

新型金属间化合物 $\text{Sm}(\text{TiFe})_{12}$ 的结构与磁性

杨应昌 孔麟书
(北京大学物理系)

程本培
(中国科学院固体物理研究所)

1987 年 10 月 12 日收到

SmTiFe_x (x 的数值为 8—11) 可形成稳定的金属间化合物, 经测定, 晶体结构属于 ThMn_{12} 型四方结构, 空间群为 $I4/mmm$, 本文着重分析了 $\text{Sm}(\text{TiFe})_{12}$ 和 $\text{Gd}(\text{TiFe})_{12}$ 的结构和磁性. $\text{Sm}(\text{TiFe})_{12}$ 具有很强的单轴磁晶各向异性, 易磁化方向为 c 轴, 居里温度 610K. 通过对 $\text{Gd}(\text{TiFe})_{12}$ 磁性的研究, 进一步分析了在 $\text{Sm}(\text{TiFe})_{12}$ 中 Sm 和 Fe 次晶格的各向异性, 实验结果表明, Sm 和 Fe 次晶格都具有单轴磁晶各向异性, 易磁化方向皆沿 c 轴. 这是继 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型永磁体以后发现的又一种具有单轴磁晶各向异性的三元稀土-铁金属间化合物.

一、引言

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型磁体的问世, 在永磁材料的研制上是一个重要的突破. 这是首次制造成功非钴的稀土永磁合金, 同时, 就标志永磁性能的重要参量——最大磁能积而言, 它创造了新的纪录. 但是, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型磁体也有明显的弱点, 居里温度低, 矫顽力不够强, 热稳定性不好, 这限制了它的广泛应用. 因此, 在设法改善 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型磁体性能的同时, 我们必须继续开发新型的稀土-铁金属间化合物, 探索新相, 以期得到更好性能的磁体. 已有的工作表明, 只存在数目有限的二元稀土-铁金属间化合物, 并且它们也不具有易磁化轴, 不可能成为永磁材料, 因而, 我们开展了三元稀土-铁金属间化合物的研制, 希望得到稳定的新相. 为了得到高饱和磁化强度, 高磁能积磁体, 所研制的三元稀土-铁金属间化合物的成份必须富铁, 同时, 要想具有高矫顽力, 材料必须具有单轴磁晶各向异性, 这就要求在材料的晶体结构中, 要具有一个特殊的 c 轴, 晶格常数 a 和 c 之间的差别要大. 换句话说, 开展富铁的、具有单轴磁晶各向异性的新型稀土-铁金属间化合物的研究, 对发展稀土铁永磁体具有促进意义. 据此目的, 我们报道对新型化合物 $\text{Sm}(\text{TiFe})_{12}$ 的研究结果.

二、实验方法

样品在先抽真空, 再充氩气的电弧炉中熔炼, 为均匀起见, 反复熔炼 3—5 次. 所用稀

土金属原料的纯度高于 99%, Fe 和 Ti 金属的纯度均高于 99.5%。用 X 射线衍射的方法, 分析了样品的晶体结构, 同时, 并辅以电子显微镜的观测及热磁分析, 以鉴定样品结构的单相性。

利用磁测量和 X 射线衍射两种方法测定了样品的磁晶各向异性。当利用磁测量测磁晶各向异性时, 把样品研成粉末, 颗粒线度小于 $30\mu\text{m}$, 加快速粘剂, 在 10kOe 的磁场中取向, 做成线度为 3.7mm 的圆柱体。然后, 在不同温度下, 沿取向方向和垂直于取向方向, 分别测量磁化曲线。利用外推的方法, 测量磁晶各向异性场的数值。磁化曲线是利用提拉法装置测量的, 测量精度优于 $5 \times 10^{-4}\text{emu}$, 采用超导磁场, 场强可达 80kOe, 测量的温度范围从 1.5K 到 300K。为可靠起见, 同时利用 X 射线衍射的方法测定了样品的易磁化方向。所用样品研磨成小于 $30\mu\text{m}$ 的粉末, 在磁场中取向, 对取向样品进行 X 射线衍射实验。若易磁化方向为 c 轴, 在取向方向平行于样品衍射方向的实验条件下, 衍射谱中 $(0, 0, l)$ 峰应增强, $(h, k, 0)$ 峰消失。反之, 若样品的易磁化方向在垂直于 c 轴的基面内, 则衍射谱中, $(h, k, 0)$ 峰增强, 而 $(0, 0, l)$ 峰消失。依此原理, 根据取向样品的 X 射线衍射谱可以判断样品的易磁化方向。

在弱场下, 用振动样品磁强计测量了样品的居里温度, 测量的温度范围, 从室温到 1000K

三、实验结果

1. 晶体结构

X 射线粉末衍射实验的结果表明, 成份为 SmTiFe_x (x 为 8—11) 的晶体结构为 ThMn_{12} 型的四方结构, 空间群为 $I4/mmm^{[1,2]}$, 每个晶胞有 2 个分子, 晶格常数 $a = 8.575\text{Å}$, $c = 4.800\text{Å}$ 。X 射线衍射谱的分析结果列于表 1。

2. 磁晶各向异性

$\text{Sm}(\text{TiFe})_{11}$ 型金属间化合物具有很强的单轴磁晶各向异性, 取向样品的 X 射线衍射谱表明, c 轴是易磁化轴。图 1 是样品 $\text{Sm}(\text{TiFe})_{11}$ 未取向时(a)和取向后(b)的 X 射线

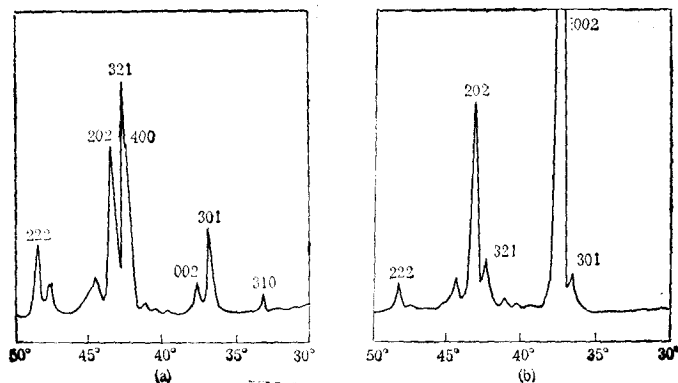


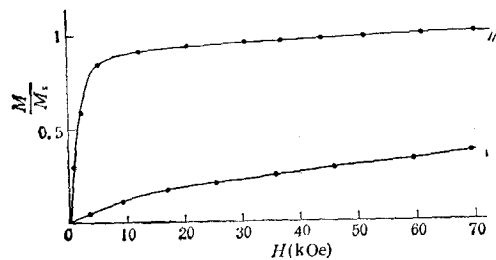
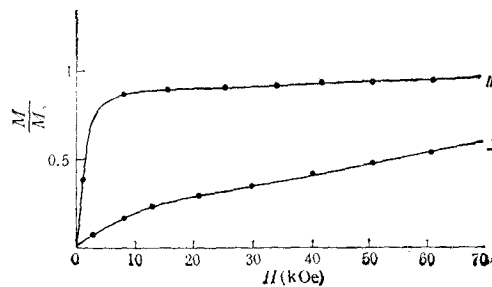
图 1

表1 $\text{Sm}(\text{TiFe})_{11}$ 的X射线衍射谱的分析结果

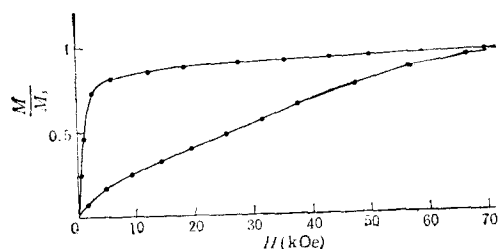
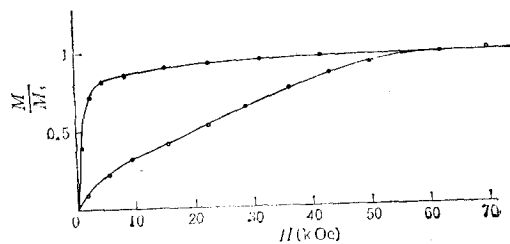
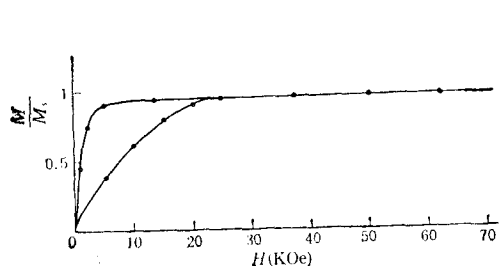
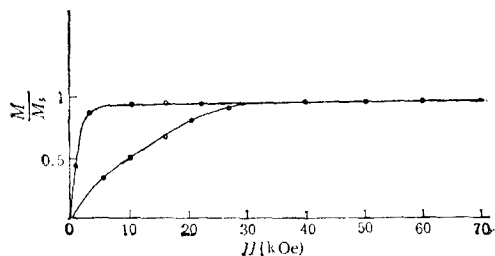
hkl	$d(\text{\AA})$ (观测值)	$d(\text{\AA})$ (计算值)	$I\%$ (观测值)
211	2.9894	2.9890	28
310	2.7037	2.7058	14
301	2.4494	2.4511	42
002	2.3921	2.3955	22
400	2.1405	2.1401	78
321	2.1263	2.1275	100
202	2.0918	2.0908	69
420	1.9157	1.9145	15
411	1.9066	1.9055	15
222	1.8788	1.8790	29
312	1.7957	1.7947	8
510	1.6799	1.6795	8
501	1.6119	1.6130	5
332	1.5443	1.5442	9
440	1.5135	1.5141	23
521	1.5095	1.5096	16
422	1.4976	1.4964	12
530	1.4698	1.4690	14
303	1.3952	1.3948	6
512	1.3761	1.3760	7
611	1.3524	1.3512	11
323	1.3267	1.3263	19
532	1.2532	1.2530	15
631	1.2346	1.2342	23
602	1.2264	1.2269	35
550	1.2115	1.2119	5
004	1.1986	1.1991	34
622	1.1796	1.1795	5
721	1.1420	1.1430	9

衍射谱。可以看出,在取向样品的X射线衍射谱中,(002)峰显著增强,而(310)峰和(400)峰消失了。由此可得出结论, c 轴是样品的易磁化方向。

图2和图3是取向样品 $\text{Sm}(\text{TiFe})_{11}$ 分别在温度为1.5K和300K时的磁化曲线,磁化曲线是分别沿取向方向和垂直于取向方向测量的。

图2 $T = 1.5\text{K}$ 图3 $T = 300\text{K}$

在 $\text{Sm}(\text{TiFe})_{12}$ 型金属间化合物中, 具有钐和铁两类磁性离子. 可以把整个晶体分成两种磁次晶格. 按照单离子模型, 可认为整个晶体的磁晶各向异性是两种磁次晶格各向异性的迭加. 为了考察钐和铁在此结构中, 各自的磁晶各向异性, 我们研究了 $\text{Gd}(\text{TiFe})_{12}$ 的磁晶各向异性. $\text{Gd}(\text{TiFe})_{12}$ 具有单相的 ThMn_{12} 型四方结构, 从它的 X 射线分析中, 未发现另相. 稀土离子的磁矩来源于 4f 电子, 而从 Gd 离子的电子组态来看, 它的 4f 层正好半满, 总的轨道矩为 0, 离子磁矩只取于自旋磁矩, 因此, 与轨道矩相联系的磁晶各向异性可以忽略. 所以, 在 $\text{Gd}(\text{TiFe})_{12}$ 中的磁晶各向异性只反映了单一的 Fe 次晶格的贡献. 图 4 和图 5 分别给出了 $\text{Gd}(\text{TiFe})_{12}$ 取向样品在温度为 1.5K 和 300K 时沿难易两种方向测定的磁化曲线. 实验表明, 铁次晶格具有单轴各向异性, c 轴是它的易磁化方向. 通过对 $\text{Sm}(\text{TiFe})_{12}$ 和 $\text{Gd}(\text{TiFe})_{12}$ 的实验结果进行比较, 我们可以得出如下结论: 在 $\text{Sm}(\text{TiFe})_{12}$ 化合物中, 钐和铁两种磁次晶格都具有单轴磁晶各向异性, 易磁化方向都沿 c 轴. 为了增强对 $\text{Sm}(\text{TiFe})_{12}$ 型化合物中的铁次晶格的认识, 我们对比了 $\text{Gd}(\text{TiFe})_{12}$ 和 $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的磁晶各向异性. 后者反映了 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁体中, 铁次晶格的磁晶各向异性. 图 6 和图 7 是在同样实验条件下测定的 $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 取向样品在 1.5K 和 300K 的磁化曲线. 可以看出, 两者的易磁化方向都沿 c 轴, 但 $\text{Sm}(\text{TiFe})_{12}$ 型化合物的 Fe 次晶格比 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物的 Fe 次晶格具有较强的磁晶各向异性, 在低温下, 差距更为显著.

图 4 $T = 1.5\text{K}$ 图 5 $T = 300\text{K}$ 图 6 $T = 1.5\text{K}$ 图 7 $T = 300\text{K}$

根据所测的磁化曲线, 并考虑到样品的退磁场和样品粉末未完全取向, 对这些效应进行修正后, 利用外推法, 测定了各向异性场 H_A 及各向异性常数 $K_1 + 2K_2$, 在此基础上, 根据单离子模型, 估算了 $\text{Sm}(\text{TiFe})_{12}$ 化合物中 Sm 和 Fe 磁次晶格各自的各向异性常数,

并和 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物的 Fe 次晶格进行了对比,见表 2.

表 2 $\text{Sm}(\text{TiFe})_{12}$ 型化合物中 Sm 和 Fe 次晶格的磁晶各向异性常数

SmTiFe ₁₀ 次晶格各向异性常数 $K_1 + 2K_2 (10^7 \text{erg/cm}^3)$				$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的次晶格各向异性常数 $K_1 + 2K_2 (10^7 \text{erg/cm}^3)$	
Sm		Fe		Fe	
$T_1 = 1.5\text{K}$	$T = 300\text{K}$	$T = 1.5\text{K}$	$T = 300\text{K}$	$T = 1.5\text{K}$	$T = 300\text{K}$
23.18	6.02	4.55	3.86	0.89	1.09

3. 内禀磁性

$\text{Sm}(\text{TiFe})_{12}$ 型化合物的主要性质列于表 3.

表 3 $\text{Sm}(\text{TiFe})_{12}$ 的内禀磁性

饱和磁化强度				磁晶各向异性				居里温度
$\sigma(\text{emu/g})$		$\sigma(\mu_B/\text{分子})$		$H_A(\text{kOe})$		$K_1 + 2K_2$ ($\times 10^7 \text{erg/cm}^3$)		$T_C(\text{K})$
$T = 1.5\text{K}$	$T = 300\text{K}$	$T = 1.5\text{K}$	$T = 300\text{K}$	$T = 1.5\text{K}$	$T = 300\text{K}$	$T = 1.5\text{K}$	$T = 300\text{K}$	610
135.2	123.0	15.6	14.1	268.1	104.5	27.7	9.88	

四、讨 论

1. $\text{Sm}(\text{TiFe})_{12}$ 的晶体结构属于 ThMn_{12} 型四方结构. 在二元的稀土-3d 过渡族金属间化合物中,只有锰和稀土金属才可形成此种结构. 在此结构中, Mn 原子具有三种不同的晶位: 8f, 8j 和 8i. 以前,对具有同类晶体的三元化合物 $\text{Y}(\text{MnFe})_{12}$ 的中子衍射的实验结果表明^[3],Fe 原子有序分布在 8f 和 8j 的位置上,而难以进入 8i 晶位. 因此,在稀土-铁金属间化合物中,必须要加入第三种元素,才能形成具有 ThMn_{12} 型结构的四方相^[2-5]. 所以,在四方结构 $\text{Sm}(\text{TiFe})_{12}$ 化合物中,Ti 为稳定此种结构起有重要作用.

2. $\text{Sm}(\text{TiFe})_{12}$ 型金属间化合物的主要特点是从低温至室温都具有很强的单轴磁晶各向异性. 这是在稀土-铁金属间化合物中,继 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型磁体后发现的又一种具有易磁化轴的材料. 强的单轴磁晶各向异性意味着有可能制造出高矫顽力的永磁体. 根据 $\text{Sm}(\text{TiFe})_{12}$ 的饱和磁化强度的估算,它的最大磁能积为 38MGOe. 设法提高在此四方结构中的铁含量,或采取其它方法提高饱和磁化强度,进一步提高该化合物的最大磁能积还是有可能的. 无论从理解稀土-铁金属间化合物的基本性质着想,还是从开拓新型稀土-铁永磁体的材料范围来考虑,对四方结构的 $\text{Sm}(\text{TiFe})_{12}$ 型金属间化合物进行深入的研究都是很有意义的.

[1] 曾祥欣、朱家瑛、金兰、周惠明、张百生、杨继廉、杨应昌、何文望、林勤、罗胜、裴谐弟,物理学报, **32**(1983), 1609.

[2] 杨应昌,金属学报 **17**(1981),355.

[3] Y. C. Yang (杨应昌), B. Kebe, W. J. James, J. Deportes and W. Yelon, *J Appl. Phys.*, **52** (1981) 2077.

- [4] Y. C. Yany (杨应昌), G. J. Long, W. J. James and R. Yeh, *J Appl. Phys.*, **53**(1982), 1958.
[5] Y. C. Yang (杨应昌), G. J. Long, B. Kebe, W. J. James and J. Deports, *The Rare Earths in Modern Science and Technology*, (1982), Vol. **3**, p. 403, Plenum Press, New York.

STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF $\text{Sm}(\text{Ti, Fe})_{12}$ INTERMETALLIC COMPOUNDS

YANG YING-CHANG KONG LIN-SHU

(Department of Physics, Peking University)

CHENG BEN-PEI

(Institute of Solid State Physics, Academia Sinica, Hefei)

ABSTRACT

The rare earth-iron intermetallic compounds of SmTiFe_x with x ranges from 8 to 11, was synthesized by arc-melting technic. We found that they crystallize in the ThMn_{12} -type tetragonal structure, $14/mmm$. We report here the crystallographic and magnetic properties of $\text{Sm}(\text{Ti, Fe})_{12}$ and $\text{Gd}(\text{Ti, Fe})_{12}$. Unusual uniaxial magnetocrystalline anisotropy was observed in $\text{Sm}(\text{Ti, Fe})_{12}$ compounds. For $\text{Sm}(\text{Ti, Fe})_{12}$, the c -axis is the easy magnetization direction, and Curie temperature is 610 K. The magnetocrystalline anisotropy of Sm and Fe sublattices in $\text{Sm}(\text{Ti, Fe})_{12}$ compounds was analyzed by measuring magnetization curves of $\text{Gd}(\text{Ti, Fe})_{12}$. On the basis of our data, we conclude that both Sm and Fe sublattices have easy axis. After the discovery of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ magnets, $\text{Sm}(\text{Ti, Fe})_{12}$ is another ternary rare earth-iron intermetallic compounds with strong uniaxial anisotropy.