

$\text{YT}i(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11}$ 的晶体结构和内禀磁性

杨应昌 孙 弘

北京大学物理系

程 本 培

中国科学院固体物理研究所

1988年11月22日收到

当 $x < 0.7$ 时, $\text{YT}i(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11}$ 可形成单相的 ThMn_{12} 型四方结构,空间群 $I4/mmm$. 本文研究了以 Ni 原子代换 Fe 原子时,对饱和磁矩、磁晶各向异性和居里温度的影响. 通过代换研究,并讨论了 Fe 原子和 Ni 原子在稀土化合物中所表现的两种不同的特性. 稀土-铁 (R-Fe) 金属间化合物的磁性依赖于 Fe-Fe 近邻原子的间距和数目;而 R-Ni 金属间化合物的磁性取决于稀土金属传导电子对 Ni 的 3d 能带的影响. 为进一步确证这两种原子在稀土化合物中的不同特点,对 $\text{YT}i(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11}$ 的热膨胀反常行为进行了研究,并用交换作用与原子间距的依赖关系解释了所观测到的反常热膨胀.

一、引 言

为寻找新的 R-Fe 永磁材料,近来,对具有 ThMn_{12} 型四方结构的富 Fe 的 R-Fe 金属间化合物的研究,日益受到重视. 其中, SmTiFe_{11} 具有轴磁晶各向异性,其各向异性场和居里温度都可以和 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相比^[1]. 但是就其内禀磁性而言,为成为有应用价值的永磁材料,仍需提高它的饱和磁化强度和居里温度. 在 RTiFe_{11} 化合物中,饱和磁化强度和居里温度主要取决于 Fe 次晶格. 在 R_2Fe_{17} 和 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系列中,都发现以 Ni 原子部分替代 Fe 原子时,可使化合物的居里温度升高^[2,3]. 因此,对于 RTiFe_{11} 化合物,利用 Ni 原子对 Fe 原子的代换效应,改变在 RTiFe_{11} 中 Fe 原子的近邻状况和 3d 电子的能带结构,是改变 RTiFe_{11} 内禀磁性的一种有效方法. 同时,通过代换效应的研究,可把 Fe 原子和 Ni 原子在 ThMn_{12} 型结构中的行为进行对比,有助于加深对 Fe 原子在 R-Fe 金属间化合物中基本特性的理解. 为此,本文研究了 $\text{YT}i(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11}$ 的晶体结构和内禀磁性,并通过代换效应讨论了 Fe 和 Ni 原子在 ThMn_{12} 型结构中各自不同的性质.

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 99.5%, Fe, Ni 和 Ti 金属的纯度均高于 99.9%. 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

定样品晶体结构的单相性。

为了测定样品的磁晶各向异性,把样品研成粉末,颗粒度小于 $30\mu\text{m}$,加环氧树脂,在 10 kOe 的磁场中取向,做成线度为 3.7 mm 的圆柱体。然后,在特定的温度下,沿取向方向和垂直取向方向,分别测量磁化曲线。由易磁化方向的磁化曲线测定样品的饱和磁化强度。利用 Sucksmith 方法^[4],根据难磁化方向磁化曲线,计算磁晶各向异性常数。利用提拉法装置测量样品的磁化曲线,测量精度优于 $5 \times 10^{-4}\text{ emu}$ 。采用超导磁场,场强可达 80 kOe ,测量的温度范围从 1.5 K 至 300 K 。在弱场下,用振动样品磁强计测量了样品的居里温度。

为研究样品的热膨胀反常行为,利用粉末样品的 X 射线衍射测量了在不同温度下的晶格常数。在衍射仪中,用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射和石墨晶体做为单色仪。每个样品从室温至 1000 K 的温度范围内,进行了 X 射线衍射。为防止氧化,实验在高真空中进行。取 (301) , (002) , (400) , (321) 和 (202) 诸峰,按结晶学程序,用最小二乘法与实验值拟合,计算出在不同温度下,晶格常数 a 和 c 的数值。

三、结果和讨论

1. 晶体结构

当 $x < 0.7$ 时, $\text{YTi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11}$ 具有单相的 ThMn_{12} 型四方结构,空间群 $I4/mmm$ 。表 1 列出 $\text{YTi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11}$ 的晶格常数随 Ni 含量 x 的变化。Ni 原子半径小于 Fe 原子, $\text{YTi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11}$ 的单胞体积随 Ni 含量的增加而减小,见图 1。

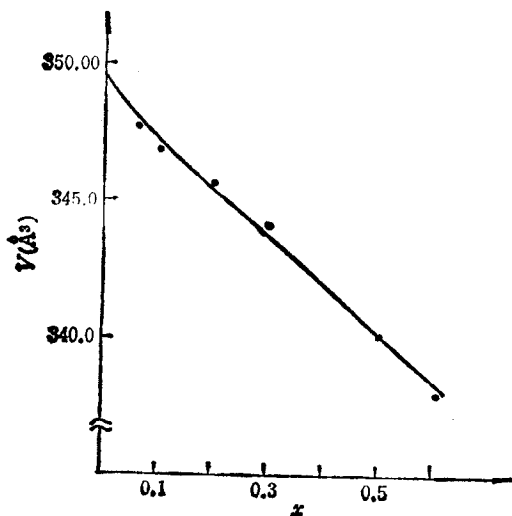


图 1 $\text{YTi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11}$ 的晶胞体积 v 随 Ni 含量 x 的变化

在 ThMn_{12} 型的结构中, Mn 原子具有三种不等价的晶位,即 $8i$, $8j$ 和 $8f$ 。对 $\text{Y}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{12}$ 和 YTiFe_{11} 的中子衍射研究表明^[5,6], Mn 或 Ti 原子占据 $8i$ 晶位,而 Fe 原子优先分布在 $8f$ 晶位,其次是 $8j$ 晶位,只有为数有限的 Fe 原子可进入 $8i$ 晶位。在 $\text{YTi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11}$ 化合物中, Ni 原子的固溶度 $x < 0.7$,这意味着有一种晶位, Ni 原子难以进入,它可能只分布在 $8f$ 和 $8j$ 晶

表 1 $\text{YTi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11}$ 的晶格常数

x	0.0	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60
$a(\text{Å})$	8.536	8.513	8.498	8.483	8.458	8.438	8.415
$c(\text{Å})$	4.804	4.792	4.788	4.777	4.769	4.766	4.756

位上.

2. 内禀磁性

$\text{YTi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11}$ 的磁性参数列于表 2.

表 2 $\text{YTi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11}$ 的饱和磁化强度、磁晶各向异性和居里温度

x	$\sigma_s(\text{emu/g})$	$K_1(10^6\text{erg/cm}^3)$	$K_2(10^6\text{erg/cm}^3)$	$T_C(\text{K})$
	($T = 1.5K$)	($T = 1.5K$)		
0.00	137.00			525
0.02	138.43	0.91	1.12	530
0.04	138.57	0.87	0.94	535
0.06	138.61	0.80	0.80	537
0.08	138.42	0.56	0.78	547
0.10	134.27	0.54	0.68	551
0.20	125.89	0.27	0.51	569
0.30	116.73	0.18	0.23	595
0.40	104.84			617
0.50	96.95			626
0.60	79.22			602

1) 3d 原子的平均磁矩 从表 2 中看出,以 Ni 原子替代 Fe 原子,在起始替代阶段,即 Ni 含量 x 值低时, $\text{YTi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11}$ 的饱和磁化强度略有增加;当 x 值进一步增加时,饱和磁化强度随 Ni 含量的增加而下降. 从饱和磁化强度的实验值中,可以计算 Fe 和 Ni 的平均 3d 原子磁矩. 图 2 表示 $\text{YTi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11}$ 平均 3d 原子磁矩 μ 随 Ni 成分 x 的变化. 在 $x = 0.07$ 时,平均原子磁矩呈现极值. 这一极值的出现,反映了 Fe 的 3d 正带由于 Ni 的加入逐渐被填满. 根据 Pauling-Slater 曲线^[7],按照 Fe-Ni 二元合金的刚带模型计算,极值出现在 $x = 0.11$ 处. 考虑到在 $\text{YTi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11}$ 化合物中,Y 和 Ti 的传导电子对 3d 能带的影响,实际的观测值低于 0.11 是合理的.

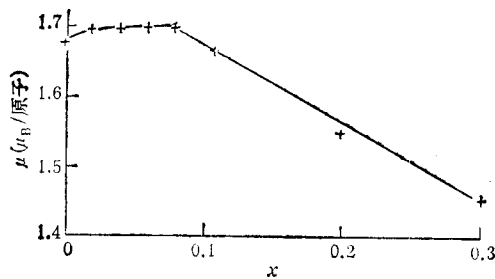


图 2 $(\text{Fe}_{1-x} + \text{Ni}_x)$ 平均原子磁矩 μ 随 x 的变化

2) 磁晶各向异性 图 3 展示 $\text{YTi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11}$ 在温度为 1.5 K 时,沿取向方向和垂直取向方向的磁化曲线. 从磁化曲线中看出,随 Ni 含量 x 的增加, $\text{YTi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11}$ 的磁晶各向异性能递减. 当 $x = 0.6$ 时,磁晶各向异性常数趋于零. 这意味着,假若 Ni 含量进一步增加时,磁晶各向异性常数将改变符号. 由此看出,在 ThMn_{12} 型结构中,Ni 原子倾向于面各向异性.

3) 居里温度 图 4 表明,在 $\text{YTi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11}$ 中,居里温度随 Ni 含量增加而升高,在 x 接近 0.5 时,呈现极值. 以磁性较弱的 Ni 原子代换磁性较强的 Fe 原子,在较宽的温度范围内使居里温度升高,这一事实表明,Fe 和 Ni 原子在稀土化合物中具有两种不

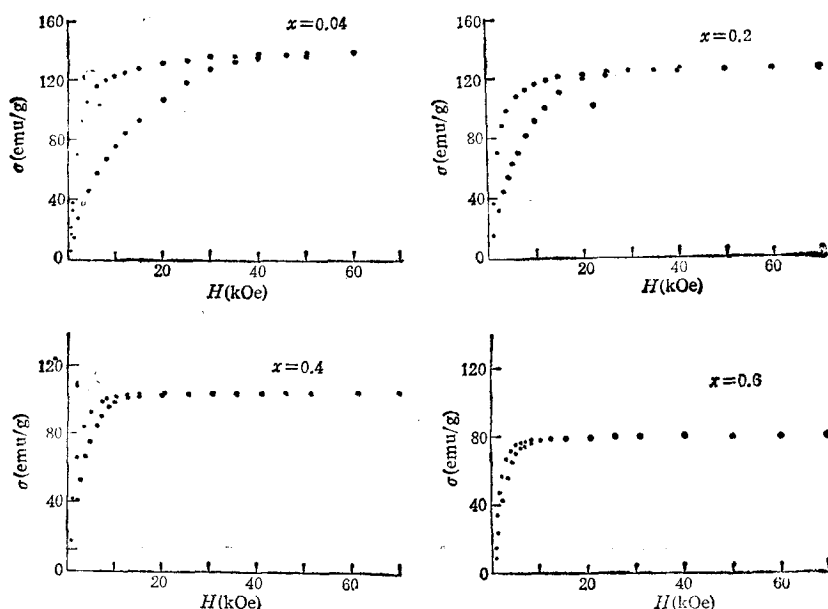


图3 $\text{YTi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11}$ 样品沿取向方向和垂直取向方向的磁化曲线 $T = 1.5\text{K}$

同的特性。在 R-Fe 化合物中, Fe 的 3d 电子表现出一定的定域性质, 即 R-Fe 金属间化合物的磁性依赖于 Fe-Fe 近邻原子的间距和数目; 而在 R-Ni 化合物中, Ni 的 3d 电

子更富于巡游性, R-Ni 金属间化合物的磁性取决于稀土金属的传导电子对 Ni 的 3d 能带的影响^[8]。我们的工作表明^[6], 在 YTiFe_{11} 中, 一些 Fe-Fe 原子近邻间距很短, 特别是在 8f 晶位上, Fe-Fe 近邻原子间距小于 $2.39\text{\AA}$, 见表 3。根据 Néel-Slater 曲线, 它们具有负的交换作用^[9]。尽管其它原子间的正交换作用是主要的, 因此, RTiFe_{11} 具有铁磁性, 但是这些负交换作用的存在, 使整个化合物的居里温度降低。以 Ni 原子代换 Fe 原子时, 可减少负交换作用的对数, 当这一效应超过对磁性稀释的影响时, 化合物的居里温度升高。

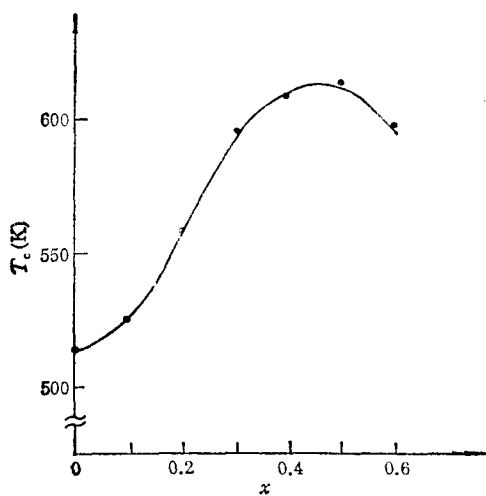


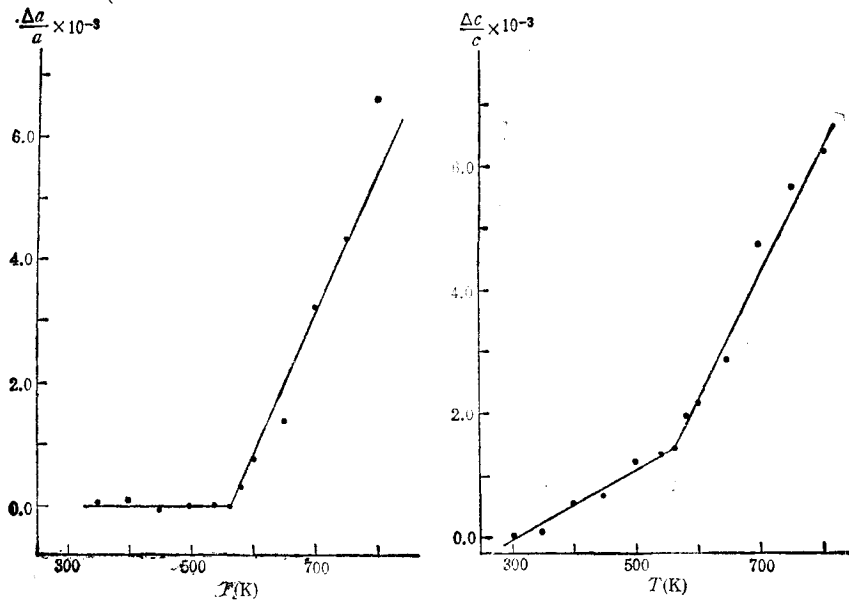
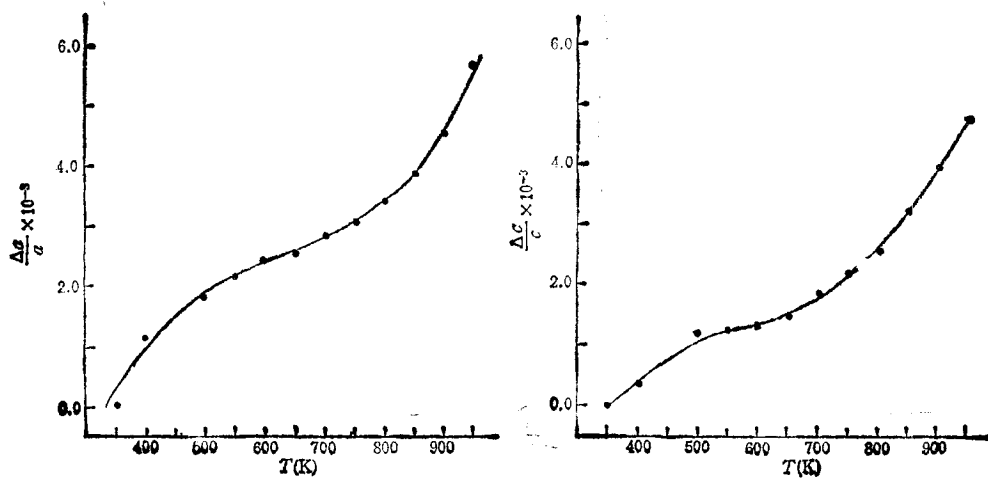
图4 $\text{YTi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11}$ 的居里温度随 x 的变化

3. 热膨胀反常

与 RTiFe_{11} 的居里温度机制的讨论相联系, 为了进一步研究 Fe 原子和 Ni 原子在稀土化合物中所具有的不同的特点, 观测了 $\text{YTi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11}$ 的晶格常数随温度的变化。图 5 表明, 当温度低于居里温度时, YTiFe_{11} 呈现因瓦式热膨胀反常。从图 5 中看出, 只有在高于居里温度时, 可单用晶格振动解释晶格常数 a 和 c 随温度的变化, 它们表现出热

表 3 在 YTiFe_{11} 中, Fe-Fe 近邻原子间距 d 和数目 N

晶 位 i			晶 位 j			晶 位 f		
	$d(\text{\AA})$	N		$d(\text{\AA})$	N		$d(\text{\AA})$	N
$i-i$	2.3900	1	$j-j$	2.4681	4	$f-f$	2.3818	2
$i-f$	2.6359	4	$j-i$	2.6610	2	$f-j$	2.4681	4
$i-j$	2.6610	2	$j-i$	2.6644	2	$f-i$	2.6359	4
$i-j$	2.6644	2	$j-j$	2.7112	2			

图 5 YTiFe_{11} 晶格常数 a 和 c 随温度的变化图 6 $\text{YTi}(\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7})_{11}$ 的晶格常数 a 和 c 随温度的变化

胀冷缩的一般性质。而当温度低于居里温度时, YTiFe_{11} 产生很强的正的自发磁致伸缩, 使晶格常数随温度的变化出现因瓦反常。自发磁致伸缩的成因与 RTiFe_{11} 居里温度偏低的机制是相同的, 都源于在 R-Fe 金属间化合物中, Fe 原子间的交换作用与原子间距的依赖关系。在 RTiFe_{11} 中, 由于一些原子间距过短而具有负的交换作用。但因整个化合物是铁磁性的, 当温度低于居里温度产生自发磁化时, 所有 Fe 原子的自旋矩平行排列, 这些负交换作用未被满足。为了降低体系的交换能, 根据 Néel-Slater 曲线的分析, 原子间距有增加的倾向。交换能与弹性能的平衡, 为使体系的能量最低, 导致热膨胀反常。从表 3 中看出, 分布在 $8f$ 晶位上的 Fe-Fe 近邻原子间距最短, 而位于同一晶面内的 Fe-Fe 原子间的距离依赖于晶格常数 a 的数值。所以图 5 的实验结果表明, YTiFe_{11} 沿着 a 轴或沿着 c 轴的热膨胀系数是有差别的, 自发磁致伸缩主要发生在与 c 轴垂直的方向上, 即晶格常数 a 具有明显的因瓦反常。如果 Ni 原子的 $3d$ 电子在稀土化合物中更富于巡游性, R-Ni 金属间化合物的磁性与原子间距无敏感的依赖关系, 那么, 一般说来, R-Ni 化合物将不会发生热膨胀反常。图 6 为 $\text{YTi}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{11}$ 的晶格常数随温度的变化。从图 6 中看出, 当以 Ni 原子代换 Fe 原子时, 因瓦效应显著减弱。

- [1] 杨应昌、孔麟书、程本培, 物理学报, **37**(1988), 1534.
- [2] 杨应昌, 金属学报, **14**(1978), 51.
- [3] E. Burzo, L. Stanciu, and W. E. Wallace, *J. Less-Common Met.*, **111**(1985), 83.
- [4] W. Sucksmith and J. E. Thompson, *Proc. Roy. Soc.*, **A225**(1954), 362.
- [5] Y. C. Yang (杨应昌), B. Kebe, W. J. James, J. Deportes, and W. Yelon, *J. Appl. Phys.*, **52**(1981), 2077.
- [6] Ying-chang Yang (杨应昌), Hong Sun (孙弘), Lin-shu Kong (孔麟书), Ji-lian Yang (杨继廉), Yong-fan Ding (丁永芳), Bei-sheng Zhang (张百生), Chun-tang Ye (叶春堂), Lan Jin (金兰) and Hui-ming Zhou (周惠明), *J. Appl. Phys.*, **64**(1988), 5968.
- [7] L. Pauling, *Phys. Rev.*, **54**(1938), 899.
- [8] B. Barbara, D. Gignoux, D. Givord, F. Givord and R. Lemaire, *Int. J. Magn.*, **4**(1973), 77.
- [9] L. Néel, *Ann. Phys.*, **5**(1936), 232.

CRYSTALLOGRAPHY AND MAGNETIC PROPERTIES OF $\text{YTi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11}$

YANG YING-CHANG SUN HONG

Department of Physics, Peking University

CHENG BEN-PEI

Institute of Solid State Physics, Academia Sinica, Hebei

(Received 22 November 1988)

ABSTRACT

The compounds $\text{YTi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11}$ are found to crystallize in the ThMn_{11} -type tetragonal structure (space group $I4/mmm$) when $x < 0.7$. The substitution effects of Fe by Ni on saturation moment, magnetocrystalline anisotropy and Curie temperature have been investigated. On the basis of the substitution effects, the magnetic behavior of Fe and Ni atoms in rare earth compounds have been discussed. For the Fe compounds, the magnetic properties are mainly determined by the Fe-Fe interatomic distances and the number of Fe nearest neighbors, whereas for the Ni compounds the magnetic properties are determined by the conduction electron transfer from the rare earth atom to the 3d band of Ni. In order to confirm the different behavior between Fe and Ni compounds, the anomalous thermal expansion of $\text{YTi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11}$ has been studied and explained in terms of the interatomic distance dependence of exchange interaction between Fe atoms.