

ErFe_{11-x}Co_xTi 化合物的 结构与磁性研究^{*}

王建立 杨伏明 唐 宁 韩秀峰 阳 东

(中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 北京 100080)

(1997 年 9 月 30 日收到; 1997 年 12 月 1 日收到修改稿)

粉末样品的 X 射线衍射和热磁曲线测量表明, 所有的 ErFe_{11-x}Co_xTi ($x=0-11$) 化合物都结晶 ThMn₁₂ 型结构, 且具有良好的单相性. Co 替代 Fe 导致居里温度的显著提高和晶格常数的单调减小, 4.2 K 下的饱和磁化强度 M_s 随 Co 含量的增加在 $x=3$ 处呈现极大值. ErFe_{11-x}Co_xTi 化合物当 $x \leq 4$ 时, 在室温下具有单轴磁晶各向异性, 当 $6 \leq x \leq 9$ 时, 样品的易磁化方向垂直于 c 轴, 而当 x 继续增加时, 易磁化方向又回到 c 轴. ErFe_{11-x}Co_xTi 化合物磁晶各向异性的变化可能与不同过渡族晶位对磁晶各向异性的不同贡献和 Co 的择优占位有关. 通过研究磁化强度与温度的依赖关系 ($M-T$) 还发现, 所有 ErFe_{11-x}Co_xTi 化合物都在居里温度以下的某一温度发生自旋重取向现象. 基于磁场取向样品的 X 射线衍射和磁化强度的温度依赖关系, 初步确定了 ErFe_{11-x}Co_xTi 化合物在温度-成分平面内的自旋相图.

PACC: 7530; 7530G; 7530E; 7550G

1 引 言

最近几年, 对新型稀土 (R) 过渡族 (T) 金属间化合物永磁材料的探索, 主要集中在 1:12, 2:17 和 3:29 型稀土铁基化合物上^[1]. 在探索新型稀土永磁材料的过程中, 发现利用磁性元素 Co, Ni 或非磁性元素 Al, Ga, Si 部分替代 2:17 型 R-Fe 化合物中的 Fe, 可以有效地提高材料的内禀永磁性能^[2,3]. 在 R-T 化合物中, 化合物的磁晶各向异性由稀土次晶格和过渡族次晶格的竞争结果决定, 当 R 次晶格和 T 次晶格的贡献符号相反且各自随温度变化的速度不一致时, 在某一温度处就会发生该化合物的易磁化方向从一个晶体方向转向另一个方向, 而导致自旋重取向过程. 迄今为止, 已经发现了两种不同机制所引起的自旋重取向. 第一种是由于化合物中两套次晶格磁矩的择优排列方向不一致, 且各自的磁晶各向异性常数随温度变化的依赖关系不一样, 随着温度的变化, 这两套次晶格的磁晶各向异性之间的竞争状态发生变化导致自旋重取向, 如 Er₂Fe₁₇N_y 中的自旋重取向^[4]; 第二种是由于某一次晶格本身的不同阶磁晶各向异性系数之间的竞争随着温度的变化发生改变所导致的, 如 ErFe₁₀V₂ 中的自旋重取向^[5]. 在 1:12 型化合物中, 存在三个不等价过渡族晶位: 8i, 8j, 8f, 它们对化合物的内禀磁性贡献不同. 本文报道了 Co 替代 ErFe₁₁Ti

^{*} 国家自然科学基金和国家教育委员会留学回国人员启动基金资助的课题.

中的 Fe 对化合物结构和磁性的影响.

2 实 验

纯度超过 99.9% 的 Fe, Co, Er 和 Ti, 按化学配比称量后利用电弧炉在高纯氩气保护下熔炼成 ErFe_{11-x}Co_xTi ($x=0-11$) 合金, 每个合金锭子熔炼 3 次以保证均匀, 然后在高纯氩气保护下在 1373 K 退火一周, 快速冷却至室温. 利用热磁分析和粉末 X 射线衍射研究了样品的单相性和晶体结构, 利用振动样品磁强计和超导量子磁强计分别测定了化合物的高、低温区的热磁曲线 ($M-T$). 将合金样品在石油醚或酒精保护下粉碎成颗粒度大约为 30 μm 的粉末后, 与环氧树脂固化剂均匀混合, 在室温下置于大约 1 T 的磁场下取向并固化, 得到取向粉末样品. 样品的易磁化方向通过取向样品的 X 射线衍射谱结合低场下的热磁曲线确定. 4.2 K 下磁化曲线由提拉样品磁强计测定.

3 结果与讨论

粉末样品的 X 射线衍射谱表明 Co 替代 ErFe₁₁Ti 中的 Fe 并未改变样品的晶体结构, 所有的化合物仍保持 ThMn₁₂ 型结构. X 射线衍射和热磁曲线测量表明, 所有的样品基本上是单相的. 图 1 给出了 ErFe_{11-x}Co_xTi 化合物的晶格参数与 Co 含量的依赖关系, 其中晶胞体积 V 由 $V = a^2 c$ 得到. 可以清楚地看到 Co 替代 Fe 导致晶格常数的单调下降和晶胞体积的收缩, 这归因于 Co 的原子半径比 Fe 的原子半径小. 为清楚起见, 表 1 列出了 ErFe_{11-x}Co_xTi 化合物的晶体结构常数 a , c , V 和磁性参数, 居里温度 T_C , 4.2 K 下的饱和磁化强度 M_s 和室温易磁化方向.

图 2 给出了某些取向样品的 X 射线衍射谱, 为了与混乱排列的粉末样品的 X 射线衍射谱相比较, 图 2 同时也给出了 $x=4$ 时的未经磁场取向粉末样品的衍射谱. 从图 2 可清楚看到, 当 ErFe_{11-x}Co_xTi 化合物中 $x < 4$ 时, 取向样品的 X 射线衍射谱中相对于其他峰 (002) 峰显著增强, 而 ($hk0$) 峰则有明显减弱, 这表明在室温下, 样品的易磁化方向沿 c 轴; 当 $6 \leq x \leq 9$ 时, (002) 峰明显减弱, 显示出这些样品的易磁化方向偏离了 c 轴; 而当 x 继续增加时, 易磁化方向又回到 c 轴.

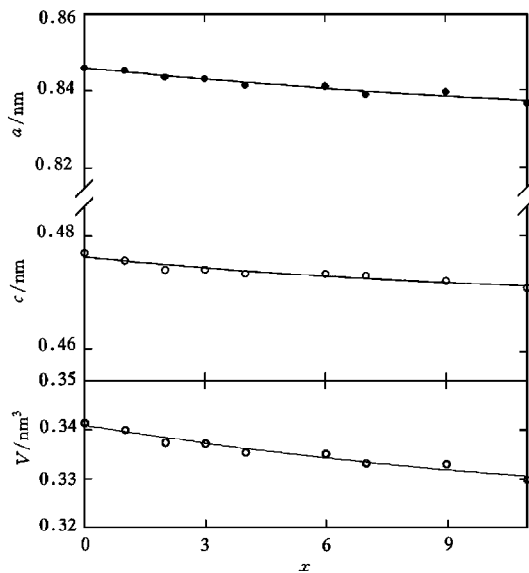


图 1 ErFe_{11-x}Co_xTi 化合物的晶格参数与 Co 含量的依赖关系

表 1 $\text{ErFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ 化合物的结构与磁性参数

x	a/nm	c/nm	V/nm^3	T_{C}/K	$M_{\text{s}}(4.2\text{ K})/(\mu_{\text{B}}/\text{f.u.})$	室温磁晶各向异性
0	0.8460	0.4770	0.3414	498	10.5	c 轴
1	0.8454	0.4757	0.3399	611	11.8	c 轴
2	0.8436	0.4741	0.3374	733	13.0	c 轴
3	0.8432	0.4742	0.3371	828	13.2	c 轴
4	0.8415	0.4735	0.3353	918	12.1	c 轴
6	0.8412	0.4734	0.3350	940	8.5	平面
7	0.8391	0.4731	0.3331	980	7.8	平面
9	0.8397	0.4721	0.3329	1001	6.9	平面
11	0.8368	0.4708	0.3297	1008	6.0	c 轴

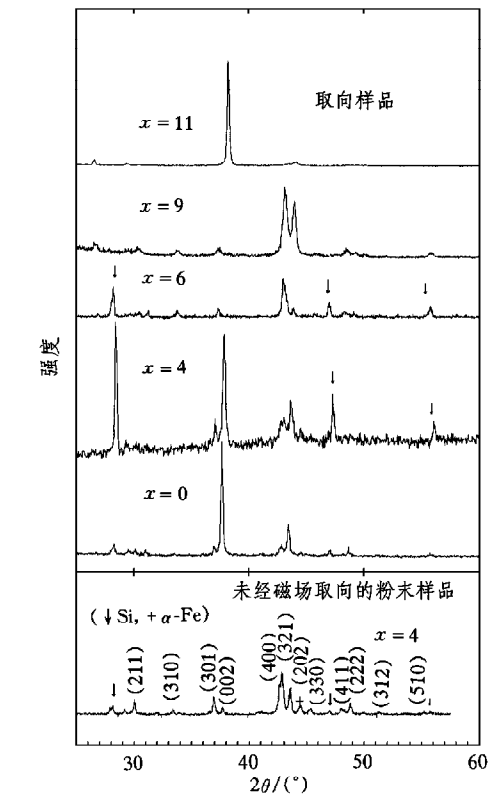


图 2 部分 $\text{ErFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ 化合物样品的取向 X 射线谱

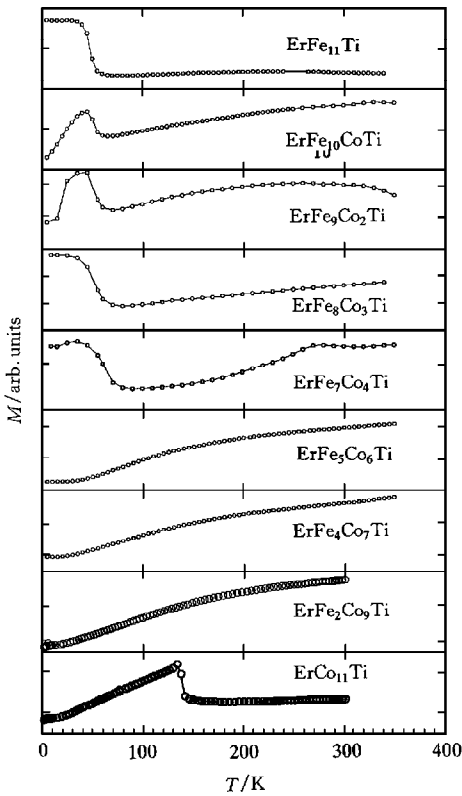


图 3 $\text{ErFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ 化合物在 0.05 T 外场下的低温段(4.2 K 至室温)热磁曲线

图 3 和图 4 分别给出了 $\text{ErFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ 化合物在低场下于低温区(4.2 K 至室温)和高温区(室温以上)测量的热磁曲线. 从图 3、图 4 可以清楚地看到, 对于 $x=0, 1, 2, 3, 4, 11$ 的样品, 在低温区的热磁曲线上分别于不同温度出现峰值或奇异点, 它们对应于自旋

重取向;而对于 $x=6, 7, 9$ 的样品, 自旋重取向在室温以上的温度发生, 上面的峰值或奇异点所对应的温度称为自旋重取向温度. 图 5 给出了自旋重取向温度 T_{sr} 与成分的依赖关系. 由图 5 可见, 在 $x \leq 4$ 的样品中, 随 x 的增加自旋重取向温度 T_{sr} 几乎不变. 当 x 达到 6 时, T_{sr} 显著增加并在大约 $x=7-9$ 达到极大值. 在 $x > 9$ 的样品中, 随着 x 的进一步增加 T_{sr} 反而下降.

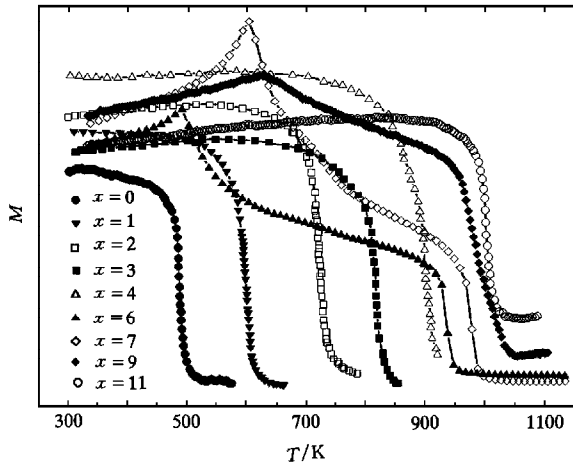


图 4 ErFe_{11-x}Co_xTi 化合物在 0.15 T 外场下的高温段 (室温以上) 热磁曲线

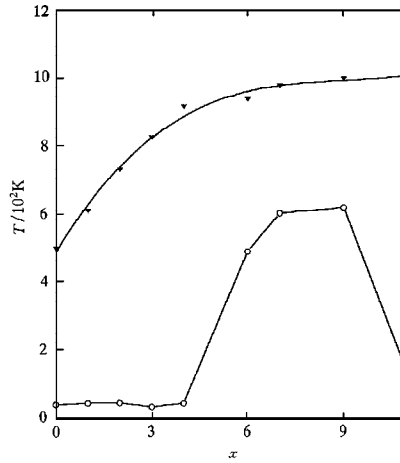


图 5 ErFe_{11-x}Co_xTi 化合物的 T_c , T_{sr} 与成分的依赖关系 — $\blacktriangledown$ — 为 T_c , — $\circ$ — 为 T_{sr}

我们知道, 在稀土过渡族金属间化合物中, 化合物的磁晶各向异性由稀土次晶格和过渡族金属次晶格两者的贡献共同决定, 按照晶场 (CEF) 理论分析, 在一级近似模型中, 稀土次晶格的贡献由稀土的二阶 Stevens 因子 α_j 和二阶晶场系数 A_2^0 的乘积决定, 磁晶各向异性常数可描述为

$$K_{1R} = -\frac{3}{2} \alpha_j \langle r^2 \rangle A_2^0 \langle O_2^0 \rangle. \quad (1)$$

根据文献[6, 7]报道, 在 $RT_{11}\text{Ti}$ 金属间化合物中, Co 基化合物的 A_2^0 大于 0, 而相应的 Fe 基化合物的 A_2^0 小于 0. 我们知道, 稀土 Er 的二阶 Stevens 因子 α_j 大于 0, 因此在 Fe 基化合物中 $K_1(\text{Er}) > 0$, 而在 Co 基化合物中 $K_1(\text{Er}) < 0$, 表明在 $\text{ErCo}_{11}\text{Ti}$ 中 Er 次晶格贡献面各向异性, 而在 $\text{ErFe}_{11}\text{Ti}$ 中贡献单轴各向异性. 另一方面, 在整个磁有序温度范围内, YFe_{11}Ti 化合物的易磁化方向都沿 c 轴, 表明 Fe 次晶格的磁晶各向异性是单轴的; 而 YCo_{11}Ti 在高温下发生了自旋重取向^[8], 在自旋重取向温度以下易磁化方向平行于 c 轴, 这表明在 1:12 型 Co 基 R-T 金属间化合物中 Co 的 3 个不同晶位对磁晶各向异性的贡献可能不一样, 互相竞争的结果导致在低温下总的 Co 次晶格贡献单轴各向异性. $\text{ErCo}_{11}\text{Ti}$ 化合物中的自旋重取向, 可以认为是由于稀土次晶格和过渡族金属次晶格对磁晶各向异性贡献不一致, 且随着温度的变化两者之间的竞争状态发生改变所致. 此种情况属于第一

种类型的自旋重取向.而在 $\text{ErFe}_{11}\text{Ti}$ 中发生的自旋重取向,仅仅考虑稀土次晶格的一级近似就无法解释,因为在一级近似下,两套次晶格都贡献单轴各向异性.为了说明在 $\text{ErFe}_{11}\text{Ti}$ 中发生的自旋重取向,需要考虑 Er 离子晶场高阶项的贡献.就如 $\text{ErFe}_{10}\text{V}_2$ 那样,需要考虑 Er 晶场参数中四阶以上参数的贡献.在 $\text{ErFe}_{11}\text{Ti}$ 中, Hu 等^[7]认为是由于 Er 的晶场参数中的六阶项起了关键性的作用,这种类型的自旋重取向就属于第二种类型.在 $\text{ErFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ 中,随着 Co 含量的增加,二阶晶场参数 A_2^0 由负变为正, Er 次晶格对磁晶各向异性的贡献也发生相应的变化;而在 1:12 型化合物中,不同过渡族晶位对磁晶各向异性有着不同贡献,所以 $\text{ErFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ 化合物磁晶各向异性的变化可能与 Co 的择优占位以及 Er 次晶格的磁晶各向异性随 Co 含量的增加而发生改变有关.另外,从图 3 可以看到, $x=4$ 的样品在室温以下的 M - T 曲线上有两个峰,为了进一步确定第二个峰的来源,我们测定了不同温度下取向样品的轴向(即磁场取向方向)与外加测量磁场成不同 θ 角时,磁化强度 M 与所成角度 θ 之间的依赖关系,如果样品的易磁化方向随着温度的升高或降低而发生改变, M - θ 的极值位置会发生变化.图 6 给出了 $\text{ErFe}_7\text{Co}_4\text{Ti}$ 的 M - θ 曲线,从中可以看出在室温至 100 K 之间没有自旋重取向发生,这就排除了 $\text{ErFe}_7\text{Co}_4\text{Ti}$ 的 M - T 曲线上较高温度的峰是由于自旋重取向引起的可能性.

$\text{ErFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ 化合物的居里温度与成分的依赖关系也由图 5 给出.从图 5 可以看出,居里温度在少量 Co 替代 Fe 时随 Co 含量的增加而显著增加,但当 $x>4$ 时, T_C 增加的幅度逐渐减小并趋于稳定.我们知道,在稀土过渡族化合物中,存在着三种交换相互作用:稀土次晶格中稀土与稀土磁矩间的 R - R 间接交换作用,稀土次晶格与过渡族次晶格之间的 R - T 间接交换作用,以及过渡族次晶格内的 T - T 直接交换作用,其大小按上述顺序依次增加.在 1:12 型化合物中,居里温度主要由 T - T 交换作用决定.居里温度的变化反映了这个系列的 R - T 化合物中 T - T 交换作用的变化.在这个系列中,如果我们进一步将过渡族 T 次晶格划分为 Co 次晶格和 Fe 次晶格,那么交换相互作用可表述为 Er-Er , Er-Fe , Er-Co , Fe-Fe , Fe-Co 和 Co-Co 六种.在初步近似中,考虑到与 T - T 交换作用相比, R - T 和 R - R 作用很小而可以忽略不计,居里温度随着 Co 含量的增加单调上升的变化趋势反映了在这个系列的化合物中总的 T - T 交换作用随 x 的增加而增强.我们知道 T - T 交换相互作用与 T - T 之间的原子间距密切相关. Givord 和 Lemaire^[9]指出,在 R_2Fe_{17} 型化合物中存在正、负两种 T - T 交换相互作用,当 Fe-Fe 原子对之间的距离小于 0.245 nm 时,交换作用是负的,反之是正的.我们可以合理地假设在 1:12 型化合物中存在类似的情况.文献[10]曾报道,在 1:12 型化合物中,三个不等价晶位之间的原子间距不同,按以下顺序排列: $d_{\text{Fe-Fe}}(8i) > d_{\text{Fe-Fe}}(8j) > d_{\text{Fe-Fe}}(8f)$. 所以如果 Co 择优替代那些贡献负交换作用的晶位上的 Fe ,那么在少量 Co 替代的情况下,由于有效地提高了正的 Fe-Fe 交换作用,结果使总的交换作用随 Co 含量的增加而引起的增加比按稀释模型所预期的要快,而当 Co 含量达到一定程度时, Co 就会占据其他晶位,因而使 Fe-Fe 之间的有效交换作用降低, T_C 的增长就会慢下来.图 5 中在 $T_{\text{sr}}-x$ 关系曲线上方至居里温度之间的温度区间,化合物的易磁化方向平行于 c 轴,在此曲线以下的温度范围内,易磁化方向偏离了 c 轴.因此,图 5 给出了 $\text{ErFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ 化合物在温度-成分平面内的自旋相图.

4.2 K 下的饱和磁化强度通过将 M - H 曲线的饱和部分外插到 $H=0$ 获得,图 7 给出了

饱和磁化强度 M_s 随成分的变化关系. 可以看出, 饱和磁化强度 M_s 在 $x=3$ 处出现一极大值, 这是由于 Co 替代 Fe 后改变了 3d 电子的能带结构所致. 这与文献[11]中报道在

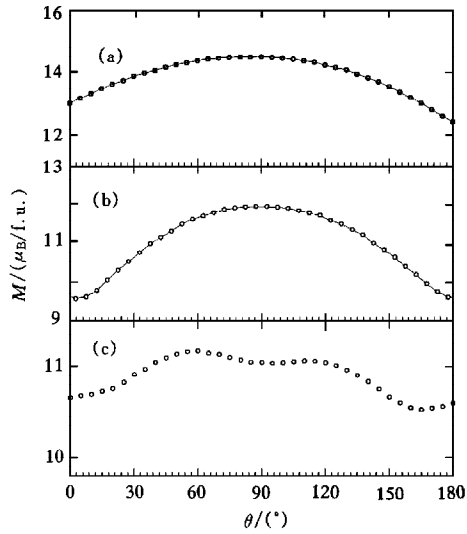


图6 ErFe₇Co₄Ti 化合物在不同温度下的 $M-\theta$ 曲线
 $B_0 = 1$ T. (a) 为 300 K, (b) 为 100 K, (c) 为 5 K

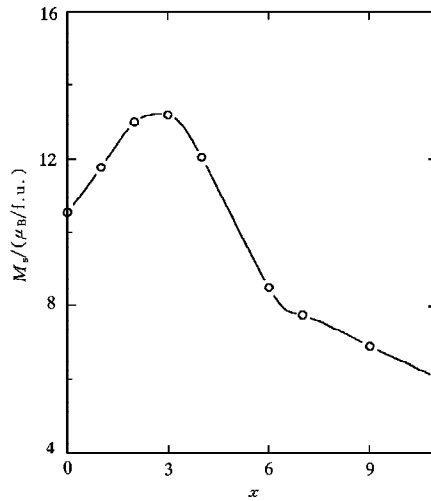


图7 ErFe_{11-x}Co_xTi 化合物在 4.2 K 下的饱和磁化强度与 Co 含量的依赖关系

Y(Fe, Co)₁₁Ti 和 Fe-Co 二元合金中 M_s 随 Co 含量增加出现极大值是一致的, 只不过极大值位置不同而已, 这可能与 Er 的电子贡献有关.

- [1] X. F. Han, F. M. Yang, J. J. Zhu *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **81**(1997), 3248.
- [2] J. L. Wang, N. Tang, E. Bruck *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **81**(1997), 5131.
- [3] B. G. Shen, Z. H. Cheng, B. Liang *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **67**(1995), 1621.
- [4] F. M. Yang, N. Tang, J. L. Wang *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **75**(1994), 6241.
- [5] B. P. Hu, H. S. Li, J. P. Gavigan *et al.*, *J. Phys. C*, **1**(1989), 755.
- [6] N. Tang, D. C. Zeng, J. H. V. J. Brabers *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.*, **150**(1995), 241.
- [7] B. P. Hu, H. S. Li, J. M. D. Coey, *Phys. Rev.*, **B41**(1990), 2221.
- [8] O. Moze, L. Pareti, K. H. J. Buschow, *J. Phys.: Condens. Matter*, **7**(1995), 9255.
- [9] D. Givord, R. Lemarie, *IEEE Trans. Magn. Mag.*, **10**(1974), 109.
- [10] H. S. Li, J. M. D. Coey, in *Handbook of Magnetic Materials*, ed. K. H. J. Buschow, Vol. 6 (Elsevier Science Publishers B. V., North-Holland, Amsterdam, 1991) p. 1.
- [11] Y. C. Yang, H. Sun, Z. Y. Zhang *et al.*, *Solid State Commu.*, **68**(1988), 175.

STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF $\text{ErFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ COMPOUNDS^{*}

WANG JIAN-LI YANG FU-MING TANG NING HAN XIU-FENG YANG DONG

(*State Key Laboratory of Magnetism, Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080*)

(Received 30 September 1997; revised manuscript received 1 December 1997)

ABSTRACT

X-ray diffraction patterns and thermomagnetic curves show that all compounds are almost of single phase. All $\text{ErFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ compounds ($x=0-11$) crystallize in the ThMn_{12} -type structure. Substitution of Co for Fe leads to an increase of Curie temperature and a monotonic decrease of lattice constants. The composition dependence of saturation moments exhibits a maximum at about $x=3$. The easy magnetization direction (EMD) at room temperature, for $x \leq 4$, is along the c -axis, for $6 \leq x \leq 9$, is perpendicular to the c -axis, while for further increasing x , it goes back to the c -axis. The interesting change of EMD of $\text{ErFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ compounds may result from the preferential occupation of Co and the different contribution to the magnetocrystalline anisotropy from different transition-metal sites. For all $\text{ErFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ compounds, a spin reorientation occurs below the Curie temperature. A tentative phase diagram for $\text{ErFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ compounds has been given.

PACC: 7530; 7530G; 7530E; 7550G

^{*}Project supported by the National Natural Science Foundation and the Scientific Research Foundation for Returned Overseas Chinese Scholars, State Education Commission.