

用 Ga 取代部分 Fe 对 $R_3(Fe, Mo)_{29}$ 结构及磁性的影响^①

潘洪革

(浙江大学材料科学与工程系, 杭州 310027)

摘 要 详细研究了 Ga 取代 $R_3(Fe, Mo)_{29}$ ($R = Sm, Y$) ($Ga < 0.15$) 中的部分 Fe 对其结构和内禀磁性的影响, 包括不同的 Ga 取代对 $R_3(Fe, Mo)_{29}$ 化合物的晶胞常数、居里温度、饱和磁化强度、磁晶各向异性的影响。结果表明: 在 $R_3(Fe, Mo, Ga)_{29}$ 化合物中, 随着 Ga 含量的增加, 晶胞体积膨胀, 居里温度升高, 饱和磁化强度下降, Fe 原子的平均磁矩降低, $Sm_3(Fe_{0.966-x}Mo_{0.034}Ga_x)_{29}$ 化合物的各向异性由平面向锥面结构转变, 继续增加 Ga 含量, 有可能出现单轴各向异性。

关键词 $Sm_3(Fe, Mo)_{29}$ 化合物 Ga 掺杂 内禀磁性

中图法分类号 O482.5

Ga, Si, Al 取代 R_2Fe_{17} 化合物中的部分 Fe 对 R_2Fe_{17} ($R = Sm, Y$) 结构及内禀磁性的影响已有广泛的研究^[1-4]。结果表明: 适量的 Ga, Si 或 Al 取代 Sm_2Fe_{17} 化合物中的部分 Fe, 可提高其居里温度, 同时磁晶各向异性由易面变为单轴。但是, Ga 等类金属元素在 $R(Fe, Mo)_{12}$ 以及最近发现的 $R_3(Fe, Mo)_{29}$ 化合物中产生的影响尚无人涉足。本文研究了 Ga 取代 Fe 对 $R_3(Fe, Mo)_{29}$ ($R = Sm, Y$) 化合物结构和内禀磁性的影响。

1 实验方法

所有原材料的纯度均高于 99.5%, 用电弧炉熔炼。将按化学计量称好的过渡族及稀土金属放入电弧炉水冷铜坩锅中, 一般最低层为稀土, 中间为 Fe, 最上层为 Mo, 以确保 Mo 的全部熔化。整个熔炼过程用流动氩气保护样品。铸锭反复翻转熔炼 5 遍。熔炼后获得的铸锭经高温均匀化处理后, 室温水淬制得, 室温水淬

的目的是抑制杂相的析出。化合物的相组成和晶体学常数由 X 射线衍射谱确定。本文所有的 X 射线衍射均在中国科学院物理研究所的理学-2000X(Cu 靶) X 机上进行。

$\sigma-T$ 曲线由振动样品磁强计在低场下 (0.04 T) 获得。居里温度 T_c 由上面获得的 $\sigma-T$ 曲线作 σ^2-T 曲线, 并由 σ^2-T 曲线的线性部分将 σ^2 外推至零求得; 样品的 $\sigma-B$ 磁化曲线由超导量子磁强计测量; 测得样品的 $\sigma-B$ 曲线后, 由易向(平行于磁场取向方向)的 σ 和 B 的实验值作 $\sigma-1/B$ 曲线, 将曲线线性部分外推到 $1/B = 0$ ($B \rightarrow \infty$) 时对应的 σ 值即为饱和磁化强度 σ_s ; 外推易向的线性部分与难向的线性部分的交点即为各向异性场 H_A 。

2 结果与讨论

2.1 $R_3(Fe, Mo, Ga)_{29}$ ($R = Y, Sm$) 单相样品的制备及其晶体学特性

考虑到磁性的可比较性, $R_3(Fe, Mo,$

① 国家自然科学基金资助项目 59501006 收稿日期: 1997-09-25; 修回日期: 1997-12-12
潘洪革, 男, 30 岁, 博士, 副教授

Ga)₂₉(R= Y, Sm, 以下同) 化合物都在原来母相化合物的成分下用 Ga 取代 Fe 来制备 Y, Sm 的 3: 29 化合物, 即: Y₃(Fe_{0.969-*x*}Mo_{0.031}Ga_{*x*})₂₉ 和 Sm₃(Fe_{0.966-*x*}Mo_{0.034}Ga_{*x*})₂₉ 化合物^[5]。单相样品的热处理条件列于表 1, 表中 *T_A* 为退火温度, *t_A* 为退火时间。一般来说, 随着样品中 Ga 含量提高, 淬火温度也提高。

表 1 制备单相 R₃(Fe, Mo, Ga)₂₉(R= Y, Sm) 化合物的热处理条件

Table 1 Best annealing conditions of preparing single phase R₃(Fe, Mo, Ga)₂₉ (R= Sm and Y) compounds

Compounds	Annealing conditions	
	<i>T_A</i> /K	<i>t_A</i> /h
Y ₃ (Fe _{0.969} Mo _{0.031}) ₂₉	1 313	72
Y ₃ (Fe _{0.919} Mo _{0.031} Ga _{0.05}) ₂₉	1 333	72
Y ₃ (Fe _{0.869} Mo _{0.031} Ga _{0.10}) ₂₉	1 353	72
Y ₃ (Fe _{0.819} Mo _{0.031} Ga _{0.15}) ₂₉	1 363	72
Sm ₃ (Fe _{0.966} Mo _{0.034}) ₂₉	1 353	24
Sm ₃ (Fe _{0.916} Mo _{0.034} Ga _{0.05}) ₂₉	1 469	12
Sm ₃ (Fe _{0.866} Mo _{0.034} Ga _{0.10}) ₂₉	1 478	12

Ga 取代 Fe 后的 Y₃(Fe_{0.969-*x*}Mo_{0.031}Ga_{*x*})₂₉和 Sm₃(Fe_{0.966-*x*}Mo_{0.024}Ga_{*x*})₂₉化合物的点阵常数与 Ga 取代的 Sm₂(Fe, Ga)₁₇化合物的变化规律相同, 点阵常数 *a*, *b*, *c* 和晶胞体积 *V* 随 Ga 取代量的增加而增加。不过, Ga 取代 Fe 后的 Y₃(Fe_{0.969-*x*}Mo_{0.031}Ga_{*x*})₂₉化合物的点阵常数 *a*, *b*, *c* 增加的幅度没有相应的 Sm₃(Fe_{0.966-*x*}Mo_{0.034}Ga_{*x*})₂₉化合物增加的幅度大, 表 2 是 R₃(Fe, Mo, Ga)₂₉ 化合物在不同 Ga 含量时的晶胞常数。

2.2 R₃(Fe, Mo)₂₉(R= Y, Sm) 的内禀磁性

表 3 是 R₃(Fe, Mo, Ga)₂₉化合物的居里温度 *T_c*, 4.2 K 和 300 K 时的饱和磁化强度 *σ_s* 与 Ga 含量的关系。在 Y₃(Fe_{0.969-*x*}Mo_{0.031}Ga_{*x*})₂₉ (*x* ≤ 0.15) 化合物中, 随着 Ga 含量的增加, 居里温度 *T_c* 也随之增高, 每增加 0.05 的 Ga, 居里温度 *T_c* 约增加 24 K; 同时, 4.2 K 及 300 K 时的饱和磁化强度下降, 每增加 0.05 的 Ga, 4.2 K 时的饱和磁化强度下降约 10 Am²/kg。

表 2 R₃(Fe, Mo, Ga)₂₉(R= Sm, Y) 化合物的晶胞常数

Table 2 Lattice parameters of R₃(Fe, Mo, Ga)₂₉(R= Sm and Y) compounds

Compounds	<i>a</i> /Å	<i>b</i> /Å	<i>c</i> /Å	β /(°)	<i>V</i> /Å ³	(Δ <i>V</i> / <i>V</i>)/%
Y ₃ (Fe _{0.969} Mo _{0.031}) ₂₉	0.570	8.505	9.672	96.89	863.12	—
Y ₃ (Fe _{0.919} Mo _{0.031} Ga _{0.05}) ₂₉	10.593	8.515	9.684	96.96	967.14	0.5
Y ₃ (Fe _{0.869} Mo _{0.031} Ga _{0.10}) ₂₉	10.616	8.528	9.708	97.05	872.23	1.1
Y ₃ (Fe _{0.819} Mo _{0.031} Ga _{0.15}) ₂₉	10.699	8.581	9.723	97.02	885.94	2.6
Sm ₃ (Fe _{0.966} Mo _{0.034}) ₂₉	10.622	8.568	9.738	96.83	879.92	—
Sm ₃ (Fe _{0.916} Mo _{0.034} Ga _{0.05}) ₂₉	10.659	8.593	9.766	96.83	888.05	0.9
Sm ₃ (Fe _{0.866} Mo _{0.034} Ga _{0.10}) ₂₉	10.689	8.629	9.785	96.86	1.8	

表 3 R₃(Fe, Mo)₂₉(R= Y, Sm) 化合物的内禀磁性

Table 3 Intrinsic magnetic properties of R₃(Fe, Mo)₂₉(R= Sm and Y) compounds

Compounds	<i>T_c</i> /K	Δ <i>T</i> /K	σ _s /(Am ² •kg ⁻¹)	
			4.2 K	300 K
Y ₃ (Fe _{0.969} Mo _{0.031}) ₂₉	376.0	—	147.0	100.5
Y ₃ (Fe _{0.919} Mo _{0.031} Ga _{0.050}) ₂₉	400.0	24.0	137.5	105.0
Y ₃ (Fe _{0.869} Mo _{0.031} Ga _{0.100}) ₂₉	427.0	51.0	127.0	103.5
Y ₃ (Fe _{0.819} Mo _{0.031} Ga _{0.150}) ₂₉	447.0	71.0	119.0	97.8
Sm ₃ (Fe _{0.966} Mo _{0.034}) ₂₉	445.0	—	135.0	107.0
Sm ₃ (Fe _{0.916} Mo _{0.034} Ga _{0.050}) ₂₉	470.0	25.0	114	94.0
Sm ₃ (Fe _{0.866} Mo _{0.034} Ga _{0.100}) ₂₉	483.0	38.0	103	86.0

在 Y₃(Fe_{0.969-*x*}Mo_{0.031}Ga_{*x*})₂₉ (*x* = 0, 0.05, 0.10, 0.15) 化合物中, 相应的 Fe 磁矩分别为 1.80, 1.79, 1.77, 1.72 μ_B, 也就是说随着 Ga 取代的增加, Fe 原子的平均磁矩下降。所以随着 Ga 含量增加, 一方面使化合物中 Fe 原子减少, 另外一方面使 Fe 原子的平均磁矩下降。图 1 是 4.2 K 时 Y₃(Fe_{0.969-*x*}Mo_{0.031}Ga_{*x*})₂₉ 化合物的磁化曲线, 从曲线上明显看到随着 Ga

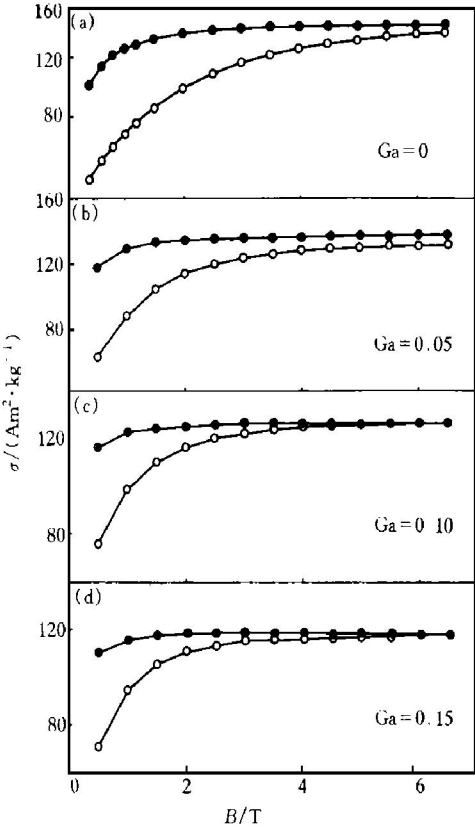


图 1 $Y_3(Fe_{0.969-x}Mo_{0.031}Ga_x)_{29}$ 的磁化曲线(4.2 K)

Fig. 1 Magnetization curves of $Y_3(Fe_{0.969-x}Mo_{0.031}Ga_x)_{29}$ compounds at 4.2 K

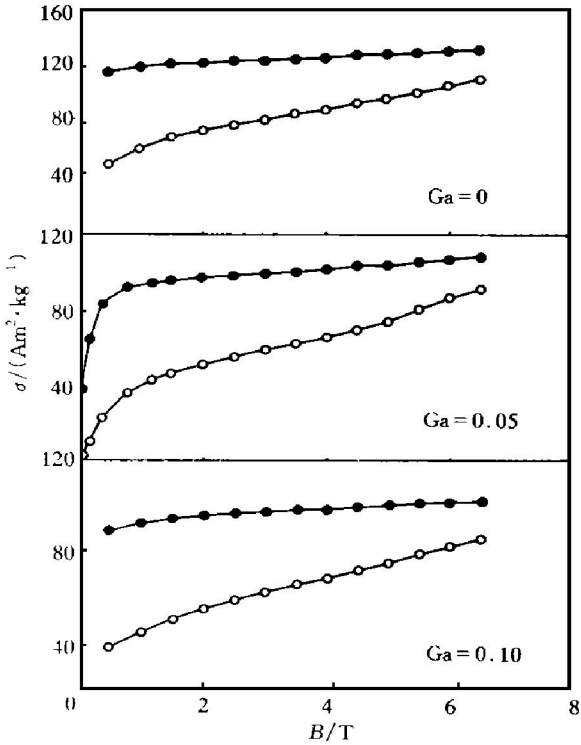


图 2 $Sm_3(Fe_{0.966-x}Mo_{0.034}Ga_x)_{29}$ 的磁化曲线(4.2 K)

Fig. 2 Magnetization curves of $Sm_3(Fe_{0.966-x}Mo_{0.034}Ga_x)_{29}$ compounds at 4.2 K

含量的增加, 其各向异性场 H_A 在下降, 即, Fe 次晶格的各向异性场 H_A 随着 Ga 含量 x 的增加而下降。

Ga 在 $Sm_3(Fe_{0.966-x}Mo_{0.034}Ga_x)_{29}$ 化合物中的作用也类似于 Ga 在 $Y_3(Fe_{0.969-x}Mo_{0.031}Ga_x)_{29}$ 化合物中的作用, 随着 Ga 含量的增加, 居里温度 T_c 增加, 而 4.2 K 和 300 K 时的饱和磁化强度 σ_s 下降, 其相应的数值参见表 3。图 2 是 $Sm_3(Fe_{0.969-x}Mo_{0.034}Ga_x)_{29}$ 化合物 4.2 K 时的磁化曲线, 随着 Ga 含量的增加, 曲线上呈现出明显的一级磁化过程, 其原因来自于 Ga 取代 Fe 原子后对 Fe 的各向异性场以及 Ga 对 Sm 的晶体场的影响。室温取向 X 射线衍射结果表明: Ga 强烈影响着 $Sm_3(Fe_{0.966-x}$

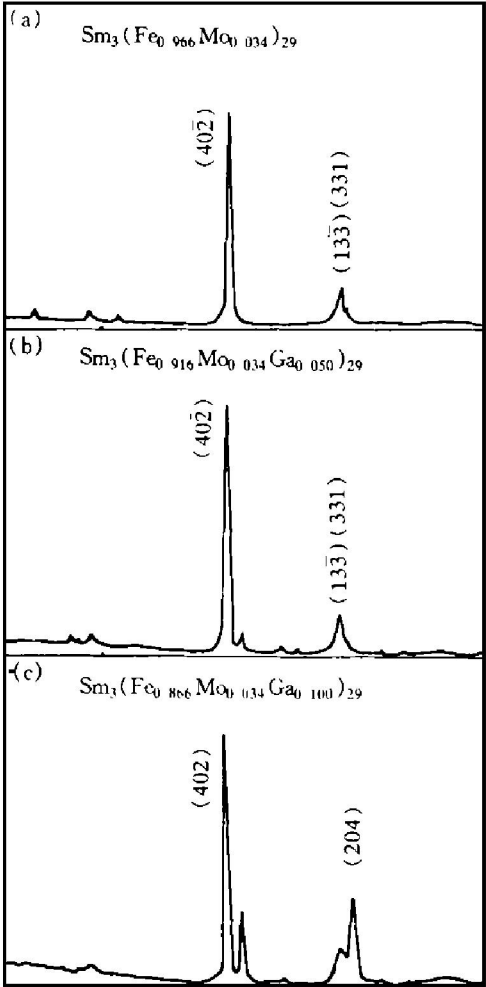


图 3 室温磁取向 $Sm_3(Fe_{0.966-x}Mo_{0.034}Ga_x)_{29}$ 的 X 射线衍射谱

Fig. 3 X-ray diffraction patterns for magnetically aligned samples of $Sm_3(Fe_{0.966-x}Mo_{0.034}Ga_x)_{29}$ compounds

$\text{Mo}_{0.034}\text{Ga}_x)_{29}$ 化合物的磁晶各向异性, 在图 3 中, 当 $x = 0.05$ 时, 其取向 X 射线衍射谱与 $x = 0$ 时的取向 X 射线衍射谱类似, 但当 $x = 0.10$ 后, (204) 峰出现, 此时 $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{0.966-x}\text{Mo}_{0.034}\text{Ga}_x)_{29}$ 化合物已从面各向异性向锥各向异性转变。非常遗憾的是, 由于 Ga 强烈促进 R_2Fe_{17} 化合物的成相, 随着 Ga 取代的增加, $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{0.966-x}\text{Mo}_{0.034}\text{Ga}_x)_{29}$ 化合物的成相极其困难, 虽然经过近 4 个月的努力, 仍未能制备出 Ga 含量更高的 $\text{R}_3(\text{Fe}, \text{Mo}, \text{Ga})_{29}$ 化合物。从目前的有关结果看出, 如果更高 Ga 含量的 $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{0.966-x}\text{Mo}_{0.034}\text{Ga}_x)_{29}$ 化合物能够制备出

来, 很有可能出现单轴各向异性。

REFERENCES

- 1 Middleton D P, Mishra S R, Long G J *et al.* J Appl Phys, 1995, 78: 5568.
- 2 Rogalski M S, Morariu M, Valeanu M *et al.* Solid State Commun, 1993, 87: 139.
- 3 Li Z W, Zhou Z and Morrish A H. Phys Rev B, 1995, 51: 2891.
- 4 Sabirianor R F and Jaswal S S. J Appl Phys, 1996, 79: 5942.
- 5 Pan Hongge, Yang Fuming, Chen Changpin *et al.* Solid State Commun, 1996, 98: 259.

INFLUENCES OF PARTIAL SUBSTITUTION OF Fe BY Ga ON STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF $\text{R}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}$

Pan Hongge

*Department of Materials Science and Engineering,
Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China*

ABSTRACT The structure and intrinsic magnetic properties, which included lattice parameters, Curie temperatures, saturation magnetization, and magnetocrystalline anisotropy, of $\text{R}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}$ compounds ($\text{R} = \text{Sm}$ and Y) with Ga substituted for Fe have been investigated in detail. The results show that, with an increase in Ga content, the unit cell volume expands and the Curie temperature increases, but the saturation magnetization and average Fe content decrease, and the magnetocrystalline anisotropy changes from plane to conical plane in $\text{Sm}_3((\text{Fe}_{0.966-x}\text{Mo}_{0.034}\text{Ga}_x)_{29})$ compounds. It is possible that the magnetocrystalline anisotropy could change from conical plane to uniaxial with a further increase of Ga content in $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{0.966-x}\text{Mo}_{0.034}\text{Ga}_x)_{29}$ compounds.

Key words $\text{R}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}$ compounds Ga substitution intrinsic magnetic properties

(编辑 黄劲松)