

金属间化合物 PrMn_6Sn_6 的结构、磁性与 ^{119}Sn 穆斯堡尔谱研究*

黄彦君¹⁾ 厉淑贞¹⁾ 韩志达^{1,2)} 吕丽娅^{2,3)} 夏元复^{1)†}

1) 南京大学物理系, 南京 210093)

2) 南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

3) 南京大学江苏省纳米技术重点实验室, 南京 210093)

(2006 年 7 月 27 日收到, 2006 年 8 月 31 日收到修改稿)

采用电弧熔炼法制备了金属间化合物 PrMn_6Sn_6 . X 射线衍射表明该化合物具有 HoFe_6Sn_6 型(空间群为 $Immm$) 晶体结构. 磁测量表明该化合物为铁磁性, 居里温度为 325 K. 在 15—360 K 范围内测量了 ^{119}Sn 穆斯堡尔谱, 得到了 8 个 Sn 原子晶位的转移超精细场随温度的变化, 并且讨论了 Mn 亚晶格与 Pr 亚晶格的磁有序方向.

关键词: PrMn_6Sn_6 , 穆斯堡尔谱, 磁结构

PACC: 6155H, 7680

1. 引言

近年来 RT_6X_6 型金属间化合物(其中 R 代表稀土元素; T 代表过渡族金属元素, 主要为 Mn, Fe; X 代表 Sn, Ge 等)逐渐引起了人们的注意^[1-6]. 这源于 20 世纪 80 年代人们对永磁材料的探索时发现了第一个该类型的化合物—— HfFe_6Ge_6 ^[7]. 随后人们又发现, 不同的 R, T, X 元素进行组合, 可以形成大量该类化合物, 但是由于最初预期其磁性能过于贫乏而未引起人们的重视. 直到 Venturini 等^[8]进行大量的比较与研究后, 发现 NdMn_6Ge_6 的净磁磁化率几乎与号称永磁王的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相当, 有望从中开发出新型的永磁材料. 进入 20 世纪 90 年代以后, 化合物的巨磁电阻、巨磁热等效应逐渐成为研究的热点, RT_6X_6 型金属间化合物被认为具有丰富的磁性和传导特性而重新受到人们的重视^[4, 9, 10].

迄今为止, 对应于不同的 R, T 和 X 原子, 共发现 4 种晶体结构, 相应的磁结构, 已提出了不少于 7 种模型. 4 种晶体结构分别为 HfFe_6Ge_6 型(空间群为 $P6/mmm$)、 YCo_6Ge_6 型(空间群为 $P6/mmm$)、 HoFe_6Sn_6 型(空间群为 $Immm$)、 TbFe_6Sn_6 型(空间群

为 $Cmcm$), 它们的晶体结构均非常相近, 这有别于其他诸如 R_2T_{12} , R_2T_{17} 等仅具有一种或两种晶体结构的新型金属间化合物, 从而预示着丰富的性质. 该类化合物的结构、磁性与各个元素原子的半径、壳层电子有着直接的联系, 然而作者至今未见有系统的研究报道. 对有些轻稀土元素如 La, Ce, Eu 等, 也未见有报道可形成该类化合物, 这可能与热稳定性有关, 因而样品的退火过程显得尤为重要^[11, 12]. RT_6X_6 型金属间化合物的磁特性主要表现为两个次晶格(R 次晶格和 T 次晶格)内及它们之间的交换相互作用的竞争. 对于 RMn_6Sn_6 (HfFe_6Ge_6 型晶体结构), 一般而言, R 次晶格的易磁化方向为 c 轴, 而 Mn 次晶格易磁化方向为垂直于 c 轴. Mn 次晶格的交换作用最强, 决定了 Mn 次晶格具有较高的磁有序温度, 其次为层间 Mn 次晶格及 R 与 Mn 次晶格间的交换作用, 最弱的为 R 次晶格之间的交换作用, 其有序温度较低^[13]. 处于 Mn 次晶格与 R 次晶格之间的 Sn 原子, 是研究该类金属间化合物磁结构的穆斯堡尔探针原子, 通过研究其四极相互作用与磁超精细相互作用, 可以获得有关的磁结构信息. 为此, 我们制备了 PrMn_6Sn_6 , 通过 X 射线衍射(XRD)、磁测量及 ^{119}Sn 穆斯堡尔谱, 系统地研究了这一新型

* 国家自然科学基金(批准号: 10575051)资助的课题.

† E-mail: hjj1231@gmail.com

金属间化合物的结构和磁性.

2. 实 验

实验样品采用传统的电弧熔炼与退火技术进行制备. 首先将相应配比的高纯金属 Pr ($>99.9\%$), Mn (99.95%), Sn (99.9%) 置于电弧熔炼炉的水冷铜坩埚中进行熔炼, 为保证样品的均匀性, 翻转样品熔炼多次. 为消除内应力、获得单相的化合物, 将样品封于抽真空的石英管中, 然后置于马弗炉内于 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 退火两周, 之后直接在水中淬火. 在高于 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下进行退火, 样品生成大量的杂相. 试样物相和结构由 XRD 进行鉴别与计算, 使用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线. 晶体结构分析采用 FullProf 软件^[14], 通过拟合得到图谱的晶格常数与衍射指数. 磁测量是在 Quantum Design 公司生产的超导量子干涉仪 (SQUID) 上进行的. 热磁曲线测量范围为 $10\text{--}400\text{ K}$, 所加外场为 $3.98 \times 10^3\text{ A/m}$. 穆斯堡尔谱测量采用等加速模式, 温度测量范围为 $15\text{--}360\text{ K}$. 采用的放射源是活度为

$1.8 \times 10^8\text{ Bq}$ 的 $\text{Ca}^{119}\text{SnO}_3$ 源, 所有的穆斯堡尔谱采用高纯 $\alpha\text{-Fe}$ 箔进行速度校准, 中心位移 (CS) 相对于 CaSnO_3 室温时 ^{119}Sn 穆斯堡尔谱的谱中心. 穆斯堡尔谱分析采用基于遗传算法的 MossWinn^[15, 16] 软件, 所有的谱均采用 256 道进行拟合.

3. 结果及讨论

3.1. XRD

XRD 表明试样为 HoFe_6Sn_6 型晶体结构 (空间群为 Immm). 采用 FullProf 软件进行分析, 得到晶格常数 $a = 0.9074(1)\text{ nm}$, $b = 2.8975(1)\text{ nm}$, $c = 0.5575(1)\text{ nm}$, 与文献 [6, 12] 测得的数值相当. 这说明 PrMn_6Sn_6 中 Pr 原子具有 2 个晶体学位置, 即 $2a$, $4h$; Mn 原子具有 4 个晶位, 分别为 $4f$, $8k$, $8n$, $16o$; Sn 原子具有 8 个晶位, 分别为 $4e$, $4g1$, $4g2$, $4g3$, $4h1$, $4h2$, $4h3$, $8n$ ^[17]. 8 个 Sn 原子晶位对应的最近邻原子配位环境如图 1 所示.

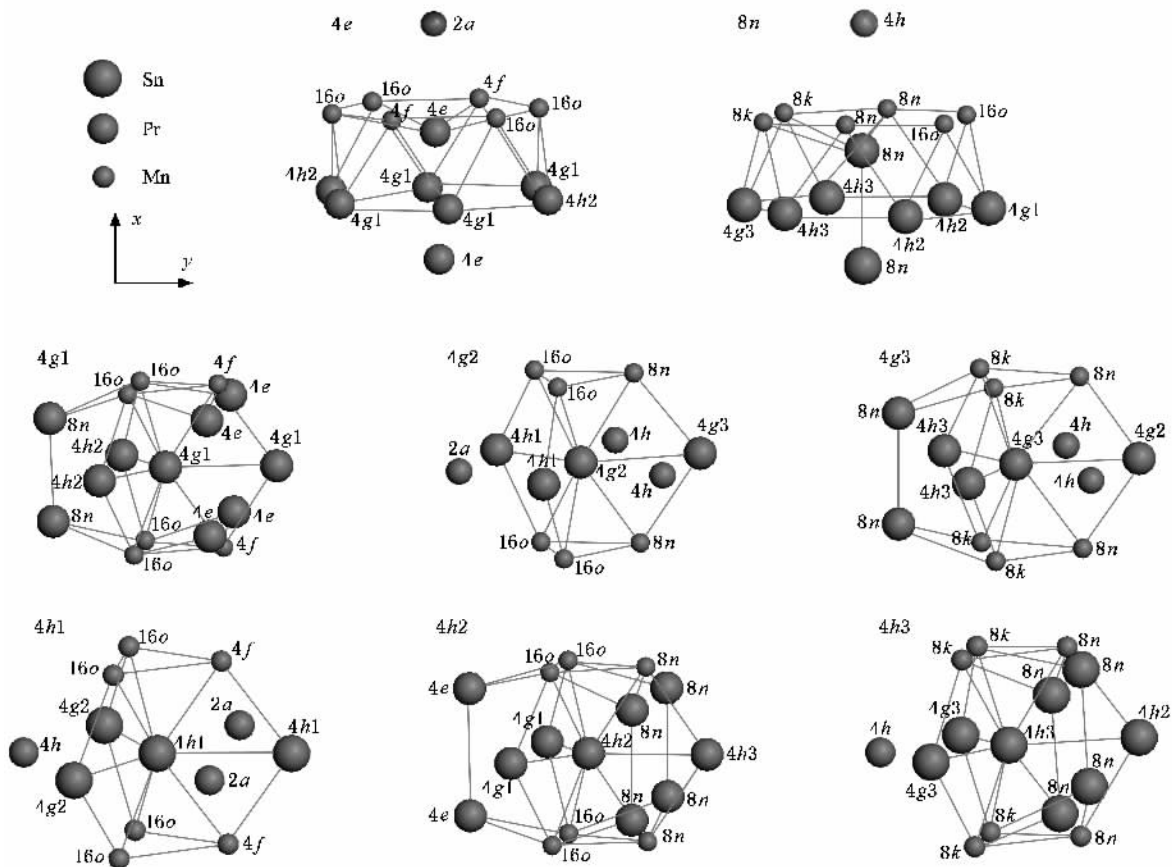


图 1 PrMn_6Sn_6 中各 Sn 原子晶体学位置及其最近邻原子示意图

3.2. 磁测量

试样的热磁曲线如图 2 所示,这表明 PrMn_6Sn_6 具有典型的铁磁特性,居里温度 $T_C = 325\text{ K}$,该值比 Weitzer 等^[12]得到的结果要小些,可能是由于试样制备与退火过程不同引起的.由于 Pr 次晶格与 Mn 次晶格均为铁磁耦合,而 Pr-Mn 次晶格之间具有较强的铁磁耦合相互作用,使得 Pr 与 Mn 亚晶格同时有序,这与其他重稀土元素组成的 $R\text{Mn}_6\text{Sn}_6$ 金属间化合物的磁结构不同^[18,19].当温度低于 100 K 时,曲线开始随温度降低而下降,这是由于 PrMn_6Sn_6 在 $3.98 \times 10^3\text{ A/m}$ 外场下两个亚晶格磁化随温度变化不同而引起的^[18].

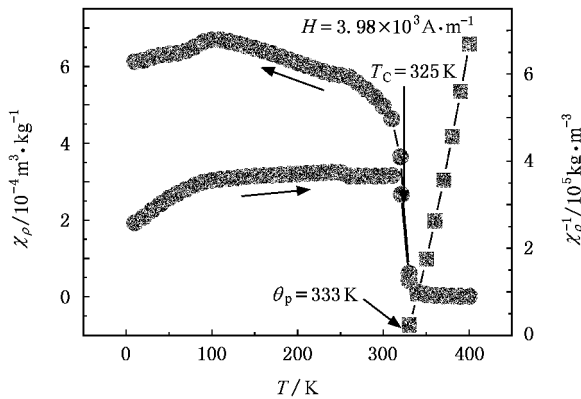


图 2 PrMn_6Sn_6 的场冷与零场冷磁化曲线

顺磁态时,磁化率的倒数随温度呈线性关系,遵从居里-外斯定律

$$\chi(T) = C/(T - \theta_p),$$

其中 θ_p 为居里-外斯温度,

$$C = N_A \mu_{\text{eff}}^2 / (3k_B).$$

这里 N_A 为阿伏伽德罗常量, μ_{eff} 为有效磁矩,以玻尔磁子 μ_B 为单位, k_B 为玻尔兹曼常数. 得到 $\theta_p = 333\text{ K}$, $C = 3.2 \times 10^{-7}\text{ m}^3\text{ kg/K}$, $\mu_{\text{eff}} = 8.7\mu_B$, 该值与文献^[11,12]中的值相近. 由

$$\mu_{\text{eff}}^2 = \mu_p(\mu_p + 2)$$

可得到 PrMn_6Sn_6 的每分子顺磁磁矩 $\mu_p = 7.8\mu_B$. 图 3 所示为 10 和 300 K 时 PrMn_6Sn_6 的磁化曲线,可以得到 10 和 300 K 时质量饱和磁化强度分别为 63.2 和 37.3 Am^2/kg , 相应的每分子平均饱和磁矩 μ_s 分别为 $13.4\mu_B$, $7.9\mu_B$, 与 NdMn_6Sn_6 的值相近^[20]. 典型的 Mn 原子基态磁矩约为 $2\mu_B$, 如果两个亚晶格完全铁磁有序, 则基态时每分子饱和磁矩应该接近

$15.6\mu_B$. 测得的 10 K 时的 μ_s 略接近该值, 表明两个亚晶格之间为铁磁耦合. 顺磁磁矩 μ_p 与 300 K 的饱和磁矩 μ_s 的比值为 0.98, 认为 PrMn_6Sn_6 磁性遵守局域模型.

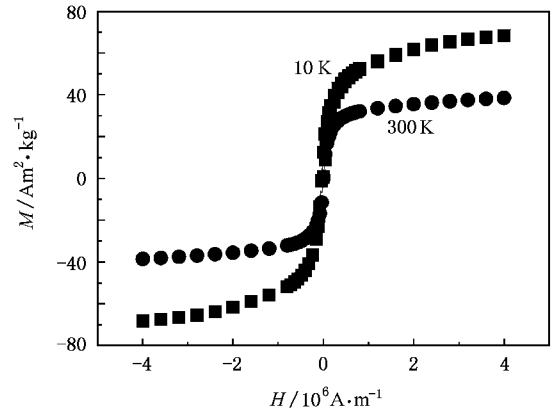


图 3 在 10 和 300 K 时质量磁化强度 M 随外场 H 的变化

3.3. 穆斯堡尔谱测量

图 4 所示为在 360 和 330 K 测量的 ^{119}Sn 穆斯堡尔谱. 360 K 测量的谱表现为一顺磁峰, 其中 CS 为 $1.98(7)\text{ mm/s}$, 四极分裂(QS)为 $1.06(1)\text{ mm/s}$, 线宽为 $1.39(2)\text{ mm/s}$. 这与 NdMn_6Sn_6 , HoFe_6Sn_6 穆斯堡尔谱参数相类似^[6,17]. 仅出现一套单峰是由于 8 个晶体学位置的 Sn 原子穆斯堡尔谱参数不可分辨的缘故. 因而, 在下面的分析中, 我们约束所有的子谱线宽与 CS 值相等. 在居里温度以下, 所测量的穆斯堡尔谱用 9 套子谱进行拟合, 其中 8 套分别对应于 Sn 原子的 8 个晶位. 前 8 套子谱的峰面积约束为 1:2:1:1:1:1:1:1, 另一套为位于谱中间的非磁子谱. 如图 1 所示, 8 个 Sn 原子中 Ae 与 $8n$, $Ag1$ 与 $4h2$, $Ag2$ 与 $4h1$ 分别具有类似的最近邻原子配位环境. 由于未能得到相应的 Wigner-Seitz 晶胞体积, 因而在分析时也把具有相同配位环境的 Sn 原子的所有穆斯堡尔谱参数约束为相等.

由于 Sn 原子为非磁性原子, 本身没有磁矩, 其超精细场来源于 Sn 原子的近邻磁性原子, 称为转移超精细场 (transferred hyperfine field). 根据热磁测量, PrMn_6Sn_6 温度低于 325 K 时 Pr 原子亚晶格与 Mn 原子亚晶格同时产生磁有序, 因而 Pr 与 Mn 同为磁性原子. 故 Sn 原子位的超精细场随着近邻 Mn 原子数的增加而增加, 随近邻 Pr 原子数的增大而减小^[6,12]. 因而拟合的子谱中, 相应于 $4g1$ 和 $4h2$ 位的

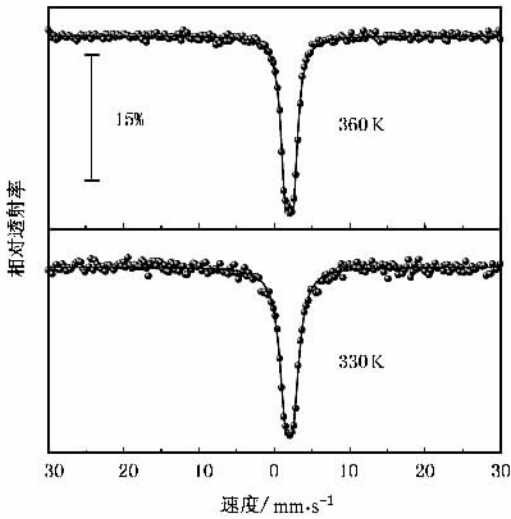


图 4 在 360 和 330 K 测量的穆斯堡尔谱

Sn 原子应具有最大的超精细场(仅 6 个最近邻 Mn 原子),其次为 8n 4e 和 4h3 位的 Sn 原子(6 个最近邻 Mn 原子与 1 个最近邻 Pr 原子) Ag2 和 4h1 位具有 6 个最近邻 Mn 原子与 3 个最近邻 Pr 原子,其超精细场为最小.各个 Sn 原子位置超精细场的大小按以下顺序约束:

$$H_{hf}^{4g1} = H_{hf}^{4h2} > H_{hf}^{8n} \\ = H_{hf}^{4e} > H_{hf}^{4h3} > H_{hf}^{4g3} > H_{hf}^{4g2} = H_{hf}^{4h1}.$$

图 5 所示为铁磁状态时不同温度下测得的穆斯堡尔谱.由图 5 可以看出,理论拟合谱与实验数据能较好的符合.8 个子谱的 CS 值在温度 15—327 K 时的范围为 1.91—1.98 mm/s,与顺磁态的参数相近,因而未能观察到明显的二次多普勒效应.除了 8 套子谱对应的磁分裂谱外,所有的谱中间处均存在顺磁子谱,在大于 300 K 时其比例较大(高于 15%),这表明测量穆斯堡尔谱时存在一定的热滞^[21],也可能是由于磁非均匀性引起的^[22].非磁成分在低至 15 K 的温度仍存在,这表明样品中有少量含 Sn 顺磁杂质.根据其 15 K 时非磁子谱的面积比例,可以估算其含量约为 6%,这表明我们制备的样品近似为单相.

在 300—15 K 的穆斯堡尔谱中,相应于磁分裂的 6 个吸收峰,左翼两个主峰之间的距离比右翼两个主峰之间的距离要大,并且在整个温度范围内没有明显的变化,这与 Grandjean 等^[6]测量的 NdMn₆Sn₆ 的 ¹¹⁹Sn 穆斯堡尔谱相近.因此我们认为 PrMn₆Sn₆ 与 NdMn₆Sn₆ 具有近似的磁结构,即 Mn 原子磁矩垂直于 a 方向,Pr 原子磁矩也垂直于 a 方向,与 Mn 原子铁磁耦合.这也可以从 8n 与 4e 位的 QS 值进行

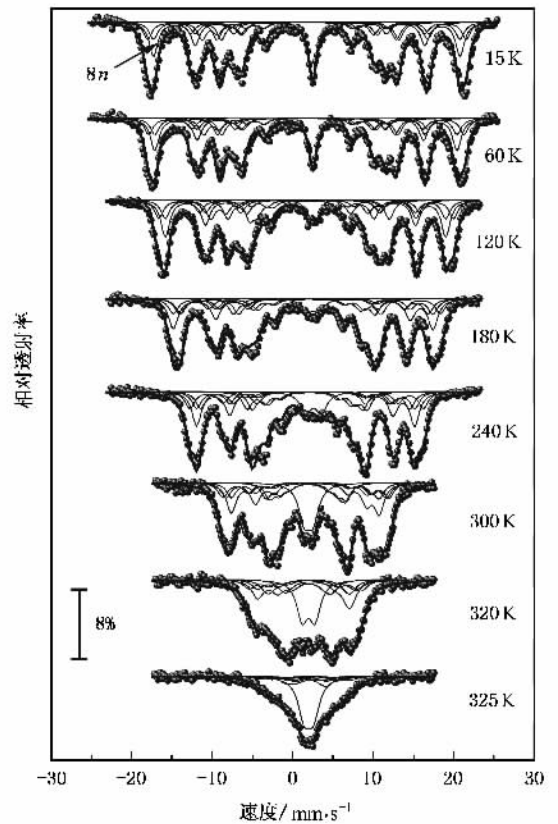


图 5 铁磁态时不同温度下测得的穆斯堡尔谱

判断.

从图 1 可知,根据对称性分析可以判定 8n 与 4e 位的电场梯度(EFG)主轴张量 V_{zz} 应指向 a 轴,而其他 6 个 Sn 原子位的 EFG 主轴分量 V_{zz} 应指向 b 轴.穆斯堡尔谱的 QS 可表示为

$$\Delta = \frac{eQV_{zz}}{4}(3\cos^2\theta - 1 + \eta\sin^2\theta\cos2\varphi), \quad (1)$$

其中, θ 和 φ 分别为 Sn 原子位上转移超精细场方向与 V_{zz} 的极角和方位角, Q 为 Sn 原子核激发态的电四极矩.

对 8n 和 4e 位的 Sn 原子,其转移超精细场应接近于 bc 平面,相应的 EFG 主轴张量 V_{zz} 均大于零,因而(1)式中 $\theta \approx 0$,且有 $\eta = 0$,它们的 QS 值均小于零.拟合的 QS 值在 -0.41—-0.99 mm/s 范围之内.根据测量的磁化曲线,在低于 100 K 时磁化率开始减小,但根据各个穆斯堡尔谱中吸收峰的位置随温度的变化,我们未能观察到有明显的自旋重取向的变化^[6].4h1 4h2 Ag1 和 4g2 位的 Sn 原子仍有 $\eta = 0$,但是由于 EFG 和转移的超精细场的复杂性,我们未能对这些穆斯堡尔谱参数给出更为详细的解释.关于磁结构的推断,还需要用中子散射方法作进一

步研究才能确定.

图 6 所示为 Sn 原子位置超精细场随温度变化的曲线. 从图 6 可以看出, 各套子谱的超精细场在温

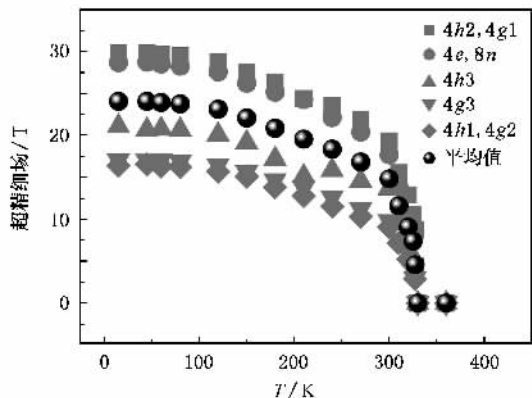


图 6 8 个晶体学位置超精细场随温度的变化

度低于 60 K 时逐渐接近饱和. 图 6 同时示出了所有 Sn 原子位的超精细场经加权平均后随温度的变化关系, 外推可得 0 K 时的超精细场约为 24.0 T.

4. 结 论

制备的金属间化合物 PrMn_6Sn_6 为 HoFe_6Sn_6 (空间群为 $Im\bar{3}m$) 型晶体结构, 其晶格常数为 $a = 0.9074(1) \text{ nm}$, $b = 2.8975(1) \text{ nm}$, $c = 0.5575(1) \text{ nm}$. 磁测量表明 PrMn_6Sn_6 为铁磁性, 居里温度为 325 K. 测量了不同温度时的 ^{119}Sn 穆斯堡尔谱, 相应于 8 个晶体学位置, 采用简化的 8 套子谱进行拟合, 得到较好的结果. 研究表明低于 60 K 时, 8 个 Sn 原子位的转移超精细场接近饱和, 外推得到平均超精细场为 24.0 T.

- [1] Venturini G 2005 *J. Alloys Compd.* **400** 37
- [2] Ihou-Mouko H, Venturini G 2005 *J. Alloys Compd.* **396** 59
- [3] Zhao P, Zhang S Y, Cheng Z H *et al* 2002 *Chin. Phys.* **11** 955
- [4] Yao J L, Wang R W, Yang D R *et al* 2004 *Chin. Phys.* **13** 542
- [5] Rao X L, Cullen J, Skumryev V *et al* 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 6983
- [6] Grandjean F, Long G L, Mahieu B *et al* 2005 *J. Phys.: Condens. Matter* **17** 4665
- [7] Olenitch R R, Aksehrud L G, Yarmoliuk U A P 1981 *Dopov. Akad. Nauk. Ukr. RSR A* **2** 84
- [8] Venturini G, Welter R, Malaman B 1992 *J. Alloys Compd.* **185** 99
- [9] Zhang S Y, Yao J L, Zhang L G *et al* 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 7687
- [10] Zhang S Y, Zhao T Y, Shen B G *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 3825
- [11] Malaman B, Venturini G, Idrissi B C E *et al* 1997 *J. Alloys Compd.* **252** 41
- [12] Weitzer F, Leithe-Jasper L, Hiebl K *et al* 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 8447
- [13] Guo G H, Zhang H B 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5879 (in Chinese) [郭光华、张海贝 2005 物理学报 **54** 5879]
- [14] Rodríguez-Carvajal J 1993 *Physica B* **192** 55
- [15] Klencsar Z 1997 *Nucl. Instr. Meth. B* **129** 527
- [16] Klencsar Z, Kuzmann E, Vertes A 1996 *J. Rad. Nucl. Chem.* **210** 105
- [17] Cadogan J M, Suharyana, Ryan R H *et al* 2001 *IEEE Trans. Magn.* **37** 2606
- [18] Hu J, Wang K Y, Hu B P *et al* 1995 *J. Phys.: Condens. Matter* **7** 889
- [19] Malaman B, Venturini G, Roques B 1988 *Mat. Res. Bull.* **23** 1629
- [20] Han J, Marasinghe G K, Yang J B *et al* 2004 *J. Phys.: Condens. Matter* **16** 5407
- [21] Liu X B, Ryan D H, Altounian Z 2004 *J. Magn. Magn. Mater.* **270** 305
- [22] Ryan D H, Elouneq-Jamroz M, Lierop J V *et al* 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 117202

Structure , magnetism and ^{119}Sn Mössbauer spectral study on intermetallic compound PrMn_6Sn_6 *

Huang Yan-Jun¹⁾ Li Shu-Zhen¹⁾ Han Zhi-Da^{1,2)} Lü Li-Ya^{2,3)} Xia Yuan-Fu¹⁾†

¹⁾ Department of Physics , Nanjing University , Nanjing 210093 , China)

²⁾ State Key Laboratory of Solid State Microstructures , Nanjing University , Nanjing 210093 , China)

³⁾ Key Laboratory for Nano Technology of Jiangsu Province , Nanjing University , Nanjing 210093 , China)

(Received 27 July 2006 ; revised manuscript received 31 August 2006)

Abstract

The intermetallic compound PrMn_6Sn_6 was prepared by arc-melting and showed a HoFe_6Sn_6 -type (group space : $Immm$) structure. The compound is ferromagnetic , where the Mn- and Pr-sublattices are ferromagnetically coupled ,and has a Curie temperature of 325 K. The ^{119}Sn Mössbauer spectra between 15 and 360 K were measured , and were analyzed by a simplified model according to the eight Sn crystallographic sites with different nearest-neighbors environment , and the corresponding transferred hyperfine fields and the average value dependence on temperature were obtained. The magnetic structure of the two sublattice is discussed.

Keywords : PrMn_6Sn_6 , Mössbauer spectrum , magnetic structure

PACC : 6155H , 7680

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10575051).

† E-mail : hyj1231@gmail.com