

YTi(Fe_{1-x}Co_x)₁₁ 的磁性和 穆斯堡尔谱的研究*

孔麟书 杨应昌

北京大学物理系,北京,100871

1990年7月23日收到

YTi(Fe_{1-x}Co_x)₁₁ 在 $0 < x < 1$ 范围内均可形成 ThMn₁₁ 型四方结构,居里温度随 Co 含量的增加而提高. 本文为了揭示 YTi(Fe_{1-x}Co_x)₁₁ 磁性与微观结构的联系,对这一系列化合物进行穆斯堡尔谱研究. 在室温下,测量 YTi(Fe_{1-x}Co_x)₁₁ (其中 $x = 0.0, 0.2, 0.4$) 的穆斯堡尔谱,最佳拟合结果证实在这种化合物中,Co 原子优先占据 *i* 和 *f* 晶位,在所测样品中,超精细场在 $x = 0.2$ 处出现极值,这与 YTi(Fe_{1-x}Co_x)₁₁ 饱和磁化强度测量结果相符合. 并对 YTi(Fe_{1-x}Co_x)₁₁, Y₂(Fe_{1-x}Co_x)₁₄B 和 YTi(Fe_{1-x}Ni_x)₁₁ 的穆斯堡尔谱的实验结果进行比较,分析在 YTiFe₁₁ 中与 Y₂Fe₁₄B 中 Fe 的 3d 电子能带结构的差异.

PACC: 7530

一、引 言

性能优良的永磁材料,就其内禀磁性而言,除了要具有强的单轴磁晶各向异性外,还得具备高居里温度和高饱和磁化强度. 人们熟悉的 Nd₂Fe₁₄B 型磁体,就是由于居里温度还不够高,矫顽力的温度系数较大,使其应用受到限制. 最近,另一类稀土铁金属间化合物 RT:Fe₁₁ 引起人们的很大兴趣. 在这种类型的化合物中,SmTiFe₁₁ 可望制成有应用价值的永磁材料^[1],由于它的居里温度和饱和磁化强度还不够理想,许多实验室进行了改善其性能的努力,研究表明,用部分 Co 替换 Fe 可提高居里温度和饱和磁化强度^[2]. 为了弄清这种类型的化合物宏观性质与微观结构之间的联系,本文对用 Co 替换 Fe 的 YTi(Fe_{1-x}Co_x)₁₁ 化合物进行穆斯堡尔谱线的分析和研究.

二、实验方法

样品在先抽真空,再充氩气的电弧炉中熔炼而成. 为均匀起见,反复熔炼 3—5 次. 所用稀土金属原料的纯度高于 99.5%, Fe, Co 和 Ti 金属的纯度均高于 99.9%. 用 X 射线衍射的方法分析了样品的晶体结构,同时,辅以电子显微镜的观测及热磁分析来鉴定样品

* 国家自然科学基金和中国科学院磁学开放研究实验室资助的课题.

晶体结构的单相性。利用提拉法装置测量样品的磁化曲线,测量精度优于 $5 \times 10^{-4} \text{emu}$ 。在弱场下,用振动样品磁强计测量了样品的居里温度。

穆斯堡尔谱是在室温下用 $\text{Co}^{57}(\text{Rh})$ 为源,在等加速穆斯堡尔谱仪上测得的,用 $\alpha\text{-Fe}$ 进行速度定标,并以其中心道为零点,用最小二乘法进行拟合。实验所用的 $\text{YTi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11}$ 样品均为 ThMn_{12} 型四方结构,在这种结构中,稀土原子占据 $2a$ 晶位,其它原子分布在 $8i$, $8j$ 和 $8f$ 三种不等价的晶位上,如图 1 所示。中子衍射表明在 YTiFe_{11} 化合物中,所有 Ti 原子占据 i 晶位,其余的 i 晶位和 i, f 晶位被 Fe 原子占据^[3]。如果不引入 Ti 原子, YFe_{12} 不能形成,主要是由于 Fe 原子不能进入 $8i$ 晶位^[4],因此 Ti 对于稳定这种结构起关键作用,我们认为 Ti 原子要产生这种作用,在 $8i$ 晶格中均匀分布的可能性最大,图 2 (a) 所示的分布是均匀分布中的一种。由于 Ti 原子是非磁性原子,其性质与 Fe 原子相差较大,因此当 Ti 原子占据 4 个 i 晶位中的一个时,如图 2 (b) 所示,另外 3 个 i 晶位上的 Fe 原子会形成两类,一类是在含 Ti 原子的线上(如 AB 等),另一类在垂直于 AB 的线上(如 CD 等)。同样 j 晶位上的 Fe 原子也可分为两类,一类在与 AB 平行的线上,另一类在与 CD 平行的线上。 f 晶位上的 Fe 原子仍然自成一类。对于图 2 所示的均匀分布,上述分类严格成立;对于不太均匀的分布,若只考虑近邻原子的影响,则上述分类也是可行的。因此用 5 条次穆斯堡尔谱线拟合实验测得的总穆斯堡尔谱线, i 晶位上的 2 条次穆斯堡尔谱线彼此相差不大, j 晶位上的情况亦如此。每条次穆斯堡尔谱线都具有洛伦兹曲线的形式,其面积正比于占据在相应晶位上的 Fe 原子数目,次谱线中 6 个峰的相对强度取为 3:2:1:1:2:3,内、中、外峰的线宽取不同的数值。拟合谱线时,磁超精细场的排列顺序为 $i > j > f$,这与已报道的关于 RTiFe_{11} 穆斯堡尔谱的排列顺序一样^[5]。

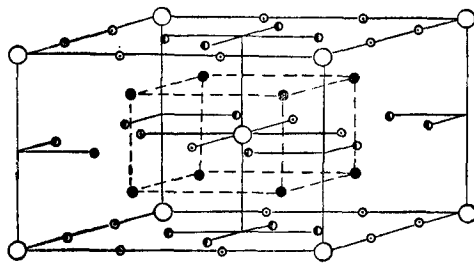


图 1 ThMn_{12} 的晶格结构 ○为 $2a$; ●为 $8f$;
◐为 $8i$; ⊙为 $8j$

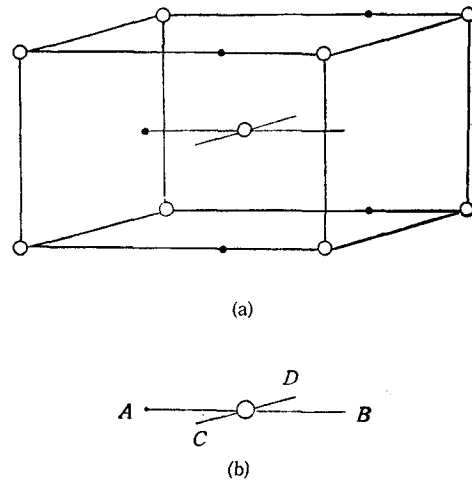


图 2 Ti 原子在晶格中的分布
○为 Y; ●为 Ti

三、实验结果与讨论

1. $\text{YTi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11}$ 的结构与磁性

$\text{YTi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11}$ 在 $0 \leq x \leq 1$ 范围内均可形成 ThMn_{12} 型四方结构,饱和磁化强度在 $x = 0.28$ 处出现极大值,当 $x < 0.2$ 时,居里温度随 Co 含量的增多而迅速提高,增长

速率约为 100 K/Co 原子,当 $x > 0.4$ 时,增长逐渐缓慢.表 1 列出 $\text{YTi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11}$ 的晶格常数与磁性数据.

表 1 $\text{YTi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11}$ 的晶格常数和磁性数据

x	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$T_c(\text{K})$	$\sigma_s(\text{emu/g})$	$\mu(\mu_B/\text{Fe} + \text{Co 原子})$
0.0	8.537	4.805	535	137.1	1.67
0.1	8.538	4.799	640	143.8	1.76
0.2	8.531	4.796	736	146.5	1.81
0.3	8.519	4.783	823	145.3	1.80
0.4	8.493	4.777	890	140.8	1.75
0.5	8.494	4.769	945	135.9	1.70
0.6	8.468	4.767	990	131.9	1.66
0.7	8.449	4.754	1015	126.0	1.61
0.9	8.409	4.733	1030	104.2	1.32
1.0	8.391	4.725	1040	97.5	1.24

2. $\text{YTi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11}$ 的穆斯堡尔谱研究

图 3 是在室温下测得的穆斯堡尔谱线与最佳拟合曲线. $\text{YTi}(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{11}$ 的中子衍射研究表明, Co 原子只占据 8*f* 和 8*j* 晶位^[6],在对 $\text{YTi}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{11}$ 和 $\text{YTi}(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_{11}$ 的穆斯堡尔谱拟合时,最初输入的不同晶位的相对强度参照了中子衍射对 Co 原子占位情况的研究结果,通过不断调节各条次穆斯堡尔谱的所有参量,得到图 3 所示的拟合结果.表 2 列出最佳拟合的特征参量,其中 *i* 晶位和 *j* 晶位的参量取的是各自两组数值的平均值.从表 2 可以看出,磁超精细场在 $x = 0.2$ 处数值最大,这与 $\text{YTi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11}$ 的饱和磁化强度随 x 的变化规律是一致的. Gubbens 等人^[7]认为,在 YFe 化合物中,磁超

表 2 $\text{YTi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11}$ 的穆斯堡尔谱的分析结果

x	0.0	0.2	0.4	
<i>i</i>	<i>I.S.</i> (mm/s)	0.0100	-0.0586	-0.0063
	<i>Q.S.</i> (mm/s)	0.1651	0.0945	0.0751
	<i>H</i> (kOe)	260.67	304.62	292.88
	面积(%)	27.3	36.0	46.8
<i>j</i>	<i>I.S.</i> (mm/s)	-0.1675	-0.0722	-0.1780
	<i>Q.S.</i> (mm/s)	-0.0285	0.0980	0.1014
	<i>H</i> (kOe)	238.64	279.50	259.84
	面积(%)	36.4	32.3	26.5
<i>f</i>	<i>I.S.</i> (mm/s)	-0.1479	-0.1134	-0.0397
	<i>Q.S.</i> (mm/s)	0.0446	0.1275	0.0177
	<i>H</i> (kOe)	209.22	254.29	239.85
	面积(%)	36.2	31.7	26.7
\bar{H} (kOe)	235.22	280.55	269.97	
$\bar{\mu}_{Fe}$ (μ_B)	1.60	1.91	1.83	

表中 *I.S.* 为同质异能位移; *Q.S.* 为电四极相互作用能

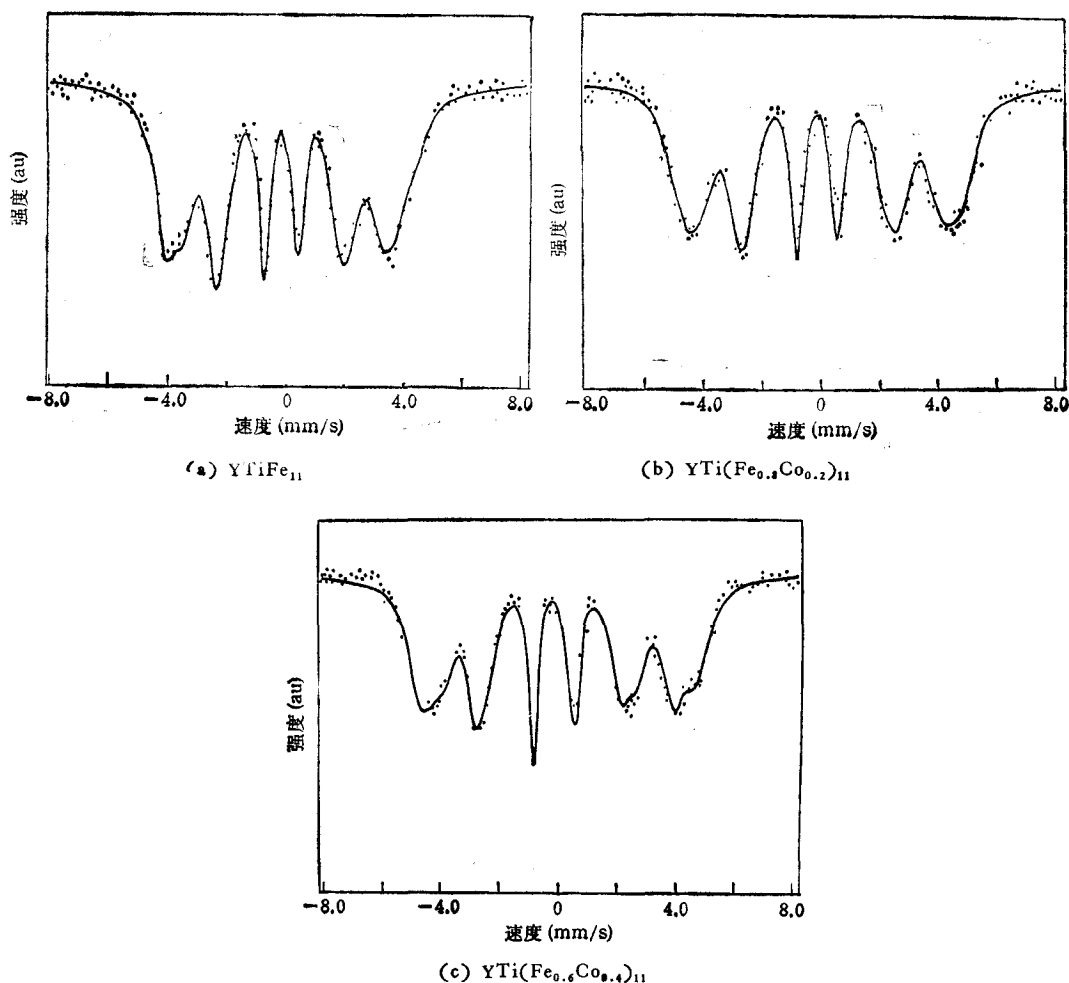


图3 观测的与拟合的穆斯堡尔谱 ···为观测值; —为计算值

精细场 H 与 Fe 原子的磁矩 μ_{Fe} 之间的关系可表示为

$$\mu_{\text{Fe}} = 1\mu_{\text{B}} \times \frac{H}{147 \text{ kOe}} \quad (1)$$

表 2 的后两行是考虑了权重后算出的平均磁超精细场 \bar{H} 和由 (1) 式计算得到的 Fe 原子平均磁矩 $\bar{\mu}_{\text{Fe}}$ 。表 2 中由穆斯堡尔谱得到的 $\bar{\mu}_{\text{Fe}}$ 与表 1 中从磁测量得到的 $\bar{\mu}_{\text{Fe}+\text{Co}}$ 符合得很好。

值得注意的是在 $\text{YTi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11}$ 化合物中, 少量 Co 原子替换 Fe 原子时, 会导致磁超精细场显著增强, 如图 4 (a) 所示, 这与从 $\text{Y}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ 的穆斯堡尔谱观测到的现象不同, 在 $\text{Y}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ 化合物中, 磁超精细场随 Co 含量增多而单调下降, 如图 4 (b) 所示^[8]。在 $\text{YTi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11}$ 化合物中也存在类似现象, 磁超精细场随 Ni 含量 x 的变化呈现极值, 与饱和磁化强度随 Ni 含量 x 的变化规律一致^[9]。表 3 列出 $\text{YTi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11}$ 化合物中, 由穆斯堡尔谱算出的 Fe 原子平均磁矩 $\bar{\mu}_{\text{Fe}}$ 与从磁测量得到的 $\bar{\mu}_{\text{Fe}+\text{Ni}}$, 两者也符合得很好。这一特性反映了在 RTiFe_{11} 中 Fe 的 3d 电子能带结

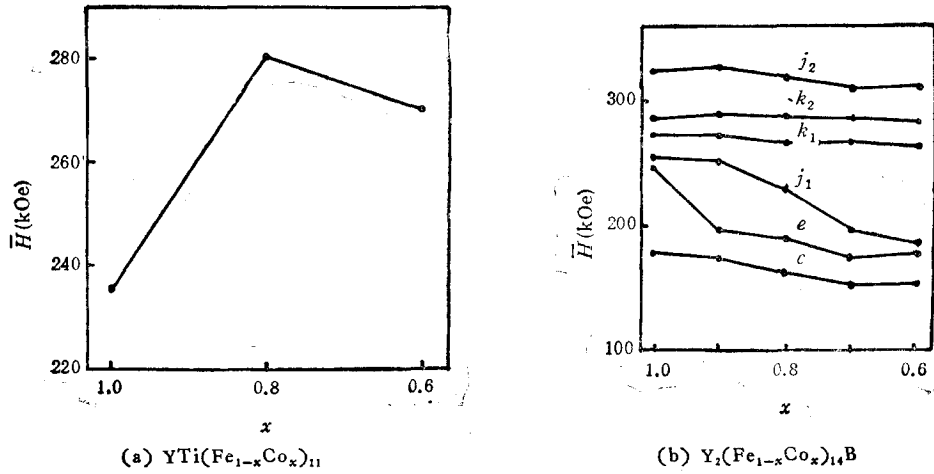


图4 磁超精细场随 Fe 含量 x 的变化曲线

表3 $YTi(Fe_{1-x}Ni_x)_{11}$ 的磁超精细场 \bar{H} 及相应的 Fe 原子平均磁矩 $\bar{\mu}_{Fe}$ 和饱和磁化强度 σ_s 及相应的平均每个 3d 原子的磁矩 $\bar{\mu}_{Fe+Ni}$

x	0.00	0.04	0.08	0.20
\bar{H} (kOe)	235.22	245.50	239.62	228.80
$\bar{\mu}_{Fe}$ (μ_B)	1.60	1.67	1.63	1.55
σ_s (emu/g)	137.00	138.57	138.42	125.89
$\bar{\mu}_{Fe+Ni}$ (μ_B)	1.68	1.70	1.70	1.55

构与金属 Fe 相似,属于弱铁磁性结构,即 3d 正带没有完全填满,而 $R_2Fe_{14}B$ 中的 Fe 属于强铁磁性结构。对于具有弱铁磁性能带结构的材料,可通过适当的原子替换来增加正负能带电子数目的差别,从而达到提高材料饱和磁化强度的目的。图 5 是磁测量的结果,从图 5 中可以看出 $YTi(Fe_{1-x}Co_x)_{11}$ 和 $YTi(Fe_{1-x}Ni_x)_{11}$ 的 3d 磁性原子平均磁矩随 Co 和 Ni 含量 x 的变化,分别在 $x = 0.28$ 和 $x = 0.07$ 处出现极值。由刚带模型得到的 Pauling-Slater 曲线表明, $(Fe_{1-x}Co_x)$ 和 $(Fe_{1-x}Ni_x)$ 二元合金的平均原子磁矩分别在 $x = 0.30$ 和 $x = 0.11$ 处出现极值,这与在 $YTi(Fe_{1-x}Co_x)_{11}$ 和 $YTi(Fe_{1-x}Ni_x)_{11}$ 赝三

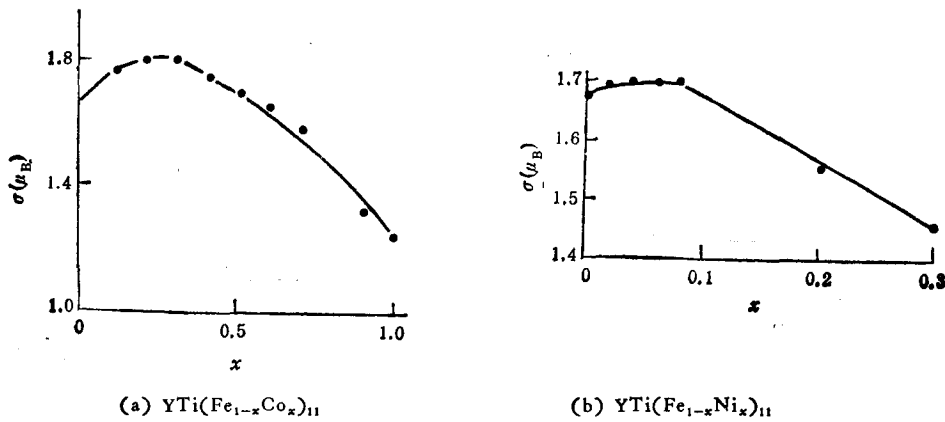


图5 在 $T = 1.5K$ 下,3d 磁性原子平均磁矩随 Co 和 Ni 含量 x 的变化曲线

元金属间化合物中所观测的数据是相符的,细微的差别来自 Y 和 Ti 的传导电子对 3d 能带的影响。

从最好的拟合结果来看,Co 原子倾向于先占据 j 晶位和 f 晶位。我们知道, YTiFe_{11} 的居里温度不高,仅只有纯铁居里温度的一半,这主要是因为 RFe 金属间化合物中,Fe 的 3d 电子表现出较强的局域性特征,其磁性强烈依赖于近邻电子的数目及其原子间距离,而在这些化合物中有些 Fe 原子间的距离过短,例如 f 晶位与 f 晶位的 Fe 原子最短间距为 2.392 Å,导致产生了负交换作用。在稀土铁化合物中,用 Co 原子替换 Fe 原子时,会提高化合物的居里温度,当 Co 优先取代产生负交换作用的 Fe 原子时,这种提高的程度会更加剧烈。在 $\text{YTi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11}$ 中,当 $x < 0.2$ 时,居里温度随 Co 含量增加而迅速提高,正是由于 Co 优先取代产生负交换作用的 f 晶位上的 Fe 原子所致。

- [1] 杨应昌、孔麟书、程本培,物理学报, **37**(1988),1534.
- [2] Ying-chang Yang, Sun Hong, Zhang Zhen-yong, Luo Tong and Gao Jian-liang, *Solid State Commun.*, **68** (1988), 175.
- [3] Yingchang Yang, Hong Sun, Linshu Kong, Jilian Yang, Yongfan Ding, Beisheng Zhang, Chuntang Ye, Lan Jin and Huiming Zhou, *J. Appl. Phys.*, **64**(1988), 1534.
- [4] Y. C. Yang, B. Kebe, W. J. James, J. Deports and W. Yelon, *J. Appl. Phys.*, **52**(1981), 2077.
- [5] Bo-ping, Hu Hong-shuo, Li J. P. Gavigan and J. M. D. Coey, *J. Phys.: Condens. Mat.*, **1**(1989), 755.
- [6] Ying-chang Yang, Linshu Kong, Hong Sun, Jilian Yang, Yongfan Ding, Baisheng Zhang, Chuntang Ye and Lan Jin, *J. Appl. Phys.*, **67**(1990), 4632.
- [7] P. Gubbens, J. van Apeldorn, A. vander Kraan and K. Buschow, *J. Phys. F* **4**(1974), 921.
- [8] Dwayne E. Tharp, Ying-chang Yang, O. A. Pringle, Gary J. Long W. J. James, *J. Appl. Phys.*, **61** (1987), 4334.
- [9] Yingchang Yang, Linshu Kong, Mingjun Yu and Xiaotong Wang, *J. Less Common Met.*, **167**(1990), to be published.

MAGNETIC AND MÖSSBAUER SPECTRA STUDY OF $\text{YTi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11}$

KONG LIN-SHU YANG YING-CHANG

Department of Physics, Peking University, Beijing, 100871

(Received July 23, 1990)

ABSTRACT

$\text{YTi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11}$ crystallizes in the ThMn_{12} -type tetragonal structure, with x ranging from 0.0 to 1.0, the Curie temperature increases with the increase of Co content. In order to understand the relation between magnetic properties and microstructure of these compounds, we studied their Mössbauer spectra. The Mössbauer effect measurements were carried out at room temperature on $\text{YTi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11}$, with x equal to 0.0, 0.2 and 0.4. The best fits confirm that Co atoms preferentially occupy the j and f sites. The hyperfine fields of the measured samples reach a maximum at $x = 0.2$, which is in agreement with the results of magnetic measurements. By comparing the experimental results of Mössbauer spectra of $\text{YTi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11}$, $\text{Y}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11}\text{B}$ and $\text{YTi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11}$, we analyze the difference of the 3d band structure between YTiFe_{11} and $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

PACC: 7530