

用中子衍射研究稀土-富铁永磁合金 磁结构和D(H)LAP晶体结构

勾成 张百生 成之诸 程玉芬 杜红林 孙凯

(中国原子能科学研究院核物理研究所, 北京, 102413)

用粉末中子衍射测量了 $\text{Ho}_2\text{Fe}_9\text{Ga}_{8-x}\text{Al}_x$ ($x = 2, 4$) 和 $\text{PrFe}_{10.5}\text{Mo}_{0.5}\text{N}_x$ 的晶体结构和磁结构。衍射数据分别用 Rietveld 结构精修程序 R IETAN 和 Fullprof 处理, 确定了替代原子 Ga, Al, Mo 及间隙原子 N 的占位数以及磁性原子 Ho, Fe, Pr 的原子磁矩的大小和方向。 $\text{Ho}_2\text{Fe}_9\text{Ga}_6\text{Al}_2$ 在室温和 50 K, $\text{Ho}_2\text{Fe}_9\text{Ga}_4\text{Al}_4$ 在 50 K 下呈亚铁磁性且为单轴各向异性, $\text{PrFe}_{10.5}\text{Mo}_{0.5}$ 吸氮前后磁各向异性由易面变为易轴。单晶中子衍射 D(H)LAP 的晶体结构测定结果表明: 氮只替代那些与非碳原子相连的氢原子位置。

关键词 中子衍射 晶体结构 磁结构

中图分类号 O 571.56

R_2Fe_{17} 金属间化合物是所有二元稀土金属间化合物中含铁较多的, 人们期望用高的 Fe 含量得到高的饱和磁化强度而保持低的造价。但该系列化合物的居里温度偏低, 在室温下无各向异性易磁化轴。若能克服这 2 个缺陷, R_2Fe_{17} 系列将是一种很有希望的永磁材料。近年来大量的研究集中在对稀土原子 R 和 Fe 原子的替代以及引入间隙原子上^[1,2]。

最近发现, 金属元素 Ga 的加入可使 $2-17$ 型金属间化合物 $\text{Tb}_2\text{Fe}_9\text{Ga}_8$ ^[3] 产生单轴各向异性。Ho 是 Tb 的近邻元素, 推测选取 Ho 和 Ga 的金属间化合物也会产生易轴。为此, 本工作对 $\text{Ho}_2\text{Fe}_9\text{Ga}_{8-x}\text{Al}_x$ ($x = 2, 4$) 样品进行粉末中子衍射研究。

1-12 型的轻稀土 Nd, Pr-铁-氮间隙化合物在近年来的磁性材料研究中受到特别重视。对 $\text{Nd}(\text{Fe}, \text{M})_{12}\text{N}_x$ (其中 M 为 Ti, V, Mo 等) 的众多研究表明^[4,5]: 间隙氮原子不仅使居里温度大幅上升, 铁原子的磁矩增大, 还使稀土晶位上的二级晶场参量 A_{20} 由负变正, 从而导致 Nd, Pr 等具有负的二级 Stevens 系数 α 的稀土间隙氮化物获得所必须的轴各向异性。轻稀土原子与铁原子间的铁磁性耦合使之可能获得高的饱和磁化强度。已经发现 $\text{NdFe}_{11}\text{TbN}_x$ ^[7] 等间隙化合物具有与 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 可比较的优良内禀磁性能, 被公认为是开发新型实用永磁材料最有希望的候选化合物。

* 国家自然科学基金资助项目

勾成: 男, 59 岁, 核物理专业, 研究员

收稿日期: 1998-12-23 收到修改稿日期: 1999-03-18

与Nd相比,Pr价格更低廉,但Pr不易形成1-12型金属间化合物,迄今研究得很少。本工作用中子粉末衍射研究 $\text{PrFe}_{10.3}\text{Mo}_{1.5}$ 及其氮化物 $\text{PrFe}_{10.3}\text{Mo}_{1.5}\text{N}_x$ 的结构。

氘化的磷酸精氨酸D(H)LAP是一种非线性光学材料,用于激光变频装置,在现代技术中有广泛应用前景。氘化是经常采用的提高材料性能的手段。氘替代氢对氢键有重要影响。

70年代初有人已用X射线单晶衍射方法对没有氘化的磷酸精氨酸材料进行了研究^[6,7],测定了氢以外的全部原子位置,并近似给出了氢原子的位置。本工作利用单晶中子衍射确定D(H)LAP的结构。

1 $\text{Ho}_2\text{Fe}_9\text{Ga}_{8-x}\text{Al}_x$ ($x=2,4$)的磁结构

室温下的中子衍射实验在中国原子能科学研究院重水研究堆旁的中子三轴谱仪上进行。入射中子波长为0.1541 nm。测量步长为 0.1° ; $2\theta=10^\circ \sim 95^\circ$ 。低温下(50 ± 0.1)K的中子衍射实验在印尼RSG-GAS反应堆的高分辨粉末中子衍射仪上完成。入射中子波长0.18215 nm,测量步长 0.05° ; $2\theta=2.50^\circ \sim 162.45^\circ$ 。

中子衍射数据用Izumi的Rietveld结构精修程序RINETAN^[8]处理。结果列于表1。

结果表明:样品分别在室温和50 K下呈亚铁磁性,且为单轴各向异性,即所有的磁性原子的磁矩平行于c轴,Fe和Ho原子磁矩之间是亚铁磁耦合。

样品分别在室温和50 K下为单轴各向异性。这是因为:由一级近似,总的一级磁晶各向异性常数是R次晶格和Fe次晶格的一级各向异性常数和($K_1(\text{总})=K_1(\text{R})+K_1(\text{Fe})$),即样品的磁晶各向异性是铁次晶格和稀土次晶格的贡献之和。若 $K_1(\text{总})$ 大于0,则为易轴。

对于R次晶格,如果稀土的二级晶场项对磁晶各向异性起主要作用,那么,根据单离子模型, $K_1(\text{R})$ 的大小和方向则由二级晶场参数 A_{20} 和二级Stevens系数 α 的乘积决定,即 $K_1(\text{Ho})=-\alpha A_{20}$,若 $-\alpha A_{20} > 0$,则Ho次晶格的贡献是易轴的,反之为易面的。一般来说, R_2Fe_{17} 中 A_{20} 为小的负值,Ho的 $\alpha(\text{Ho})=-2.22 \times 10^4$,即 $K_1(\text{Ho})$ 应为负。现在可能是由于Ga、Al对Fe的替代使 A_{20} 的符号已由负变正,导致Ho次晶格的贡献为易轴。这是因为: A_{20} 决定于稀土价电子电荷密度分布的非球对称性,由于稀土的5d和6p价电子与周围近邻原子的价电子杂化,Ga、Al对Fe的某些特定晶位的替代(例如6c和18f位)将引起Ho价电子非球对称性发生巨大的变化,这种变化强烈地影响着 A_{20} 的大小和符号。

对于Fe次晶格,通常 $K_1(\text{Fe})$ 在 R_2Fe_{17} 金属间化合物中是负值,Fe次晶格对磁晶各向异性的贡献是易面的。为了深入研究样品 $\text{Ho}_2\text{Fe}_9\text{Ga}_{8-x}\text{Al}_x$ 中Fe次晶格对磁晶各向异性的贡献,用中子衍射测定了室温下样品 $\text{Y}_2\text{Fe}_{10}\text{Ga}_7$ 的易磁化方向。结果也是易轴的^[9]。由于Y是非磁性原子, $K_1(\text{总})$ 只能来自Fe-Ga次晶格的贡献。因此得以证明:Ga对Fe的替代使 $K_1(\text{Fe})$ 由负变为正,因而Fe次晶格的贡献是易轴的。按独立晶位各向异性模型(ISA),各独立晶位3d铁原子的各向异性常数的大小和符号彼此不同。当一些对磁晶各向异性贡献是易面的位置上的Fe原子被Ga、Al替代后,有可能使Fe次晶格的贡献是易轴的。

当 $\text{Ho}_2\text{Fe}_9\text{Ga}_6\text{Al}_2$ 的温度为50 K时,Fe原子的磁矩极小,这可能是由于在50 K附近磁矩的重新取向使得Fe原子磁矩在c轴的投影比它自己小的缘故。这一点需经进一步实验证实。

表 1 $\text{Ho}_2\text{Fe}_9\text{Ga}_{8-x}\text{Al}_x$ ($x = 2, 4$) 的晶体结构和磁结构参数Table 1 Crystallographic and magnetic parameters of $\text{Ho}_2\text{Fe}_9\text{Ga}_{8-x}\text{Al}_x$ ($x = 2, 4$)

原子位置	占位数	x	y	z	M/μ_B
$T = 50 \text{ K}$	$\text{Ho}_2\text{Fe}_9\text{Ga}_6\text{Al}_2$	$a = b = 0.8742(1) \text{ nm}$		$c = 1.2657(1) \text{ nm}$	
Ho(6c)	1	0	0	0.349(2)	- 8.6(5)
Fe(9d)	1	0.5	0	0.5	0.59(29)
Ga(18f)	0.80	0.298(1)	0	0	0
Al(18f)	0.20	0.298(1)	0	0	0
Fe(18h)	1	0.500(1)	0.500(1)	0.156(1)	0.60(20)
Ga(6c)	0.60	0	0	0.106(1)	0
Al(6c)	0.40	0	0	0.106(1)	0
$T = 300 \text{ K}$	$\text{Ho}_2\text{Fe}_9\text{Ga}_6\text{Al}_2$	$a = b = 0.8759(3) \text{ nm}$		$c = 1.2651(3) \text{ nm}$	
Ho(6c)	1	0	0	0.353(2)	- 0.50(5)
Fe(9d)	1	0.5	0	0.5	1.76(21)
Ga(18f)	0.80	0.300(1)	0	0	0
Al(18f)	0.20	0.300(1)	0	0	0
Fe(18h)	1	0.500(1)	0.500(1)	0.157(1)	2.53(48)
Ga(6c)	0.60	0	0	0.113(2)	0
Al(6c)	0.40	0	0	0.113(2)	0
$T = 50 \text{ K}$	$\text{Ho}_2\text{Fe}_9\text{Ga}_4\text{Al}_4$	$a = b = 0.8738(1) \text{ nm}$		$c = 1.2635(1) \text{ nm}$	
Ho(6c)	1	0	0	0.350(2)	- 9.3(6)
Fe(9d)	1	0.5	0	0.5	0.44(23)
Ga(18f)	0.67	0.301(1)	0	0	0
Al(18f)	0.33	0.301(1)	0	0	0
Fe(18h)	1	0.500(1)	0.500(1)	0.155(1)	0.51(28)
Al(6c)	1	0	0	0.107(1)	0
$T = 300 \text{ K}$	$\text{Ho}_2\text{Fe}_9\text{Ga}_4\text{Al}_4$	$a = b = 0.8765(3) \text{ nm}$		$c = 1.2699(4) \text{ nm}$	
Ho(6c)	1	0	0	0.353(2)	
Fe(9d)	1	0.5	0	0.5	
Ga(18f)	0.67	0.295(1)	0	0	
Al(18f)	0.33	0.295(1)	0	0	
Fe(18h)	1	0.500(1)	0.500(1)	0.157(1)	
Al(6c)	1	0	0	0.111(1)	

2 1 12 型镧系氮化物 $\text{PrFe}_{10.5}\text{M}_{0.5}\text{N}_x$ 的磁结构

$\text{PrFe}_{10.5}\text{M}_{0.5}$ 样品由电弧熔炼得到。通过气固反应生成氮化物 $\text{PrFe}_{10.5}\text{M}_{0.5}\text{N}_x$ 样品。X 射线分析证实样品均为单相 ThM_{12} 型结构。经磁测量, 样品从母相到氮化物, 居里温度从 455 K 升至 640 K, $T = 300 \text{ K}$ 时的饱和磁化强度约增加 8 %。

中子衍射实验在中国原子能研究院重水研究堆旁的二轴粉末中子衍射仪上进行。入射中子波长为 0.1184 nm, $2\theta = 9^\circ \sim 90^\circ$ 。室温下分别测得两样品的衍射曲线。衍射数据用 Rietveld 峰形方法进行最小二乘拟合。所用程序为 Fullprof。结构精修结果列于表 2。

中子和 X 射线衍射实验表明: 两样品均为 ThM_{12} 型结构, 氮化物单胞体积约增加 3 %, 这是 N 进入间隙位后居里温度提高的结果。晶格扩张引起 Fe 原子间距加大, Fe-Fe 正交换作

用加强^[5]。由表 2 可见:Mo 原子占据 8 i 晶位,而N 原子进入2 b 间隙晶位,处于由 2 个稀土和 4 个 Fe 原子围成的八面体中心,占位率约 50%。迄今几乎所有对 1-12 型氮化物结构的研究均发现N 占据 2 b 晶位。这是由于该晶位是最大间隙晶位,有足够的空间容纳N 原子;同时它又是与稀土原子距离最近的间隙晶位,N 和稀土间大的电负性差使N 处于该晶位最为稳定。从磁结构的拟合得到吸氮前后磁各向异性由易面变成易 c 轴,Fe 磁矩亦有增大,与Nd(Fe, M)₁₂N_x系相似。Pr 和Nd 的二级 Stevens 系数 α_2 均为负。磁各向异性的变化反映了吸氮前后稀土晶位二级晶场参量 A_{20} 由负值变成正值^[10]。这是由于电负性较大的N 原子占据与R 晶位具有相同点对称性、与稀土晶位最近邻的 2 b 位,对 A_{20} 的正贡献超过作为次近邻的其它稀土离子负贡献的结果。此外,电负性大的N 原子有吸引电子的倾向,减少了传导电子从稀土原子向 Fe 的 3d 能带转移,导致 3 d 能带结构的变化^[11],这是氮化后 Fe 磁矩提高的原因。

表 2 PrFe₁₀Mo₁₅和PrFe₁₀Mo₁₅N_x的晶体结构和磁结构参数

Table 2 Crystallographic and magnetic parameters of PrFe₁₀Mo₁₅ and PrFe₁₀Mo₁₅N_x

原子	晶位	PrFe ₁₀ Mo ₁₅			PrFe ₁₀ Mo ₁₅ N _x		
		$a = 0.8624 \text{ nm}, c = 0.4802 \text{ nm}$			$a = 0.8651 \text{ nm}, c = 0.4830 \text{ nm}$		
		X	占位数	M_x/μ_B	X	占位数	M_x/μ_B
Pr	2a		2	1.15(29)		2	1.39(16)
Fe	8i	0.3598(3)	4.49(13)	1.90(17)	0.3595(4)	4.41(14)	2.14(16)
Fe	8j	0.2756(3)	8	1.99(16)	0.2760(4)	8	1.83(14)
Fe	8f		8	1.76(17)		8	2.23(10)
Mo	8i		3.51(13)			3.59(14)	
N	2b					0.88(4)	

3 用单晶中子衍射研究氘对D(H)LAP的结构和性能的影响

D(H)LAP 单晶样品($2 \times 2 \times 2.5 \text{ mm}^3$)由山东大学晶体材料研究所提供,它是采取水溶液法生产的,其化学分子式: $[(D_2N)_2CND(CH_2)_3CH(ND_3)CO_2] \cdot [D_2PO_4]_2 \cdot D_2O$; 空间群: P2₁; 晶胞参数: $a = 1.0843(3) \text{ nm}, b = 0.7913(2) \text{ nm}, c = 0.7321(2) \text{ nm}, \beta = 97.99(3)^\circ$; 单胞体积: $V = 0.6220(3) \text{ nm}^3$; 密度: $D_c = 1.602 \text{ g/cm}^3$ 。

中子衍射实验^[12]在中国原子能科学研究院重水研究堆旁的单晶中子四圆衍射仪上进行。入射中子波长 $\lambda = 0.107 \text{ nm}$, 用 $\theta-2\theta$ 扫描方式收集强度数据,在 $0 \leq 2\theta < 96^\circ$ 扫描范围内收集 1865 个反射面,其中,1040 个 $I > 2.5\sigma(I)$ 的独立反射被用于结构分析。为保证数据质量,选用 (300) 衍射面作为标准峰,每隔 30 个峰,重复测量 1 次。

用 NOMCSDP 软件包进行结构解析。经过数轮原子坐标和热参数的精化,在最后阶段进行次级消光修正, R 值收敛到 $R_f = 4.8\%, R_w = 5.9\%$ ($w = 1$)。得到了原子坐标和热参数及估算的误差,并给出键长、键角^[13]。由于氢和氘的中子散射长度符号相反,很易将其分开,从而定出了氢和氘的占位。图 1 给出了 D(H)LAP 在单胞中的分子结构。

D(H)LAP 的晶体结构由沿着 a 轴方向精氨酸基团与磷酸基团层状交错堆积并通过氢键连接起来。磷酸基团排列在平行于 (100) 平面的层面内,并在 010 方向通过氢键 O4—D19...O1 连接起来,在 001 方向通过 N1—D...O 键与氨基酸上的 N 相连。精氨酸分子层位于 2 个

磷酸层之间。水和羧基上的氧原子O5沿二次螺旋轴 $(1/2, y, 0)$ 排列构成1个氢键链。氘只替代那些与非碳原子相连的氢原子位置; N1原子与周围以 σ 键连接; C6、N2、N3、N4与周围以 α π 双键连接; 分子基团之间由范德华力维持。由D(H)LAP(中子测定)与HLAP(X射线测定)结果的比较可看出两者的键长和键角有差别^[14]。D(H)LAP的平均键长比HLAP的长10%~30%。在确定氢原子相关参数时,中子衍射的结果比X射线的准确。

D(H)LAP晶体的微观基元构形可看成一链状结构,线度较长。L-精氨酸分子和磷酸根基团在各自形成的堆积层内偶极取向一致并同时绕 2_1 轴螺旋排列。这种正负极取向一致的有规律排列方式造成 2_1 轴方向上存在较大极化场,使D(H)LAP呈现为宏观上的强极性晶体。D(H)LAP晶体的非线性效应是L-精氨酸分子和磷酸根基团的共同贡献。D(H)LAP晶体有效非线性系数为KDP(KH_2PO_4)晶体的2~3.5倍,有良好的抗潮解性能和较高的光损伤阈值。两种晶体都含有磷酸根基团,这说明D(H)LAP非线性系数的提高似乎是L-精氨酸分子的贡献。非中心对称的另外两种含L-精氨酸分子的晶体 $\text{LAC} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的非线性效应很小。由此可见,D(H)LAP晶体具有比KDP型晶体高的非线性极化系数和光损伤阈值以及更好的抗潮解性能主要是由D(H)LAP分子基团的偶极取向一致、绕 2_1 轴螺旋排列方式及氢被氘取代所造成的。

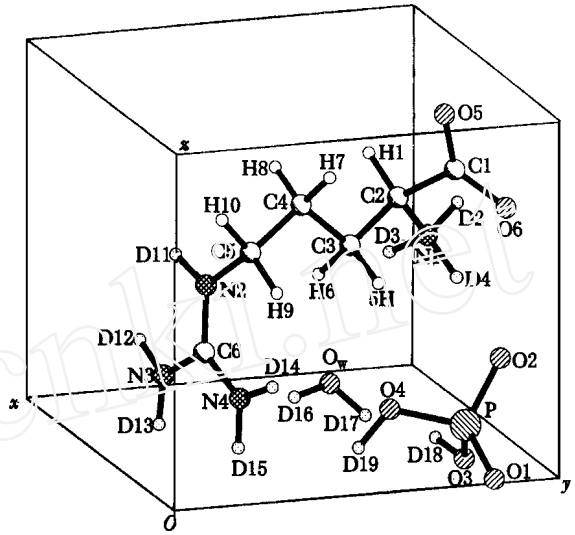


图1 D(H)LAP在单胞中的分子结构图
Fig 1 Perspective drawing of a D(H)LAP molecule conformation in a cell

参 考 文 献

- 1 Gou C, Chen DF, Yan QW, et al Powder Neutron Diffraction Studies of the Crystallographic and Magnetic Structures of $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Al}_x\text{C}$ ($x = 4$ and 7). *J Phys: Condens Matter*, 1995, 7: 837
- 2 Yan QW, Zhang PL, Sun XD, et al A Neutron Powder Diffraction Study of the Structure of $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x\text{C}_2$ ($x = 4.0$ and 5.5). *J Phys: Condens Matter*, 1994, 6: 3567
- 3 Hu Z, Yelon WB, Mishra S, et al Magnetic Neutron Diffraction and Mossbauer Spectral Study of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{15}\text{Ga}_2$ and the $\text{Tb}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x$ Solid Solutions *J Appl Phys*, 1994, 76: 443
- 4 Goey JMD, Sun H. Improved Magnetic Properties by Treatment of Iron-based Rare Earth Intermetallic Compounds in Ammonia *J Magn Mater*, 1990, 87: L251
- 5 Yang YC, Zhang XD, Ge SL, et al Magnetic and Crystallographic Properties of Novel Fe-rich Rare-earth Nitrides of the Type $\text{RTiFe}_{11}\text{N}_x$. *J Appl Phys*, 1991, 70: 6001
- 6 Sanger W, Wagner KG. An X-ray Study of the Hydrogen Bonding in the L-Arginine Phosphate Monohydrate Complex. *Acta Cryst*, 1972, B28: 2237

- 7 Aoki K, Nagano K, Iitaka Y. The Crystal Structure of L-Alanine Phosphate Monohydrate. *Acta Cryst*, 1971, B27: 11
- 8 Izumi F. A Software Package for the Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Diffraction Patterns. *Kobutsugaku Zasshi*, 1985, 17: 37
- 9 Yan QW, Zhang PL, Sun XD, et al. A High-resolution Neutron Study of $Y_2Fe_{17-x}Ga_x$ ($x = 5, 7$). *J Phys: Condens Matter*, 1996, 8: 1485
- 10 Mao WH, Yang JB, Cheng BP, et al. The Structure and Magnetic Crystallographic Anisotropy of $PrFe_{10}Mo_{1.5}$ and $PrFe_{10}Mo_{1.5}N_x$. *Phys Lett*, 1998, A243: 163
- 11 Jaswal SS, Yelon WB, Hadjipanayis GC. Electronic and Magnetic Structures of the Rare-earth Compounds: $R_2Fe_{17}N_x$. *Phys Rev Lett*, 1991, 67: 644
- 12 程玉芬, 成之绪, 曾祥欣. 中子四圆衍射仪. *原子能科学技术*, 1987, 21(4): 418
- 13 Cheng Z, Cheng Y, Guo L. A Neutron Diffraction Study for the Crystal Structure of the Deuterium (Hydrogen) L-Alanine Phosphate Monohydrate. *Chin J Struct Chem*, 1995, 14(1): 29
- 14 Cheng Z, Cheng Y, Guo L. A Neutron Diffraction Study of Hydrogen Bonding in the Deuterium (Hydrogen) L-Alanine Phosphate Monohydrate. *Z Kristallographie*, 1997, 211: 221

NEUTRON DIFFRACTION STUDIES OF THE MAGNETIC STRUCTURE OF RARE EARTH-IRON-RICH PERMANENT MAGNETIC ALLOYS AND THE CRYSTALLOGRAPHIC STRUCTURE OF D(H)LAP

Gou Cheng Zhang Baisheng Cheng Zhixu Cheng Yufen Du Honglin Sun Kai

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275-30, Beijing, 102413)

ABSTRACT

The crystallographic and magnetic structure of $Ho_2Fe_9Ga_{8-x}Al_x$ ($x = 2, 4$) and $PrFe_{10}Mo_{1.5}N_x$ compounds are studied by powder neutron diffraction. The atom fractional occupancies of Ga, Al, Mo and N and the atom magnetic moments of Ho, Fe and Pr are obtained by Rietveld analysis program. For $Ho_2Fe_9Ga_{8-x}Al_x$ ($x = 2, 4$), the magnetic moments of the phase with the $x = 2, 4$ at 50 K and $x = 2$ at 300 K show uniaxial magnetic anisotropy. $PrFe_{10}Mo_{1.5}N_x$ compound exhibits easy-axis magnetic anisotropy, but the anisotropy of $PrFe_{10}Mo_{1.5}$ is easy-planar. The crystal structure of D(H)LAP is determined by single crystal neutron diffraction. The results indicate that the deuteriums occupy hydrogen positions except those hydrogen atoms bonded to carbon atoms.

Key words Neutron diffraction Crystallographic structure Magnetic structure