

$R\text{Co}_{10}\text{Mo}_2$ ($R = \text{Y}, \text{Ho}$) 化合物的磁性研究*

尹晓英 唐 宁 沈宇平 阳 东 王建立 杨伏明 吴光恒

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

F. R. de Boer

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

(1999 年 6 月 10 日收到; 1999 年 9 月 24 日收到修改稿)

利用 SQUID 磁强计和脉冲强磁场设备对 $R\text{Co}_{10}\text{Mo}_2$ ($R = \text{Y}, \text{Ho}$) 化合物的磁性进行了研究. 单个晶格模型和双子晶格模型被分别用于解释取向样品的磁化过程, 稀土次晶格和过渡金属次晶格的各向异性以及它们之间的相互作用由此得到了较好的描述.

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

1 引 言

自从 ThMn_{12} 型稀土 (R) 铁 (Fe) 化合物在 1981 年被报道^[1] 以来, 世界各国对这一类化合物的研究都非常重视. 特别是在新型化合物 $\text{NdFe}_{11}\text{TiN}_y$ 被发现以后, ThMn_{12} 型化合物的研究达到了新的高潮^[2]. 一般认为, ThMn_{12} 型稀土铁化合物具有相对高的居里温度, 磁矩比 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 低, 仅有 $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ 具有应用的可能性; 但 ThMn_{12} 型稀土铁氮化物的饱和磁化强度和居里温度都较高, 且 $\text{NdFe}_{11}\text{TiN}_y$ 和 $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}\text{N}_y$ 类型的氮化物都具有应用价值.

相对于铁基 ThMn_{12} 型化合物, 钴基 ThMn_{12} 型化合物则具有更高的居里温度. 我们曾系统报道了 $R\text{Co}_{11}\text{Ti}$ 系列化合物的磁性^[3], 本文对 $R\text{Co}_{10}\text{Mo}_2$ ($R = \text{Y}, \text{Ho}$) 化合物的磁性进行了研究.

2 实验方法

$\text{YCo}_{10}\text{Mo}_2$ 和 $\text{HoCo}_{10}\text{Mo}_2$ 样品是通过电弧炉熔炼得到的. 多晶的铸锭经钽片包裹、1273 K 真空退火 28 d 后, 快淬至水中. 经 X 射线衍射检验, 样品基本上为单相. 为了磁性测量的需要, 粉末样品 (颗粒直径小于 40 μm) 按 1:1 的配比和环氧树脂混合后放在 8×10^5 A/m 的磁场下固化, 分别制成取向方向平行和垂直于外加磁场的直径为 3 mm 的圆柱. 在 4.2 K 至室温范围内测量了块状样品的交流磁化率, $\text{YCo}_{10}\text{Mo}_2$ 化合物在 4.2 K 温度下的磁性是在 SQUID 磁强计上测得的, $\text{HoCo}_{10}\text{Mo}_2$ 化合物在 4.2 K 温度下的磁性是在

* 国家自然科学基金 (批准号: 59871061) 和王宽诚科研奖励基金资助的课题.

Amsterdam 大学的脉冲强磁场设备上测量的.

3 实验结果

图 1 为 $\text{YCo}_{10}\text{Mo}_2$ 化合物取向样品的磁化曲线, 图 2 为 $\text{HoCo}_{10}\text{Mo}_2$ 化合物自由粉末和取向样品的磁化曲线.

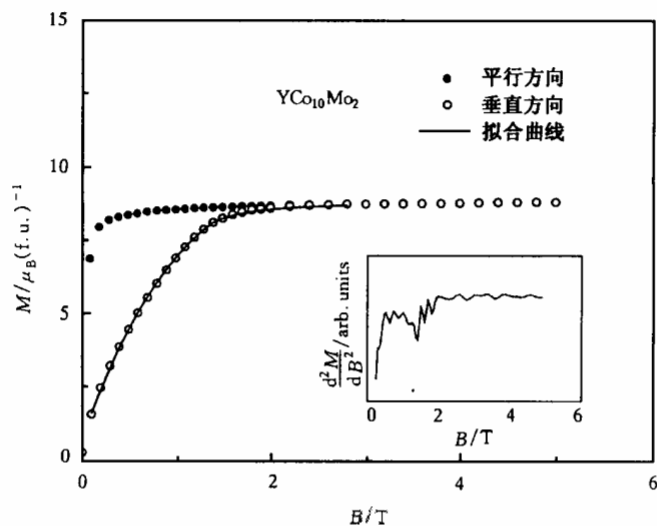


图 1 $\text{YCo}_{10}\text{Mo}_2$ 化合物取向样品的磁化曲线

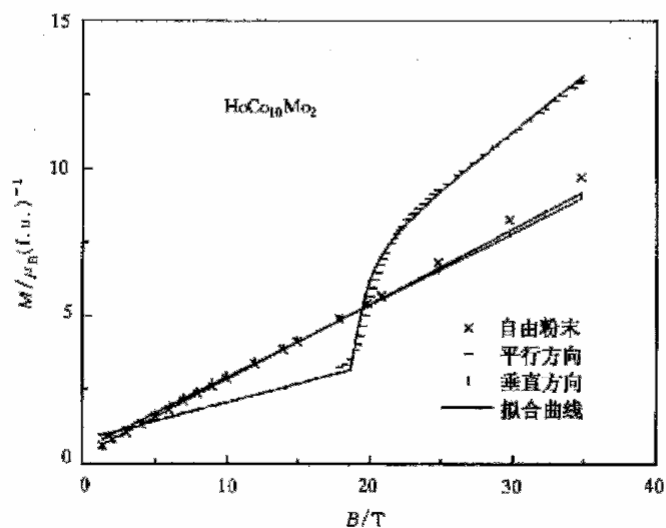


图 2 $\text{HoCo}_{10}\text{Mo}_2$ 化合物的粉末和取向样品的磁化曲线

$\text{YCo}_{10}\text{Mo}_2$ 和 $\text{HoCo}_{10}\text{Mo}_2$ 化合物取向样品的 X 射线衍射和交流磁化率随温度变化的

关系表明, 4.2 K 至室温范围内它们的易磁化方向都沿晶体 c 轴方向. 在 SQUID 磁强计上测得的 $YCo_{10}Mo_2$ 取向样品的磁化曲线如图 1 所示. 通过延长高场部分的磁化曲线至外磁场为零, 我们可以得到 $YCo_{10}Mo_2$ 化合物的自发饱和磁化强度 $M(0)$ 为 $8.62 \mu_B/f.u.$ ($f.u.$ 为分子式单位), 高场磁化率为 $0.046 \mu_B/f.u.$.

为了获得稀土次晶格(Ho)和过渡金属次晶格(Co)交换相互作用的实验信息, 我们利用荷兰 Amsterdam 大学的脉冲强磁场设备研究了 $HoCo_{10}Mo_2$ 化合物的自由粉末样品(颗粒直径小于 $40 \mu m$, 经实验比较, 这种粉末可以近似看成为单晶样品)在高场下的磁性. $HoCo_{10}Mo_2$ 化合物的自由粉末和取向样品的高场磁化曲线如图 2 所示.

4 分析及讨论

根据报道, 在稀土过渡金属化合物的磁化过程中, 当磁矩发生一致转动时, 即稀土磁矩和过渡金属磁矩没有发生相对转动, 其多晶样品难向(取向方向与外加磁场垂直)的总磁化强度可以表示为^[4]

$$\sigma_{\perp}(B) = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \sigma_{\perp}(\gamma, \phi) f(\gamma) \sin \gamma d\gamma d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} f(\gamma) \sin \gamma d\gamma d\phi}, \quad (1)$$

其中

$$\sigma_{\perp}(\gamma, \phi) = \sigma_s [\sin \gamma \cos \phi \cos \theta + (1 - \sin^2 \gamma \cos^2 \phi)^{1/2} \sin \theta], \quad (2)$$

$f(\gamma) = \exp\left(\frac{-\gamma^2}{2\gamma_0^2}\right)$ 为取向分布函数, γ 为晶体 c 轴与取向方向之间的夹角, σ_s 为饱和磁化强度, c 轴与外场方向的夹角为 α , c 轴在与取向方向垂直的平面上的投影与外场的夹角为 ϕ , 磁化强度与 c 轴的夹角为 θ , 它由自由能 $E = E_m - \sigma_s B \cos(\alpha - \theta)$ 确定. 利用(1)式可以较好地拟合 $YCo_{10}Mo_2$ 化合物的难向磁化曲线, 如图 1 所示. 由此得到各向异性常数 $K_1^{Co} = 4.40 T\mu_B/f.u.$, $K_2^{Co} = 0.83 T\mu_B/f.u.$. 可得各向异性场 $B_s (= 2(K_1 + 2K_2)/M(0))$ 为 1.4 T, 这个数值与难向样品磁化强度对磁场二次微分的峰值基本一致.

在 $HoCo_{10}Mo_2$ 化合物中, 由于稀土磁矩与过渡金属磁矩在外加磁场的作用下将发生相对转动, 我们不妨用一个简单的双次晶格模型来描述它们的磁化行为. 自由能可以表述为^[5]

$$E = K_1^R \sin^2 \theta + K_2^R \sin^4 \theta + K_3^R \sin^6 \theta + K_1^T \sin^2(\theta + \alpha) + K_3^T \sin^4(\theta + \alpha) + K_5^T \sin^6(\theta + \alpha) + n_{RT} M_R M_T \cos \alpha - BM, \quad (3)$$

其中 θ 为稀土磁矩与晶体 c 轴方向的夹角, 而稀土磁矩与过渡金属磁矩之间的夹角为 α .

不考虑取向分布, 化合物自由粉末样品(近似看成为单晶)的磁化强度可以表示为

$$M = \sqrt{M_R^2 + M_T^2 + 2M_R M_T \cos \alpha}. \quad (4)$$

如果不考虑过渡金属次晶格的各向异性, 当外加磁场在一定的数值范围内时, 我们有

$$M = \frac{B}{n_{RT}}. \quad (5)$$

这样, 稀土次晶格(Ho)和过渡金属次晶格(Co)交换相互作用常数 J_{RT} 可以利用分子场系数 n_{RT} 得到.

对于取向样品, 当外加磁场沿着易磁化方向(取向方向与外加磁场平行)时, 化合物的磁化强度可以表示为

$$M = |M_R \cos \theta + M_T \cos(\theta + \alpha)|. \quad (6)$$

当外加磁场沿着难磁化方向时, 化合物的磁化强度则可以表示为

$$M = |M_R \sin \theta + M_T \sin(\theta + \alpha)|. \quad (7)$$

利用(5)式, 从图2中我们可以根据 $\text{HoCo}_{10}\text{Mo}_2$ 化合物自由粉末样品的磁化曲线求得分子场系数 $n_{\text{HoCo}} (= B/M)$ 为 $3.93 \text{ f. u. T}/\mu_B$, 交换相互作用常数 J_{HoCo} 为 7.9 K . 从图2中可以看出, 4.2 K 温度下 $\text{HoCo}_{10}\text{Mo}_2$ 化合物自由粉末样品的磁化曲线几乎通过坐标原点, 这说明在 $\text{HoCo}_{10}\text{Mo}_2$ 化合物中, 稀土次晶格的磁矩 M_{Ho} 和过渡金属次晶格的磁矩 M_{Co} 基本相等.

$\text{HoCo}_{10}\text{Mo}_2$ 化合物取向样品在高场下的磁化曲线显示出清楚而有意义的现象. 低场下, 易向样品的磁化强度小于难向样品的磁化强度; 高场下情形则相反. 在 $1.6 \times 10^7 \text{ A/m}$ 的磁场附近, 易向样品的磁化强度呈现跳跃性增大, 超过难向样品的磁化强度. 从图2可以看出, 难向样品的磁化曲线和自由粉末样品的磁化曲线基本类似. 当稀土次晶格磁矩与过渡金属次晶格磁矩的差别不大时, 在自由粉末和难向样品中, 稀土磁矩 M_{Ho} 和过渡金属磁矩 M_{Co} 按类似的方式从反平行排列转动至平行排列. 根据自旋相图, 在 $\text{HoCo}_{10}\text{Mo}_2$ 化合物中没有自旋重取向现象发生, 这样在整个温度范围内, 外加磁场平行于易磁化方向, 它同时也就平行于晶体 c 轴方向. 在这种情形之下, 稀土次晶格和 Co 次晶格的磁矩从反平行排列转变成平行排列, 在外加磁场垂直于 c 轴时比外加磁场平行于 c 轴时要容易一些. 这就解释了为什么在低磁场时, 难向样品的磁化强度高于易向样品的磁化强度. 中心对称形状的脉冲强磁场被用于研究 $\text{HoCo}_{10}\text{Mo}_2$ 化合物在易磁化方向上磁矩发生跃变过程中的磁滞现象, 观察到的磁滞宽度大约为 $3.2 \times 10^5 \text{ A/m}$. 更进一步的研究表明, 在测量的精度范围内, 这种磁滞宽度并不依赖于磁场上升或下降的速率.

考虑到在 $\text{YCo}_{10}\text{Mo}_2$ 化合物中得到的各向异性信息, 应用(3)–(7)式, 通过拟合 $\text{HoCo}_{10}\text{Mo}_2$ 化合物自由粉末、难向样品, 特别是易向样品的磁化曲线, 我们可以得到稀土次晶格的各向异性常数 $K_1^{\text{Ho}} = 48.0 \text{ T}\mu_B/\text{f. u.}$, $K_2^{\text{Ho}} = -15.5 \text{ T}\mu_B/\text{f. u.}$. 图3中同时给出了当外加磁场平行于晶体 c 轴方向时稀土磁矩和过渡金属磁矩与 c 轴方向的夹角随外加磁场的变化关系. 在拟合过程中, 取 Co 次晶格的磁矩为 $9.2 \mu_B/\text{f. u.}$; 在拟合自由粉末和难向样品的磁化曲线时可以取数值相同的分子场系数 $n_{RT} = 3.9 \text{ T}/\mu_B\text{f. u.}$. 但为了更好地拟合易向样品的磁化曲线, n_{RT} 的数值被调至 $4.2 \text{ T}/\mu_B\text{f. u.}$; 同时, 在这个拟合过程中我们引进了一个附加的磁化率 ($0.125 \text{ T}\mu_B/\text{f. u.}$), 以此来描述在易磁化样品中磁化过程发生转变前, 磁化强度随外加磁场的上升而增大的现象. 因为在一个非常理想的亚铁磁取向样品中, 当外加磁场小于一个特定值时, $B_{\text{crit}} = |M_{\text{Ho}} - M_{\text{Co}}|$, 磁化强度将不随外加磁场的

变化而改变. Verhoef 等^[6]曾经试图利用更多的稀土次晶格来解释这个附加的磁化率, 结果不甚理想. 另一种可能性就是 Co 的磁矩在分子场的作用下发生改变. 在稀土钴化合物中, 当磁性的稀土原子被非磁性的稀土原子(如 Y)所替代时, Co 的磁矩将会降低^[7]. 本文作者认为, 样品的取向不完全, 或者所用的取向粉末样品中含有部分多晶粒子, 将会更容易导致磁化强度随外加磁场的变化而改变, 特别是在低场下, 易向样品的磁化强度对外加磁场的依赖关系更为强烈. 在这种情况下, 其它方向的磁矩将会对总的磁化强度有所贡献, 它们同时也将导致分子场系数的数值发生改变. 单晶样品有可能最终解决这个问题^[8].

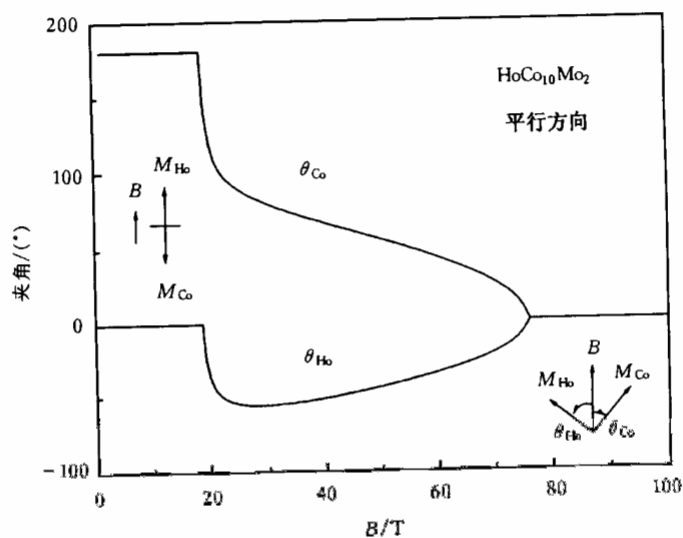


图3 $\text{HoCo}_{10}\text{Mo}_2$ 化合物易向样品中稀土和 Co 次晶格的磁矩与外加磁场方向的夹角随外加磁场的依赖关系

- [1] Y. C. Yang, B. Kebe, W. J. James, J. Deportes, W. B. Yelon, *J. Appl. Phys.*, **52**(1981), 2077.
- [2] Y. C. Yang, X. D. Zhang, L. S. Kong, Q. Pan, J. L. Yang, Y. F. Ding, B. S. Zhang, C. T. Ye, L. Jin, *J. Appl. Phys.*, **70**(1991), 6018.
- [3] N. Tang, D. C. Zeng, J. H. V. J. Brabers, F. R. de Boer, K. H. J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater.*, **150**(1995), 241.
- [4] Y. K. Huang, C. H. Wu, Y. C. Chang, F. M. Yang, F. R. de Boer, *J. Less-Common Met.*, **132**(1987), 317.
- [5] Z. G. Zhao, N. Tang, F. R. de Boer, P. F. de Châtel, K. H. J. Buschow, *Physica*, **B193**(1994), 45.
- [6] R. Verhoef, Ph.D. Thesis (University of Amsterdam, 1990).
- [7] J. P. Liu, F. R. de Boer, P. F. de Châtel, R. Coehoorn, K. H. J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater.*, **132**(1994), 159.
- [8] J. J. M. Franse, F. R. de Boer, P. H. Frings, R. Gersdorf, A. Menovsky, F. A. Müller, R. J. Radwanski, S. Sinnema, *Phys. Rev.*, **B31**(1985), 4347.

MAGNETIC PROPERTIES OF $RCo_{10}Mo_2$ ($R = Y, Ho$) COMPOUNDS*

YIN XIAO-YING TANG NING SHEN YU-PING YANG DONG

WANG JIAN-LI YANG FU-MING WU GUANG-HENG

(*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 10 June 1999; revised manuscript received 24 September 1999)

ABSTRACT

Magnetic properties of $RCo_{10}Mo_2$ ($R = Y, Ho$) compounds have been studied. One-sublattice and two-sublattice models have been used to explain the magnetic process of aligned samples of $YCo_{10}Mo_2$ and $HoCo_{10}Mo_2$ compounds, respectively. Anisotropy properties and exchange interaction of the Ho and Co sublattices have been studied.

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

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59871061) and the K. C. Wong Education Foundation, Hong Kong.