

Tb_{0.3}Dy_{0.6}Pr_{0.1}(Fe_{1-x}Al_x)_{1.95} 合金的磁性、磁致伸缩和 穆斯堡尔谱研究*

郑小平^{1)B)} 张佩峰^{1)B)†} 李发伸²⁾ 郝 远³⁾

1) 兰州城市学院电子信息科学与技术研究所, 兰州 730070)

2) 兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室, 兰州 730000)

3) 兰州理工大学甘肃省有色金属新材料重点实验室, 兰州 730050)

(2008 年 11 月 28 日收到, 2009 年 4 月 9 日收到修改稿)

系统研究了室温下 Tb_{0.3}Dy_{0.6}Pr_{0.1}(Fe_{1-x}Al_x)_{1.95} ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$) 合金中元素 Al 替代 Fe 对结构、磁性、磁致伸缩性能和自旋重取向的影响. 测量结果发现, $x < 0.2$ 时 Tb_{0.3}Dy_{0.6}Pr_{0.1}(Fe_{1-x}Al_x)_{1.95} 合金基本上是纯的单相, $x = 0.2$ 时出现其他杂相, 杂相随 Al 替代量的增加不断增多. 随 Al 替代量 x 的增加, 点阵常数 a 接近于线性增大, Curie 温度 T_C 逐渐下降, 而矫顽力 H_c 急剧下降. 振动样品磁强计 (VSM) 测量发现, 磁化强度 M 随 Al 替代量 x 的变化较为复杂. VSM 计和磁致伸缩效应测量共同表明, 少量 Al 的替代有利于降低磁晶各向异性, 而且随着 Al 替代量 x 的增多磁致伸缩系数快速减小, $x > 0.15$ 时巨磁致伸缩效应消失. 穆斯堡尔效应研究发现, 随 Al 含量的增加 Tb_{0.3}Dy_{0.6}Pr_{0.1}(Fe_{1-x}Al_x)_{1.95} 合金中易磁化轴可能在 {110} 面逐渐偏离了立方晶体的主对称轴, 发生自旋重取向, 从而引起合金宏观磁性、磁致伸缩性能的变化.

关键词: 磁致伸缩, 立方 Laves 相, 自旋重取向, 穆斯堡尔谱

PACC: 7580

1. 引言

三元稀土-铁合金 Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_{1.95} 是一种高性能巨磁致伸缩材料, 商业上俗称 Terfenol-D, 具有巨磁致伸缩性能和低磁晶各向异性^[1], 在超声传感器和微动致动器等领域得到广泛应用. 然而这种材料尚存在一些缺点, 如低拉伸韧性、易碎性、低电阻率和相对高的饱和场. 因此许多研究人员着眼于通过引入其他元素 (如 Mn, Co, Ni, Ga, Al, B 等) 替代 Fe 来降低材料的磁晶各向异性, 提高材料在低场下的磁致伸缩性能, 增大材料的使用频率, 改善其本征脆性, 提高材料的宏观应用性能^[2-5]. 其中 Al 是一种理想的替代物, Al 替代量为 0.1 的 Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{0.9}Al_{0.1})_{1.95} 材料的应用性能十分优异^[5-9], 但是其饱和

磁致伸缩系数由于 Al 的替代却大大降低. 在保证材料具有良好应用性能的基础上, 我们期望用其他稀土元素替代 Tb 和 Dy, 达到提高材料饱和磁致伸缩性能的目的.

在众多的稀土元素中, Pr 元素是最为理想的替代物, 这是因为单离子模型理论计算表明^[1,10]: 在 0 K 时, PrFe₂ ($\lambda_{111} = 0.0056\%$) 具有比 TbFe₂ ($\lambda_{111} = 0.0044\%$), DyFe₂ ($\lambda_{111} = 0.0042\%$) 和 SmFe₂ ($\lambda_{111} = -0.0032\%$) 更大的磁致伸缩系数. 而且 TbFe₂, DyFe₂ 和 PrFe₂ 磁致伸缩系数符号相同, 但 TbFe₂ 与 DyFe₂, PrFe₂ 磁晶各向异性符号相反. Clark 等^[11]对 RFe₂ 系 (其中 R 代表稀土元素) 磁晶各向异性的研究表明, 用磁致伸缩系数符号相同而磁晶各向异性符号相反的 RFe₂ 组成补偿性多元系, 可以保持 RFe₂ 材料大的磁致伸缩系数, 同时降低其磁晶各向异性.

* 国家自然科学基金 (批准号: 10574059) 甘肃省自然科学基金 (批准号: 0710RJZA074) 甘肃省教育厅科研计划 (批准号: 0711B-04) 教育部科学技术研究计划重点项目 (批准号: 209127) 和兰州交通大学“青蓝”人才计划资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: zpf519@sina.com

Tang 等^[12]和 Zhan 等^[13]研究了 Pr 替代对不同 RFe_2 合金的各向异性、磁致伸缩性能、磁性等的影响,结果表明 Pr 降低了磁晶各向异性和 Curie 温度 T_C ,磁致伸缩系数的变化较为复杂.

关于三元立方 Laves 相合金 $R_xR_{1-x}^2Fe_2$ (R^1 和 R^2 代表稀土元素)的穆斯堡尔谱结果已有许多报道^[14-16].这类合金具有相同的晶体结构,由于易磁化轴相对于晶胞晶轴的取向不同,它们的穆斯堡尔谱有几种类型^[17]:易磁化轴平行于 $[100]$ 轴时,晶胞中所有 Fe 原子是等价的,谱线是一套简单的六线峰,如 $HoFe_2$ 和 $DyFe_2$ 的情形;易磁化轴平行于 $[111]$ 方向时,Fe 原子具有两个磁不等价位,其原子数比为 3:1,相应的谱线是强度比为 3:1 的两套六线峰的叠加,正如 YFe_2 , $TbFe_2$, $ErFe_2$ 的情形;易磁化轴沿着第三主轴 $[110]$ 时,两个磁不等价位上的 Fe 原子数比是 2:2,产生由两套强度比为 1:1 的六线重叠谱线,低温下 $SmFe_2$ 的穆斯堡尔谱就是如此.另外 Atzmony 和 Darie^[18]还讨论了 $R_xR_{1-x}^2Fe_2$ 合金中非主立方对称轴易磁化方向 $[uv0]$ 和 $[uvw]$ 相应不等价位上的 Fe 原子数比分别是 1:1 和 1:1:2,他们运用唯象理论和单离子模型证实并预言了这些易磁化轴的存在.

目前,有关对 $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_{1.95}$ 合金稀土亚点阵和过渡金属晶位同时替代的研究较少.我们选用一定量 Pr 替代 Dy,同时选择 Al 替代 Fe,详细研究了 $Tb_{0.3}Dy_{0.6}Pr_{0.1}(Fe_{1-x}Al_x)_{0.95}$ 合金的晶体结构、磁性、磁致伸缩性能、自旋重取向和穆斯堡尔效应随 Al 替代量的变化关系,由此可研发出一种应用性能优良的新型巨磁致伸缩功能材料.

2. 实 验

将高纯金属 Tb, Dy, Pr, Fe 和 Al (Tb, Dy, Pr 的纯度为 99.98%; Fe, Al 的纯度为 99.99%) 等原料,按不同配比置于非自耗电弧炉中,在高纯 Ar 气氛下,对样品反复熔炼六次.熔炼过程中加入过量稀土金属 Dy,可以补偿蒸发损失,同时避免了其他相的出现.在 900—1000 °C 下退火处理 50 h,最后制备成 $Tb_{0.3}Dy_{0.7-x}Pr_x(Fe_{0.9}Al_{0.1})_{0.95}$ 合金样品.

用 Rigaku D/max-2400 型 X 射线衍射仪进行物相结构分析,测量中由单色器得到单一的 $CuK\alpha$ 特

征辐射.由应用软件 Powdercell 计算出样品的晶格常数.在 900 kA/m 的磁场中,我们利用 VSM 和磁天平分别测量了 $Tb_{0.3}Dy_{0.6}Pr_{0.1}(Fe_{1-x}Al_x)_{0.95}$ 的室温磁化强度 M 和 Curie 温度 T_C .利用多功能磁测量系统测量磁致伸缩系数随磁场的变化,测试样品被制备成 5 mm × 6 mm × 2 mm 的长方体,外加磁场高达 800 kA/m.穆斯堡尔谱测量在标准等加速透射谱仪上进行,放射源为 ^{57}Co ,先将样品在丙酮中研磨成细粉末,然后与真空脂混合,放在样品架上进行测量.使用最小二乘法拟谱程序对实验谱线进行拟合.

3. 测量结果与讨论

$Tb_{0.3}Dy_{0.6}Pr_{0.1}(Fe_{1-x}Al_x)_{0.95}$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$) 合金的 X 射线衍射图样如图 1 所示.从图 1 可以看出,Al 替代量 $x < 0.2$ 时,合金基本上是纯的单相, $x = 0.2$ 时出现其他杂相,杂相随 Al 替代量的增加不断增多.

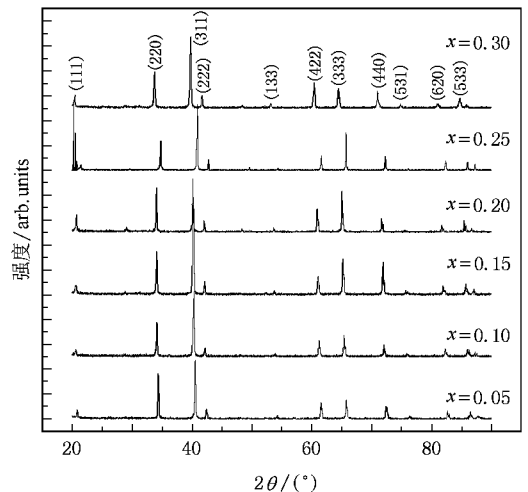


图 1 $Tb_{0.3}Dy_{0.6}Pr_{0.1}(Fe_{1-x}Al_x)_{0.95}$ 合金粉末 X 射线衍射谱

表 1 给出 $Tb_{0.3}Dy_{0.6}Pr_{0.1}(Fe_{1-x}Al_x)_{0.95}$ 合金晶格常数 a 、Curie 温度 T_C 和矫顽力 H_c 随 Al 替代量 x 的变化关系.使用数据分析软件 Powdercell 计算晶格常数 a .由于元素 Al 的原子半径比 Fe 的原子半径大,Al 元素替代 Fe 后,合金的点阵常数 a 随 Al 替代量的增加接近于线性增大,遵循 Vegard 线性关系.从表 1 可看到随 Al 替代量的增加 Curie 温度逐渐下降、矫顽力急剧下降趋势.这是由于 Al 替代 Fe 后减少了 Fe 原子对的数目,削弱了 Fe-Fe 之间的交换作用,从

而使材料的 T_C 降低,与 $Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{1-x}Al_x)_{1.95}$ 的结果^[9]相比,发现 $Tb_{0.3}Dy_{0.6}Pr_{0.1}(Fe_{1-x}Al_x)_{1.95}$ 的 T_C 比 $Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{1-x}Al_x)_{1.95}$ 要低,这是因为 $PrFe_2$ 具有比 $DyFe_2$ 低的 T_C . 尽管 T_C 降低不利于材料的实际应用,但是为了提高材料的磁致伸缩性能并降低各向异性,以此为代价可获得应用性能优良的巨磁致伸缩材料.

表 1 $Tb_{0.3}Dy_{0.6}Pr_{0.1}(Fe_{1-x}Al_x)_{1.95}$ 合金的点阵常数 a , Curie 温度 T_C 和矫顽力 H_c

x	a/nm	T_C/K	$H_c/kA \cdot m^{-1}$
0.05	0.73618	566	6.8
0.10	0.73873	470	4.48
0.15	0.74140	443	3.04
0.20	0.74362	390	1.2
0.25	0.74514	370	0.8

图 2 示出了合金的磁化强度 M 随 Al 替代量 x 的增加呈现较复杂的变化情况. 与 $Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{1-x}Al_x)_{1.95}$ 相比较,在 $Tb_{0.3}Dy_{0.6}Pr_{0.1}(Fe_{1-x}Al_x)_{1.95}$ 合金中,Pr 替代增强了 Fe-Fe 交换耦合作用,使磁化强度下降. 同时少量 Al ($x \leq 0.1$) 替代 Fe 后减少了 Fe 原子对的数目,削弱了整个 Fe-Fe 之间的交换作用,过渡金属次晶格的磁化强度减小,从而使材料的磁化强度增大. 继续增加 Al 替代量,Fe 原子数进一步减少,不仅削弱了 Fe-Fe 之间的交换耦合作用,而且影响到 R-Fe 和 R-R 之间的交换作用,过渡金属和稀土金属次晶格的磁化强度均有不同程度减小. Pr, Al 替代效应共同决定了材料的磁化强度,使之呈现复杂的变化. $x > 0.25$ 时,Al 替代效应完全破坏了 Fe-Fe, R-Fe 和 R-R 之间的自旋交换耦合,使 $Tb_{0.3}Dy_{0.6}Pr_{0.1}(Fe_{1-x}Al_x)_{1.95}$ 合金呈现顺磁性,磁化强度随外加磁场接近于线性增加,与 $Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{1-x}Al_x)_{1.95}$ 相比较,发现 Pr 替代提高了材料铁磁态的 Al 含量. 从图 2 还可以看出,Al 替代使磁化强度容易饱和,降低了合金的磁晶各向异性.

图 3 所示是 $Tb_{0.3}Dy_{0.6}Pr_{0.1}(Fe_{1-x}Al_x)_{1.95}$ 合金磁致伸缩系数 λ 随磁场 H 的变化关系. 图 3 表明:由于 Al 替代 Fe,合金的饱和磁致伸缩系数 λ_s 下降. 然而,随着 Al 替代量的增多,磁致伸缩系数易趋于饱

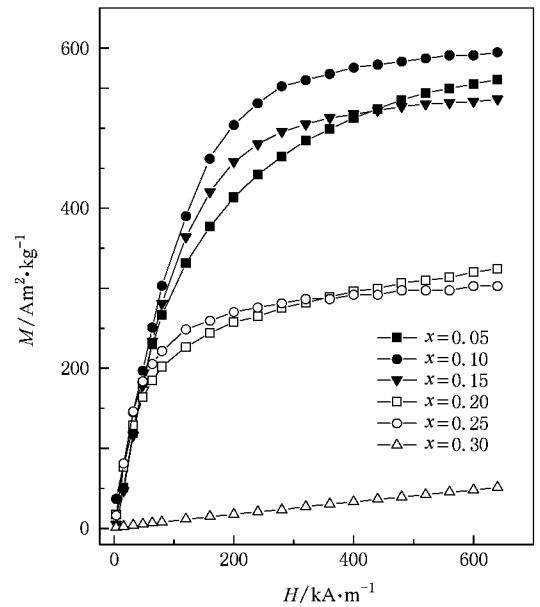


图 2 $Tb_{0.3}Dy_{0.6}Pr_{0.1}(Fe_{1-x}Al_x)_{1.95}$ 室温磁化曲线

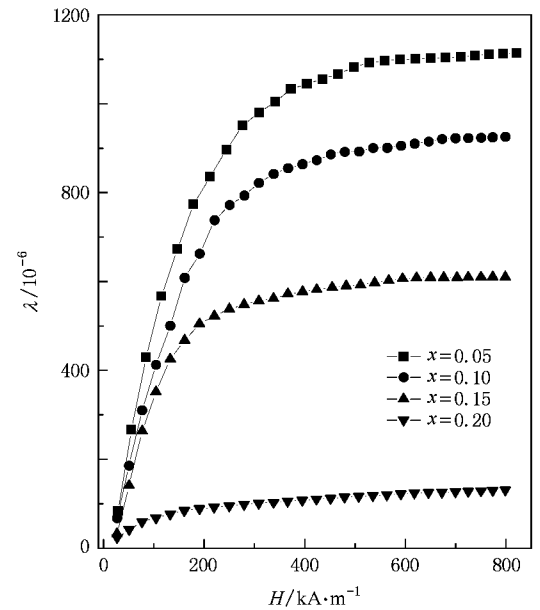


图 3 $Tb_{0.3}Dy_{0.6}Pr_{0.1}(Fe_{1-x}Al_x)_{1.95}$ 磁致伸缩系数 λ 与磁场 H 的依赖关系

和,这说明少量 Al 有利于降低磁晶各向异性,引起易磁化轴偏转,即自旋磁矩重新取向,与 VSM 测量结果一致. 显然,磁致伸缩系数的变化和各向异性的减小要归因于 Al 对 Fe 的替代. 替代量 $x = 0.15$ 时,磁致伸缩系数仅有 0.0006%,仅为 $x = 0.05$ 时的 60% 左右. Al 含量较多 ($x > 0.15$) 时, $Tb_{0.3}Dy_{0.6}Pr_{0.1}(Fe_{1-x}Al_x)_{1.95}$ 合金的磁致伸缩系数低于 0.00013%,

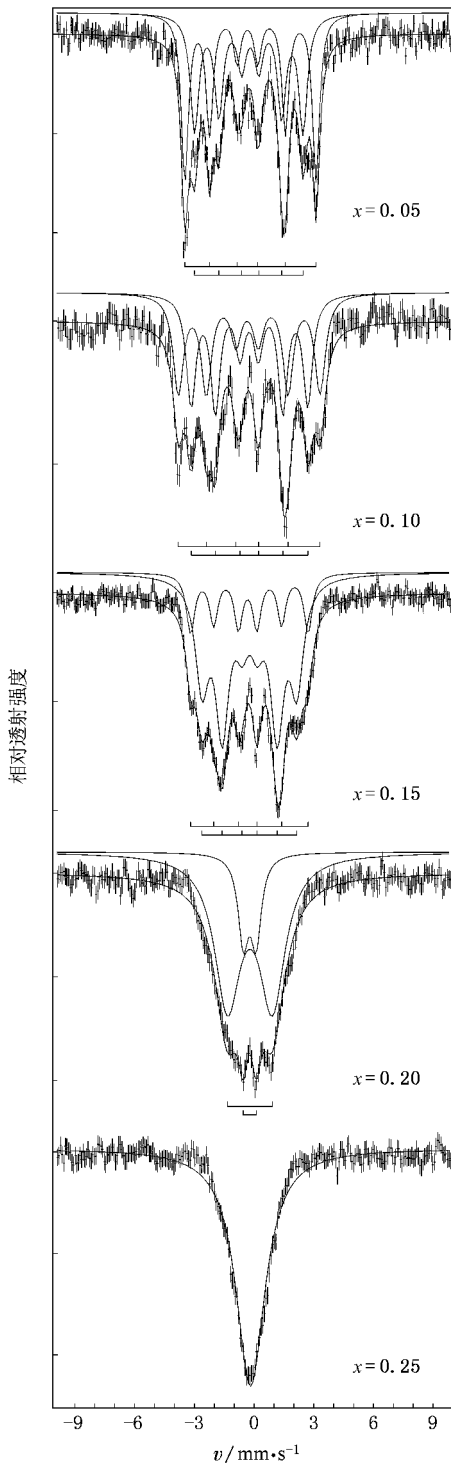


图4 $Tb_{0.3}Dy_{0.6}Pr_{0.1}(Fe_{1-x}Al_x)_{0.95}$ 合金的室温穆斯堡尔谱

巨磁致伸缩效应消失。值得一提的是, $Tb_{0.3}Dy_{0.6}Pr_{0.1}(Fe_{1-x}Al_x)_{0.95}$ 的磁致伸缩系数比 $Tb_{0.3}Dy_{0.6}(Fe_{1-x}Al_x)_{0.95}$ 有所增大, 这归因于 $PrFe_2$ 的巨磁致伸缩效应。

$Tb_{0.3}Dy_{0.6}Pr_{0.1}(Fe_{1-x}Al_x)_{0.95}$ 合金的室温穆斯堡尔谱如图4所示。由于 Al 替代 Fe 造成 $Tb_{0.3}Dy_{0.6}Pr_{0.1}(Fe_{1-x}Al_x)_{0.95}$ 合金超精细场不连续分布, 采用适当的方法拟合实验谱。图4中的实线是拟合的理论结果, 虚线是实验谱, 两者符合很好。从图4可以看出, Al 原子在 Fe 亚点阵上的随机分布, 造成穆斯堡尔谱各吸收峰的宽化。随着 Al 含量的增加, 自旋重新取向, 谱线形状有所变化。拟合结果表明: 不同 Al 替代量, 各谱线的亚谱强度比分别是 $2:2(x=0.05)$, $2:2(x=0.10)$, $1:3(x=0.15)$, Al 原子对 Fe 原子的替代使易磁化轴在 $\{110\}$ 面逐渐偏离了立方晶体的主对称轴, 从而引起宏观磁致伸缩性能的降低。替代量 $x \geq 0.20$ 时, 谱线是双峰谱或单峰, 说明该成分合金室温下是顺磁相。室温穆斯堡尔谱与磁性、磁致伸缩性能测量的结果相一致。

4. 结 论

对于 $Tb_{0.3}Dy_{0.6}Pr_{0.1}(Fe_{1-x}Al_x)_{0.95}$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$) 合金, 其 X 射线衍射、VSM 测量、磁致伸缩性能、自旋重新取向和穆斯堡尔谱的研究结果表明: $x < 0.2$ 时合金基本上是纯的单相, $x = 0.2$ 时出现其他杂相, 杂相随 Al 替代量的增加不断增多。随 Al 替代量 x 的增加, 点阵常数 a 接近于线性增大, Curie 温度 T_c 逐渐下降, 而矫顽力 H_c 急剧下降。少量 Al 替代有利于降低磁晶各向异性。随着 Al 替代量的增多磁化强度呈现较复杂的变化, 而磁致伸缩系数快速减小, $x > 0.15$ 时巨磁致伸缩效应消失。在 $Tb_{0.3}Dy_{0.6}Pr_{0.1}(Fe_{1-x}Al_x)_{0.95}$ 合金中易磁化轴随 Al 含量的增加可能在 $\{110\}$ 面逐渐偏离了立方晶体的主对称轴, 即自旋重新取向。

- [1] Clark A E 1980 *Ferromagnetic Materials* (Amsterdam: North-Holland) p531
 [2] Funayama T, Kobayashi T, Sakia I, Sahashi M 1992 *Appl. Phys. Lett.* **61** 114

- [3] Du J, Wang J H, Tang C C, Li Y X, Wu G H, Zhan W S 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 489
 [4] Prajapati K, Jenner A G, Schulze M P, Green O R D 1993 *Appl. Phys.* **73** 6171

- [5] Zheng X P , Xue D S , Li F S 2001 *J. Lanzhou Univ.* **37** 31(in Chinese)[郑小平、薛德胜、李发伸 2001 兰州大学学报 **37** 31]
- [6] Shih J C , Chin T S , Chen C A , Fang J S 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **191** 101
- [7] Dhillsha K R , Rama R K V S 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 380
- [8] Prajapati K , Jenner A G , Green O R D 1995 *IEEE. Trans. Magn.* **51** 3976
- [9] Zheng X P , Zhang P F , Fan D W , Li F S , Cheng Z H , Shen B G 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 944(in Chinese)[郑小平、张佩峰、范多旺、李发伸、成昭华、沈保根 2005 物理学报 **54** 944]
- [10] Stevens K W H 1952 *Proc. Soc.* **65** 209
- [11] Clark A E , Belson H , Tamagawa N 1973 *AIP Conf. Proc.* (New York : American Institute of Physics) p749
- [12] Tang Y J , Wu C H , Zhong X P , Luo H L 1993 *Phys. Stat. Sol. A* **140** 231
- [13] Tang C C , Zhan W S , Li Y X , Jia K C 1997 *J. Phys.* **9** 9651
- [14] Dublon G , Atzmony U , Dariel M P , Shaked H 1975 *Phys. Rev. B* **12** 4628
- [15] Atzmony U , Dariel M P 1973 *Phys. Rev. B* **7** 7
- [16] Atzmony U , Dariel M P 1974 *Phys. Rev. B* **10** 2060
- [17] Bowden G J , Bunbury D S P , Synder R E 1968 *J. Phys. C* **2** 1367
- [18] Atzmony U , Dariel M P 1976 *Phys. Rev. B* **13** 4006

Magnetism , magetostriction , and Mössbauer effect studies of $Tb_{0.3}Dy_{0.6}Pr_{0.1}(Fe_{1-x}Al_x)_{1.95}$ alloys *

Zheng Xiao-Ping^{1)B)} Zhang Pei-Feng^{1)B)†} Li Fa-Shen²⁾ Hao Yuan³⁾

1) *Institute of Electronic Information Science and Technology , Lanzhou City University , Lanzhou 730070 , China)*

2) *Key Laboratory for Magnetism and Magnetic Materials Ministry of Education , Lanzhou University , Lanzhou 730000 , China)*

3) *Key Laboratory of Advanced Non-Ferrous Materials of Gansu Province , Lanzhou University of Technology , Lanzhou 730050 , China)*

(Received 28 November 2008 ; revised manuscript received 9 April 2009)

Abstract

The effects of Al substitution for Fe on the structure , the magnetism , the magetostriction , the anisotropy and the spin reorientation of a series of $Tb_{0.3}Dy_{0.6}Pr_{0.1}(Fe_{1-x}Al_x)_{1.95}$ alloys ($x = 0.05$ 0.1 0.15 0.2 0.25 0.3) at room temperature are investigated. It is found that the compositions of $Tb_{0.3}Dy_{0.6}Pr_{0.1}(Fe_{1-x}Al_x)_{1.95}$ substantially retain MgCu₂-type C-15 cubic Laves phase structure when $x < 0.2$, other phase exists when $x = 0.2$ and the mixture phase increases with x increasing. The lattice constants increase linearly , Curie temperature decreases gradually and the coercive force decreases sharply with x increasing. The vibrating sample magnetometer measurements show that the relationship between magnetization and substitution x is rather ambiguous. The magetostriction of the $Tb_{0.3}Dy_{0.6}Pr_{0.1}(Fe_{1-x}Al_x)_{1.95}$ alloys decreases drastically with x increasing and the magetostrictive effect disappears when $x > 0.15$. However , a small amount of Al substitution is beneficial to a decrease in magnetocrystalline anisotropy. The analysis of the Mössbauer spectra indicates that the easy magnetization direction in the {110} plane deviates slightly from the main axis of symmetry with the increase of Al concentration x , namely spin reorientation takes place , thereby leading to the change of macroscopical magnetism and magetostriction.

Keywords : magetostriction , cubic Laves phase , spin reorientation , Mössbauer spectrum

PACC : 7580

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10574059) , the Natural Science Foundation of Gansu Province , China (Grant No. 0710RJ2A074) , the Scientific Research Program of Bureau of Education of Gansu Province , China (Grant No. 0711B-04) , the Key Program of the Science and Technology Research of Ministry of Education , China (Grant No. 209127) and the " Qing Lan " Talents Program of Lanzhou Jiaotong University , China.

† Corresponding author. E-mail : zpf519@sina.com