

$\text{Y}(\text{TiFe})_{12}$ 的中子衍射研究*

杨继廉 张百生 丁永凡 周蕙明 金 兰 叶春堂

(中国原子能科学研究院)

杨应昌 孙 红 孔麟书

(北京大学物理系)

1988年8月25日收到

用中子衍射研究了 $\text{Y}(\text{TiFe})_{12}$ 的晶体结构及其磁的特性. 观测到 $\text{Y}(\text{TiFe})_{12}$ 为 ThMn_{12} 型结构, 空间群为 $I4/mmm$, Fe 和 Ti 分布在三个不等效的晶位上, 且 Fe 和 Ti 分别择优占据某些晶位. 对所得结果进行了初步讨论.

一、引 言

无论是从实用的观点还是从了解基本物理特性的观点来看, 稀土-铁金属间化合物的研究都是很有兴趣的课题. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 优质永磁体的发现引起了人们的更大兴趣. Nd-Fe-B 永磁体虽然具有高的磁能积, 但其居里点较低, 温度系数较大, 这限制了它的实际应用. 人们在设法提高 Nd-Fe-B 的居里点^[1,2]的同时开展了富铁稀土合金新型材料的研究. 其目标之一是研制 ThMn_{12} 型的永磁材料. 人们在研究 $\text{Y}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{12}$ 以及 $\text{Y}(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)_{12}$ 时, 曾试图用 Fe 或 Co 替代其中大部分的 Mn, 从而研制出 ThMn_{12} 型的优质永磁材料, 但当 $x > 0.67$ 时, 该材料出现第二相结构, 经用中子衍射进行研究^[3,4], 得知 Mn 所占的 $8i$ 位置, Fe 或 Co 均未能进入, 因此未能用 Fe 及 Co 替代全部的 Mn 而仍保持 ThMn_{12} 型的结构. 去年, 人们用 Y, Ti, Al 与 Fe 成功地研制了 ThMn_{12} 型的材料^[5,6], 发现其永磁性很好, 可与 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相比. 为了了解这种材料的晶体结构及磁结构, 我们用中子衍射对 YTiFe_{11} 进行了研究.

二、中子衍射实验与结果

样品的制备是用纯度为 99.9% 的 Y, Ti 及 Fe 按比例混合后在电弧炉中熔炼而得. 用 X 射线衍射、电子显微镜、热磁分析等方法对该种材料进行了鉴定, 确定其为 ThMn_{12} 型的单相结构.

中子衍射实验是在中国原子能科学研究院的二轴中子衍射仪上进行的. 所用的中子波长为 $1.184 \text{ \AA}$, 单色中子的通量约为 10^6 中子/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$. 把 YTiFe_{11} 样品粉碎后装入直径为 5mm, 高为 50mm 的钒制圆筒样品盒内, 并放到中子衍射仪的样品台上, 在室温条

* 国家自然科学基金资助的课题.

件下进行中子衍射测量。用监视器的定数计数法收集中子衍射数据。监视器计数的大小由衍射强度决定,使每个角度的衍射强度的相对统计误差小于 3%。测量的 2θ 角范围为 10° 至 74° ,步进角为 0.2° 。YTiFe₁₁ 的中子衍射曲线示于图 1。

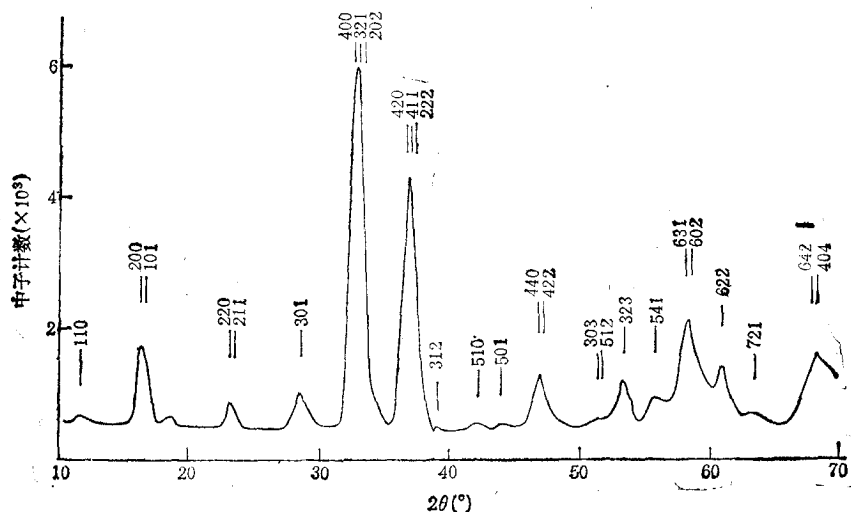


图 1 YTiFe₁₁ 的中子衍射图

用衍射峰形状分析法^[7]对中子衍射数据进行了处理。用 ThMn₁₁ 型结构作为初始结构模型,并用下列参数作为起始值拟合数据: $a = 8.486 \text{ \AA}$, $c = 4.784 \text{ \AA}$, Ti 及 Fe 平均地占据 $8i$, $8j$, $8f$ 三个晶位, Y 占据 $2a$ 晶位, Fe 的磁矩方向为平行于 c 轴, Fe 在各个晶位的磁矩值均取为 $2.22 \mu_B$ 。经过多次循环拟合数据,得到较好的结果。结果表明: Ti 只占 $8i$ 晶位, Fe 不仅全部占据 $8f$, $8j$ 晶位,而且也进入了 $8i$ 晶位, Fe 的磁矩平行于 c 轴排列,它在 $8f$ 及 $8i$ 晶位上的磁矩值低于纯 Fe 的值 $2.22 \mu_B$ (见表 1)。各个衍射面的积

表 1 由中子衍射数据拟合得到的 YTiFe₁₁ 的结构参数

	X	Y	Z	N	$K_z(\mu_B)$
Y $2a$	0.0000	0.0000	0.0000	2.0000	0.0000
Fe $8i$	0.3485(6)	0.0000	0.0000	6.0000	1.92(11)
Ti $8i$	0.3485(6)	0.0000	0.0000	2.0000	0.0000
Fe $8j$	0.2769(4)	0.5000	0.0000	8.0000	2.22(10)
Ti $8j$	0.2769(4)	0.5000	0.0000	0.0000	0.0000
Fe $8f$	0.2500	0.2500	0.2500	8.0000	1.80(14)
Ti $8f$	0.2500	0.2500	0.2500	0.0000	0.0000
$R(\%)$				3.15	
$R_N(\%)$				3.13	
$R_M(\%)$				3.74	
$R_{\text{预期}}(\%)$				4.00	
χ^2				4.93	

N 为各晶位上的原子数目, K_z 为沿 c 轴方向的磁矩值, R 为一致性因子的值, R_N 为核强度的一致性因子, R_M 为磁强度的一致性因子, $R_{\text{预期}}$ 为预期的一致性因子, χ^2 为残差值。

表2 YTiFe₁₁ 中各衍射面的中子衍射强度计算值 [I_N (计算)]与观测值 [I (观测)]的比较

H	K	L	$2\theta(^{\circ})$	I_N (计算)	I_M (计算)	I_{Σ} (计算)	I (观测)
1	1	0	11.71	7	617	624	586
2	0	0	16.41	6236	1967	8203	8650
1	0	1	16.70	2381	576	2957	3258
2	2	0	23.10	19	280	299	317
2	1	1	23.31	3491	51	3542	3558
3	1	0	25.82	480	4	484	778
3	0	1	28.47	4755	252	5007	4893
0	0	2	28.98	2517	0	2517	2679
1	1	2	31.22	4	21	25	128
4	0	0	32.72	24124	2264	26387	25959
3	2	1	32.87	25636	1910	27546	27227
2	0	2	33.32	21232	367	21599	21898
3	3	0	34.74	570	11	581	877
4	2	0	36.65	12592	1420	14012	13974
4	1	1	36.79	8492	1278	9769	9663
2	2	2	37.20	30585	1296	31887	30868
3	1	2	39.01	425	1	426	467
5	1	0	41.95	1269	31	1300	1194
4	3	1	43.71	136	7	143	195
5	0	1	43.71	724	116	839	1153
4	0	2	44.07	157	5	162	262
1	0	3	44.65	332	3	335	532
3	3	2	45.65	1336	8	1344	1175
4	4	0	46.74	5414	172	5586	5601
5	2	1	46.86	329	0	329	335
4	2	2	47.19	5679	47	5726	5890
2	1	3	47.74	846	1	847	852
5	3	0	48.26	1905	45	1950	2159
6	0	0	49.74	4	0	4	5
3	0	3	50.69	1530	7	1537	1595
5	1	2	51.60	1703	15	1718	1907
6	2	0	52.60	1601	9	1610	1595
6	1	1	52.70	1804	21	1825	1805
3	2	3	53.51	9933	76	10009	10288
5	4	1	55.45	5045	227	5272	5274
4	4	2	55.75	2032	46	2078	2041
4	1	3	56.24	3741	67	3808	3801
5	3	2	57.08	2772	26	2798	2918
5	3	1	58.11	11306	193	11499	11475
6	0	2	58.40	13836	169	14005	13932
5	5	0	59.32	1331	19	1350	1363
6	2	2	60.98	11391	189	11580	12016
7	2	1	63.22	2958	26	2984	3243
5	5	2	67.16	4251	27	4278	4189
8	0	0	68.01	6194	52	6246	6398
6	4	2	68.36	8901	44	8945	9147
4	0	4	69.41	11462	21	11483	11481
6	3	3	73.50	7434	26	7460	8044

注: I_N (计算), I_M (计算)及 I_{Σ} (计算)分别为核衍射强度、磁衍射强度及总的衍射强度的计算值。

分强度的计算值与观测值的比较列于表 2。

三、讨 论

从表 1 可以看出在 YTiFe_{11} 中 Ti 占 $8i$ 位置, 这可以提出一个问题, 为什么 Ti 取代 Mn 之后, 在结构式 $\text{Y}(\text{Ti-Fe})_{12}$ 中 Fe 的数目可以超过 8 个原子达到 11 个之多, 还可以形成 ThMn_{12} 型的结构? 看来此问题不能用硬球模型来解释, 因为 Ti, Mn, Fe 的原子半径相差不大, 应能互相替换, 但事实上却不能用 Fe 替代 $8i$ 位置上的 Mn. 这要从各个晶位上的结合能来解释, 从 YTiFe_{11} 能研制成功来看, 似乎 $8i$ 晶位上的 Ti 结合能较进入此晶位的 Fe 的结合能要高, 因而 Fe 较容易进入此晶位而没有破坏 ThMn_{12} 型的结构. 实际情况如何? 这有待于 XPS 方法及电子能谱方法对此结构的各晶位的结合能进行研究.

YTiFe_{11} 的居里温度为 525 K, 比 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的居里温度低. 这是为什么? 由 YTiFe_{11} 的晶格常数及各晶位的坐标参数可算出各原子间距 (见表 3). 从表 3 中可见: $8f$ 晶位上有两对 Fe 的间距为 $2.381 \text{ \AA}$, $8i$ 晶位上有一对 Fe 的间距为 $2.390 \text{ \AA}$, 这些 Fe 原子对的距离比 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 中的 Fe 原子对的最小距离 $2.396 \text{ \AA}$ 还要短一些, 因此 YTiFe_{11} 中负的磁交换作用就要比 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的强, 这便是居里点更低一些的原因. 若要提高该种材料的居里温度, 就得减弱其中的负的磁交换作用. 建议用非磁性离子替代 $8f$ 上部分 Fe, 以削弱负的磁交换作用, 这可能可以提高该种材料的居里点.

表 3 YTiFe_{11} 中各晶位上的 Fe 的距离

晶 位	Fe 的距离 ($\text{\AA}$)	晶 位	Fe 的距离 ($\text{\AA}$)
$8i$ $1i$ (同晶面)	2.390	$8j$ $2i$ (同晶面)	2.664
$4f$ ($\pm \frac{1}{4} c$ 平面)	2.636	$2j$ (同晶面)	2.771
$2i$ ($\pm \frac{1}{2} c$ 平面)	2.661	$4j$ ($\pm \frac{1}{2} c$ 平面)	4.125
$2j$ (同晶面)	2.664	$8f$ $2f$ ($\pm \frac{1}{4} c$ 平面)	2.382
$4i$ ($\pm \frac{1}{2} c$ 平面)	2.921	$4j$ ($\pm \frac{1}{2} c$ 平面)	2.468
$8j$ $4f$ ($\pm \frac{1}{4} c$ 平面)	2.460	$4i$ ($\pm \frac{1}{2} c$ 平面)	2.636
$2i$ ($\pm \frac{1}{2} c$ 平面)	2.661	$4f$ (同晶面)	6.079

- [1] A. T. Pedziwiatr *et al.*, *Solid State Commun.*, 61 (1987), 61.
- [2] C. Abache *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 60(1986), 1114.
- [3] Y. C. Yang *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 52(1981), 2077.
- [4] 曾祥欣等, 物理学报, 32(1983), 1608.
- [5] Ying-chang Yang *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 63(1988), 3701.

- [6] Wang Xian-zhong *et al.*, *J. Less-Comm. Metals*, **138** (1988), 235.
[7] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, **2**(1969), 65.

NEUTRON DIFFRACTION STUDY OF $Y(TiFe)_{12}$

YANG JI-LIAN ZHANG BAI-SHENG DING YONG-FAN ZHOU HUI-MING

JIN LAN YE CHUN-TANG

(*Institute of Atomic Energy, Beijing, China*)

YANG YING-CHANG SUN HONG KONG LIN-SHU

(*Department of Physics, Peking University*)

ABSTRACT

Neutron diffraction experiments on $Y(Ti, Fe)_{12}$ have been carried out to study the crystal structure and magnetic properties of $Y(Ti, Fe)_{12}$. The crystal structure of $Y(Ti, Fe)_{12}$ belongs to the $ThMn_{12}$ type structure, its space group is $I4/mmm$. Fe and Ti are distributed on three nonequivalent crystallographic sites, and they occupy some sites preferentially. Finally, the results are discussed primarily.