

Tb_yDy_{1-y}(Fe_{1-x}T_x)₂ (T = Al, Mn)的 磁致伸缩与内禀磁致伸缩特性

李养贤 曲静萍 王博文 徐桂芝 于慧 杨庆新 颜威利

(河北工业大学材料工程学院, 天津 300130)

吴光恒 王敬华 唐成春 詹文山

(中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 北京 100080)

(1999年6月10日收到; 1999年7月20日收到修改稿)

用直拉单晶生长系统制备 Tb_yDy_{1-y}(Fe_{1-x}T_x)₂ (T = Al, Mn) 单晶, 并测量其磁致伸缩. 用电弧炉合成多晶 Tb_yDy_{1-y}(Fe_{1-x}T_x)₂ (T = Al, Mn), 并用 X 射线衍射方法测量拟合得到内禀磁致伸缩. 结果表明, Al 和 Mn 替代后饱和磁场降低, 说明 Al 和 Mn 的替代明显地降低了各向异性. 随 Al 和 Mn 替代量的增加, 总的趋势是材料的内禀磁致伸缩 λ₁₁₁ 降低. 对 Tb_{0.5}Dy_{0.5}(Fe_{0.9}Mn_{0.1})₂ 单晶, 在不加压情况下的磁致伸缩效果并不明显, 但当施加压力时, 磁致伸缩变化显著, 尤其在 12—26 MPa 压力下, 磁致伸缩变化很大, 且低场效果很好.

PACC: 7580

1 引言

一些稀土(R)-过渡金属(M)化合物, 特别是 RFe₂ 型中的一些化合物表现出巨大的室温磁致伸缩特性. 由磁致伸缩的单离子模型^[1]给出, 大的磁致伸缩主要来源于稀土离子, 如稀土 Tb 和 Sm 离子在 0 K 时分别具有 4.4×10^{-3} 和 -3.2×10^{-3} 的磁致伸缩.

我们知道, 室温下 TbFe₂ 具有最大的磁致伸缩 2.5×10^{-3} 和较高的磁晶各向异性. 但是实际上要求磁致伸缩材料具有较低各向异性. 为获得与磁致伸缩和磁晶各向异性能有关的最佳性质, 通常采用各向异性符号相反的材料进行补偿, 形成赝二元化合物 R_{1-x}R'_xFe₂. Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe₂ 赝二元化合物(商用名为 Terfenol-D)是目前性能较好的磁致伸缩材料, 已经进入商业化生产. 关于这方面的研究主要为用其他过渡金属替代 Fe 而使材料性能得以改善.

本文制备了赝二元化合物 Tb_yDy_{1-y}(Fe_{1-x}T_x)₂ (T = Al, Mn) 等系列材料, 并研究其磁致伸缩性能.

2 实验

用纯 Fe 和高纯 Tb, Dy, Al, Mn 作原料. 合金成分为 Tb_yDy_{1-y}(Fe_{1-x}T_x)₂ (对 T =

Al, $y=0.27$, $x=0, 0.10, 0.15$ 和 $T=\text{Mn}$, $y=0.5$, $x=0, 0.05, 0.10$).

用直拉法在 MCGS-3 型水冷铜坩埚多功能单晶生长系统上制备 $\text{Tb}_y\text{Dy}_{1-y}(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)_2$ ($T=\text{Al}, \text{Mn}$) 单晶样品, 其轴沿 $\langle 111 \rangle$ 方向.

用电弧炉制备 $\text{Tb}_y\text{Dy}_{1-y}(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)_2$ ($T=\text{Al}, \text{Mn}$) 多晶样品. 电弧炉熔炼后的样品不经退火就可获得完好的单相.

采用 X 射线衍射对样品进行粉末衍射分析, 证明得到的样品确实为具有 RFe_2 立方 Laves 结构的单相样品; 用 X 射线 Laue 法确定单晶的取向.

在室温下用电阻应变法测量样品的磁致伸缩. 对单晶棒采用光电测长法测量了整个棒的磁致伸缩. 用 X 射线衍射对 (440) 峰进行步进扫描, 拟合得到材料内禀磁致伸缩.

3 结果及讨论

图 1 给出沿 $\langle 111 \rangle$ 晶向无孪单晶 $\text{Tb}_y\text{Dy}_{1-y}(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)_2$ (对 $T=\text{Al}$, $y=0.27$ 和 $T=\text{Mn}$, $y=0.5$) 的室温磁致伸缩随 x 的变化. 在没有 Mn 和 Al 替代时, 在 240 kA/m 的磁场下对 $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_2$ 和 $\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{Fe}_2$ 分别得到 1.6×10^{-3} 和 8.15×10^{-4} 的磁致伸缩. 值得注意的是 Al 和 Mn 替代后饱和磁场的降低. 对 $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, 从 $x=0$ 的饱和磁场 88 kA/m 降到 $x=0.15$ 的 40 kA/m . 对 $\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, 当 $x=0$ 时即使在 240 kA/m 下也未达到饱和, 而当 $x=0.10$ 时, 饱和磁场下降到 48 kA/m . 这说明

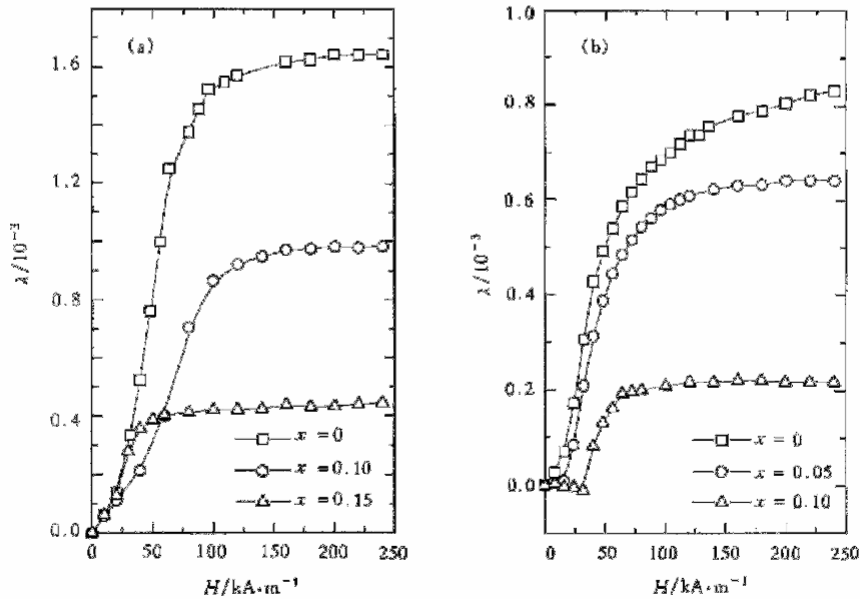


图 1 单晶室温下的磁致伸缩 (a) 为 $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, (b) 为 $\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$

Al 和 Mn 的替代明显地降低了各向异性能^[2-4]. 我们从图 1(b) 也可看出, 无孪单晶 $\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}(\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2$ 存在负的磁致伸缩. 这可用 Stoner-Wohlfarth 模型^[5]来解释. 用

这个模型, Thoelke 和 Jiles^[6]建立了一种方法, 用于确定 TbDyFe 中沿 $\langle 112 \rangle$ 轴变化压力和磁场时局域能最小的磁畴取向. 我们进一步改进这个模型来计算磁畴沿不同方向对磁致伸缩的贡献. 结果表明, 109.5° 畴偏离 $\langle 111 \rangle$ 方向, 分别沿 $\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$, $\langle \bar{1}1\bar{1} \rangle$ 和 $\langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$ 方向产生负的磁致伸缩, 直到外磁场达到 33.6 kA/m 后磁畴突然转到 $\langle 111 \rangle$ 方向. 沿其他方向的磁畴将产生正的磁致伸缩.

对 $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}(\text{Fe}_{0.85}\text{Al}_{0.15})_2$ 和 $\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}(\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2$ 在 $\langle 111 \rangle$ 方向加压状态下测量磁致伸缩, 结果示于图 2. 当对 $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}(\text{Fe}_{0.85}\text{Al}_{0.15})_2$ 所加应力从 0 MPa 到 15 MPa 时, $\langle 111 \rangle$ 方向的磁致伸缩 λ_{111} 则从 4.0×10^{-4} 增加到 7.6×10^{-4} , 而饱和磁场没有大的变化, 甚至从 0 MPa 的 44 kA/m 降到 6 MPa 的 40 kA/m , 然后增加到 15 MPa 的 68 kA/m . 如此低的饱和磁场和相对高的磁致伸缩, 将使该材料非常适合做低功耗的换能器.

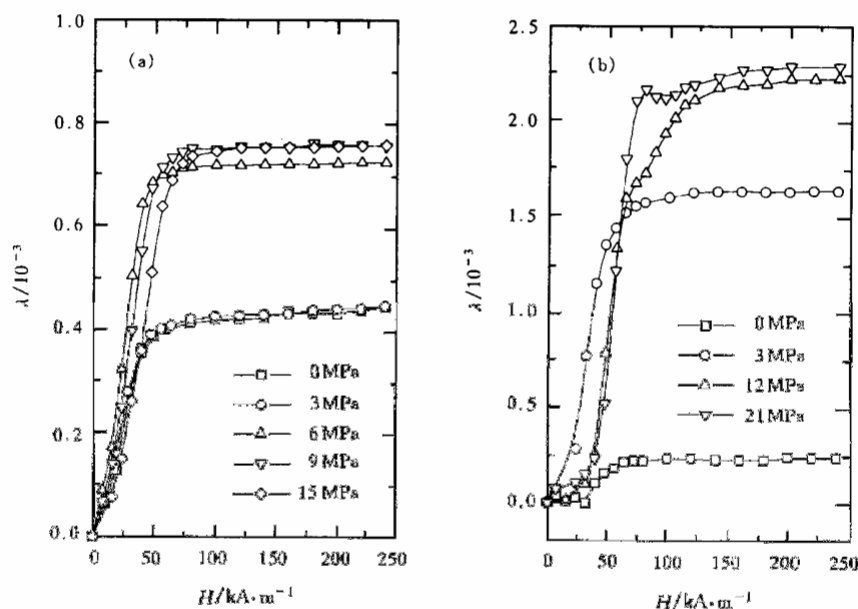


图 2 不同压力下的磁致伸缩 (a)为 $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}(\text{Fe}_{0.85}\text{Al}_{0.15})_2$, (b)为 $\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}(\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2$

对于 $\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}(\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2$, 压力从 0 MPa 到 21 MPa , λ_{111} 从 2.0×10^{-4} 增加到 2.16×10^{-3} . 这种饱和磁场只有 72 kA/m 而磁致伸缩却有 2.0×10^{-3} , 这样大的增加量是目前最好的结果. 当施加 21 MPa 压力时, 在 40 kA/m 前 λ_{111} 维持在约 2.5×10^{-4} . 然后突然跳到 2.16×10^{-3} , 这也是很有价值的结果. 这个变化表明磁畴首先从接近于 $\langle 112 \rangle$ 方向转到 $\langle 11\bar{1} \rangle$ 方向, 这样的转动产生 2.5×10^{-4} 的磁致伸缩. 当磁畴从 $\langle 111 \rangle$ 方向转到 $\langle 11\bar{1} \rangle$ 方向. 在整个跳跃过程中, 磁场从 48 kA/m 变到 64 kA/m , 平均 d_{33} 约从 60 nm/A 达到 81 nm/A . 这个特性使得该材料特别适用于大磁致伸缩换能器. 另外可以看到, 在接近饱和磁致伸缩值时, 突然有一个很小的下降, 这种复杂的跳跃特征必须要考虑材料本征特性.

上述测量是在单晶上贴应变片测量得到的结果. 我们对 $\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}(\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2$ $\langle 111 \rangle$ 单晶采用光电法测量整个棒的磁致伸缩, 结果如图 3 所示. 可以看到该材料不加压

情况下的磁致伸缩效果并不明显,但当施加压力时磁致伸缩变化显著,尤其在 12—26 MPa 压力下,磁致伸缩变化很大,且低场效果很好.是一种非常实用的材料.

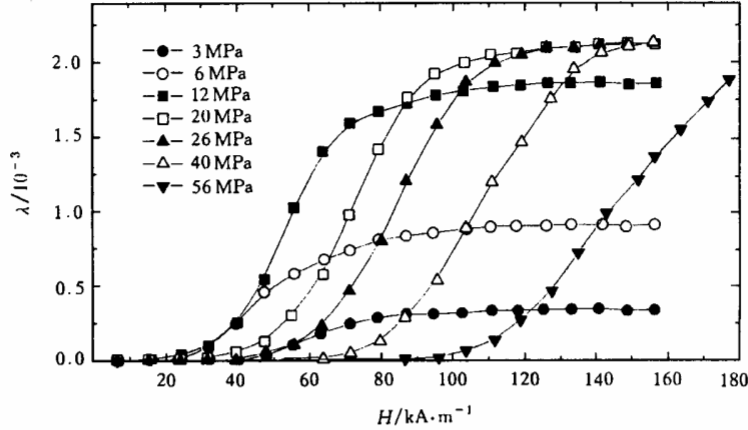


图3 不同压力下 $Tb_{0.5}Dy_{0.5}(Fe_{0.9}Mn_{0.1})_2$ 整个单晶棒的磁致伸缩

对多晶样品 $Tb_{0.27}Dy_{0.73}(Fe_{1-x}Al_x)_2$ 和 $Tb_{0.5}Dy_{0.5}(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ 进行 X 射线步进扫描,并进行拟合,可以看出, $Tb_{0.27}Dy_{0.73}(Fe_{1-x}Al_x)_2$ 和 $Tb_{0.5}Dy_{0.5}(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ 分别随 Al 和 Mn 替代量的增加, (440) 峰位向低角方向移动,说明晶格参数随 Al 和 Mn 替代量的增加而变大.因为根据布拉格衍射, $2d \sin \theta = n\lambda$, 而对立方晶系, $d = a(h^2 + k^2 + l^2)^{-1/2}$, 由于衍射用 Cu $K\alpha$, λ 不变, a 与 θ 成反比.由于 Al 和 Mn 的原子半径均大于 Fe 的原子半径,所以 (440) 衍射角随 Al 和 Mn 替代 Fe 量的增加而变小. Laves 相 (400) 衍射峰劈裂形成六角 (208) 和 (220) 峰清晰可见.拟合得到两套衍射谱并进行叠加,其叠加结果与实验测量结果符合很好.由拟合结果可以得到两套峰的峰位,从而根据 (1) 式可求出 λ_{111} , 结果示于图 4.

$$\lambda_{111} = \frac{\Delta d}{d} = \frac{\sin \theta_2 - \sin \theta_1}{\sin \theta_1} \quad (1)$$

图 4 给出在 $Tb_{0.27}Dy_{0.73}(Fe_{1-x}Al_x)_2$ 和 $Tb_{0.5}Dy_{0.5}(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ 中,随 Al 和 Mn 的替代量 x_{Al} 和 x_{Mn} 的增加,总的趋势是内禀磁致伸缩 λ_{111} 降低.从图 4(a) 可看出, $Tb_{0.27}Dy_{0.73}(Fe_{1-x}Al_x)_2$ 中的 Fe 由于 Al 的少量替代,将大大降低磁致伸缩 λ_{111} , λ_{111} 随 Al 含量的变化基本上满足线性下降规律.当 $x_{Al} = 0.2$ 时,磁致伸缩由 $x_{Al} = 0$ 的 1.7×10^{-3} 降到约 5.0×10^{-4} ,下降幅度达 1.2×10^{-3} .对于 $Tb_{0.5}Dy_{0.5}(Fe_{1-x}Mn_x)_2$, Mn 的替代使其磁致伸缩呈线性下降趋势,当 $x_{Mn} = 0.15$ 时,磁致伸缩由 $x_{Mn} = 0$ 的 2.0×10^{-3} 下降到约 1.5×10^{-3} ,下降幅度约为 5.0×10^{-4} .按单离子模型^[7], $\lambda_{111} \propto M_R^3(T)$, $M_R(T)$ 为温度 T 下的稀土次晶格的磁化强度.根据 Clark 等^[8]的假定,稀土次晶格的磁化强度与居里温度的变化一致.我们的实验证实,由于 Al, Mn 替代后,材料的居里温度呈线性下降,因此稀土磁有序程度减弱.这必然降低材料的磁致伸缩.

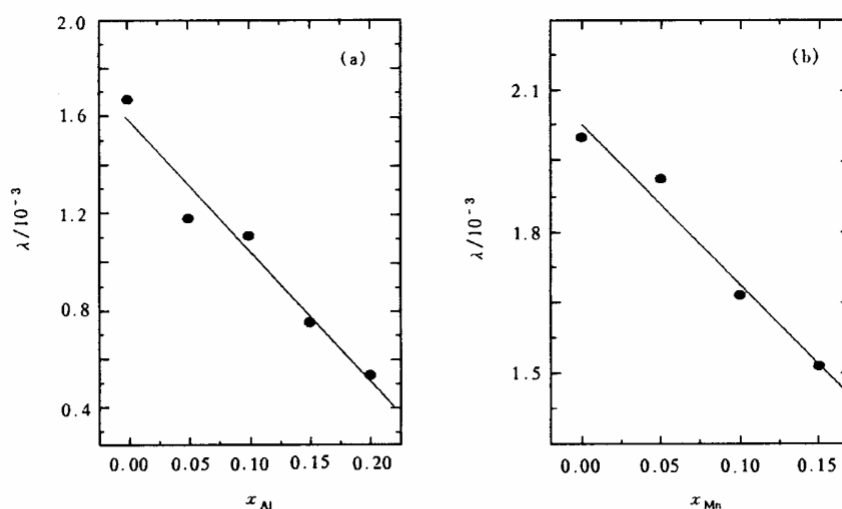


图4 $Tb_yDy_{1-y}(Fe_{1-x}T_x)_2$ 内禀磁致伸缩 (a) $T = Al, y = 0.27$; (b) $T = Mn, y = 0.50$

4 结 论

对 $Tb_yDy_{1-y}(Fe_{1-x}T_x)_2$ ($T = Al, Mn$), Al 和 Mn 替代后饱和磁场的降低, 说明 Al 和 Mn 的替代明显地降低了各向异性能. 随 Al 和 Mn 替代量的增加, 总的趋势是内禀磁致伸缩 λ_{111} 降低. 对 $Tb_{0.5}Dy_{0.5}(Fe_{0.9}Mn_{0.1})_2$ 单晶, 在不加压情况下的磁致伸缩效果并不明显, 但当施加压力时, 磁致伸缩变化显著, 尤其在 12—26 MPa 压力下, 磁致伸缩变化很大, 且低场效果很好. 是非常实用的材料.

- [1] A. E. Clark, in *Ferromagnetic Materials*, Vol. 1, ed. E. P. Wohlfarth (North-Holland, Amsterdam, 1980).
- [2] J. Du, C. C. Tang, J. H. Wang *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **72**(1998), 489.
- [3] J. H. Wang, G. H. Wu, X. G. Zhao *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **79**(1996), 4668.
- [4] G. H. Wu, X. G. Zhao, J. H. Wang *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **67**(1995), 2005.
- [5] E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth, *Philos., Trans., Roy. Soc. London*, **A240**(1948), 599.
- [6] J. B. Thoele, D. C. Jiles, *J. Magn. Magn. Mater.*, **104—107**(1992), 1453.
- [7] A. W. Abel, R. S. Craig, *J. Less. Common. Metals*, **16**(1968), 77.
- [8] A. E. Clark, J. P. Teter, O. D. McMasters, *IEEE Trans. Magn.*, **23**(1987), 3526.

MAGNETOSTRICTION OF $Tb_yDy_{1-y}(Fe_{1-x}T_x)_2$ ($T = Al, Mn$) AND THEIR INTRINSIC MAGNETOSTRICTIVE PROPERTIES

LI YANG-XIAN QU JING-PING WANG BO-WEN XU GUI-ZHI

YU HUI YANG QING-XIN YAN WEI-LI

(*School of Material Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130*)

WU GUANG-HENG WANG JING-HUA TANG CHENG-CHUN ZHAN WEN-SHAN

(*State Key Laboratory of Magnetism, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

(Received 10 June 1999; revised manuscript received 20 July 1999)

ABSTRACT

Magnetostriction of $Tb_yDy_{1-y}(Fe_{1-x}T_x)_2$ ($T = Al, Mn$) single crystals, prepared by the MCGS-3 CZ instrument, was investigated. The intrinsic magnetostrictive properties were derived by fitting method of X-ray diffraction patterns of polycrystal samples prepared by arc-melting method. The substitution of Al, Mn for Fe lowers the saturation field and magnetocrystalline anisotropic energy. The intrinsic magnetostriction, λ_{111} , decreases with increasing amount of Al or Mn. For $Tb_{0.5}Dy_{0.5}(Fe_{0.9}Mn_{0.1})_2$ single crystals, a large magnetostriction and high d_{33} can be obtained under the compressive stress of 12—26 MPa.

PACC: 7580