{ \AA}$) 进行了低温中子衍射实验.

粉末样品装入低温装置的样品盒内,密封后抽空,放到测角仪上用中子束调正. 灌上

1) 内部资料.

液氮,待样品与液氮温度达到平衡后,开始测量.计数器(BF_3 管)在 $6-27^\circ$ 的角度范围内扫描,每隔 $10'$ 记个点,每点的计数时间为 12 分,使计数统计误差不超过 5%.

实验上测量得到的部分衍射曲线见图 1.

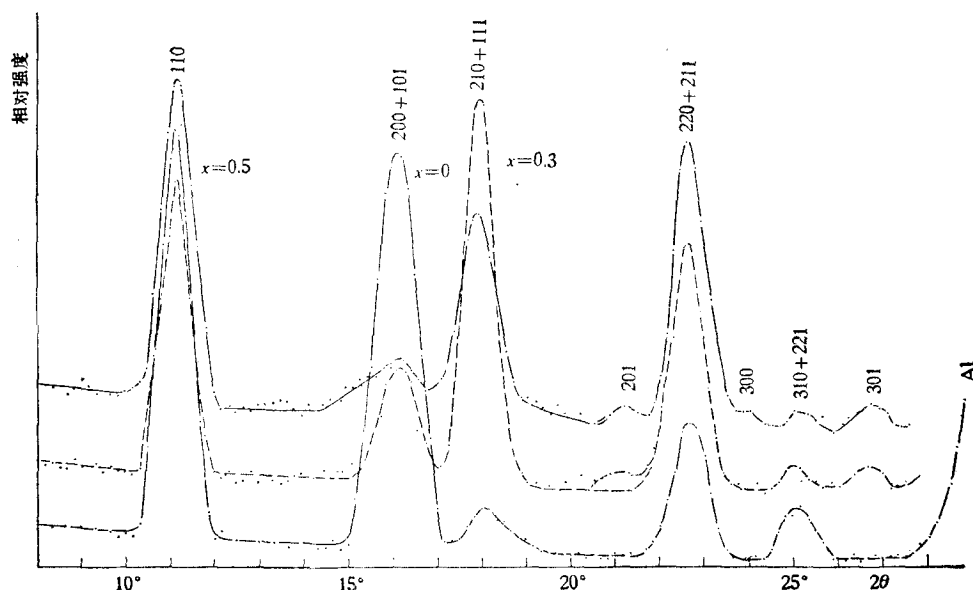


图 1

磁结构分析与讨论

$Y(Mn_{1-x}Co_x)_{12}$ 为体心四方结构,空间群为 $I4/mmm$. 对于核散射来说,衍射线出现的条件是 $h+k+l=2n$, 凡 $h+k+l=2n+1$ 的衍射线都系统消光. 因此可以肯定,实验上获得的 111, 210, 201, 300, 221 等衍射线为磁有序超结构线. 这些衍射线是 X 射线衍射无法测到的,它是中子磁矩与钴、锰原子磁矩相互作用而产生磁衍射的结果,与核衍射无关.

从不同成分的衍射曲线可以看出,各峰的相对强度之比随 x 的变化是很明显的. 除超结构峰外,各峰强度均为核衍射强度与磁衍射强度两部分的迭加. 在分析数据的过程中,我们曾使用各种可能的磁结构模型,但主要参考 Deportes 模型(见图二,其中大圆圈代表钇原子,小圆圈代表锰、钴原子,实线圆、虚线圆和实心圆分别表示原子处在 $z=0, z=1/2$ 和 $z=1/4, 3/4$ 的平面上)^[4], 用尝试法拟合,使理论强度逐步逼近实验强度.

在计算磁衍射强度时,采用了金属 Co 和 Mn^{2+} 的形状因子^[5]. 表 1 列出了我们这一工作的

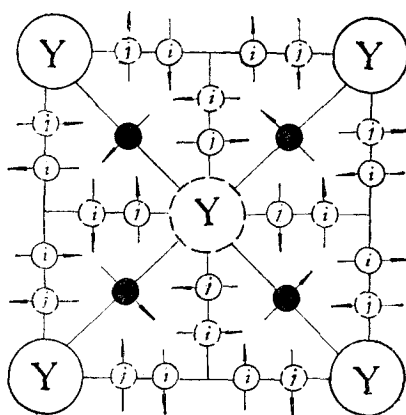


图 2

主要结果. 其中 μ_i , μ_j 和 μ_f 分别为 $8i$, $8j$ 和 $8f$ 晶位上的原子磁矩值, D_F 为铁磁成分所占的比例.

表 1 $Y(Mn_{1-x}Co_x)_{12}$ 理论强度 (I_{cal}) 与实验强度 (I_{obs}) 的比较

	$x = 0$		$x = 0.3$		$x = 0.4$		$x = 0.5$		$x = 0.6$	
$h\ k\ l$	I_{obs}	I_{cal}	I_{obs}	I_{cal}	I_{obs}	I_{cal}	I_{obs}	I_{cal}	I_{obs}	I_{cal}
110	42.8	42.75	31.7	31.76	33.7	33.78	23.0	22.56	25.5	25.77
101+200	58.8	59.78	15.9	14.74	10.2	10.18	7.1	5.83	3.9	2.88
111+210	6.8	6.84	44.5	45.47	34.5	34.60	18.1	18.37	9.4	9.76
201	0.3	0.21	1.1	1.22	0.9	0.99	1.2	0.45	0.6	0.41
220+211	17.5	16.28	28.2	27.99	33.4	31.05	22.0	21.79	24.0	22.72
300	0.1	0.23	0.4	1.52	0.6	0.12	0.7	0.37	0.3	0.20
310+221	6.2	5.57	5.9	3.97	2.2	3.26	2.0	1.62	2.8	1.37
$\mu_i(\mu_B)$	0.66		2.0		1.80		1.4		1.2	
μ_j	0.66		2.1		1.84		1.5		1.2	
μ_f	0.22		2.1		1.84		1.5		1.2	
$D_F(\%)$	0.0		0.0		0.0		0.2		0.4	
$R(\%)$	2.3		3.6		3.5		4.9		7.3	

通过对 $Y(Mn_{1-x}Co_x)_{12}$ 的低温中子衍射分析, 根据计算强度与实验强度的最佳拟合, 我们可以得出如下结论:

1. 当 $x = 0, 0.3$ 和 0.4 时, $Y(Mn_{1-x}Co_x)_{12}$ 为非共线反铁磁结构, 其原子磁矩的排列情况如图 2 所示; 当 $x = 0.5, 0.6$ 和 0.67 时, $8f$ 和 $8j$ 晶位上的部分原子磁矩首先出现了平行耦合的现象, 而 $8i$ 晶位上的原子磁矩仍然维持其原来的反平行耦合状态. 这种铁磁与反铁磁并存、铁磁成分的比例随着 x 的增加而增加的结构, 决定了材料的变磁性. 同时, 在室温下也会出现自发磁化现象; 当 $x = 0.8$ 时, $8i$, $8j$ 和 $8f$ 晶位上的所有原子磁矩彼此平行排列, 并且都垂直于晶体的 c 轴, 样品呈现铁磁性.

2. 就磁矩大小而论, 凡置换样品 ($x > 0$), 其 $8i$, $8j$ 和 $8f$ 晶位上的原子磁矩都比 YMn_{12} 中相应晶位上的原子磁矩大得多. 而且, 从 $(111) + (210)$ 反射看, 磁矩值的大小与超结构峰的强弱有明显的对应关系.

我们认为, 钴替代锰引起磁结构的改变, 是由于钴的替代改变了近邻铁族原子 $3d$ 壳层的接近距离, 从而改变了交换积分的符号和大小所造成的.

参 考 文 献

- [1] Ying-chang Yang et al., *J. Appl. Phys.*, **52**(1981), 2077.
- [2] J. Deportes et al., *Solid State Commun.*, **19**(1976), 845.
- [3] 安万寿等, 物理学报, **17**(1961), 222.
- [4] J. Deportes et al., *Physica*, **86—88B**(1977), 69—70C.
- [5] G. E. Bacon, *Neutron Diffraction*, (1975), p. 234, 241.

MAGNETIC STRUCTURE ANALYSIS OF $Y(Mn_{1-x}Co_x)_{12}$ BY NEUTRON DIFFRACTION

ZENG XIANG-XIN ZHOU HUI-MING ZHANG BAI-SHEN JIN LAN YANG JI-LIAN

(*Institute of Atomic Energy, Academia Sinica*)

YANG YING-CHANG HE WEN-WANG LIN CHIN LUO SHANG PEI XIE-DI

(*Department of Physics, Peking University*)

ABSTRACT

On the basis of determining the ordering of Co and Mn atoms in the $Y(Mn_{1-x}Co_x)_{12}$ alloys, we went on to carry out the neutron diffraction measurement of these compounds at liquid nitrogen temperature to investigate their magnetic structure. Some magnetic superstructure peaks were observed, which can be indexed as $h+k+l=2n+1$ based on the YMn_{12} -type unit cell. The experimental data were analysed using various possible magnetic structure models. From the best fit between the calculated and observed intensities, it is concluded that: (A) $Y(Mn_{1-x}Co_x)_{12}$ are antiferromagnetic structure of noncollinear type for $x=0$, 0.3 and 0.4; The arrangement of partial magnetic moments on $8f$ and $8j$ sites change into parallel to each other for $x=0.5$, 0.6 and 0.67. Whereas the magnetic moments on $8i$ sites still remain in antiparallel configuration. Moreover, the ratio of ferromagnetic composition increases with the increase of Co concentration x ; All magnetic moments on $8i$, $8j$ and $8f$ sites are parallel to each other in the basal plane of the tetragonal structure for $x=0.8$. The sample exhibits ferromagnetism in such a case. (B) As compared with the YMn_{12} , the substitution of Mn with Co leads to an increase of the mean magnetic moment on $8i$, $8j$ and $8f$ atoms.