

Tb_{1-x}Gd_xFe₂ 的磁矩和矫顽力*

钟文定 刘尊孝

北京大学物理系, 北京 100871

1991 年 5 月 13 日收到

测量了赝二元立方 Laves 相化合物 Tb_{1-x}Gd_xFe₂ (0 ≤ x ≤ 1) 的磁化曲线、居里温度和矫顽力随温度的变化. 发现化合物由 TbFe₂ 向 GdFe₂ 过渡时, 样品的饱和磁化强度几乎直线下降. 在所有成分下, Fe 原子的磁矩都是常数 ($\mu_{Fe} = 1.60 \pm 0.04 \mu_B$), 但 Tb 原子的磁矩, 由于受晶场影响, 却小于自由离子的值 ($J = 9.0 \mu_B$). 矫顽力由两部分组成: 一为畴壁受 Peierls 势垒和稀土晶位上磁晶各向异性涨落的内禀钉扎, 这部分的贡献在低温下占优势, 随温度升高便指数衰减; 另一为内应力引起的自由磁极, 对畴壁的钉扎.

PACC: 7530; 7560

一、引 言

稀土元素 (R) 与 Fe 形成的二元或赝二元立方 Laves 相化合物 RFe₂ 或 R_{1-x}R'_xFe₂ 是磁致伸缩最大的材料^[1], 稀土与 Al 形成的同构型化合物 RAl₂ 和 R_{1-x}R'_xAl₂ 又是磁性致冷的重要物质^[2]. 这些化合物的特性与稀土离子的性质及其所占的百分比关系极大, 因此适当选择不同的 R 和 x, 就有可能为了某种特定目的, 获得某些预期的结果. Burzo 等人^[3]和 Buschow 等人^[4]研究了 RFe₂ (R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Y) 和 R₂Y_{1-x}Fe₂ (R = Gd, Tb, Er) 的结构和磁性, 目的是了解磁有序的类型和稀土与 Fe 的原子磁矩的变化. Clark 等人^[5,6]为获得大磁致伸缩并兼有低各向异性的材料, 研究了 Tb_{1-x}R_xFe₂ (R = Dy, Ho, Pr, Ce) 和 Sm_{1-x}R_xFe₂ (R = Dy, Ho, Yb) 系列. 近来, 又有人研究 Gd_{1-x}Tb_xAl₂ 中, Tb 对内禀矫顽力的影响^[6]; Sm_{1-x}Er_xFe₂ 中, Er 对磁致伸缩、磁化强度和电阻率的影响^[7]. 但是, 对于 Tb_{1-x}Gd_xFe₂ 化合物, 迄今很少研究, 只见到几种成分下的磁致伸缩数据^[8]. 为了了解原子磁矩的变化和稀土元素对磁化过程和矫顽力的影响, 本文报道对 Tb_{1-x}Gd_xFe₂ 化合物的研究结果.

二、样品制备与实验方法

用电弧炉于氩气保护下熔炼合金, 然后于 1000℃ 的真空中退火 7d, 得到 Tb_{1-x}Gd_xFe₂ (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0) 样品. 经 X 射线粉末衍射证明, 所有样品都是立方 MgCu₂

* 国家自然科学基金资助的课题.

(C15) 结构的单相,其晶格常数随成分的变化遵守 Vegard 定律。

样品在室温以下的磁性,用提拉法在超导线圈内测量,磁场可达 80kOe。室温以上的磁性,用振动样品磁强计测量。比饱和磁化强度 σ_s ,由趋近饱和定律 $\sigma = \sigma_s(1 - a/H)$,从外磁场大于 40kOe 外推求得。居里温度 T_c 由比磁化强度 $\sigma^2(T)$ 的曲线上定出。矫顽力 H_{CM} 由饱和回线上,磁化强度为零处的磁场确定;由于此处的退磁场为零,故该处的外磁场即为 H_{CM} 。

三、实验结果与讨论

1. 磁化曲线、比饱和磁化强度与居里温度

图 1 为 $Tb_{1-x}Gd_xFe_2$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0$) 在 1.5K 下的磁化曲线。由图 1 可见,样品磁化的难易程度与 Gd 含量有关, Gd 愈多,磁化愈容易。这是因为 $TbFe_2$ 的磁晶各向异性很强

$$(K_1 \approx -7.6 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3),$$

$GdFe_2$ 的磁晶各向异性很弱,使 $Tb_{1-x}Gd_xFe_2$ 中 Gd 含量愈多的样品内,壁移和畴转的阻力愈小,导致磁化愈容易。尽管含 Gd 愈多,样品愈容易磁化,但并不意味着由趋近饱和定律求 σ_s 时,外磁场也可相应减小。实验显示,求 σ_s 的外磁场都不宜小于 40kOe,因为所有样品的 $\sigma-1/H$ 曲线,都在 $H = 40\text{kOe}$ 处,分为斜率不同的两条直线(图 2)¹⁾。这与文献[4]“磁场大于 15kOe 后,磁化强度就与磁场无关”的说法并不一致。另外,用强场 ($H \geq 40\text{kOe}$) 下的趋近饱和定律,求出 σ_s , 算得分子磁矩 μ ,再按

$$\mu = x\mu_{Gd} + (1-x)\mu_{Tb} - 2\mu_{Fe} \quad (1)$$

求出 Fe 原子磁矩 μ_{Fe} , 如表 1 所列(假定化合物中的 μ_{Gd} 和 μ_{Tb} 都取自由离子时的值,即 $\mu_{Gd} = 7.1\mu_B$, $\mu_{Tb} = 9.0\mu_B$),表 1 中的 μ_{Fe} 分别为 $1.60\mu_B$ (对 $GdFe_2$) 和 $1.62\mu_B$ (对 $TbFe_2$),与文献[3,9]的 $\mu_{Fe} = 1.60-1.62\mu_B$ (对 $GdFe_2$),以及 $\mu_{Fe} = 1.70\mu_B$ (对 $TbFe_2$) 基本一致,而与文献[4]的 $\mu_{Fe} = 2.1\mu_B$ (对 $GdFe_2$ 和 $TbFe_2$) 差别较大。这再次表明,在确定 RFe_2 这类化合物的饱和磁矩时,需要用较强的外磁场,否则将使 μ_{Fe} 值偏大。

若考虑到在 RFe_2 和 $R_{1-x}R'_xFe_2$ 中,稀土原子的磁矩 μ_R ,由于受晶场的影响不同于自由离子,那么用(1)式求 μ_{Fe} 时,还需先确定 μ_R 。一种方法是利用 Gd 为 S 态,其磁矩

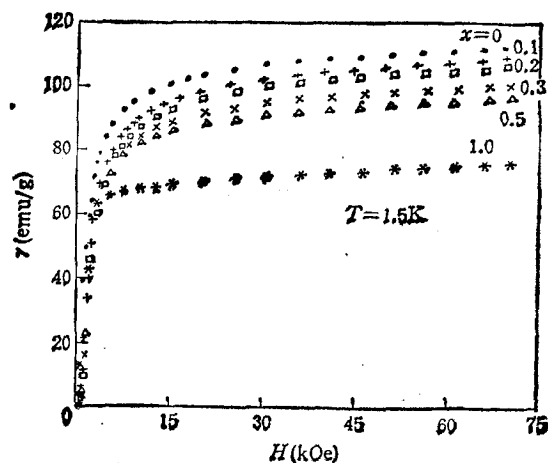


图 1 $Tb_{1-x}Gd_xFe_2$ 在 1.5K 下的磁化曲线
 $x = 0(\cdot)$; $0.1(+)$; $0.2(\square)$; $0.3(\times)$; $0.5(\triangle)$; $1.0(*)$

1) 以 $GdFe_2$ 的线段为例,斜率分别为 3.38×10^5 和 $0.73 \times 10^5 \text{ emu} \cdot \text{Oe/g}$ 。

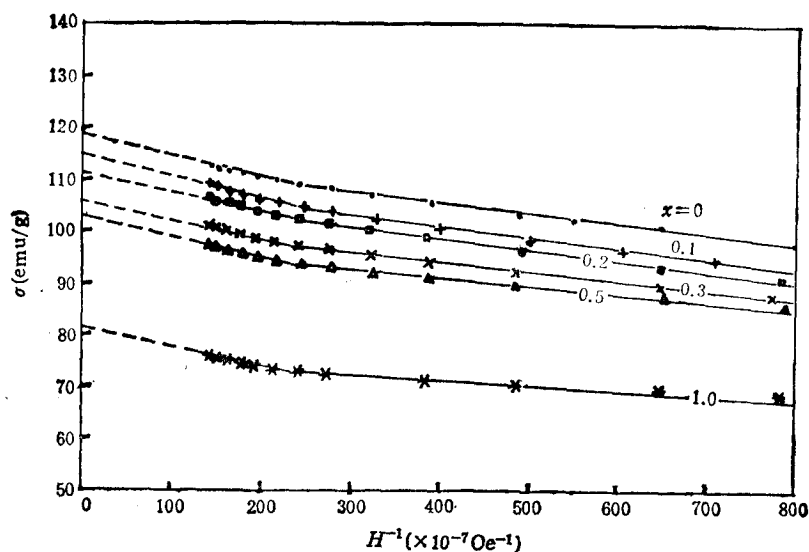


图2 $\text{Tb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_2$ 在 1.5K 下的比磁化强度随外磁场倒数 H^{-1} 的变化

不受晶场影响的性质,仍依 (1) 式求出 GdFe_2 中的 μ_{Fe} , 去代替其他 RFe_2 中的 μ_{Fe} , 从而反推出 μ_{R} . 另一种方法则用 Mössbauer 谱或中子衍射,直接测定 μ_{Fe} , 再与磁测量方法得到的分子磁矩 μ 作比较,求出 μ_{R} . 我们用这二种方法,求出 $\text{Tb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_2$ 中的 μ_{Tb} 随 x 的变化如表 1 和图 3 所示,可见化合物中 μ_{Tb} 的值均小于自由离子的值(除 $x = 0.5$ 外),而 μ_{Fe} 的值则为一常数($\mu_{\text{Fe}} = 1.60 \pm 0.04 \mu_{\text{B}}$). 这说明 $\text{Tb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_2$ 化合物中,原子磁矩受晶场影响而下降(数值与 $\text{Tb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Al}_2$ 中的 μ_{Tb} 基本一致^[10]),Fe 的原子磁矩不受影响。

表 1 和图 3 还列出 $\text{Tb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_2$ 的居里温度。由于这类化合物中, Fe-Fe 的交换作用最强, R-Fe 次之, R-R 最弱,因此居里温度随稀土的变化不大。

2. 矫顽力随成分和温度的变化

$\text{Tb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_2$ 的矫顽力随 x 的变化,在 1.5 和 300K 时完全不同。如图 4 所示, 1.5K 下出现明显的极大,300K 时没有明显的极大,这种差别是由于矫顽力机制不同造成的。即低温下主要是 Peierls 势垒和 R 晶位上的磁晶各向异性涨落对畴壁的钉扎,高温下主要为内应力对畴壁的钉扎。按文献[6]的分类,前者对矫顽力的贡献是内禀的 (Intrinsic), 用 H_{CM}^{I} 表示;后者对矫顽力的贡献为非内禀的 (extrinsic), 用 H_{CM}^{E} 表示。因此,样品的矫顽力为两者之和:

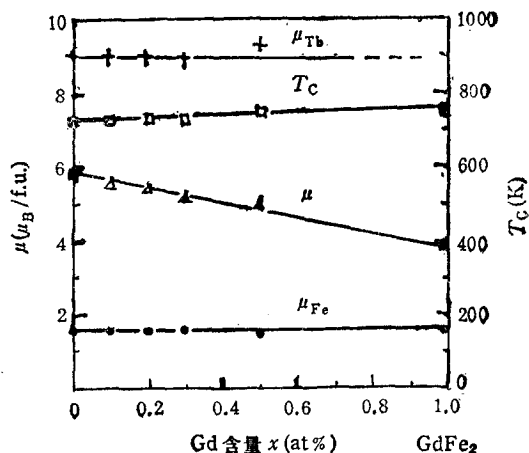


图3 $\text{Tb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_2$ 的居里温度 T_{C} , 分子磁矩 μ , Fe 原子磁矩 μ_{Fe} 和 Tb 原子磁矩 μ_{Tb} 随 x 的变化

表1 $\text{Tb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_2$ 的晶格常数 a 、居里温度 T_C 、矫顽力 H_{CM} ，以及 1.5K 下的比饱和磁化强度 σ_s ，分子磁矩 μ_{Fe} 与 Tb 的原子磁矩 μ_{Fe} 和 μ_{Tb}

x	0	0.1	0.2	0.3	0.5	1.0
$a(\text{\AA})$	7.344	7.358	7.358	7.363	7.382	7.422
$T_C(\text{K})$	717	722	730	726	749	750
$\sigma_s(\text{emu/g})$	119	115	111.5	106.5	103.5	81
$\mu(\mu_B/\text{f.u.})$	5.76	5.56	5.39	5.15	5.00	3.90
$\mu_{\text{Fe}}(\mu_B)$	1.62	1.62	1.62	1.64	1.53	1.60, 1.62 ^(a)
	1.70 ^(a) , 2.10 ^(b)					2.10 ^(b) , 1.60 ^(c)
$\mu_{\text{Fe}}(\mu_B)^{(d)}$ $T = 77\text{K}$	1.58	1.57	1.56	1.56	1.56	1.60
$\mu_{\text{Tb}}(\mu_B)^{(d)}$ $T = 77\text{K}$	8.92	8.88	8.86	8.77	9.14	
$\mu_{\text{Tb}}(\mu_B)^{(e)}$	8.96	8.94	8.96	8.88	9.30	
$H_{CM}(\text{Oe})$ $T = 1.5\text{K}$	500	834	850	1030	715	240
$H_{CM}(\text{Oe})$ $T = 300\text{K}$	212	270		308	356	~ 0

(a) 取自文献[3]; (b) 取自文献[4]; (c) 取自文献[9], (d) 由 Mössbauer 谱求出; (e) 用 GdFe_2 中的 $\mu_{\text{Fe}} = 1.60\mu_B$, $\mu_{\text{Gd}} = 7.1\mu_B$ 由(1)式算出。

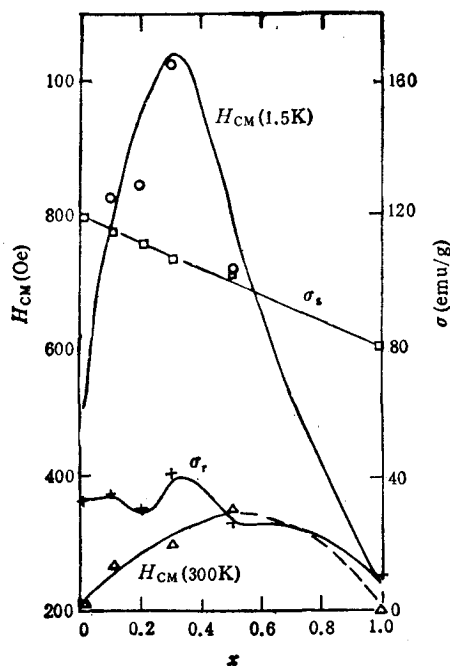


图4 $\text{Tb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_2$ 的矫顽力 H_{CM} 、比饱和磁化强度 σ_s 和剩磁 σ_r 随 x 的变化

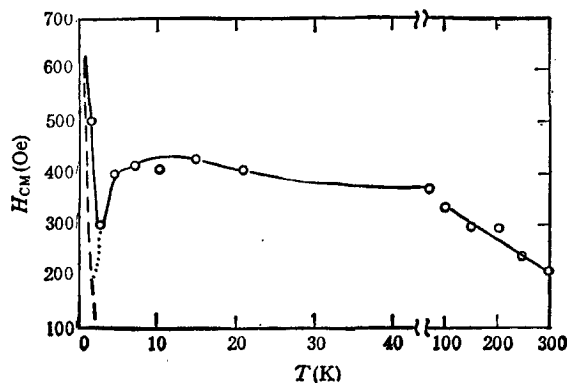


图5 TbFe_2 的矫顽力 H_{CM} 随温度 T 的变化
 $V = 0.18 - 0.38$; $\sigma = 18.3 \times 10^3 \text{ dyn/cm}^2$, $\circ$ 为实验值; — 为按(2)式理论, 内禀与非内禀贡献之和的值; --- 为按(3)式理论, 内禀的贡献, ... 为按(4), (5)式理论, 非内禀的贡献

$$H_{CM}(T) = H_{CM}^I(T) + H_{CM}^{II}(T). \quad (2)$$

Tb 被 Gd 的无序置换, 使 $\text{Tb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_2$ 中, R 晶位上的磁晶各向异性出现涨落, 它对畴壁的钉扎, 导致 1.5K 下的内禀矫顽力 H_{CM}^I 随 x 的变化, 在 $x = 0.30$ 处出现极大

(图4)。这种情况与 $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{Co}_5$ ($R = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$) 中的结果非常相似, 只是出现极大值处的成分稍有差别^[11] ($R = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}$ 时, 极大值处的 $x = 0.4-0.5$; $R = \text{Nd}$ 时, 极大值处的 $x = 0.25$)。通常认为内禀矫顽力随温度的变化 $H_{\text{CM}}^i(T)$ 遵从经验公式^[12]

$$H_{\text{CM}}^i(T) = H_{\text{CM}}^i(0) \exp(-\alpha T/T_c), \quad (3)$$

式中 $H_{\text{CM}}^i(0)$ 为 0K 时的 H_{CM}^i , α 为与成分和磁场变化速率有关的常数。

$\text{Tb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_2$ 的磁致伸缩相当大^[8], 内应力将使局部的自发磁化方向偏离其平均方向, 从而出现自由磁极对畴壁的钉扎。Néel 计算了这种情况下的非内禀矫顽力^[13,14],

$$H_{\text{CM}}^{\text{ex}} = \frac{3}{5\pi} \left[1.386 + \frac{1}{2} \ln \frac{2\pi M_s^2}{|K_1|} \right] \frac{\lambda_s \sigma^2 \nu}{|K_1| M_s}, \quad \left(\frac{3}{2} \lambda_s \sigma \ll |K_1| \right); \quad (4)$$

$$H_{\text{CM}}^{\text{ex}} = 1.035 \left[1.386 + \frac{1}{2} \ln \frac{6.8 M_s^2}{(3/2) \lambda_s \sigma} \right] \frac{\lambda_s \sigma \nu}{M_s}, \quad \left(\frac{3}{2} \lambda_s \sigma \gg |K_1| \right), \quad (5)$$

式中 M_s 为饱和磁化强度, K_1 为磁晶各向异性常数, λ_s 为饱和磁致伸缩系数, ν 为内应力 σ 所占的体积分数。

将 TbFe_2 单晶的 $\lambda_{\text{III}}(T)$ ^[15] 和 $K_1(T)$ ^[16], 以及本工作测出的多晶 TbFe_2 的 $M_s(T)$, 代入(4),(5)两式, 算出理论曲线如图5所示。另外, 取 $H_{\text{CM}}^i(0) = 2813 \text{ Oe}$, $\alpha = 1070$, 又可得出(3)式的理论曲线, 两者相加便得到(2)式的理论曲线, 它们均表示在图5上。由图5可见, 理论曲线与实验结果是符合得相当好。说明 TbFe_2 样品的矫顽力是由 R 晶位上的磁晶各向异性涨落和内应力共同决定的。

图6为

$\text{Tb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_2$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5$)

样品的矫顽力随温度变化的测量结果,

由于它们的 $\lambda_s(T)$ 和 $K_1(T)$ 未见报道, 故暂时未能作出像 TbFe_2 那样的理论与实验的拟合曲线。但是从图6看, 它们的矫顽力随温度变化的趋势, 与 TbFe_2 的结果是相似的。因此可以认为这些样品内的矫顽力机制也是 R 晶位上的磁晶各向异性涨落和内应力共同对畴壁的钉扎。

GdFe_2 的矫顽力随温度的升高而指数下降(图6), 实验结果用(3)式能很好拟合。由于它的 λ_s 和 K_1 都很小, 既无磁晶各向异性的涨落, 又不能发挥内应力的作用, 因此其矫顽力机制便主要是 Peierls 势垒对畴壁的钉扎。

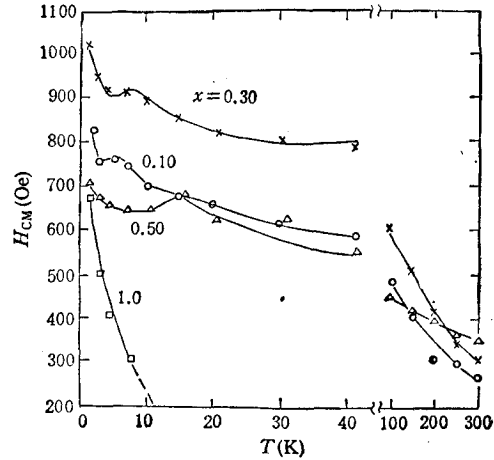


图6 $\text{Tb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_2$ 的矫顽力 H_{CM} 随温度 T 变化的测量结果 $x = 0.1(\circ)$; $0.3(\times)$; $0.5(\triangle)$; $1.0(\square)$

- [1] A. E. Clark, *Ferromagnetic Materials*, Vol. I, ed. E. P. Wohlfarth, North-Holland, Amsterdam, (1980), P. 531.
- [2] C. B. Zimm, J. A. Barclay and W. R. Johanson, *J. Appl. Phys.*, 55(1984), 2609.
- [3] E. Burzo, *Z. Angew. Physik*, 32(1971), 127.
- [4] K. H. J. Buschow and R. P. van Staple, *J. Appl. Phys.*, 41(1970), 4066.
- [5] A. E. Clark, AIP Conf. Proc., No. 18, American Institute of Physics, New York, (1974), p. 1015; *ibid.*, No. 29, (1976), p. 192;
A. E. Clark, R. Abbundi, O. McMasters and H. Savage, *Physica*, 86--88 B(1977), 73.
- [6] J. I. Arnaudas, A. del Moral, P. A. Algarabel and J. S. Abell, *J. Magn. Magn. Mat.*, 61(1986), 381.
- [7] M. M. Abd El-Aal, L. I. Kazokova, V. I. Chechernicov and A. V. Chermushkina, *J. Magn. Magn. Mat.*, 74(1988), 248.
- [8] A. E. Clark *et al.*, AIP Conf. Proc., No. 29(1976), p. 192.
- [9] M. J. Besnus, A. Herr and G. Fischer, *J. Phys. F*, 9(1979), 745.
- [10] A. Del Moral, J. I. Arnaudas, M. R. Ibarra, J. S. Abell and E. W. Lee, *J. Phys. C*, 19(1986), 579.
- [11] A. S. Elmolenko *et al.*, *Fiz. Metal. Metalloved.*, 48(1979), 275.
- [12] A. S. Elmolenko, A. V. Korolyov and A. F. Rozhsda, *ibid.*, 42(1976), 518.
- [13] L. Neel, *Ann. Univ. Grenoble*, 22(1946), 299.
- [14] L. Neel, *Physica*, 15(1949), 225.
- [15] A. E. Clark, R. Abbundi, O. McMasters and H. Savage, *Physica*, 86--88 B(1977), 73.
- [16] *ibid.*, [1] p. 559.

MAGNETIC MOMENTS AND COERCIVE FORCE OF $\text{Tb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_2$

ZHONG WEN-DING LIU ZUN-XIAO

Department of Physics, Peking University, Beijing 100871

(Received 13 May 1991)

ABSTRACT

The magnetization curves, the Curie temperature and the thermal dependence of the coercive force in the pseudobinary cubic Laves phase compounds $\text{Tb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) has been measured. The saturation magnetization decreases almost linearly from TbFe_2 to GdFe_2 . The magnetic moment of the iron atoms is a constant ($\mu_{\text{Fe}} = 1.60 \pm 0.04 \mu_{\text{B}}$) for the whole concentration range, while the moment of terbium atoms is smaller slightly than its free ion value of $gJ = 9.0 \mu_{\text{B}}$ due to crystal-field effects. The coercive field has got two contributions: one comes from the intrinsic pinning of domain walls in the Peierls crystal potential wells and the fluctuation of magnetocrystalline anisotropy at rare-earth site; this contribution is preponderant at low temperatures, decaying exponentially with increasing temperature. The other comes from the pinning of domain walls by the internal stresses, causing the appearance of free magnetic poles.

PACC: 7530; 7560