

# 镧二元固溶体 $\text{TbGa}_{1-x}\text{Ge}_x$ ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) 的结构与磁性<sup>\*</sup>

张继业 骆 军 梁敬魁<sup>†</sup> 纪丽娜 刘延辉 李静波 饶光辉

(中国科学院物理研究所北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100190)

(2008 年 3 月 31 日收到, 2008 年 5 月 13 日收到修改稿)

采用电弧熔炼法在高纯氩气保护下合成了一系列  $\text{TbGa}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) 样品. X 射线粉末衍射数据表明, 样品均为正交晶系的 CrB 型结构, 空间群为  $Cmcm$ .  $\text{TbGa}_{1-x}\text{Ge}_x$  化合物的晶格常数随 Ge 含量的增加而线性减小,  $\text{TbGa}$  和  $\text{TbGe}$  镧二元系在  $0 \leq x \leq 0.4$  范围内形成固溶体. 化合物的顺磁居里温度以及有效磁矩由热磁测量结果确定. 相变温度由交流磁化率的测量获得. 随 Ge 含量的增加, 化合物的相变温度单调下降. 变温 X 射线粉末衍射实验表明,  $x = 0.2$  和  $0.3$  的样品在 110—273 K 范围内无结构相变.

关键词:  $\text{TbGa}$ - $\text{TbGe}$  镧二元系, CrB 结构, 居里温度, 磁化强度

PACC: 6110M, 7550C, 7560

## 1. 引 言

近年来, 由于磁热效应材料在磁制冷方面的潜在应用价值, 磁热效应材料和磁制冷技术越来越受到人们的关注. 磁制冷技术是一种环保技术, 相比于传统的气体制冷技术, 它具有无排放以及高效节能等特点<sup>[1]</sup>. 利用顺磁离子盐作为制冷工质的磁制冷机早已应用在科学实验中以获得 1 K 以下的低温<sup>[2]</sup>. 目前人们的研究重点是 80 K 至室温的磁制冷材料, 如果能取得突破, 则能产生巨大的经济和社会效益.

稀土金属 Gd 一直以来都被认为是最好的室温磁制冷材料<sup>[3]</sup>, 其居里温度为 293 K. 但是金属 Gd 价格昂贵, 很难应用到日常生活当中. 因此, 寻找 Gd 的替代材料就显得非常重要. 1997 年, 美国的 Pecharsky 和 Gschneidner<sup>[4]</sup> 在  $\text{Gd}_5\text{Si}_4$ - $\text{Gd}_5\text{Ge}_4$  镧二元系中发现了  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  材料, 它具有两倍于 Gd 的巨磁热效应. 接下来的几年中, 人们相继在 Ni-Mn-Ga 合金<sup>[5,6]</sup>,  $\text{La}(\text{Fe}_{13-x}\text{Si}_x)\text{H}_y$  合金<sup>[7-9]</sup>, 以及钙钛矿结构锰氧化物<sup>[10-12]</sup> 等体系中发现了巨磁热效应.

稀土 ( $R$ ) 金属与 Ga 或 Ge 的等原子化合物  $R\text{Ga}$

和  $R\text{Ge}$  均为正交晶系的 CrB 型结构, 空间群为  $Cmcm$ .  $R\text{Ga}$  化合物都是铁磁性的, 其中  $\text{TbGa}$  的居里温度  $T_C$  为 155 K 左右. 而当  $R$  的原子序数大于 Nd 的原子序数时,  $R\text{Ge}$  化合物表现为反铁磁性,  $\text{TbGe}$  的奈尔温度  $T_N = 48$  K. 在发现巨磁热效应材料  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  的镧二元系中,  $\text{Gd}_5\text{Si}_4$  和  $\text{Gd}_5\text{Ge}_4$  均为正交晶系的  $\text{Sm}_5\text{Ge}_4$  型结构, 且  $\text{Gd}_5\text{Si}_4$  为铁磁性,  $T_C = 336$  K,  $\text{Gd}_5\text{Ge}_4$  为反铁磁性,  $T_N = 15$  K<sup>[13]</sup>. 由此可见,  $\text{TbGa}$ - $\text{TbGe}$  镧二元系与  $\text{Gd}_5\text{Si}_4$ - $\text{Gd}_5\text{Ge}_4$  镧二元系在晶体结构以及磁性等方面有诸多相似之处. 因此, 本文研究了镧二元固溶体  $\text{TbGa}_{1-x}\text{Ge}_x$  的结构与磁性, 以期在其中找到具有大磁热效应的材料.

## 2. 实 验

### 2.1. 试样的制备

原料纯度为 99.9% 的 Tb, 99.99% 的 Ga 和 99.999% 的 Ge, 用电弧熔炼法在高纯氩气保护下在水冷铜坩埚中合成了名义成分为  $\text{TbGa}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) 的化合物. 为补偿熔炼过程中 Tb 元素的挥发和可能氧化损失, 原料中 Tb 适当过

<sup>\*</sup> 国家重点基础研究发展计划(973)项目(批准号: 2006CB601101)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: jkliang@aphy.iphy.ac.cn

量. 为了确保样品的均匀性, 铸锭反复熔炼 4 次, 且每次熔炼后翻转样品. 制得的样品用 Ta 片包覆后密封入真空石英管中, 在 1173 K 下退火 3 周, 最后在水中进行冷淬. 制得的样品去掉氧化皮后在丙酮保护下研磨成粉末, 然后过筛(400 目), 以备在 X 射线衍射和磁测量实验中使用.

## 2.2. 试样的 X 射线粉末衍射分析及磁性测量

样品的室温及变温 X 射线粉末衍射数据的收集在 Rigaku D/max 2500 型粉末衍射仪上进行, 采用  $\text{Cu K}\alpha$  辐射 (45 kV  $\times$  250 mA), 石墨单色器, 步进扫描模式, 步长为  $2\theta = 0.02^\circ$ , 采样时间为 1 s, 收集范围  $2\theta = 15^\circ\text{--}130^\circ$ . 变温衍射实验温度范围为 113—273 K.

用超导量子干涉磁强计 (SQUID magnetometer) 测量样品的热磁曲线 (在 1000 Oe (1 Oe = 79.5775 A/m) 下, 温度范围为 5 K 到居里温度以上) 和温度为 5 K 时的磁化曲线 ( $M$ - $H$  曲线). 用互感电桥在固定频率 240 Hz 下测量样品 90—300 K 的交流磁化率.

## 3. 实验结果与分析

### 3.1. 晶体结构

图 1 是样品的室温 X 射线粉末衍射谱. 如图 1 所示, 样品均为单相, 晶体结构为正交晶系的  $\text{CrB}$  型结构, 空间群为  $\text{Cmcm}$ . 所有的室温 X 射线粉末衍射数据均用 Rietveld 峰形拟合法 Fullprof 程序进行结构修正. 图 2 是其中一个样品  $\text{TbGa}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$  的修正结果. 修正结果表明, Ga 原子占据  $4c$  等效点 ( $0, y_{\text{Tb}}, 1/4$ ), Ge 原子和 Ge 原子随机占据另一个  $4c$  等效点 ( $0, y_{\text{Ga/Ge}}, 1/4$ ), 修正得到的  $y_{\text{Tb}}$  和  $y_{\text{Ga/Ge}}$  值列于表 1 中. 计算谱线与实验谱线十分吻合, 也证明了样品

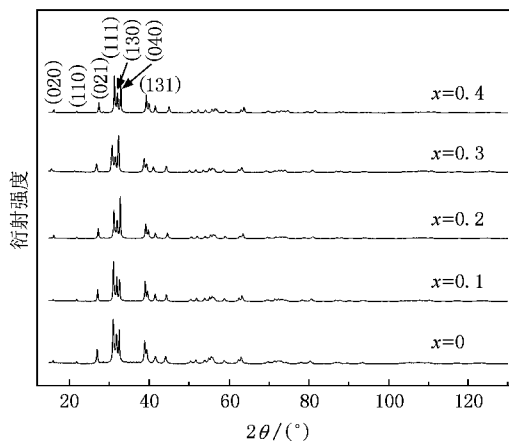


图 1  $\text{TbGa}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) 系列化合物的 X 射线粉末衍射图谱

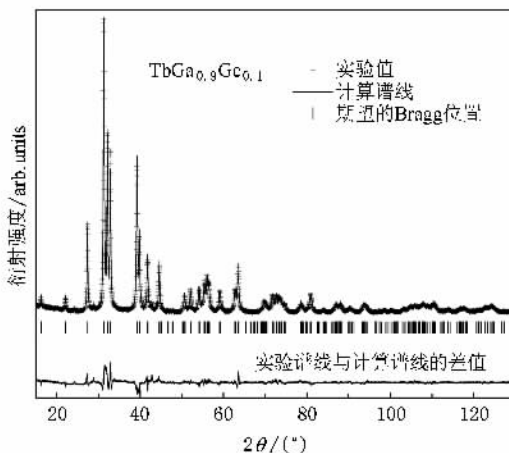


图 2 样品  $\text{TbGa}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$  的 X 射线衍射数据修正结果 (修正结果为: 图形剩余方差因子  $R_p = 12.5\%$ , 加权图形剩余方差因子  $R_{wp} = 15\%$ , 可期望的剩余方差因子  $R_{exp} = 6.06\%$ )

的单相性. 修正得到的样品的晶格常数表示在图 3 中, 并同时列于表 1 内. 由图 3 可知, 随着 Ge 含量

表 1  $\text{TbGa}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) 系列化合物的晶格常数  $a, b, c, V$ , 原子位置  $y_{\text{Tb}}, y_{\text{Ga/Ge}}$  以及内禀磁性参数: 居里温度  $T_C$ , 顺磁居里温度  $\theta_p$  和有效玻尔磁子数  $n_{\text{eff}}$

$x$	晶格常数				$y_{\text{Tb}}$	$y_{\text{Ga/Ge}}$	$T_C/\text{K}$	$n_{\text{eff}}/\mu_B$	$g \sqrt{J(J+1)}$	$\theta_p/\text{K}$
	$a/\text{nm}$	$b/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	$V/\text{nm}^3$						
0	0.43143(2)	1.09301(4)	0.40798(2)	0.19238(3)	0.14089(4)	0.42607(7)	153	9.42	9.72	158
0.1	0.43214(1)	1.08944(3)	0.40626(1)	0.19126(2)	0.14090(3)	0.42551(5)	139	9.46	9.72	142
0.2	0.43213(1)	1.08610(3)	0.40434(1)	0.18977(2)	0.14113(3)	0.42625(6)	130	9.64	9.72	135
0.3	0.43134(2)	1.08138(4)	0.40169(2)	0.18737(2)	0.14043(3)	0.42514(5)	122	9.66	9.72	128
0.4	0.43161(1)	1.08006(2)	0.40028(1)	0.18660(1)	0.14057(3)	0.42376(5)	/	9.76	9.72	85

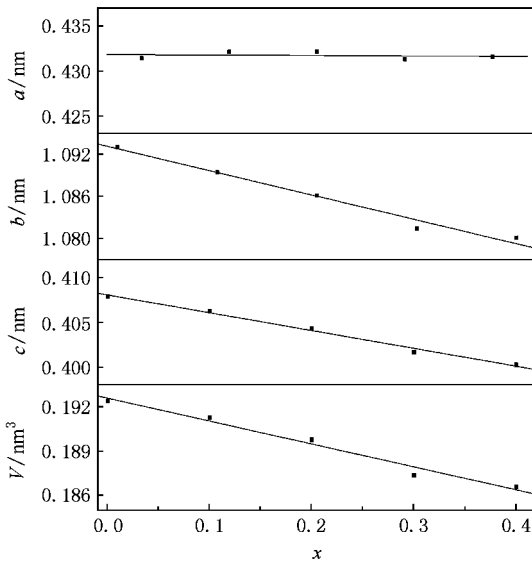


图3 TbGa<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>化合物晶格常数随 Ge 含量变化图

( $x$ ) 的增加, TbGa<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 化合物的晶格常数随 Ge 含量  $x$  呈线性变化. 其中  $a$  的变化不明显,  $b, c$  以及晶胞体积  $V$  均线性减小. 晶胞体积  $V$  与 Ge 含量  $x$  的关系可近似表示为  $V = 192.57 - 15.47x$ . 这说明, TbGa 和 TbGe 二元系在  $0 \leq x \leq 0.4$  范围内形成固溶体.

### 3.2. 磁性测量结果

图 4 是成分为 TbGa<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> ( $x = 0, 0.1, 0.2$  和  $0.3$ ) 的化合物在零场冷却和 0.1 T 带场冷却条件下的热磁曲线, 图 5 是这些样品 90—300 K 的交流磁化率数据. 由图 4 可见, 样品的场冷和零场冷曲线在低温段有很大的差别. 这主要是由于 Tb 的轨道量子数  $L$  比较大, 使化合物具有很大的磁晶各向异性性能. 大的磁晶各向异性能又导致畴壁狭窄, 畴壁能增加, 在温度较低时畴壁移动困难<sup>[13]</sup>. 化合物的有效玻尔磁子数 ( $n_{\text{eff}}$ ) 以及顺磁居里温度  $\theta_p$  是通过公式  $\chi = \frac{c}{T - \theta_p}$  用最小二乘法拟合热磁曲线的高温段获得<sup>[14]</sup>, 居里温度是由交流磁化率数据得到, 结果列于表 1 中. 可知, 随着 Ge 含量  $x$  的增加, 化合物 TbGa<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 的居里温度  $T_c$  以及顺磁居里温度  $\theta_p$  均减小.

图 6 是样品 TbGa<sub>0.6</sub>Ge<sub>0.4</sub> 的零场冷却热磁曲线. 该热磁曲线不同于通常的铁磁物质. 认为该样品具有弱铁磁性, 通过最小二乘法拟合得到其顺磁居里温度约为 85 K.

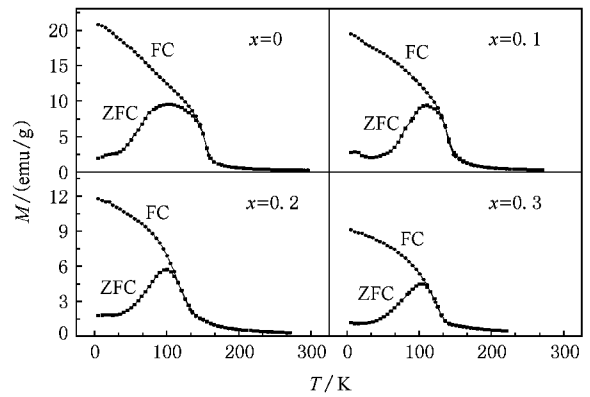


图4 TbGa<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 化合物在 0.1 T 下的磁化强度随温度的变化曲线 (图中 FC 和 ZFC 分别代表带场冷却和零场冷却)

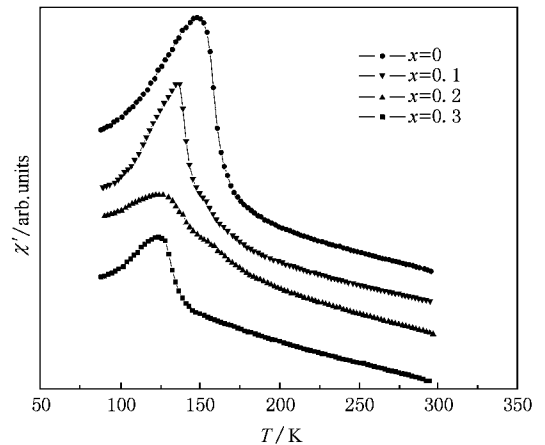


图5 TbGa<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 化合物在固定频率 240 Hz 下的交流磁化率  $\chi'$  随温度的变化曲线

样品在 5 K 下的磁化曲线见图 7 所示, 可知, 随 Ge 含量的增加, 相同磁场下化合物的磁化强度减小. 而且当磁场达到 5 T 时各样品的磁化强度仍然没有达到饱和.

Ge 的加入使得化合物 TbGa<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 中存在铁磁及反铁磁两种机理的竞争<sup>[14]</sup>. 随着 Ge 含量的增加, 反铁磁机理加强, 两种机理竞争的结果使化合物表现出来的铁磁性逐渐降低, 当 Ge 含量  $x = 0.4$  时化合物为弱铁磁性. 在 TbGa<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 体系中, 在有相当含量的 Ge 存在时, 铁磁与反铁磁两种相反作用达到某一比例, 可能会引起强烈的阻挫现象从而产生自旋玻璃行为<sup>[15]</sup>. 自旋玻璃的存在也会导致零场冷却和带场冷却的热磁曲线不重合. 但是, 当 Ge 含量为零时, 化合物的场冷和零场冷曲线在低温段仍

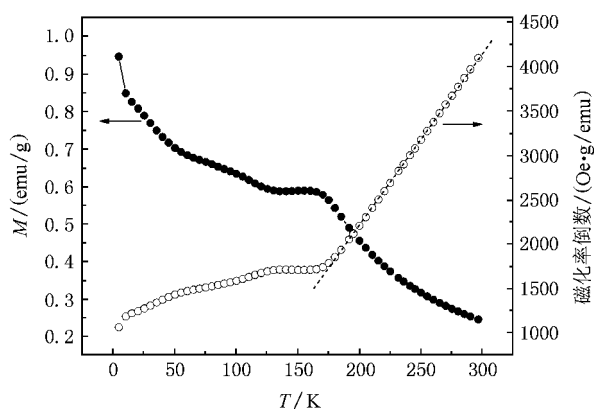


图 6  $\text{TbGa}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}$  化合物在 0.1 T 下的磁化强度及其磁化率倒数随温度的变化曲线(虚线为磁化率倒数曲线高温段的最小二乘法拟合结果)

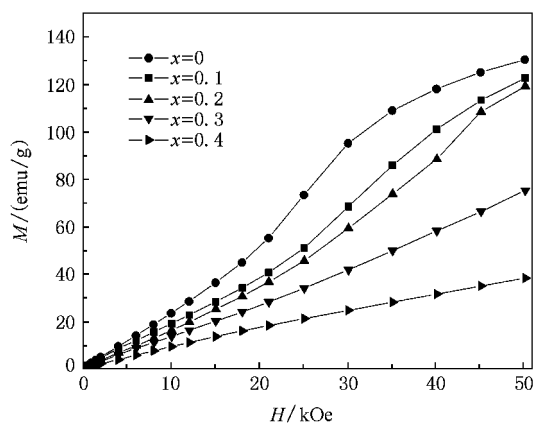


图 7  $\text{TbGa}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) 系列化合物在 5 K 下的磁化曲线

然有很大的差别, 因此我们认为磁各向异性导致的畴壁钉扎应该是产生这种现象的主要因素.

### 3.3. 变温衍射实验结果

$\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  材料的巨磁热效应, 来自于一级磁相变, 即在铁磁-顺磁相变发生的同时发生从正交结构到单斜结构的结构相变<sup>[16]</sup>. 为了观察  $\text{TbGa}_{1-x}\text{Ge}_x$  体系化合物在居里温度附近是否也有结构相变, 测量了样品  $\text{TbGa}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  以及  $\text{TbGa}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$  的变温 X 射线衍射数据. 图 8 和图 9 分别是样品  $\text{TbGa}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  以及  $\text{TbGa}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$  的变温 X 射线衍射图谱. 在远离化合物居里温度的地方, 温度间隔为 30 K, 在居里温度附近温度间隔为 10 K. 从两图可以看出, 衍射图花样随温度升高并没有明显的变化. 随温度升高, 衍射线向低角度移动, 这是由晶格的热膨胀引起. 在化合

物的居里温度附近并没有发现结构相变. 用 Rietveld 方法对各温度点的 X 射线衍射数据进行修正, 计算其晶胞参数. 对两个样品晶胞参数随温度的依赖关系进行最小二乘法拟合, 结果可表示成以下的线性关系(式中  $a, b, c$  的单位是 nm,  $V$  的单位是  $\text{nm}^3$ ,  $T$  的单位是 K):

对于样品  $\text{TbGa}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ , 有

$$a = 0.431086 + 4.38022 \times 10^{-6} T, \quad (1)$$

$$b = 1.081599 + 1.91323 \times 10^{-5} T, \quad (2)$$

$$c = 0.402712 + 6.18176 \times 10^{-6} T, \quad (3)$$

$$V = 0.18776495 + 0.00816 \times 10^{-3} T. \quad (4)$$

对于  $\text{TbGa}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$  则有

$$a = 0.430824 + 6.88202 \times 10^{-6} T, \quad (5)$$

$$b = 1.081016 + 1.202682 \times 10^{-5} T, \quad (6)$$

$$c = 0.400871 + 6.9866 \times 10^{-6} T, \quad (7)$$

$$V = 0.18686785 + 0.00731 \times 10^{-3} T. \quad (8)$$

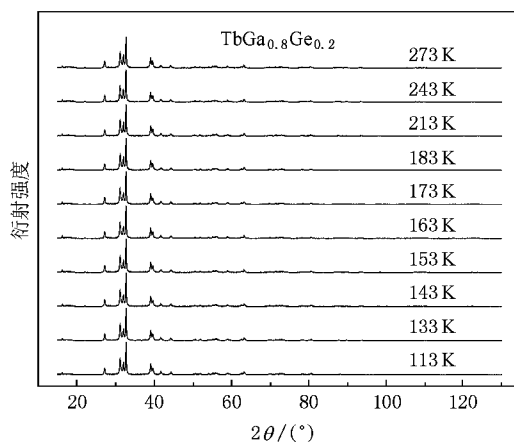


图 8  $\text{TbGa}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  化合物的变温 X 射线衍射图谱

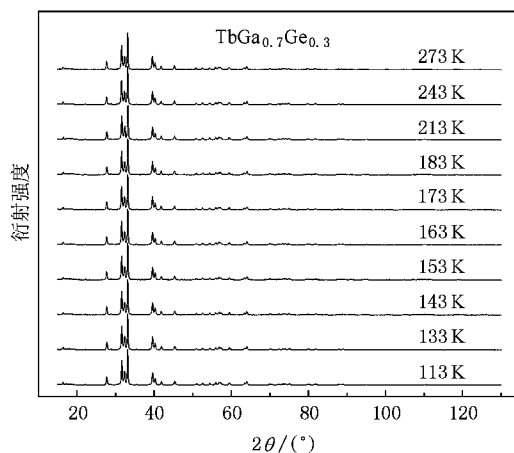


图 9  $\text{TbGa}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$  化合物的变温 X 射线衍射图谱

## 4. 结 论

合成了一系列  $\text{TbGa}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$  和  $0.3$ ) 化合物. X 射线衍射数据表明, 所有样品均为单相的 CrB 型结构. 化合物的晶格常数随 Ge 含量的增加呈线性减小. TbGa 和 TbGe 赧二元系在  $0 \leq x \leq 0.4$  范围内形成固溶体. 为了研究该体系化合物能否用作磁制冷材料, 用磁测量以及变温 X 射线衍

射等手段研究了化合物结构以及磁性. 结果表明, 随 Ge 成分的增加,  $\text{TbGa}_{1-x}\text{Ge}_x$  化合物的居里温度降低, 铁磁性也逐渐减弱.  $\text{TbGa}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}$  化合物显示弱铁磁性. 样品  $\text{TbGa}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  和  $\text{TbGa}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$  在其居里温度附近没有结构相变. 再加上由于窄畴壁的作用,  $\text{TbGa}_{1-x}\text{Ge}_x$  体系化合物的磁化强度不易饱和. 所以在赧二元固溶体  $\text{TbGa}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) 中, 并没有找到适合做磁制冷材料的化合物.

- [ 1 ] Zou J D, Shen B G, Sun J R 2007 *Chin. Phys.* **16** 3843
- [ 2 ] Steyert W A 1978 *J. Appl. Phys.* **49** 1216
- [ 3 ] Zimm C B, Jastrab A, Sternberg A, Pecharsky V K, Gschneider K A Jr, Osborne M, Anderson I 1998 *Adv. Cryog. Eng.* **43** 1759
- [ 4 ] Pecharsky V K, Gschneider K A Jr 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4494
- [ 5 ] Hu F X, Shen B G, Sun J R 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3460
- [ 6 ] Hu F X, Sun J R, Wu G H, Shen B G 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 5216
- [ 7 ] Chen Y F, Wang F, Shen B G, Hu F X, Sun J R, Wang G J, Cheng Z H 2003 *J. Phys.: Condens. Matter* **15** L161
- [ 8 ] Fujita A, Fujieda S, Hasegawa Y, Fukamichi K 2003 *Phys. Rev. B* **67** 104416
- [ 9 ] Fujieda S, Fujita A, Fukamichi K, Yamazaki Y, Iijima Y 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 653
- [ 10 ] Tang T, Gu K M, Gao Q Q, Wang D H, Zhang S Y, Du Y W 2000 *J. Magn. Magn. Mater.* **222** 110
- [ 11 ] Phan M H, Yu S C, Hur N H, Jeong Y H 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 1154
- [ 12 ] Phan M H, Yu S C 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **308** 325
- [ 13 ] Buschow K H J 1980 *Ferromagnetic Materials (Vol. 1)* (Amsterdam: Elsevier Science Publishers B. V.) p299—400
- [ 14 ] Leithe-Jasper A, Hiebl K 1996 *Phys. Stat. Sol. (A)* **155** 223
- [ 15 ] Wang F, Zhang J, Chen Y F, Wang G J, Sun J R, Zhang S Y, Shen B G 2004 *Phys. Rev. B* **69** 094424
- [ 16 ] Gschneider K A Jr, Pecharsky V K, Tsokol A O 2005 *Rep. Prog. Phys.* **68** 1479

# Structure and magnetic properties of the pseudobinary solid solution $\text{TbGa}_{1-x}\text{Ge}_x$ ( $0 \leq x \leq 0.4$ )<sup>\*</sup>

Zhang Ji-Ye Luo Jun Liang Jing-Kui<sup>†</sup> Ji Li-Na Liu Yan-Hui Li Jing-Bo Rao Guang-Hui

( Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100190 , China )

( Received 31 March 2008 ; revised manuscript received 13 May 2008 )

## Abstract

Polycrystalline samples of  $\text{TbGa}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $x \leq 0.4$ ) have been prepared by arc-melting. X-ray powder diffraction reveals that all the samples crystallize in a single phase of CrB-type structure and space group  $Cmcm$ . The lattice constants of the compounds decrease linearly with the increasing Ge content. The compounds form a solid solution in the Ge content range of  $0 \leq x \leq 0.4$ . The asymptotic Curie points and the effective paramagnetic moments of the compounds have been determined by thermomagnetic measurements. The ordering temperatures were derived from ac susceptibility data. The XRD patterns at various temperatures reveal that there is no structure phase transition in the samples with  $x = 0.2$  and  $0.3$  in the temperature range of 113—273 K.

**Keywords** : TbGa-TbGe pseudobinary system , CrB type structure , Curie temperature , magnetization

**PACC** : 6110M , 7550C , 7560

<sup>\*</sup> Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China ( Grant No. 2006CB601101 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: jkliang@aphy.iphy.ac.cn