

文章编号: 1000-6931(2001)06-0481-04

稀土永磁材料 $\text{Er}_2\text{Fe}_{15}\text{Mn}_2\text{C}$ 的中子衍射研究

孙凯¹, 陈东风¹, 勾成¹,
王芳卫², 严启伟², 张泮霖², 孙向东², 郝延明²

(1. 中国原子能科学研究院核物理研究所, 北京 102413;
2. 中国科学院物理研究所, 北京 100080)

摘要: 用中子衍射方法研究了 $2-17$ 型稀土铁基化合物 $\text{Er}_2\text{Fe}_{15}\text{Mn}_2\text{C}$ 的晶体结构和磁结构。研究结果表明: $\text{Er}_2\text{Fe}_{15}\text{Mn}_2\text{C}$ 为 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 型六角结构, 空间群为 $P6_3/mmc$, 居里温度 $T_C = 349 \text{ K}$, Mn 原子在 $12k$ 、 $12j$ 、 $6g$ 和 $4f$ 四个晶位均发生替代, 占位数分别为 0.039、0.168、0.022 和 0.336。室温下所有磁性原子的磁矩均位于垂直于六重轴的平面内, Er 次晶格的磁矩方向与 (Fe, Mn) 次晶格的相反。

关键词: 中子衍射; 晶体结构; 磁结构; $\text{Er}_2\text{Fe}_{15}\text{Mn}_2\text{C}$

中图分类号: O571.66 **文献标识码:** A

自发现某些 R_2Fe_{17} 金属间化合物的碳化物和氮化物^[1]有显著硬磁特性后, 人们试图通过在此类碳化物或氮化物中加入非磁性元素 (如 Al、Si 和 Ga 等) 替代部分铁来提高居里温度和解决常温下无各向异性易磁化轴的问题。中子衍射已被广泛用来研究物质的晶体结构和磁结构, 确定替代原子的占位数, 用以分析原子占位和磁性能之间的关系。研究^[2~5]表明: 当替代量小时, 非磁性替代原子 Al、Ga 不易占据 $6c$ 哑铃位 (相当于 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 型结构中 $4f$ 晶位, 下同); 随着替代量增加, 替代原子开始占据哑铃位, 且占位数急剧增加, 磁性能同时得到很大改善。这一现象进一步证明二元化合物居里点偏低的重要原因是哑铃对 $6c-6c(4f-4f)$ 的 Fe 原子之间距离过短, Fe-Fe 之间交换相互作用较弱。

为研究磁性元素的替代对 $2-17$ 型稀土铁基化合物磁性能的影响, 本工作利用中子衍射法研究稀土铁基永磁材料 $\text{Er}_2\text{Fe}_{15}\text{Mn}_2\text{C}$ 的晶体结构和磁结构。

收稿日期: 2001-03-20; 修回日期: 2001-05-10

基金项目: 核工业科学基金资助项目 (Y7191B0121); 国家自然科学基金资助项目 (19835050)

作者简介: 孙凯 (1972—), 男, 山西永济人, 助理研究员, 热中子散射专业

1 实验和结果

$\text{Er}_2\text{Fe}_{15}\text{Mn}_2\text{C}$ 样品由电弧熔炼获得。熔炼过程分为:1) 将 3N 级 Er、C 经电弧熔炼得到均匀的 Er-C 合金;2) 以 Er-C 合金为原料,按所需化学配比与 3N 级 Fe、Mn 一起称料熔炼。因石墨熔点很高,且锰在高温下极易挥发,为补偿 Mn 在熔炼过程中的损失,配比原料时, Mn 按其质量百分比多加 10%。熔炼后的样品被密封在真空石英管中,600 °C 下保温一周后将石英管在水中快速冷却至室温,得到块状合金样品,将块状样品研磨成实验所需的粉末样品。X 射线衍射测量证明样品单相性好,为 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 型六角结构(空间群 $P6_3/mmc$);由 SQUID 磁强计测得样品的 $T_C = 349$ K。

样品的中子衍射数据在中国原子能科学研究院重水反应堆旁的中子三轴谱仪^[6]上于室温下测得。入射中子波长 $\lambda = 0.1541$ nm。对样品进行 2 θ 定计数步进测量,步长为 0.1°,测量范围为 10.65°~96.65°。

样品的粉末中子衍射数据用 Rietveld 结构精修程序 FULLPROF 处理。首先将 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 型稀土铁基化合物的晶体结构参数作为精修初始值,然后按步精修以下因子:1) 零点、标度因子和本底参数;2) 半高宽 FWHM;3) 晶胞参数 a 、 b 和 c ;4) 其它参数,如占位数、温度因子和磁矩。精修过程中,将样品的晶体结构和磁结构分成两相拟合。最终的中子衍射谱示于图 1,晶体结构和磁结构参数列于表 1。

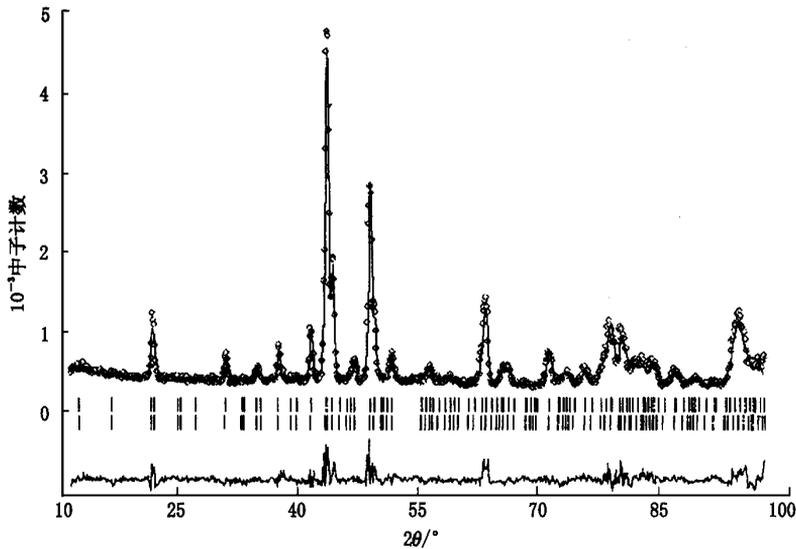


图 1 $\text{Er}_2\text{Fe}_{15}\text{Mn}_2\text{C}$ 的中子衍射谱

Fig. 1 Neutron powder diffraction pattern for $\text{Er}_2\text{Fe}_{15}\text{Mn}_2\text{C}$

2 讨论和结论

图 1 所示的观测值与理论计算值符合得很好, $R_{wp} = 8.19\%$, $R_e = 4.48\%$ 。替代原子 Mn 在 $12k$ 、 $12j$ 、 $6g$ 和 $4f$ 四个晶位对 Fe 进行替代,占位数分别为 0.039、0.168、0.022 和 0.336。Mn 原子优先占据 $4f$ 哑铃位,其次是 $12j$ 晶位。稀土 Er 原子占据 $2b$ 和 $2d$ 位,且均为满占位。

表 1 $\text{Er}_2\text{Fe}_{15}\text{Mn}_2\text{C}$ 的晶体结构参数和磁结构参数
Table 1 Crystallographic and magnetic parameters of $\text{Er}_2\text{Fe}_{15}\text{Mn}_2\text{C}$

晶胞参数/nm	原子位置	原子占位数	原子坐标			M^D/μ_B
			<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	
$a = b = 0.849\ 0(7)$	Er(2 <i>b</i>)	1.00	0	0	1/4	-2.15(1)
$c = 0.833\ 3(4)$	Er(2 <i>d</i>)	1.00	1/3	2/3	3/4	-2.28(8)
	Fe(6 <i>g</i>)	0.978	1/2	0	0	1.76(8)
	Fe(4 <i>f</i>)	0.664	1/3	2/3	0.105(1)	0.51(2)
	Fe(12 <i>k</i>)	0.961	0.166(3)	2 <i>x</i>	0.983(9)	1.67(4)
	Fe(12 <i>j</i>)	0.832	0.329(1)	0.956(8)	1/4	0.55(8)
	Mn(6 <i>g</i>)	0.022	1/2	0	0	1.76(8)
	Mn(4 <i>f</i>)	0.336	1/3	2/3	0.105(1)	0.51(2)
	Mn(12 <i>k</i>)	0.039	0.166(3)	2 <i>x</i>	0.983(9)	1.67(4)
	Mn(12 <i>j</i>)	0.168	0.329(1)	0.956(8)	1/4	0.55(8)
	C(6 <i>h</i>)	1.634	0.839(5)	2 <i>x</i>	1/4	

注:1) 室温下磁矩沿[100]方向

室温下 Er 次晶格的磁矩方向与 (Fe、Mn) 次晶格的相反,所有磁性原子的磁矩皆位于垂直于六重轴的平面内。磁性替代原子 Mn 的加入并未解决常温下面磁各向异性的问题。

由于 Mn 原子和 Fe 原子在同一晶位随机占据,故难以区分开各自的磁矩,表 1 中以此晶位的总磁矩表示。Mn 原子优先占据 4*f* 哑铃位,此晶位占位数最大,但总磁矩却最小,这与非磁性替代原子 Ga、Al 的情况不同。在 2 17 型非磁性元素替代化合物中,替代原子占位数大的晶位,其磁性原子的磁矩也大。另外,从表 1 中也可看出:占位数相对较小的其它 3 个晶位的各自总磁矩明显小于无替代原子加入的 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}$ 中铁的平均磁矩 $2.0\ \mu_B$ 。由此可以推断, Mn 原子磁矩与 Fe 原子磁矩似乎反平行排列。

在哑铃位的占据上,磁性 Mn 原子与非磁性原子 Al、Ga 不同:替代量小时,非磁性原子并不替代哑铃位的铁原子,替代量足够大时,迅速占据 6*c*(4*f*) 哑铃位;磁性原子 Mn 却是开始就优先占据哑铃位。造成这一现象的主要原因是原子择优占位的趋势很大程度上取决于被替代原子晶位具有的空间体积。对于非磁性替代原子 Ga、Al 等,其原子半径远大于 Fe,而 Fe 的 9*d*(6*g*) 晶位的空间体积最小,因此,9*d* 晶位很难被占据。与此相反,其周围的 4 个 18*f*(12*j*) 和 18*h*(12*k*) 近邻晶位很“宽松”,容易被替代原子占据。随着替代原子含量增加,18*f*(12*j*) 和 18*h*(12*k*) 晶位周围空隙大的优势不复存在,替代原子开始选择 6*c* 晶位占据,且占位数急剧上升。磁性 Mn 原子的原子半径比 Fe 原子略大些,发生替代后对晶位周围空间的影响很小,Mn 原子除对 12*j*、12*k* 的晶位替代外,更大量地替代具有较大空间的 6*c* 晶位上的 Fe 原子。

$\text{Er}_2\text{Fe}_{15}\text{Mn}_2\text{C}$ 的居里温度与 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}$ ($T_C = 517\ \text{K}$) 相比呈下降趋势。这亦与非磁性原子的替代截然不同:在非磁性元素 Ga、Al 的替代化合物中,初始时的居里温度随着替代量的增加而升高,超过某一临界值后开始下降。这两种完全不同的结果则均由 Fe-Fe 之间相互作用变化的强弱所引起。在非磁性替代化合物中,替代原子 Ga、Al 的半径比 Fe 原子半径大,晶胞体积因替代作用而扩大,使过短的 Fe-Fe 键长适当增加,Fe-Fe 之间交换相互作用增加,从而使得居里温度升高;随替代量的增加,同时磁稀释的影响越来越明显,平均交换作用下降, T_C 开始下降。对于磁性 Mn 原子的替代化合物 $\text{Er}_2\text{Fe}_{15}\text{Mn}_2\text{C}$,由于 Mn 原子本身有磁矩,且

Mn 原子磁矩与 Fe 原子磁矩发生了反铁磁耦合,较大削弱了 Fe-Fe 之间的交换相互作用,从而导致居里温度迅速下降。

参考文献:

- [1] Coey JMD, Sun H. Improved Magnetic Properties by Treatment of Iron-based Rare Earth Intermetallic Compounds in Ammonia[J]. J Magn Magn Matter, 1990, 87:L251~L254.
- [2] Yan QW, Zhang PL, Sun XD, et al. A Neutron Powder Diffraction Study of the Structure in $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x\text{C}_2$ ($x = 4.0, 5.5$) [J]. J Phys Condens Matter, 1994, 6:3 567~3 572.
- [3] Gou C, Chen DF, Yan QW, et al. Powder Neutron Diffraction Studies of the Crystallographic and Magnetic Structure of $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Al}_x\text{C}$ ($x = 4$ and 7) [J]. J Phys Condens Matter, 1995, 7:837~841.
- [4] Chen DF, Gou C, Sun K, et al. High-concentration Substitution of Ga and Al in R_2Fe_{17} ($\text{R} = \text{Ho}$ or Y): A Neutron Study of Crystallographic and Magnetic Structure[J]. Phys B: Condens Matter, 1998, 241~243: 640~642.
- [5] Chen DF, Sun K, Gou C, et al. Neutron Diffraction Study of $\text{Er}_2\text{Fe}_{15}\text{Al}_2$ and $\text{Er}_2\text{Fe}_{12}\text{Al}_5$ [J]. Nuclear Science and Techniques, 2000, 11(1):13~16.
- [6] 勾成,牛世文,张泰永,等.中子三轴谱仪[J].原子能科学技术,1988,22(3):151~154.

Neutron Diffraction Studies on Rare-earth Permanent Magnetic Alloy $\text{Er}_2\text{Fe}_{15}\text{Mn}_2\text{C}$

SUN Kai¹, CHEN Dong-feng¹, GOU Cheng¹, WANG Fang-wei², YAN Qi-wei²,
ZHANG Pan-lin², SUN Xiang-dong², HAO Yan-ming²

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

2. Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, P. O. Box 603, Beijing 100080, China)

Abstract: The crystallographic and magnetic structures of $\text{Er}_2\text{Fe}_{15}\text{Mn}_2\text{C}$ have been refined by Rietveld analysis of neutron diffraction data at room temperature. The refined results indicate that $\text{Er}_2\text{Fe}_{15}\text{Mn}_2\text{C}$ alloy has $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ type (space group: $\text{P6}_3/\text{mmc}$) hexagonal structure, and the occupancy factors of manganese atoms are 0.039, 0.168, 0.022 and 0.336 at the $12k$, $12j$, $6g$ and $4f$ positions, respectively. The moments lie in the plane perpendicular to the six-fold axis and exhibit planar magnetic anisotropy in $\text{Er}_2\text{Fe}_{15}\text{Mn}_2\text{C}$. The value of Curie temperature T_C is 349 K. The relation between magnetic properties and structures is discussed.

Key words: neutron diffraction; crystallographic structure; magnetic structure; $\text{Er}_2\text{Fe}_{15}\text{Mn}_2\text{C}$