

# $R(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11.3}\text{Nb}_{0.7}$ 化合物的磁性

王建立 唐 宁 阳 东 沈宇平 吴光恒 杨伏明

(中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 北京 100080)

F. R. de Boer

(Van der Waals-Zeeman Institute, University of Amsterdam, 1018XE Amsterdam, the Netherlands)

(1999 年 5 月 30 日收到)

用 X 射线衍射和磁测量手段研究了 Ni 部分替代 Fe 对具有  $\text{ThMn}_{12}$  结构的  $R\text{Fe}_{11.3}\text{Nb}_{0.7}$  ( $R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$  和  $\text{Y}$ ) 化合物的结构与磁性的影响. 研究表明, Ni 部分替代 Fe 不改变晶体结构, 但引起了晶胞体积收缩. 随着 Ni 含量的增加, 居里温度  $T_C$  迅速上升, 而饱和磁化强度  $M_s$  则单调减小. Ni 部分替代 Fe 还导致了 Fe 次晶格的轴各向异性的迅速降低和  $R\text{Fe}_{11.3}\text{Nb}_{0.7}$  ( $R = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}$ ) 化合物中自旋重取向温度  $T_w$  的变化.  $T_w$  与 Ni 含量的关系用晶场理论给出了定性的解释.

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

## 1 引 言

近年来, 具有  $\text{ThMn}_{12}$  结构的富 Fe 稀土 ( $R$ ) 过渡族 ( $T$ ) 金属间化合物的磁性研究受到极大重视<sup>[1]</sup>, 一方面因为在这类化合物中发现了新型稀土永磁材料, 另一方面还因为这类化合物显示出非常丰富的磁性. 通过气固相反应将 1:12 型化合物形成氮化物, 进一步提高了居里温度、饱和磁化强度和磁晶各向异性场, 使间隙型 1:12 型稀土铁化合物永磁材料的应用更显出美好的前景<sup>[2]</sup>. 为了改善间隙化合物的永磁特性, 进一步加深对母合金磁性的理解是十分必要的. 用磁性或非磁性元素部分替代稀土或 Fe 不但是改善磁性的重要手段, 而且也是研究材料内禀磁性的重要方法. 关于 1:12 型化合物中的 Co, Mn 等元素的替代效应已有不少报道, 但关于 Ni 部分替代 Fe 的系统研究还很少见. 本文报道了用 Ni 部分替代 Fe 对  $R\text{Fe}_{11.3}\text{Nb}_{0.7}$  化合物的结构与磁性的影响.

## 2 实验方法

$R(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11.3}\text{Nb}_{0.7}$  ( $R = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$  和  $\text{Er}$ ) 化合物是在氩气氛保护下由电弧熔炼而成的. X 射线衍射用于分析样品的相组成和确定晶格常量. 用振动样品磁强计测量化合物在低场 ( $B = 50 \text{ mT}$ ) 下的磁化强度  $M$  与温度  $T$  的关系, 作出  $M^2-T$  曲线并将  $M^2$  外推到零, 用以得到样品的居里温度  $T_C$ . 用超导量子干涉仪 (SQUID) 磁强计测量不同温度下的磁化曲线, 最大磁场可达 5 T. 通过将  $M-B^{-1}$  曲线外推到  $B^{-1} = 0$  得到饱和磁

化强度  $M_s$ . 利用 20 T 脉冲强磁场测量室温磁化强度及其对磁场的二次微分 (SPD) 与磁场的关系, 由 SPD 的峰值确定化合物的磁晶各向异性场.

### 3 实验结果及讨论

X 射线衍射和热磁分析表明,  $R(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11.3}\text{Nb}_{0.7}$  化合物保持  $\text{ThMn}_{12}$  结构的成相范围为: 当  $R = \text{Y}$  时  $x = 0-0.2$ ,  $R = \text{Gd}$  时  $x = 0-0.175$ ,  $R = \text{Tb}$  时  $x = 0-0.25$ ,  $R = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$  时  $x = 0-0.3$ . 所有化合物基本上为单相, 个别样品含有少量  $\alpha\text{-Fe}$ . 各化合物的晶格常量  $a, c$  和晶胞体积  $V$  列于表 1. 随着 Ni 含量的增加晶格常量和晶胞体积单调减小, 这是由于 Ni 的原子半径比 Fe 的原子半径小的缘故.

表 1  $R(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11.3}\text{Nb}_{0.7}$  化合物的磁性和结构参量

| $x$             | $a/\text{nm}$ | $c/\text{nm}$ | $V/\text{nm}^3$ | $T_C/\text{K}$ | $T_N/\text{K}$ | $M_s/(\mu_B/\text{f.u.})$ | EMD(室温下) |
|-----------------|---------------|---------------|-----------------|----------------|----------------|---------------------------|----------|
| $R = \text{Tb}$ |               |               |                 |                |                |                           |          |
| $x = 0.00$      | 0.85405       | 0.48049       | 0.3505          | 552            | 373            | 13.2                      | 平面       |
| 0.05            | 0.85215       | 0.47922       | 0.3480          | 570            | 451            | 12.4                      | 平面       |
| 0.10            | 0.85196       | 0.47858       | 0.3474          | 587            | 418            | 11.7                      | 平面       |
| 0.15            | 0.85165       | 0.47850       | 0.3471          | 606            | 388            | 10.9                      | 平面       |
| 0.20            | 0.85041       | 0.47922       | 0.3462          | 630            | 353            | 10.2                      | 平面       |
| 0.25            | 0.84936       | 0.47913       | 0.3457          | 647            | 230            | —                         | 轴        |
| $R = \text{Dy}$ |               |               |                 |                |                |                           |          |
| $x = 0.00$      | 0.8520        | 0.4799        | 0.3483          | 528            | 123, 183       | 11.1                      | 易轴       |
| 0.10            | 0.8516        | 0.4799        | 0.3483          | 586            | 114, 213       | 10.5                      | 易轴       |
| 0.20            | 0.8491        | 0.4785        | 0.3450          | 623            | 69, 248        | 9.2                       | 易轴       |
| 0.30            | 0.8444        | 0.4765        | 0.3397          | 648            | 69, 203        | 8.9                       | 易轴       |
| $R = \text{Ho}$ |               |               |                 |                |                |                           |          |
| $x = 0.00$      | 0.8505        | 0.4795        | 0.3469          | 518            | —              | 10.2                      | 易轴       |
| 0.10            | 0.8517        | 0.4796        | 0.3479          | 569            | —              | 9.8                       | 易轴       |
| 0.20            | 0.8499        | 0.4780        | 0.3452          | 620            | —              | 9.1                       | 易轴       |
| 0.25            | 0.8441        | 0.4759        | 0.3390          | 634            | —              | 8.0                       | 易轴       |
| 0.30            | 0.8437        | 0.4756        | 0.3382          | 651            | —              | 7.7                       | 易轴       |
| $R = \text{Er}$ |               |               |                 |                |                |                           |          |
| $x = 0.00$      | 0.8478        | 0.4782        | 0.3438          | 498            | 40             | 10.6                      | 易轴       |
| 0.10            | 0.8472        | 0.4772        | 0.3425          | 563            | 38             | 9.7                       | 易轴       |
| 0.20            | 0.8440        | 0.4754        | 0.3386          | 618            | 42             | 9.1                       | 易轴       |
| 0.30            | 0.8429        | 0.4753        | 0.3377          | 643            | 94             | 7.8                       | 易轴       |

注: f.u. 表示分子式单位.

图 1 表示饱和磁化强度  $M_s$  随 Ni 含量  $x$  的变化曲线,  $M_s$  的值列于表 1 中. 饱和磁化强度  $M_s$  随  $x$  的增加而单调减小. 以  $\text{Tb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11.3}\text{Nb}_{0.7}$  为例, 假设 Tb 的磁矩与自由离子的磁矩相同, 即  $\mu_{\text{Tb}} = 9 \mu_B$ , Fe 原子的磁矩取其在  $\text{TbFe}_{11.3}\text{Nb}_{0.7}$  化合物中的值且不随 Ni 含量的变化而改变, 利用最小二乘法拟合实验曲线, 我们计算出 Ni 原子的平均磁矩为  $0.64 \mu_B$ . 这说明在  $\text{Tb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11.3}\text{Nb}_{0.7}$  化合物中 Ni 对过渡族次晶格的磁矩有正的贡献.

$R(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11.3}\text{Nb}_{0.7}$ 化合物的居里温度  $T_C$  与成分  $x$  的依赖关系曲线示于图 2. 从图 2 可以看出, 在所研究的 Ni 含量范围内, 随 Ni 含量的增加, 化合物的居里温度迅速提高. 例如, 当  $x$  从 0 增加到 0.3 时,  $\text{Er}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11.3}\text{Nb}_{0.7}$  的居里温度从 498 K 上升到 643 K. 根据 Mohn-Wohlfarth 的自旋涨落理论<sup>[3]</sup>, 居里温度  $T_C$  与  $M_0$  及磁化率  $\chi_0$  的关系可以表示为

$$T_C \propto M_0^2 / \chi_0,$$

$$\chi_0^{-1} = \left[ \frac{1}{2N_{\uparrow}(E_F)} + \frac{1}{2N_{\downarrow}(E_F)} - I \right] / 2\mu_B^2,$$

其中  $M_0$  是零温度时每个原胞的磁矩,  $N_{\uparrow}(E_F)$ ,  $N_{\downarrow}(E_F)$  分别表示 Fermi 能级上向上自旋和向下自旋的态密度,  $I$  是 Stoner 参量. Ni 部分替代 Fe 引起局域能带结构的改变, 使 Fermi 能级附近的自旋向上和自旋向下的电子数目发生改变, 这种改变可能导致  $\chi_0$  的降低比  $M_0^2$  的减小更快一些.

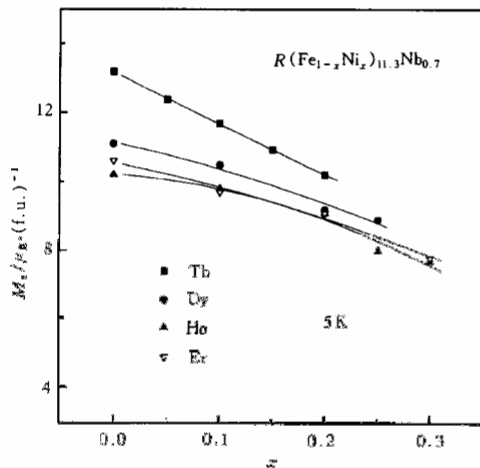


图 1  $R(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11.3}\text{Nb}_{0.7}$  ( $R = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ ) 化合物在 5 K 时的饱和磁化强度  $M_s$  与 Ni 含量  $x$  的关系

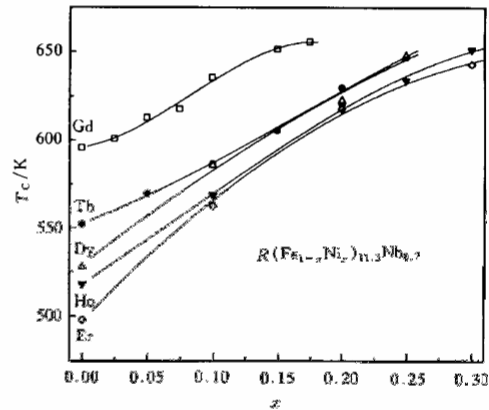


图 2  $R(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11.3}\text{Nb}_{0.7}$  ( $R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ ) 化合物的居里温度  $T_C$  与 Ni 含量  $x$  的关系

磁场取向样品的 X 射线衍射和热磁分析表明, 在居里温度以下的整个温度范围内,  $R\text{Fe}_{11.3}\text{Nb}_{0.7}$  ( $R = \text{Y}, \text{Gd}$  和  $\text{Ho}$ ) 化合物具有单轴各向异性;  $R\text{Fe}_{11.3}\text{Nb}_{0.7}$  ( $R = \text{Dy}, \text{Er}$ ) 在室温为单轴各向异性, 随着温度的降低,  $\text{DyFe}_{11.3}\text{Nb}_{0.7}$  化合物在温度  $T_{s1} = 183$  K 从易轴型各向异性, 变为易锥型各向异性, 在  $T_{s2} = 123$  K, 从易锥型变为易面型;  $\text{ErFe}_{11.3}\text{Nb}_{0.7}$  化合物在  $T_{s1} = 40$  K 从易轴型变为易锥型. 而  $\text{TbFe}_{11.3}\text{Nb}_{0.7}$  化合物在室温为面各向异性, 在室温以上发生了自旋重取向. 随着温度的降低, 在温度  $T_{sr} = 373$  K 各向异性从易轴型变为易面型. 这些结果除了  $\text{TbFe}_{11.3}\text{Nb}_{0.7}$  外, 与胡伯平等<sup>[4]</sup>报道的在  $R\text{Fe}_{11.35}\text{Nb}_{0.65}$  化合物中所观察到的自旋相图是一致的. 尽管胡伯平等实验上没有看到自旋重取向, 但根据晶场理论可以预测  $R = \text{Tb}$  时应该出现自旋重取向.

图 3 表示各个化合物的自旋重取向温度  $T_{sr}$  与 Ni 含量  $x$  的关系. 从图 3 可以看出,

$\text{Tb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11.3}\text{Nb}_{0.7}$ 化合物的  $T_{\text{sr}}$ 和  $\text{Dy}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11.3}\text{Nb}_{0.7}$ 化合物的  $T_{\text{sr1}}$ 随  $x$  的增大先升高, 在达到一个极大值后, 随  $x$  的进一步增加而减小.  $\text{Dy}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11.3}\text{Nb}_{0.7}$ 的  $T_{\text{sr2}}$ 随  $x$  的增大单调减小, 而  $\text{Er}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11.3}\text{Nb}_{0.7}$ 化合物的  $T_{\text{sr}}$ 则单调升高.

作为一个例子, 图 4 给出了磁场取向  $\text{Er}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11.3}\text{Nb}_{0.7}$ 样品的磁化曲线和 SPD 曲线. 图 4 中箭头指出了磁晶各向异性场  $B_a$ .  $R(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11.3}\text{Nb}_{0.7}$  ( $R = \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}$ ) 化合物在室温下的各向异性场  $B_a$  与成分  $x$  的依赖关系示于图 5. 从图 5 可以看出,  $R(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11.3}\text{Nb}_{0.7}$  ( $R = \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}$ ) 化合物在室温下的各向异性场随着  $x$  的增大而单调减小.

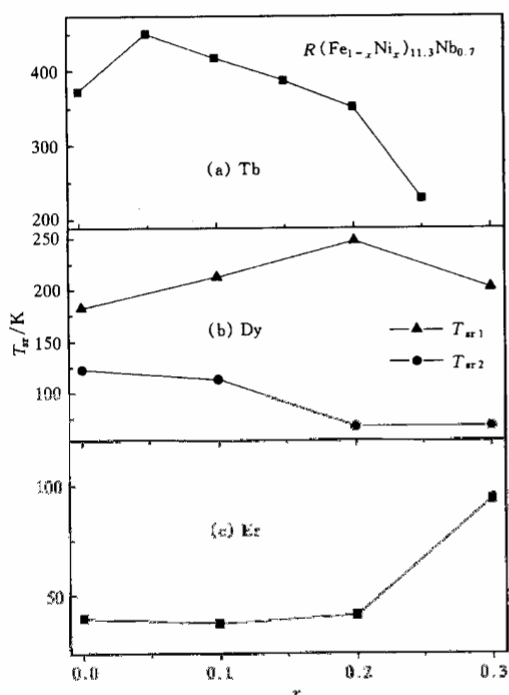


图 3  $R(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11.3}\text{Nb}_{0.7}$ 化合物的自旋重取向温度  $T_{\text{sr}}$ 与 Ni 含量  $x$  的关系

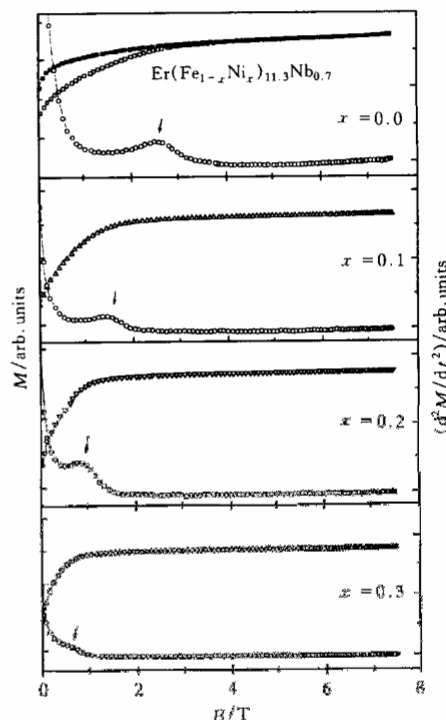


图 4  $\text{Er}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11.3}\text{Nb}_{0.7}$ 化合物在室温下的磁化曲线和 SPD 曲线

由于 Gd 对各向异性没有贡献,  $\text{Gd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11.3}\text{Nb}_{0.7}$ 的  $B_a$  随  $x$  的增加而减小表明, Ni 替代 Fe 减小了 Fe 次晶格的单轴各向异性, 这与文献[5]中的结论一致. 各化合物中自旋重取向现象之间的差异由化合物中各个次晶格各向异性及其随温度变化的差异决定. 利用两套次晶格模型和晶场相互作用可以给出一个定性的解释. 在稀土过渡族化合物中总的磁晶各向异性由 R 次晶格与 T 次晶格的各向异性的相互竞争决定. 作为最低阶近似, 总各向异性常量  $K_{1(\text{tot})}$  可表示为

$$K_{1(\text{tot})} = K_{1(R)} + K_{1(T)} = K_{1(T)} - \frac{3}{2} a_J \langle r^2 \rangle \langle O_2^0 \rangle A_2^0,$$

式中  $a_J$  是二阶 Stevens 因子,  $\langle r^2 \rangle$  是 4f 壳层半径平方的平均值,  $\langle O_2^0 \rangle$  是量子力学阶

望值的热平均.  $A_2^0$  是晶场参量, 其数值由晶体结构和稀土原子周围的化学环境决定. 对于  $R = Y$  和  $Gd$ , 由于  $Gd$  和  $Y$  次晶格对磁晶各向异性没有贡献, 化合物的各向异性仅由  $Fe$

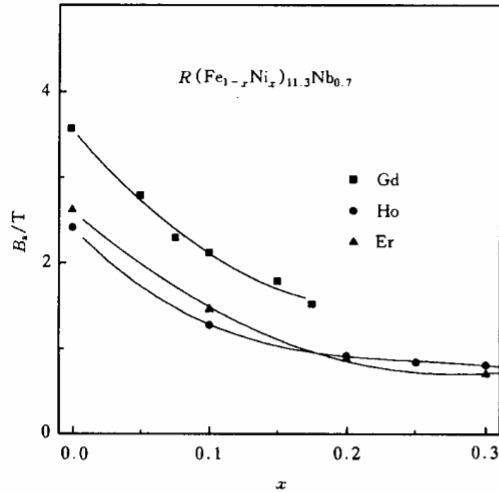


图5  $R(Fe_{1-x}Ni_x)_{11.3}Nb_{0.7}$  ( $R = Gd, Ho, Er$ ) 化合物在室温下的磁晶各向异性场  $B_a$  与  $Ni$  含量  $x$  的关系

次晶格的各向异性决定. 因此, 居里点以下的整个温度范围不发生自旋重取向. 对于  $Tb, Dy$  和  $Ho$ , 其  $\alpha_j < 0$ , 同时, 在  $R(Fe, Nb)_{12}$  化合物中有  $A_2^0 < 0$ , 故  $R$  次晶格贡献面各向异性. 在  $Ho(Fe_{1-x}Ni_x)_{11.3}Nb_{0.7}$  化合物中, 可能因为  $Ho$  次晶格对磁晶各向异性的贡献相对于  $Fe$  次晶格而言显得太小, 在整个温度范围内不改变  $Fe$  次晶格单轴各向异性的性质, 因此观察不到自旋重取向, 但会减弱化合物总的单轴各向异性. 在  $R(Fe_{1-x}Ni_x)_{11.3}Nb_{0.7}$  ( $R = Tb, Dy$ ) 化合物中, 自旋重取向的产生正是源于  $R$  次晶格和  $T$  次晶格各向异性的不同性质及其对温度的不同依赖关系. 温度的变化导致其竞争状态发生改变. 对于

$Er(Fe_{1-x}Ni_x)_{11.3}Nb_{0.7}$ , 因为  $Er$  的  $\alpha_j > 0$ , 所以  $K_{1(Er)} > 0$ ,  $Er$  次晶格当贡献一个轴各向异性, 不会发生自旋重取向, 这与实验结果不符.  $Er(Fe_{1-x}Ni_x)_{11.3}Nb_{0.7}$  的自旋重取向必须考虑到高阶项的贡献, 与  $ErFe_{11}Ti$  和  $ErFe_{10}V_2$  中的情况类似<sup>[1]</sup>.  $Ni$  部分替代  $Fe$  不仅导致  $K_{1(T)}$  的降低, 而且由于改变了稀土离子周围的电子环境, 也会影响  $A_2^0$  的数值. 各化合物的各向异性场及化合物中的  $T_x$  与  $Ni$  含量  $x$  的非线性关系表明,  $Ni$  对  $Fe$  的替代具有择优占位的趋势.  $Ni$  替代  $Fe$  引起居里温度的迅速增加表明,  $Ni$  可能择优占据  $8j$  和  $8f$  位. 在  $ThMn_{12}$  结构中, 一个  $R$  原子只具有 4 个最近邻的  $8i$  位, 但具有 8 个最近邻的  $8f$  和  $8j$  位. 可见,  $8f$  和  $8j$  位与  $8i$  位相比和稀土离子有更大的关联. 因此  $Ni$  择优替代  $8j, 8f$  位上的  $Fe$  会更多地影响到  $A_2^0$  的数值, 从而影响到  $R$  次晶格的磁晶各向异性.  $Ni$  替代导致了两套次晶格的磁晶各向异性竞争状态发生改变, 引起了自旋重取向温度  $T$  的改变. 自旋重取向温度随  $x$  的非线性变化可能与  $A_2^0$  随  $Ni$  含量的复杂变化规律有关.

## 4 结 论

在具有  $ThMn_{12}$  型结构的  $RFe_{11.3}Nb_{0.7}$  化合物中  $Ni$  部分替代  $Fe$  不改变晶体结构, 但引起了晶胞的收缩. 随  $Ni$  含量的增加, 居里温度迅速上升, 饱和磁化强度单调减小.  $Ni$  部分替代  $Fe$  导致  $Fe$  次晶格各向异性的迅速下降和  $RFe_{11.3}Nb_{0.7}$  ( $R = Tb, Dy, Er$ ) 化合物中自旋重取向温度的改变.

[1] H. S. Li, J. M. D. Coey, in Handbook of Magnetic Materials (Vol. 6), ed. K. H. J. Buschow (North-Holland, Amsterdam, 1991), p. 1.

- [2] Y. C. Yang, X. D. Zhang, L. S. Kong, Q. Pan, Y. T. Hou, S. Huang, L. Yang, *J. Less-Common Met.*, **170**(1991), 37.  
[3] P. Mohn, E. P. Wohlfarth, *J. Phys. F*, **17**(1987), 2421.  
[4] B. P. Hu, K. Y. Wang, Y. Z. Wang, Z. X. Wang, Q. W. Yan, P. L. Zhang, X. D. Sun, *Phys. Rev.*, **B51**(1995), 2905.  
[5] Y. C. Yang, H. Sun, Z. Y. Zhang, T. Luo, J. L. Cao, *Solid State Commun.*, **68**(1988), 175.

## MAGNETIC PROPERTIES OF $R(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11.3}\text{Nb}_{0.7}$ COMPOUNDS

WANG JIAN-LI TANG NING YANG DONG SHEN YU-PING

WU GUANG-HENG YANG FU-MING

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

F. R. DE BOER

(Van der Waals-Zeeman Institute, University of Amsterdam, 1018XE Amsterdam, the Netherlands)

(Received 30 May 1999)

### ABSTRACT

Structure and magnetic properties of  $R(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11.3}\text{Nb}_{0.7}$  ( $R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$  and  $\text{Y}$ ) compounds have been studied by means of X-ray diffraction and magnetic measurements. Substitution of Ni for a fraction of Fe does not change the structure of  $R\text{Fe}_{11.3}\text{Nb}_{0.7}$ , but leads to the contraction of the unit cell volume, the rapidly increasing of the Curie temperature and monotonic decreasing of saturation magnetization. It is notable that introduction of Ni leads to the sharply decline of the easy-axis anisotropy of Fe sublattice and the changes of the spin reorientation temperature  $T_{\text{sr}}$  of  $R\text{Fe}_{11.3}\text{Nb}_{0.7}$  ( $R = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}$ ). A qualitative explanation of the relationship of  $T_{\text{sr}}$  and Ni content is given based on the theory of crystal field.

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