

$Y(Mn_{1-x}Co_x)_{12}$ 的中子衍射研究

曾祥欣 朱家瑄 金 兰 周蕙明 张百生 杨继廉

(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3月28日收到

提 要

$Y(Mn_{1-x}Co_x)_{12}$ 属于 $ThMn_{12}$ 型四角体心结构, 空间群为 I_4/mmm , $z = 2$. 用粉末中子衍射测定了 Co, Mn 原子在 $8i$, $8j$ 和 $8f$ 晶位上的有序度. 结构分析表明: Co 优先占据 $8f$ 晶位, 其次占据 $8j$ 晶位; 在 $x < 0.67$ 时, 几乎不进入 $8i$ 晶位. 最后, 对实验结果作了讨论和推断.

引 言

为探索新型的磁性材料, 系统地研究稀土-过渡族金属间化合物是非常重要的. 特别是 RM_{12} 型单相化合物, 除 Mn 之外, 其它过渡金属如 Fe, Co, Ni 都不能形成, 过去在这方面所做的工作又很少. 因此, 有必要对其进行中子衍射结构分析.

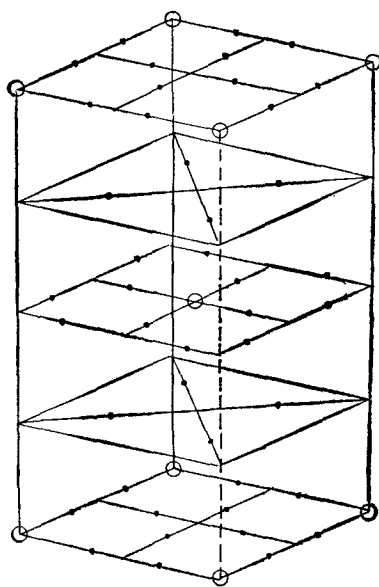


图1 $Y(Mn_{1-x}Co_x)_{12}$ 的晶体结构
○为 Y 原子; ●为 Mn 原子

$Y(Mn_{1-x}Co_x)_{12}$ 属于 $ThMn_{12}$ 型四角有心结构, 空间群为 I_4/mmm , $z = 2$, 其晶体结构如图1所示^[1]. Y 原子占顶角和中心位置, 记为 $2a$; Mn 原子有三组不同的位置, 分别记为 $8i$, $8j$ 和 $8f$. 各原子在晶胞中的分数坐标列于表1. 以 Co 原子置换部分的 Mn 原子, 形成三元合金 $Y(Mn_{1-x}Co_x)_{12}$, 其基本晶格结构保持不变. 但由于 Co 原子比 Mn 原子小, 晶胞常数随着 Co 原子含量 x 的增加而减小(见表2). 而其磁性, 则由 $x = 0$ 时的反铁磁性, 过渡到 $x = 0.6, 0.67$ 时的变磁性, 最后, 当 $x = 0.8$ 时完全成为铁磁性.

合金的许多性质对于有序度是很敏感的. Mn 被 Co 部分取代后, Co 和 Mn 在格点上究竟是有顺序排列的, 还是随机分布的? 弄清这个问题, 对于探讨这类化合物宏观特性的微观机理,

表 1 YMn_{12} 晶胞中各原子的坐标

$Y2a$	1. 0, 0, 0	2. $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$		
$Mn8i$	1. $u, 0, 0$	2. $\bar{u}, 0, 0$	3. 0, $u, 0$	4. 0, $\bar{u}, 0$
	5. $\frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	6. $\frac{1}{2}-u, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	7. $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}$	8. $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-u, \frac{1}{2}$ $u=0.361$
$Mn8j$	1. $u, \frac{1}{2}, 0$	2. $\bar{u}, \frac{1}{2}, 0$	3. $\frac{1}{2}, u, 0$	4. $\frac{1}{2}, \bar{u}, 0$
	5. $\frac{1}{2}+u, 0, \frac{1}{2}$	6. $\frac{1}{2}-u, 0, \frac{1}{2}$	7. 0, $\frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}$	8. 0, $\frac{1}{2}-u, \frac{1}{2}$ $u=0.277$
$Mn8f$	1. $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$	2. $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$	3. $\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$	4. $\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$
	5. $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$	6. $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$	7. $\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$	8. $\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$

表 2 $Y(Mn_{1-x}Co_x)_{12}$ 的晶胞常数

x	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$
0	8.5970	4.7637
0.3	8.5721	4.8049
0.5	8.5010	4.7798
0.6	8.4516	4.7546

分析磁结构是必不可少的。类似的工作, Deportes 等人对 YMn_{12} 和 $Y(Mn_{1-x}Fe_x)_{12}$ 的结构和磁性进行了较全面的研究^[2,3]。因 Co 和 Mn 的原子序数相近, 用 X 射线实验难于达到这个目的。就中子衍射而言, Co 和 Mn 的散射振幅恰好一正一负, 相差较大, 这有利于准确地分辨 Co 和 Mn 在晶胞中的位置。

中子衍射实验

试样的制备按化学计量法配方, Y, Co, Mn 的纯度均为 99.5%。考虑到 Mn 的易挥发性, 为得到单相性好的样品, Mn 的投料按其配方重量多加了 4—5%。在真空电弧炉中熔炼(真空度为 10^{-3} Torr), 充氩气保护。由于真空度低, 用氩气反复冲洗 3—5 次, 以保证样品不致氧化。为混合均匀, 还重熔了 3—5 次。铸态样品用钼盒分隔装好, 放入 10^{-6} Torr 真空石英管中, 在 1000°C 下退火一周后取出, 让其自然冷却下来。经 X 射线物相分析, 在不同成分的 $Y(Mn_{1-x}Co_x)_{12}$ 样品中, 仍含有少量的 β -Mn。

中子衍射实验在原子能研究所的二轴谱仪上完成^[4], 所用的中子波长 $\lambda = 1.182 \text{\AA}$ 。室温下收集了 $x = 0.3, 0.5, 0.6$ 的中子衍射谱, 如图 2 所示。粉末样品装在直径 10mm, 高 50mm, 壁厚 0.2mm 的钒筒内。已知钒为体心立方结构, 其相干散射振幅非常小 ($b = -0.05 \times 10^{-12} \text{cm}$), 一般测不出它的结构峰来。因此, 钒对中子的散射可视为各向同性的漫散射, 只是增加了本底, 而对效应并无影响^[5]。探测器 (2θ) 从 6° 扫描到 41° , 每隔

10' 测个点. 为改善计数的统计性, 每个点的记录时间长达 12 分钟, 使得强峰的统计误差小于 2%, 中强峰的统计误差也小于 5%.

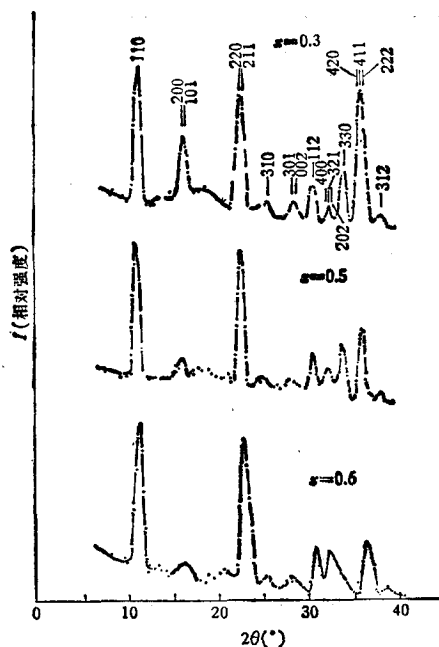


图 2 $Y(Mn_{1-x}Co_x)_{12}$ 的中子衍射谱线
($T \sim 300K$)

数据分析与结果

在 $Y(Mn_{1-x}Co_x)_{12}$ 中, Y 无磁性, Mn 和 Co 都是铁族过渡族元素. 当 Co 的含量较低时, 合金是反铁磁性的, 奈耳温度 $T_N < 300K$. 从磁性测量知道, 室温下 $x = 0, 0.3, 0.5, 0.6$ 的样品基本上呈顺磁性, 因此, 可以认为所测到的衍射谱线没有磁衍射的贡献, 纯粹是核衍射强度.

在分析数据时, 假定 Co 占 $8i$ 位置的几率为 P , 占 $8j$ 位置的几率为 Q , 则 Mn 占这两组位置的几率分别为 $(1 - P)$ 和 $(1 - Q)$, 进而推得 Co 和 Mn 占 $8f$ 位置的几率分别为 $(3x - P - Q)$ 和 $(1 - 3x + P + Q)$. 在此基础上, 便可写出结构因子

F_{hkl} 作为 x, P 和 Q 的函数, 其具体形式如下:

$$F_{hkl} = 1.58 + (2.68P - 1.56)D \\ + (2.68Q - 1.56)(A + B) \\ + [16.08x - 5.36(P + Q) - 3.12]C,$$

其中

$$A = \cos(1.7404h) \cos(3.1416k), \quad B = \cos(1.7404k) \cos(3.1416h),$$

表 3 $Y(Mn_{1-x}Co_x)_{12}$ 理论强度与实验强度的比较

hkl	$x = 0.3$		$x = 0.5$		$x = 0.6$	
	$I_{\text{理论}}$	$I_{\text{实验}}$	$I_{\text{理论}}$	$I_{\text{实验}}$	$I_{\text{理论}}$	$I_{\text{实验}}$
110	63.2	63.2	66.3	66.3	73.0	73.0
200 + 101	31.0	28.5	10.0	10.0	6.2	6.3
220 + 121	56.3	56.0	59.3	60.7	64.9	69.9
310	5.6	4.2	3.0	4.1	2.0	2.0
301 + 002	9.3	9.7	7.0	8.2	5.8	6.5
112	16.7	15.3	17.0	17.0	19.0	19.3
400 + 321 + 202 + β -Mn		5.7		17.0		22.2
330 + β -Mn		21.3		23.1		10.0
420 + 411 + 222	78.2	78.8	32.2	34.9	24.4	25.3
312	4.8	5.6	2.5	2.9	1.7	2.0
$R(\%)$	2.9		3.9		3.6	

$C = \cos(1.5708h)\cos(1.5708k)\cos(1.5708l)$, $D = \cos(2.2682h) + \cos(2.2682k)$,
 h, k, l 为晶面密勒指数.

鉴于衍射峰迭加严重的现象,为充分利用实验数据和提高精度,用计算的若干个面的迭加强度去拟合实验上测得的相应峰的迭加强度. 经过逐步修正,理论强度与实验强度符合得很好,偏因子 R 都小于5%. 所得结果列于表3和表4.

表4 Co、Mn 原子的占有几率

	$x = 0.3$	$x = 0.5$	$x = 0.6$
Mn $8i$	1.00	1.00	1.00
Co $8i$	0.00	0.00	0.00
Mn $8j$	0.80	0.40	0.14
Co $8j$	0.20	0.60	0.86
Mn $8f$	0.30	0.10	0.06
Co $8f$	0.70	0.90	0.94

讨 论

实验结果清楚地表明: 在 $Y(Mn_{1-x}Co_x)_{12}$ 中, Co 优先占据 $8f$ 位置, 其次占据 $8j$ 位置; 在 $x < 0.67$ 时, 几乎不进入 $8i$ 位置. 这就是说, 只有当 $8f$ 的 8 个格点和 $8j$ 的 8 个格点都全部给 Co 填满后, Co 才开始填充 $8i$ 位置. 而且可以估计, Co 进入 $8i$ 位置是比较困难的, 在数量上也是有限的. 因为在 YMn_{12} 晶胞中, $8i$, $8j$ 和 $8f$ 这三组位置并非等效, 处在这三组位置上的 Mn 原子与近邻原子的相互关系也各不相同. $8f$ 位置处在 $W = 1/4$ 和 $3/4$ 的晶面上, 每层只有 4 个较小的 Mn 原子, 而 $8i$ 和 $8j$ 位置皆处在 $W = 0$ 和 $1/2$ 的晶面上, 每层各有 1 个较大的 Y 原子和 8 个较小的 Mn 原子. 所以, 用比 Mn 小的 Co 原子去置换 Mn 时, Co 原子容易先取代原子面密度低的 $8f$ 位置上的 Mn; $8j$ 和 $8i$ 位置虽然处在同一层上, 但 $8j$ 格点与周围格点 (包括 $8j-8i$, $8j-8j$, $8j-8f$ 和 $8j-2a$) 之间的平均间距为 $3.1867 \text{ \AA}$, 比 $8i$ 格点与周围格点的平均间距 ($2.6995 \text{ \AA}$) 大. 另外, 我们知道, 用化学计量法配方熔炼, 可以合成 YMn_{12} , 但无法得到 YCo_{12} , 因为其形成热为正的缘故. 而在 YMn_{12} 中, Y 以 $8i$ 位置上的 Mn 为其最近邻, 所以, 用 Co 去置换 Mn 时, Co 的行为表现为避开 $8i$ 位置. 因此, 要制备 $x > 0.67$ 的试样是很不容易的. 实际上, 往往采用 Y:M = 1:11 的配方, 得到的是三元化合物 $Y(Mn_{1-x}Co_x)_{11}$. 我们实验上所用的 $Y(Mn_{0.2}Co_{0.8})_{11}$ 就是以 Y:Mn:Co = 1:2.2:8.8 的配方合成的, 单相性较好. 经分析; 这种化合物的结构与 1:12 的结构相同. 由此可以推断: 在 1:11 的化合物中, 必然存在晶格空位; 而且空位的数目是一定的, 平均每个单胞两个, 集中分布在 $8i$ 位置上.

参 考 文 献

- [1] John V. Elorio, R. E. Rundle and A. I. Snow, *Acta Cryst.*, 5(1952), 449.
- [2] J. Deportes and D. Givord, *Solid State Communications*, 19(1976), 845.

- [3] Y. C. Yang, B. Kebe, W. J. James, J. Deportes and W. Yelon, *J. Appl. Phys.*, **52**(1981), 2077.
[4] 安万寿等, 物理学报, **17**(1961), 222.
[5] G. E. Bacon, *Neutron Diffraction*, (1975), p. 407.

NEUTRON DIFFRACTION STUDIES OF $\text{Y}(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)_{12}$

ZENG XIANG-XIN ZHU JIA-XUAN JIN LIAN ZHOU HUI-MING

ZHANG BAI-SHEN 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

The crystal structure of the ternary compound $\text{Y}(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)_{12}$ with $x = 0.3$, 0.5 and 0.6 is body-centered tetragonal of ThMn_{12} type. The space group is $I4/mmm$, $z = 2$. Powder neutron diffraction studies on this system has been performed to determine the possible ordering of the Co and Mn atoms on 3 nonequivalent crystallographic sites $8i$, $8j$ and $8f$. The structure analyses at room temperature shows that the Co atoms tend to occupy the $8f$ sites primarily and then the $8j$ sites. They avoid the $8i$ sites when x is lower than 0.67. The experimental result is discussed and an inference is drawn.