

# 组合结构化合物 $\text{Ho}_2\text{Ni}_{7-x}\text{Fe}_x$ ( $x = 0—3.0$ ) 的 晶体结构、结构转变和磁性\*

杨育奇<sup>1)</sup> 高庆庆<sup>2)</sup> 李冠男<sup>2)</sup>

1) (江西理工大学材料科学与工程学院, 赣州 341000)

2) (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)

(2012年4月3日收到; 2012年7月5日收到修改稿)

在金属间化合物的结构演变中, 原子尺寸因素起着重要的作用. 由于密堆积效应, 不同原子半径比的元素往往形成不同的结构. 而自由电子填充于原子构成的晶体结构的间隙中, 它对化合物的结构也有影响. 基于组合结构化合物  $\text{Ho}_2\text{Ni}_{7-x}\text{Fe}_x$ , 结合原子尺寸与自由电子对晶体结构的不同影响, 文章探讨一种单位体积内自由电子浓度的经验方法来判断  $\text{Ho}_2\text{Ni}_{7-x}\text{Fe}_x$  化合物中两种异构体间的转变. 随着 Fe 含量的增加,  $\text{Ho}_2\text{Ni}_{7-x}\text{Fe}_x$  化合物先结晶成  $\text{Gd}_2\text{Co}_7$  型三方结构, 然后结晶成  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$  型六方结构. 利用 Rietveld 精修技术和磁测量, 获得了化合物的晶体结构参数和饱和磁化强度. 化合物晶胞常数随 Fe 含量增加而增加, 饱和磁化强度则随之减少 ( $dM_s/dx = -2$ ). 分析结果表明, 单位体积内自由电子浓度更高, 化合物形成三方结构, 反之则形成六方结构.

关键词: 组合结构,  $\text{Ho}_2\text{Ni}_{7-x}\text{Fe}_x$  化合物, 晶体结构转变, 磁性

PACS: 61.66.-f, 64.70.-p, 61.82.Bg

DOI: 10.7498/aps.62.016103

## 1 引言

从结构化学的角度,  $R_2\text{Ni}_7$  化合物可以看成由  $m$  层  $R\text{Ni}_5$  与  $n$  层  $R\text{Ni}_2$  沿  $c$  轴依次堆垛而成的一类新的  $R_{m+n}T_{5m+2n}$  ( $R =$  稀土原子,  $T =$  过渡族原子) 型结构<sup>[1]</sup>. 由于  $\text{CaCu}_5$  型相在高温时具有较高的饱和磁化强度, 而  $RT_2$  型 Lave 相在低温时具有较好的磁热效应<sup>[2-5]</sup>, 通过组合这两种结构, 可以利用它们各自的特点, 有可能在室温下合成出具有磁热等效应的新型功能材料.

若只考查此类组合结构中的  $R\text{Ni}_2$  结构块的排列情况, 则会由于  $R\text{Ni}_2$  分别呈 C14 和 C15 型结构, 使得化合物呈现分别为六方  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$  (空间群  $P6_3/mmc$ ,  $Z = 4$ ) 型和三方  $\text{Gd}_2\text{Co}_7$  (空间群  $R\bar{3}m$ ,  $Z = 6$ ) 型结构. 这两种异构体间自由能相差很小, 往往在某一类稀土与过渡族金属间化合物中同时出现. 人们普遍认为, 稀土与过渡族原子间半径比

决定着化合物选取哪种结构, 即原子半径更大的轻稀土易形成六方结构, 而原子半径更小的重稀土则易形成三方结构. 对于部分处于中间位置的稀土原子, 两种异构体则共存于稀土与过渡族原子形成的化合物中, 如  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ ,  $\text{Tb}_2\text{Ni}_7$  和  $\text{Dy}_2\text{Ni}_7$ <sup>[6,7]</sup>. Ho 比 Dy 原子核外多一个 4f 电子, 其半径稍小,  $\text{Ho}_2\text{Ni}_7$  化合物结晶成单方的三方结构<sup>[8]</sup>. 本文中, 我们选取  $\text{Ho}_2\text{Ni}_7$  作为母合金, 通过逐量掺入原子半径稍大的 Fe 取代 Ni 原子来观察其成相情况.

## 2 实验

在高纯氩气条件下, 电弧熔炼  $\text{Ho}_2\text{Ni}_{7-x}\text{Fe}_x$  ( $x = 0—3.0$ ) 化合物, 原材料的纯度大于 99.9 at.%. 所有合金重熔 4 次, 且每次重熔前将样品翻转, 尽量使试样成分均匀. 熔炼后将样品包入钼片, 并密封在真空石英管内进行退火, 退火温度 1423 K. 退火后将试样快速地丢入冷水中进行冷却.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 50631040) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: yangyuqi5@gmail.com

使用 X 射线衍射 (XRD) 和磁测量对样品进行检测. X 射线衍射仪采用 Rigaku D/max-2500, 石墨单色器、Cu K $\alpha$  射线. 步进扫描参数为 3 s, 步长 0.02°, 2 $\theta$  范围 10°—120°. 采用 Rietveld 技术对化合物的晶体结构进行精修, 精修程序 FULLPROF<sup>[9,10]</sup>. 由于 Ni, Fe 原子核外只相差两个电子, 对 X 射线的散射能力差别较小, 尝试分别对 Ni, Fe 原子的择优占位进行精修得不到收敛的结果, 因此本文中对过渡族原子均采用 Ni 的散射系数. 化合物居里温度的测量采用弱磁场下的热重分析法 (SDT Q600 TA Instrument), 通过记录样品在磁场下的表观重量随温度的变化曲线来获得样品磁性转变的信息. 磁化曲线测量使用超导量子磁强计 (SQUID) 进行, 测量温度 5 K, 最大磁场强度 70 kOe. 通过外推磁化曲线 (1/ $H$   $\rightarrow$  0) 的方式获得样品的饱和磁化强度.

### 3 实验结果和讨论

#### 3.1 实验结果

化合物 Ho<sub>2</sub>Ni<sub>7-x</sub>Fe<sub>x</sub> 的 XRD 谱图示于图 1 中. 从图中可以看出, 此系列化合物随 Fe 含量增加, 伴随着快速地由三方结构向六方转变的过程. 即当 Fe 含量为  $x = 0$  时, 化合物结晶成三方 Gd<sub>2</sub>Co<sub>7</sub> 型结构; 随着 Fe 含量的增加, 经历一个狭窄的 ( $0 < x \leq 0.5$ ) 两相共存区, 六方 Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> 型结构逐渐变成主相. 当  $0.5 < x < 2.5$  时, 化合物完全结晶成六方结构; 当  $x \geq 2.5$ , 图 1 中六方相的几个峰

(箭头所示) 逐渐弱化, 直至消失. 显示六方结构的稳定性下降, Ho<sub>2</sub>(NiFe)<sub>7</sub> 化合物发生分解, 分解产物为 Ho(NiFe)<sub>3</sub> 和 Ho(NiFe)<sub>5</sub> 相. Ho(NiFe)<sub>3</sub> ( $m = 1, n = 2$ ) 相与 Ho<sub>2</sub>(NiFe)<sub>7</sub> ( $m = 2, n = 2$ ) 同属于组合结构  $R_{m+n}T_{5m+2n}$  系列, 为三方结构、空间群  $R\bar{3}m$ ; 分解后的 Ho(NiFe)<sub>3</sub> 相晶格常数为:  $a = 5.01562(2), c = 24.4192(1)$ , 与六方 Ho<sub>2</sub>(NiFe)<sub>7</sub> 相接近. 所以在 XRD 谱上, 二者的主衍射峰几乎处于相同的 2 $\theta$  角. 运用 Rietveld 精修技术 (图 2), 获得的所有化合物的晶体结构数据列于表 1 中. 从表中可以看出, 三方 ( $x = 0$ ) Ho<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> 的  $c$  值约为六方 ( $0.5 < x < 2.5$ ) 结构的 3/2 倍, 这是由于三方结构晶胞由 6 个 1:2 结构块与 6 个 1:5 结构块堆垛而成, 而单个六方结构晶胞中只包含 4 个 1:2 和 4 个 1:5 结构块.

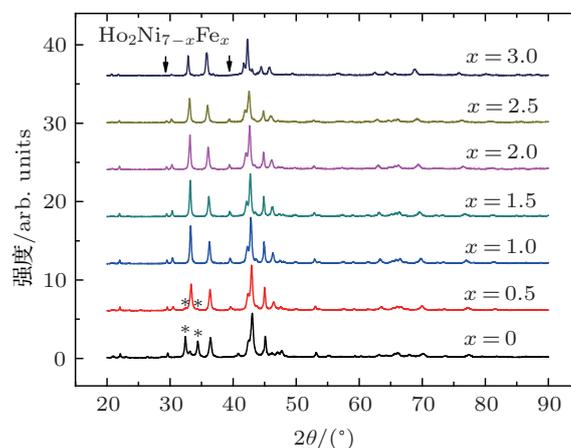


图 1 Ho<sub>2</sub>Ni<sub>7-x</sub>Fe<sub>x</sub> ( $x = 0-3.0$ ) 系列化合物的 XRD 谱 图中星号显示三方结构不同于六方结构的衍射峰, 箭头标出 Ho(NiFe)<sub>3</sub> 相对于 Ho<sub>2</sub>(NiFe)<sub>7</sub> 相消失的衍射峰

表 1 Ho<sub>2</sub>Ni<sub>7-x</sub>Fe<sub>x</sub> ( $x = 0-3.0$ ) 化合物的晶胞常数  $a, c$  和饱和磁化强度, 空间群

化合物	晶胞常数		$M_s$ ( $\mu_B/f.u.$ )	$T_c$ /K	空间群
	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$			
Ho <sub>2</sub> Ni <sub>7-x</sub> Fe <sub>x</sub>					
$x = 0$	4.921(2)	36.11(3)	18.03	—	$R\bar{3}m$
$x = 0.5$	4.9407(3)	24.166(2)	16.65	—	$P6_3/mmc$
$x = 1.0$	4.9533(1)	24.1945(8)	15.81	—	$P6_3/mmc$
$x = 1.5$	4.9660(1)	24.2221(8)	14.74	—	$P6_3/mmc$
$x = 2.0$	4.9820(1)	24.2626(4)	13.73	345.2	$P6_3/mmc$
$x = 2.5$	4.9964(5)	24.2841(3)	12.99	403.7	$P6_3/mmc$
$x = 3.0$					
Ho(NiFe) <sub>3</sub>	5.01562(2)	24.4192(1)	—	—	$R\bar{3}m$
Ho(NiFe) <sub>5</sub>	4.8752(4)	4.12616(4)	—	—	$P6/mmm$

外推 5 K 温度的  $M-H$  曲线获得的饱和磁化强度示于图 3 中. 结果显示随着 Fe 含量的增加, 饱和磁化强度逐渐减少, 且磁化强度随 Fe 含量几乎严格按照  $dM_s/dx = -2$  的规律变化. 而 Fe 原子比 Ni 原子刚好少两个核外电子, 这说明  $\text{Ho}_2\text{Ni}_{7-x}\text{Fe}_x$  中, Fe, Ho 原子磁矩呈反平行排列, 且不同量 Fe 原子替代的  $\text{Ho}_2\text{Ni}_{7-x}\text{Fe}_x$  化合物的原子间交换作用强度并不发生明显变化.

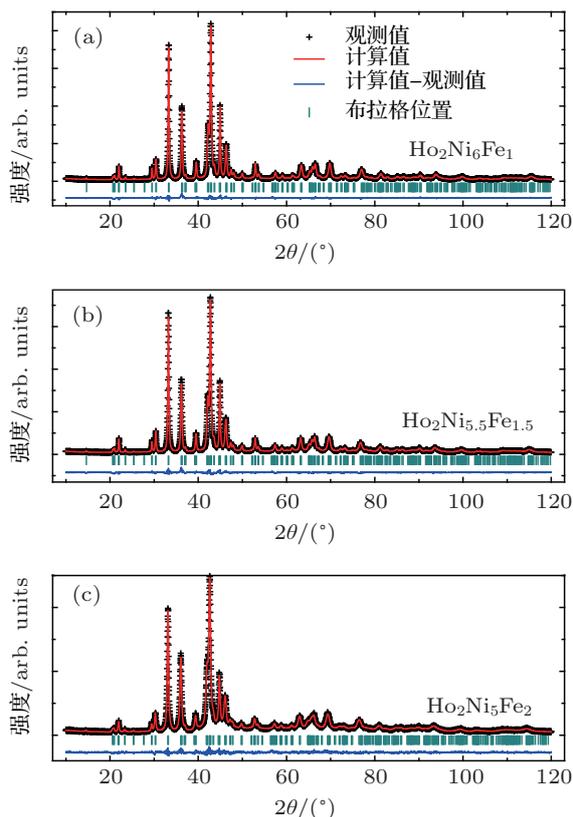


图 2  $\text{Ho}_2\text{Ni}_6\text{Fe}_1$  (a),  $\text{Ho}_2\text{Ni}_{5.5}\text{Fe}_{1.5}$  (b) 和  $\text{Ho}_2\text{Ni}_5\text{Fe}_2$  (c) 化合物的 XRD 峰形计算值和实验值 各图下部曲线为计算值与实验值的差值, 竖线为布拉格位置

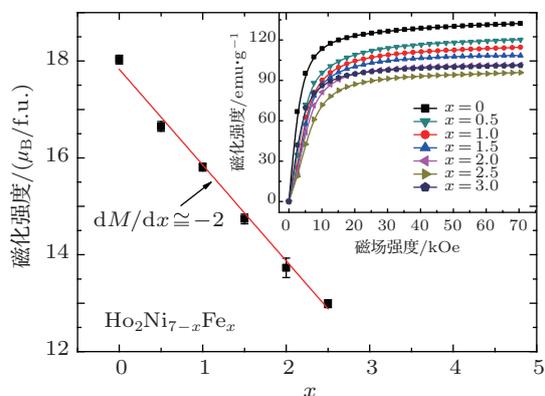


图 3  $\text{Ho}_2\text{Ni}_{7-x}\text{Fe}_x$  ( $x = 0-3.0$ ) 化合物的饱和磁化强度随 Fe 含量变化曲线 插图为该化合物的磁化曲线, 测量温度为 5 K

表 2 利用 Rietveld 法精修获得的  $\text{Ho}_2\text{Ni}_{7-x}\text{Fe}_x$  ( $x = 1.0, 1.5, 2.0$ ) 化合物的晶体结构数据

	$x = 1.0$	$x = 1.5$	$x = 2.0$
空间群	$P6_3/mmc$		
晶胞常数			
$a/\text{Å}$	4.9533(1)	4.9660(1)	4.98204(7)
$c/\text{Å}$	24.1945(8)	24.2221(8)	24.2626(4)
原子位置			
Ho1: $4f(1/3, 2/3, z), z$	0.02879(3)	0.02871(3)	0.02832(1)
Ho2: $4f(1/3, 2/3, z), z$	0.17264(4)	0.17243(4)	0.17285(1)
Ni1: $2a(0, 0, 0)$			
Ni2: $4e(0, 0, z), z$	0.1657(1)	0.1652(1)	0.16608(4)
Ni3: $4f(1/3, 2/3, z), z$	0.83280(8)	0.83263(8)	0.83376(3)
Ni4: $6h(x, 2x, 1/4), x$	0.8342(2)	0.8344(3)	0.8307(2)
Ni5: $12k(x, 2x, z), x$	0.8325(1)	0.8327(2)	0.8346(1)
$z$	0.08500(3)	0.08479(4)	0.08509(2)
$R$ 因子			
$R_{wp}/\%$	6.88	7.24	10.10
$R_p/\%$	5.47	5.93	8.84
$R_{exp}/\%$	3.73	3.96	8.25

### 3.2 结果分析与讨论

总结以往文献可知,  $R_2T_7$  化合物中的两种异构体与稀土和过渡族原子半径大小密切相关<sup>[11]</sup>. 随着稀土原子的镧系收缩, 同时伴随着此系列化合物晶胞常数  $c$  值的减少, 其结构逐渐由六方过渡到三方<sup>[6,8,11-15]</sup>. 图 4 清楚地显示出这种趋势, 也就是轻稀土形成六方结构, 而重稀土形成三方结构. 从图 4 中进一步可以发现, 稀土元素与半径稍大的 Co 原子形成的化合物更多地呈现三方结构, 而稀土与半径稍小的 Ni 原子的化合物更多地形成六方结构. 也就是  $R_2\text{Co}_7$  比  $R_2\text{Ni}_7$  更倾向于形成三方结构, 如  $\text{Gd}_2\text{Co}_7$  (三方结构) 和  $\text{Gd}_2\text{Ni}_7$  (六方结构). 这表明, 组合结构化合物的结构与稀土和过渡族原子半径是密切相关的, 变化其中任意一个的半径, 择优形成三方或六方结构的趋势将发生变化. 这一原子尺寸现象可以简单地概括为稀土与过渡族原子间的半径比值  $r_R/r_T$ , 也就是  $r_R/r_T$  比值更小, 三方结构更稳定, 反之六方结构更稳定.

但是, 在当前的实验中, 更大半径的 Fe 原子掺入  $\text{Ho}_2\text{Ni}_7$  化合物中取代原子半径稍小的 Ni 原子, 减小了  $r_{\text{Ho}}/r_T$  比值, 六方结构反而快速地稳定下来. 这表明, 这两种异构体间的相对稳定性不仅仅由原子尺寸因素起决定作用; 另一方面, 这种结构

的微小变化也为我们从实验和理论上对化合物结构的稳定性进行研究提供了条件.

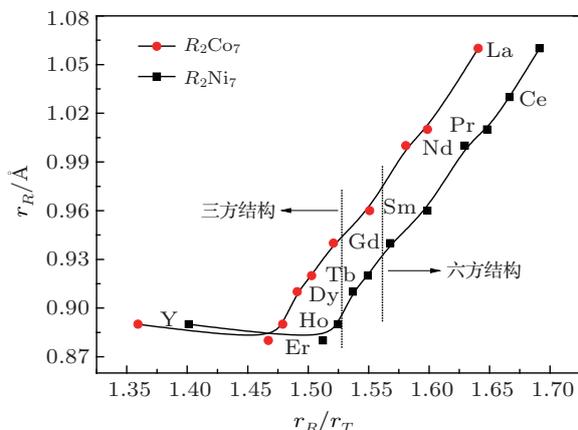


图4  $R_2Co_7$  和  $R_2Ni_7$  系列化合物的结构在  $r_R/r_T$  图上的分布  $r_R$  为稀土原子半径,  $r_T$  为过渡族原子半径

金属间化合物属于原子密堆积排列, 不同原子间成键关系的优化受到空间其他位置原子密排关系的限制, 从而形成一种非理想的原子间距离. 在这种非理想的原子间距离的影响下, 外层电子束缚于原子核的程度在不同配位原子方向上不一样. 这种影响反映在金属间化合物的原子磁性上, 不同结构的化合物中过渡族原子呈现不同的磁矩、变磁性和不同的磁晶各向异性等特征. 其原因在于过渡族原子的磁性来源于 3d 电子, 而 3d 电子处于原子的外层轨道, 自由电子在非理想的原子间距离的影响下, 可以进入 (或脱离) 3d 带来改变磁性. 也就是说除原子半径外, 自由电子、原子间间距 (结构) 相互影响. 所以, William Hume-Rothery 提出利用晶体结构中的价电子数和原子数的比值  $e/a$  来衡量某一类金属间化合物结构的稳定性. 但对于过渡族元素固定, 而稀土元素变化的组合结构 2:7 型化合物, 不同稀土元素同属于 IIIB 族, 它们的价电子数相同. 所以对于组合结构化合物中的两种异构体, 单独采用原子半径比或是 Hume-Rothery 的平均价电子数概念并不能给出任何一种结构的稳定条件. 自然地, 通过对化合物中自由电子数的分析, 并联合原子半径 (体积) 来解释我们的实验现象是一个可行的途径.

稀土元素的原子核对外层电子束缚力较弱, 一般呈 +3 价, 也就是每个稀土原子贡献 3 个自由电子 [16,17]. 但准确地获得金属间化合物中过渡族原子的自由电子数却比较困难, 我们根据化合物的磁性, 对其自由电子数给出一个经验性的估计. 过渡族元素在金属间化合物中, 同时存在外层电子

转变成自由电子和自由电子填充 3d 带的平衡. 这种平衡可以从对过渡族原子磁性的分析得到证实. 例如, 能带理论显示 Ni 金属的 3d 自旋向上能带有 5 个电子 ( $3d^+ = 5.0$ ), 自旋向下能带有 4.4 个电子 ( $3d^- = 4.4$ ), 以及  $4s^+ = 4s^- = 0.3$ , 也就是说 Ni 金属一般携带  $3d^+ - 3d^- = 5.0 - 4.4 = 0.6 \mu_B$  的磁矩. 在组合结构金属间化合物  $R_2Ni_7$  中, Ni 原子一般不携带磁性, 其磁矩约为  $0 \mu_B$  [6]. 那么 Ni 原子就需要额外的 0.6 个电子来填充 3d 自旋向下能带从而获得  $0 \mu_B$  的磁矩, 这额外的 0.6 个电子可以来源于 Ni 原子的 4s 带 (在实际的稀土过渡族金属间化合物中, 不可能清楚地区分出填充 3d 自旋向下能带的自由电子来源于稀土原子还是过渡族原子. 这里为了叙述的需要, 统一假设填充 3d 带的自由电子均来源于过渡族原子); 同样地, 对于 Co 金属:  $3d^+ = 5.0$ ,  $3d^- = 3.3$ ,  $4s^+ = 4s^- = 0.35$ , 也就是 3d 带中有  $5.0 - 3.3 = 1.7$  个电子未配对, Co 金属呈现出  $1.7 \mu_B$  的磁矩. 根据文献,  $R_2Co_7$  化合物中的 Co 磁矩处于  $1.0-1.1 \mu_B$  范围 [18,19], 这意味着有 0.6—0.7 个自由电子填充 3d 自旋向下能带, 从而使 3d 能带中未配对电子的数量为 1.0—1.1, 即 Co 原子在  $R_2Co_7$  组合结构化合物中对自由电子的贡献数在 0—0.1 之间.

在组合结构化合物中, Fe 原子对自由电子的贡献需要单独考虑. 这是因为 Fe 掺入不同的  $R_2T_7$  化合物后, 化合物磁性变化规律不同. 理论计算获得的 Fe 的能带结构为:  $3d^+ = 4.8$ ,  $3d^- = 2.6$  (其 3d 自旋向上、向下能带均未填满),  $4s^+ = 4s^- = 0.3$ . 虽然 Fe 原子掺入  $Ho_2Ni_7$  化合物后磁矩按  $dM_s/dx = -2$  规律变化, 但 Fe 掺入  $Nd_2Co_7$  后的情形则完全不同, 其磁矩的变化规律为  $dM_s/dx \approx +2$  [18] (Fe 比 Co 只少一个核外电子, 一个 Co 原子被一个 Fe 原子取代后, 化合物磁矩应该变化  $1 \mu_B$ ). 这说明, Fe 掺入会使 Co/Fe 与 Co 交换作用增强, 导致 Co 原子 3d 自旋向上与自旋向下能带发生劈裂. 伴随着自旋向下能带中电子数减少的同时, 自旋向上带中的电子数也增加. 也就是说, Fe 的掺入会导致 (Co, Fe) 原子 3d 向上能带额外地向导带索取自由电子, 即 Fe 掺入  $Nd_2Co_7$  对自由电子的贡献为负.

根据上面的分析和表 3 中的晶体结构数据, 我们计算了单位体积内的自由电子浓度  $N_e$  (图 5). 从图 5 中可以看出单位体积内的自由电子浓度越高, 则化合物结晶成三方结构, 单位体积内的自由电

子浓度越低, 则化合物结晶成六方结构. 其中每个 Co 原子对自由电子的贡献数取 0.04, Fe 取 -1.0; 根据文献 [18, 20],  $(Y_{1-x}Zr_x)_2Co_7$ ,  $(Y_{1-x}U_x)_2Co_7$  和  $Y_2(Co_{1-x}Al)_7$  化合物都结晶成单一的三方结构, 且 Zr, U 的价态均高于稀土 Y, 而 Al 价态也高于 Co,

三个系列化合物的单位体积内的自由电子浓度均处于图 5 上部. 对于  $Ho_2Ni_{7-x}Fe_x$  系列化合物, 当  $x = 0$  时, 其电子浓度处于三方结构区域, 而当 Fe 含量处于  $0 < x < 2.5$  时, 化合物则处于六方相区域, 与实验结果一致.

表 3  $R_2T_7$  ( $T = Ni, Co$ ) 系列组合结构化合物的晶胞常数  $a, c$  值. 六方  $Ce_2Ni_7$  型结构  $c$  约 24 Å, 三方  $Gd_2Co_7$  型结构  $c$  约 36 Å ( $1 \text{ Å} = 0.1 \text{ nm}$ )

化合物	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	Ref.	化合物	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	Ref.
$La_2Ni_7$	5.058	24.710	[11]	$La_2Co_7$	5.142	24.517	[12]
$Ce_2Ni_7$	4.982	24.520	[6, 11]	$Ce_2Co_7$	—	—	
$Pr_2Ni_7$	5.015	24.440	[6, 11]	$Pr_2Co_7$	5.058	24.470	[12]
$Nd_2Ni_7$	4.983	24.400	[6, 11]	$Nd_2Co_7$	5.063	24.447	[12]
$Sm_2Ni_7$	4.969	24.350	[6, 11, 13]	$Sm_2Co_7(h)$	5.043	24.311	[7]
$Gd_2Ni_7$	4.953	24.210	[6, 11, 13]	( $r$ )	5.070	36.400	[22]
$Tb_2Ni_7(h)$	4.948	24.120	[6, 11]	$Gd_2Co_7$	5.022	36.240	[6]
( $r$ )	4.940	36.100	[23]	$Tb_2Co_7$	5.008	36.180	[6]
$Dy_2Ni_7(r)$	4.928	36.180	[6, 11, 13]	$Dy_2Co_7$	4.992	36.130	[15]
( $h$ )	4.930	24.050	[11]	$Ho_2Co_7$	4.977	36.100	[6]
$Ho_2Ni_7$	4.921	36.090	[6, 11]	$Er_2Co_7$	4.960	36.070	[15]
$Er_2Ni_7$	4.909	36.070	[8, 11, 14]	$Y_2Co_7$	4.995	36.140	[15]
$Y_2Ni_7$	4.949	36.230	[8, 11]				
$Y_2(Co_{1-x}Al)_7$			[20]	$Ho_2Ni_{7-x}Fe_x$			[本文]
$x = 0.05$	5.005	36.160		$x = 0$	4.9210	36.090	
$x = 0.10$	5.025	36.240		$x = 0.5$	4.9407	24.166	
$x = 0.15$	5.048	36.270		$x = 1.0$	4.9533	24.195	
$x = 0.20$	5.068	36.290		$x = 1.5$	4.9660	24.222	
$(Y_{1-x}U_x)_2Co_7$			[20]	$x=2.0$	4.9820	24.263	
$x = 0.05$	4.982	36.052		$x = 2.5$	4.9964	24.284	
$x = 0.10$	4.968	36.030					
$x = 0.15$	4.958	35.950		$Nd_2Co_{7-x}Fe_x$			[18]
$x = 0.20$	4.950	35.930		$x = 0$	5.063	24.447	
$x = 0.25$	4.938	35.880		$x = 0.4$	5.070	24.441	
$(Y_{1-x}Zr_x)_2Co_7$			[20]	$x = 0.8$	5.081	24.423	
$x = 0.05$	4.985	36.050		$x = 1.0$	5.090	24.452	
$x = 0.10$	4.975	35.950		$x = 1.2$	5.091	24.432	
$x = 0.15$	4.966	35.900		$x = 1.4$	5.097	24.430	
$x = 0.20$	4.958	35.850		$x = 1.5$	5.101	24.449	
$x = 0.25$	4.948	35.800		$x = 1.8$	5.106	24.431	

文献报道  $Tb_2Ni_7$ ,  $Dy_2Ni_7$  和  $Sm_2Ni_7$  化合物为三方与六方结构共存. 对于  $Sm_2Co_7$ , 采用三方与六方结构计算的自由电子浓度约为  $1.56 \times 10^{-3} \text{ Å}^{-3}$ , 此化合物更趋向于形成主相为六方结构的化合

物; 对于  $Dy_2Ni_7$  相, 三方结构和六方结构给出的自由电子浓度分别为  $1.577 \times 10^{-3} \text{ Å}^{-3}$  和  $1.578 \times 10^{-3} \text{ Å}^{-3}$ , 显示三方结构可能优先稳定下来; 而对于  $Tb_2Ni_7$  相, 六方结构给出的自由电子浓度为

$1.564 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-3}$ , 而三方结构为  $1.573 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-3}$ , 很难判断哪种结构能优先稳定下来. 另外, 一般认为  $\text{Y}_2\text{Ni}_7$  结晶成三方结构相, 图 5 中其自由电子浓度处于六方相区域. 不过, 也有  $\text{Y}_2\text{Ni}_7$  呈六方结构的报道 [21].

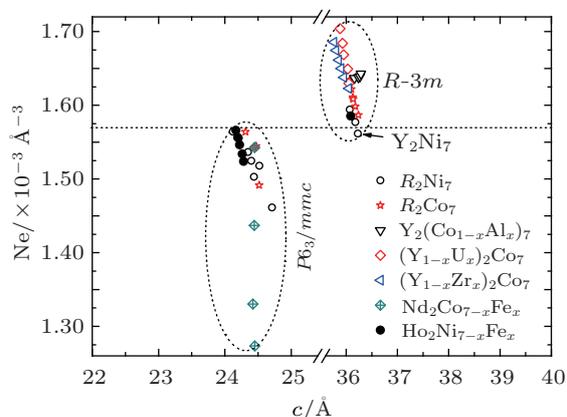


图 5 单位体积内的自由电子浓度

原子半径的变化在一定程度上反映了原子核对外层电子束缚能力强弱的变化. 如对某一周期的元素, 从左至右核外电子受到原子核的吸引作用逐渐增加, 核外电子的半径不断收缩, 原子获得电子的能力增加. 即在形成化合物时, 周期表左边的元素趋向于失去电子, 同类原子间易形成金属键化合物; 右边的元素趋向于得到电子, 同类原子间易形成共价键化合物; 而周期表左边的元素与右边的元素间则易形成离子键的化合物. 在金属或金属间化合物中, 原子释放的部分外层电子成为自由电子气. 原子所释放的电子数目的多少, 也就是化合物中自由电子的数量, 隐含了化合物中微量的共价键或离子键成分多少的信息. 对于纯 (或主要是) 共价键 (离子键) 的化合物, 成键有方向性 (离子键中的

两原子间有电子转移), 且没有自由电子 (或是自由电子很少), 利用自由电子浓度来反映相变或是结构的稳定性是不适合的. 而主要采用金属键的金属间化合物, 原子排列为密堆积方式, 其成键没有方向性. 化合物中自由电子浓度的变化可以认为是在这种密堆积情形下化学键成分的微量变化, 也可以看成是化合物内部的一种化学压力 [24] 的变化, 这种化学压力的变化将会直接影响金属间化合物结构的稳定性. 因此, 原子半径/自由电子浓度在某些具体的金属间化合物体系具有一定的适应性, 但其适用的程度以及对相变/结构转变的定量分析与计算, 还有待实验和利用第一性原理计算等做更多的系统性工作.

## 4 结论

采用电弧熔炼、退火后淬水冷却的方式制备了一系单相  $\text{Ho}_2\text{Ni}_{7-x}\text{Fe}_x$  化合物, 随 Fe 含量增加, 化合物先结晶成  $\text{Gd}_2\text{Co}_7$  型三方结构 ( $x = 0-0.5$ ), 随后结晶成  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$  型六方结构 ( $x = 0.5-2.5$ ), 最后发生分解 ( $x > 2.5$ ), 分解产物为  $\text{Ho}(\text{NiFe})_3$  和  $\text{Ho}(\text{NiFe})_5$  相. 通过对化合物的 X 射线衍射数据进行 Rietveld 法精修, 获得了此系列化合物的晶体结构数据, 晶胞常数  $a, c$  随 Fe 含量的增加而增加. 而外推 5 K 温度的  $M-H$  曲线获得的饱和磁化强度随 Fe 含量增加而单调减少, 即每掺入一个 Fe 原子, 饱和磁化强度降低  $2 \mu_B$ , 显示 Ho, Fe 原子磁矩反平行排列. 结合原子尺寸效应与价电子因素, 本文运用单位体积内的电子浓度概念对三方结构向六方结构的转变趋势进行了探讨, 发现单位体积内自由电子浓度越低, 化合物易形成六方结构, 而单位体积内的自由电子浓度越高, 化合物易形成三方结构.

- [1] Parthé E, Chabot B 1984 *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* Vol. 7 (Amsterdam: North-Holland) p186
- [2] Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **200** 44
- [3] von Ranke P J, Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A 1998 *Phys. Rev. B* **58** 12110
- [4] von Ranke P J, de Oliveira N A, de Sousa V S R, Garcia D C, de Oliveira I G, Magnus A, Carvalho G, Gama S 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **313** 176
- [5] Campoy J C P, Plaza E J R, Coelho A A, Gama S 2006 *Phys. Rev. B* **74** 134410
- [6] Buschow K H J 1977 *Rep. Prog. Phys.* **40** 1179

- [7] Khan Y 1974 *Acta Cryst. B* **30** 861
- [8] Lemaire R, Paccard D, Pauthenet R 1967 *C. R. Acad. Sci. Paris B* **265** 1280
- [9] Rietveld H M 1967 *Acta Crystallogr.* **22** 151
- [10] Rodríguez-Carvajal J 1993 *Physica B* **192** 55
- [11] Buschow K H J, van der Goot A S 1970 *J. Less-Common Metals* **22** 419
- [12] Strnat K J, Ray A E, Mildrum H F 1977 *IEEE Trans. Magn.* **13** 1323
- [13] Parviainen S, Jaakkola S 1975 *EPS Conf. Abstracts* **1A** 33
- [14] Buschow K H J 1968 *J. Less-Common Metals* **16** 45
- [15] Buschow K H J 1970 *Les Éléments de Terres Rares* Vol. 1 (Paris: CNRS)

- [16] Taylor K N R, Darby M I 1972 *Physics of Rare Earth Solids* (London: Chapman and Hall Ltd)
- [17] Elliott R J 1972 *Magnetic Properties of Rare Earth Metals* (New York: Plenum)
- [18] Yang Y Q, Rao G H, Wang T, Li J B, Luo J, Liu G Y, Chen X J, Zhao J L 2010 *J. Alloys Compd.* **506** 766
- [19] Yang Y Q, Li G N, Wang T, Huang Q, Gao Q Q, Li J B, Liu G Y, Luo J, Rao G H 2011 *Chin. Phys. B* **20** 106101
- [20] Bartashevich M I, Mushnikov N V, Andreev A V, Goto T 2009 *J. Alloys Compd.* **478** 34
- [21] Virkar A V, Raman A 1969 *J. Less-Common Metals* **18** 59
- [22] Miyazaki T, Takahashi M, Yang X B, Saito H, Takahashi M 1988 *J. Magn. Magn. Mater.* **75** 123
- [23] Lemaire R, Paccard D 1969 *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **92** 9
- [24] Daniel C F 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 10070

# Structure transformation and magnetisms in $\text{Ho}_2\text{Ni}_{7-x}\text{Fe}_x$ compounds\*

Yang Yu-Qi<sup>1)</sup> Gao Qing-Qing<sup>2)</sup> Li Guan-Nan<sup>2)</sup>

1) (Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

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

(Received 3 April 2012; revised manuscript received 5 July 2012)

## Abstract

Based on the composite compounds  $\text{Ho}_2\text{Ni}_{7-x}\text{Fe}_x$  ( $x = 0-3.0$ ), a method of describing the structure transition from rhombohedral to hexagonal is discussed in terms of free electron concentration. The transition is investigated by X-ray powder diffraction and magnetic analysis. The compounds crystallize into the rhombohedral  $\text{Gd}_2\text{Co}_7$ -type structure for  $x = 0-0.5$  and into the hexagonal  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$ -type structure for  $x = 0.5-2.5$ . The values of lattice parameters  $a$  and  $c$  of the  $\text{Ho}_2\text{Ni}_{7-x}\text{Fe}_x$  compounds increase with the addition of Fe, and the saturation magnetization  $M_s$  decreases with Fe content increasing at a rate of  $dM_s/dx = -2$ , manifesting antiparallel alignments of the Fe and Ho moment. The higher the free electron concentration, the stabler the rhombohedral structure is, otherwise the hexagonal structure is stabler, which provides a meaningful parameter to distinguish the two allotropies in composite structure intermetallics.

**Keywords:** composite structure,  $\text{Ho}_2\text{Ni}_{7-x}\text{Fe}_x$  compounds, structure transition, magnetism

**PACS:** 61.66.-f, 64.70.-p, 61.82.Bg

**DOI:** 10.7498/aps.62.016103

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50631040).

† Corresponding author. E-mail: yangyuqi5@gmail.com