

文章编号:1000-6931(2001)01-0041-04

Er₂Fe_{17-x}Al_x (x = 2, 5) 化合物的中子衍射研究

孙凯¹, 陈东风¹, 勾成¹, 叶春堂¹,
沈保根², 张俊先², 成昭华², 严启伟², 张泮霖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:利用 Rietveld 分析方法对 Er₂Fe_{17-x}Al_x (x = 2, 5) 在室温下的中子衍射实验数据进行了精修。Er₂Fe₁₅Al₂ 化合物具有 Th₂Ni₁₇ 型六角结构, 空间群为 P6₃/mmc, Al 原子分别占据 12j (占位数 0.21) 和 12k (占位数 0.13) 位; Er₂Fe₁₂Al₅ 化合物具有 Th₂Zn₁₇ 型三角结构, 空间群为 R $\bar{3}m$, Al 原子分别占据 18f (占位数 0.35)、18h (占位数 0.36) 和 6c (占位数 0.37) 位。所有的 Fe 原子磁矩间为铁磁性耦合。Er 原子磁矩与 Fe 原子磁矩间为亚铁磁耦合。在 2 个样品中, 磁矩均位于垂直于六重轴的平面内, 呈面磁晶各向异性。给出了居里温度 T_C, 并对磁性能和结构之间的关系进行了简单的讨论。

关键词:中子衍射; 晶体结构; 磁结构

中图分类号: O722⁺.7 **文献标识码:** A

为提高 R₂Fe₁₇ 材料的磁性能, 许多研究集中于间隙化合物 R₂Fe₁₇N_x^[1] 上。氮化后的一个重要特点是相对于母相材料 Fe-Fe 键长有所增加, 中子衍射研究^[2,3] 表明: 在 Th₂Zn₁₇ 型三角结构的 Nd₂Fe₁₇N_{4.5} 中, N 原子占据 9e 和 18g 位; Th₂Ni₁₇ 型六角结构的 Er₂Fe₁₇N_{4.5} 中的 N 原子占据 6h 和 12j 位。但是, 这种经固-气反应制备的间隙化合物只在约 600 °C 以下稳定, 在分解温度以上将分解成 Fe 和 RX 的混合物。R₂Fe₁₇C_y 在熔点以前是稳定的, 能用来做 2-17 氮化物的替代物。严启伟等对 R₂Fe_{17-x}Ga_xC₂ 的结构进行了研究。另外, 对用多种元素 (如 Ga、Al、Si 等) 替代稀土铁金属间化合物 R₂Fe₁₇ 中的 Fe 进行了研究。与间隙化合物相比, 替代化合物也能使晶格体积扩展和 Fe-Fe 键长增加。因为, Fe-Fe 次晶格的交换相互作用对 Fe-Fe 原子

收稿日期: 1999-08-05; 修回日期: 1999-09-21

基金项目: 核工业科学基金资助项目 (H7196B0109); 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, 研究实习员, 中子散射专业

间距离的改变非常灵敏,所以,Fe-Fe 交换相互作用随着晶胞体积的增加发生显著变化。

1 实验与结果

将 3N 级的 Er、Fe、Al 放入氩气保护下的电弧炉内熔炼,然后将块状样品放入石英管,在 1 150 ℃ 氩气环境下退火 24 h 后将样品研磨成粉末。经 X 射线衍射测量,证明粉末样品 $\text{Er}_2\text{Fe}_{15}\text{Al}_2$ 和 $\text{Er}_2\text{Fe}_{12}\text{Al}_5$ 分别为 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 型(空间群 $P6_3/mmc$)和 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型(空间群 $R\bar{3}m$) 结构。

粉末中子衍射实验在中国原子能科学研究所的中子三轴谱仪上进行。入射中子波长为 1.541×10^{-10} m,测量范围为 $10^\circ \sim 96^\circ$,步进 0.1° 。 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Al}_x$ ($x=2,5$) 中子衍射谱分别用 Rietveld 结构精修程序 FULLPROF 和 RIETAN 精修。 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型和 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 型化合物的晶体结构参数分别作为 $\text{Er}_2\text{Fe}_{12}\text{Al}_5$ 和 $\text{Er}_2\text{Fe}_{15}\text{Al}_2$ 数据精修的起始参数。样品晶体结构和磁结构参数列于表 1,中子衍射谱示于图 1,居里温度随 Al 含量的变化曲线示于图 2。

表 1 $\text{Er}_2\text{Fe}_{15}\text{Al}_2$ 和 $\text{Er}_2\text{Fe}_{12}\text{Al}_5$ 的晶体结构和磁结构参数

Table 1 Crystallographic and magnetic parameters of $\text{Er}_2\text{Fe}_{15}\text{Al}_2$ and $\text{Er}_2\text{Fe}_{12}\text{Al}_5$

样品	晶胞参数/nm	原子位置	原子占位数	原子坐标			$\mu/\mu_B \cdot \text{Å}^{-2}$
				x	y	z	
$\text{Er}_2\text{Fe}_{15}\text{Al}_2^{1)}$	$a = b = 0.8520(3)$ $c = 0.8336(2)$	Er(2b)	1	0	0	1/4	-25.1(2.8)
		Er(2d)	1	1/3	2/3	3/4	-25.1(2.8)
	Fe(12k)	0.87	0.165(1)	0.330(1)	0.983(1)	12.2(2.7)	
	Fe(12j)	0.79	0.330(1)	-0.041(1)	1/4	12.2(2.7)	
	Fe(6g)	1	0.5	0	0	12.2(2.7)	
	Fe(4f)	1	1/3	2/3	0.104(1)	12.2(2.7)	
	Al(12k)	0.13	0.165(1)	0.330(1)	0.983(1)	0	
	Al(12j)	0.21	0.330(1)	-0.041(1)	1/4	0	
$\text{Er}_2\text{Fe}_{12}\text{Al}_5^{2)}$	$a = b = 0.8645(2)$ $c = 1.2648(3)$	Er(6c)	1	0	0	0.340(2)	-19.9(1.6)
		Fe(9d)	1	1/2	0	1/2	8.1(2.1)
	Fe(18f)	0.65	0.295(1)	0	0	8.1(2.1)	
	Fe(18h)	0.64	0.502(1)	0.498(1)	0.157(1)	8.1(2.1)	
	Fe(6c)	0.63	0	0	0.097(1)	8.1(2.1)	
	Al(18f)	0.35	0.295(1)	0	0	0	
	Al(18h)	0.36	0.502(1)	0.498(1)	0.157(1)	0	
	Al(6c)	0.37	0	0	0.097(1)	0	

注:1) $T_C=396$ K,空间群为 $P6_3/mmc$

2) $T_C=338$ K,空间群为 $R\bar{3}m$

2 讨论与结论

对 $\text{Er}_2\text{Fe}_{15}\text{Al}_2$ 与 $\text{Er}_2\text{Fe}_{12}\text{Al}_5$ 用 2 种方法精修得到的晶格参数和晶胞体积符合得很好。在 $\text{Er}_2\text{Fe}_{15}\text{Al}_2$ 中,Al 原子分别占据 12j 和 12k 位,不占据 6g 和 4f 哑铃位,与稀土金属间化合物 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{12}\text{Al}_5$ 中 Al 原子占据部分哑铃位有所不同^[5]。在 $\text{Er}_2\text{Fe}_{12}\text{Al}_5$ 中,Al 原子占据 18f、18h 和 6c,占位数几乎相等。由于 9d 位形成的维格纳-赛茨原胞体积小,且 Al 原子比 Fe 原子有较大的原子半径,所以,Al 原子不占据 9d 位。在总的中子衍射强度中,磁的贡献比核的贡献要弱

得多,所以,在精修过程中 Er 和 Fe 的原子磁矩用平均磁矩(表 1)。所有的 Fe 原子磁矩为铁磁性排列,Er 原子磁矩与铁原子磁矩间为亚铁磁耦合。Er₂Fe₁₅Al₂ 和 Er₂Fe₁₂Al₅ 的磁矩均位于垂直六重轴的平面内,呈面磁晶各向异性。在室温下,随 Al 比例的增加,Er₂Fe_{17-x}Al_x 化合物中铁原子的平均磁矩从 12.2 yA·m² (x=2) 降至 8.1 yA·m² (x=5)。这与 R₂Fe_{17-x}Al_x 固溶体的结果十分相似^[6]。

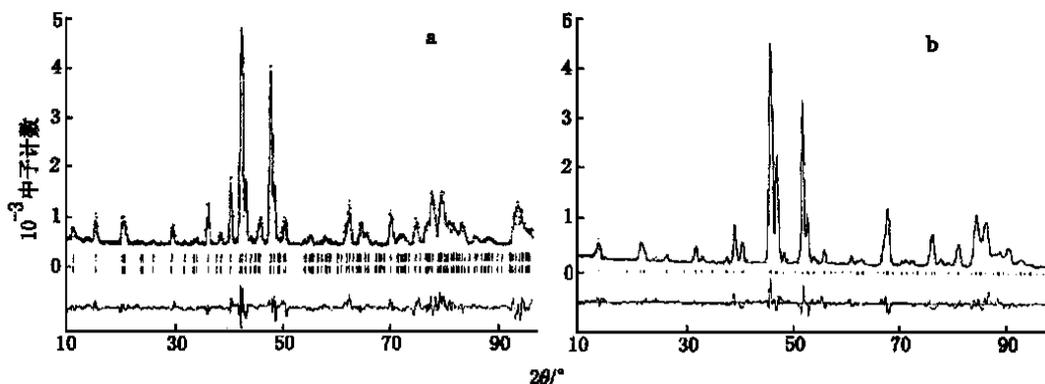


图 1 Er₂Fe₁₅Al₂ 和 Er₂Fe₁₂Al₅ 的中子衍射谱

Fig. 1 Neutron powder diffraction pattern for Er₂Fe₁₅Al₂ and Er₂Fe₁₂Al₅

a — Er₂Fe₁₅Al₂; b — Er₂Fe₁₂Al₅

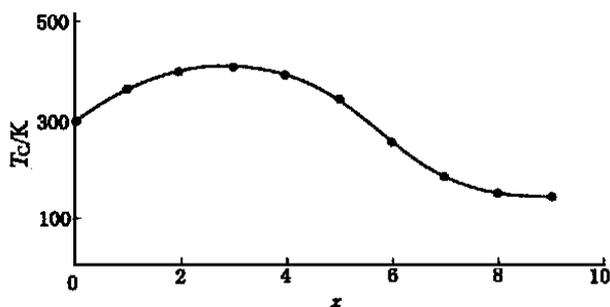


图 2 居里温度 T_C 随 Al 含量 x 的变化曲线

Fig. 2 Dependence of the Curie temperature on the Al contents x

Er₂Fe₁₅Al₂ 和 Er₂Fe₁₂Al₅ 的居里温度 T_C 分别为 396 K 和 338 K, T_C 的降低与 Fe 原子磁矩下降一致。Er₂Fe₁₇ 的 $T_C = 297$ K, 表明用 Al 原子替代 Fe 原子后, T_C 提高约 100 K, 且随着 x 值的增加, T_C 先升后降(图 2)。这是因为 Al 原子半径比 Fe 原子的大, 晶胞体积因替代而扩大, Fe-Fe 键长增加, Fe 次晶格的交换相互作用增加, 从而导致了 T_C 增加。随着替代的继续增加, 由于磁稀释, T_C 值在 Al 含量 x 超过临界值后降低。然而, 体积效应不是决定 T_C 的唯一因素。根据 B. Liang 的研究^[7], 在 Er₂Fe₁₅Si₂ 中, 尽管由于 Si 原子的半径比铁原子的小而导致原胞体积收缩, 但 Er₂Fe₁₅Si₂ 的居里温度仍比 Er₂Fe₁₇ 的高 60 K。c 轴的扩张也能引起 T_C 的增加, 但 Er₂Fe_{17-x}Si_x 的 c 轴扩张程度比 Er₂Fe_{17-x}Al_x 的小得多。由此可知: 铁原子的 3d 键与替代原子的原子价键的混合程度应该是影响 T_C 值大小的更为重要的因素。

Er-Er 交换相互作用比 Er-Fe 和 Fe-Fe 交换相互作用弱,它对 T_C 的贡献可忽略不计。目前,已计算出交换耦合常数 $J_{\text{Fe-Fe}}$ 和 $J_{\text{R-Fe}}$ 的平均值, $J_{\text{Fe-Fe}}$ 几乎是 $J_{\text{R-Fe}}$ 的两倍,而 $J_{\text{R-R}}$ 又远小于 $J_{\text{R-Fe}}$,所以, Fe-Fe 交换相互作用是影响 T_C 值的最为重要的因素。

参考文献:

- [1] Coey JMD, Sun Hong. Improved Magnetic Properties by Treatment of Iron-based Rare Earth Intermetallic Compounds in Ammonia[J]. J Magn Magn Mater, 1990, 87:L251~L254.
- [2] Yan QW, Zhang PL, Wei YN, et al. Neutron-powder-diffraction Study of the Structure of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{4.5}$ [J]. Phys Rev B, 1993, 48:2 878~2 879.
- [3] Yan QW, Zhang PL, Wei YN, et al. Neutron Powder Diffraction Study of the Structure of $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{4.5}$ [J]. Journal of Alloy and Compounds, 1995, 222:141~142.
- [4] Yan QW, Zhang PL, Sun XD, et al. A Neutron Powder Diffraction Study of the Structure in $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_xC_2$ ($x=4.0, 5.5$) [J]. J Phys Condes Mater, 1994, 6:3 567~3 572.
- [5] Yelon WB, Xie H, Long G, et al. Neutron Diffraction and Mössbauer Effect Study of Several $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Al}_x$ Solid Solutions[J]. J Appl Phys, 1993, 73:6 029~6 031.
- [6] Mishra SR, Long G, Pringle OA, et al. A Magnetic Neutron Diffraction and Mössbauer Spectral Study of the $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Al}_x$ Solid Solution[J]. J Appl Phys, 1996, 79:3 145~3 155.
- [7] Liang B, Shen BG, Cheng ZH, et al. Magnetic Properties of $\text{Er}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Si}_xC$ and $\text{Er}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Si}_xC$ ($x=0\sim3$) Compounds by Arc Melting[J]. J Phys: Condens Matter, 1995, 7: 4 251~4 258.

Neutron Diffraction Study of $\text{Er}_2\text{Fe}_{15}\text{Al}_2$ and $\text{Er}_2\text{Fe}_{12}\text{Al}_5$

SUN Kai¹, CHEN Dong-feng¹, GOU Cheng¹, YE Chur-tang¹, SHEN Bao-gen²,
ZHANG Jun-xian², CHENG Zhao-hua², YAN Qi-wei², ZHANG Pan-lin²

(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 $\text{Er}_2\text{Fe}_{15}\text{Al}_2$ and $\text{Er}_2\text{Fe}_{12}\text{Al}_5$ have been refined by Rietveld analysis of neutron diffraction data at room temperature. The refined results indicate that $\text{Er}_2\text{Fe}_{15}\text{Al}_2$ compound has $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ type (space group: $P6_3/mmc$) hexagonal structure and $\text{Er}_2\text{Fe}_{12}\text{Al}_5$ has $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ type (space group: $R\bar{3}m$) rhombohedral structure. The Al atoms prefer to 12j and 12k sites in $\text{Er}_2\text{Fe}_{15}\text{Al}_2$, and prefer to 18f, 18h and 6c sites in $\text{Er}_2\text{Fe}_{12}\text{Al}_5$. The moments lie in the plane perpendicular to the six-fold axis and exhibit planar magnetic anisotropy in both samples.

Key words: neutron diffraction; crystallographic structure; magnetic structure