

# $Tm_2CrFe_{16-x}Si_x$ 化合物的结构和居里温度

袁义哲<sup>1</sup>,吴桃李<sup>2</sup>,吴延昭<sup>1</sup>,郝延明<sup>1</sup> (1. 天津科技大学理学院,天津 300457; 2. 北京大学物理学院,北京 100871)

摘 要: 通过 X 射线衍射和磁测量手段研究 Tm<sub>2</sub>CrFe<sub>16-x</sub>Si<sub>x</sub>(x = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0)化合物的结构和居里温度. 结果表明,Tm<sub>2</sub>CrFe<sub>16-x</sub>Si<sub>x</sub>化合物具有 Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub>型结构,随着 Si 替代量 x 的增加,Tm<sub>2</sub>CrFe<sub>16-x</sub>Si<sub>x</sub>化合物的单胞体积、晶胞参数都减小. 在 Tm<sub>2</sub>CrFe<sub>16-x</sub>Si<sub>x</sub>化合物中存在着各向异性的磁弹耦合效应. 随着 x 的增加,Tm<sub>2</sub>CrFe<sub>16-x</sub>Si<sub>x</sub>化合物的居里温度升高,在 x = 1.5 时达到最大值,约为 450 K,比 Tm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>化合物的居里温度高出约 140 K,当 x 继续增加时, Tm<sub>2</sub>CrFe<sub>16-x</sub>Si<sub>x</sub>化合物的居里温度下降.

关键词:Tm<sub>2</sub>CrFe<sub>16-x</sub>Si<sub>x</sub>化合物;X射线衍射;居里温度
 中图分类号:TG113;O482
 文献标志码:A
 文章编号:1672-6510(2009)05-0032-04

## Structure Property and Curie Temperature of Tm<sub>2</sub>CrFe<sub>16-x</sub>Si<sub>x</sub> Compound

YUAN Yi-zhe<sup>1</sup>, WU Tao-li<sup>2</sup>, WU Yan-zhao<sup>1</sup>, HAO Yan-ming<sup>1</sup>

(1. College of Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;

2. School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract**: The crystal structure property and the Curie temperature of  $\text{Tm}_2\text{CrFe}_{16-x}\text{Si}_x(x=0,0.5,1.0,1.5,2.0,2.5,3.0)$  compounds have been investigated by means of X-ray diffraction and magnetization measurements. These compounds have Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub>-type structure. The unit-cell volume and the unit-cell parameters *a* and *c* decrease with increasing *x*. The result of analysis shows there is an anisotropy magneto-elastic effect in  $\text{Tm}_2\text{CrFe}_{16-x}\text{Si}_x$  compounds. The Curie temperature  $T_C$  of  $\text{Tm}_2\text{CrFe}_{16-x}\text{Si}_x$  compound increase with increasing *x* first, then decrease with further increasing *x*, the maximum value of  $T_C$  is about 450 K for *x*=1.5. This value is about 140 K greater than that of the mother compound  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{17}$ .

Keywords:  $Tm_2CrFe_{16-x}Si_x$  compound; X-ray diffraction; Curie temperature

在过去的几十年中,稀土过渡族化合物由于具有 良好的磁性能和其他性能而得到了广泛的研究和应 用<sup>[1-2]</sup>.在这些化合物中,由于局域电子(4f)和巡游 电子(3d)的结合而产生了丰富的物理现象,因此从基 础研究的角度也值得人们对其进一步研究.

尽管稀土(R)钴基的 1:5 型(RCo<sub>5</sub>)和 2:17 型 (R<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>)金属间化合物作为永磁材料已经得到了重 要的实际应用,但由于钴是昂贵的战略金属,资源短 缺,所以人们试图用资源丰富、价格低廉的铁来替代 钴. 具有 Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub> 或 Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>结构的二元稀土铁化合 物(R<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>)虽然具有很高的饱和磁矩,但它们的居里 温度低,室温下呈现易面的磁晶各向异性,因此不能 成为实用的永磁材料<sup>[3]</sup>.为了克服这两个缺点,近十 几年来人们已经做了大量工作<sup>[4-7]</sup>,最有效的方法是 在 R<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> 化合物晶格中引入间隙原子(如 H、N、C 等)或采用其他元素(如Al、Ga、Si 等)部分替代铁.这 两种方法都可以提高化合物的居里温度,并且有效地 改善化合物的磁晶各向异性.关于间隙原子及 Al、Ga 少量替代引起化合物的居里温度升高,一般认为是这 几种方法引起了化合物晶胞体积的膨胀,从而改善了 3d 次晶格中的铁磁交换作用的结果<sup>[6-7]</sup>,而 Si 少量替 代时,虽然化合物的晶胞体积不膨胀反而略有收缩, 但化合物的居里温度却也有显著上升<sup>[8]</sup>.这种伴随晶 胞体积收缩而居里温度升高的非磁性(或弱磁性)元

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50871074);天津科技大学科学研究基金资助项目(20080210)

收稿日期: 2008-12-29; 修回日期: 2009-03-30

作者简介:袁义哲(1970—),男,安徽巢湖人,讲师,yuanyizhe@tust.edu.cn.

素的替代具有一定的基础研究意义,已经引起了基础 研究工作者广泛的关注<sup>[8-9]</sup>.

长期以来,人们一直推测在 R<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> 晶格中,哑铃 晶位(4f 或 6c 晶位)上的铁原子之间存在反铁磁交换 作用,这是导致 R<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> 化合物居里温度低的主要原因 之一.同时,哑铃晶位上的铁原子对 R<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> 化合物的 磁晶各向异性也有重要影响<sup>[10]</sup>.因此如果能用其他 原子替代哑铃晶位上的铁原子,减小或消除它们之间 的反铁磁交换作用,将会对居里温度及磁晶各向异性 产生较大影响.在近几年的研究中人们发现 Cr 替代 Fe 时有择优占据哑铃晶位的倾向<sup>[11]</sup>,而 Si 替代 Fe 时却择优占据 18f 晶位<sup>[8-12]</sup>.本文在此基础上,利用 少量的 Cr 来占据哑铃晶位,研究 Si 在其他晶位替代 Fe 时对化合物的居里温度的影响.

## 1 实 验

实验中采用的稀土 Tm 和过渡族金属 Fe,Cr 等 原材料的纯度均高于 99.95%,考虑到 Tm 在熔炼时易 于挥发的特点,在材料配比时多添加了 5%的 Tm,以 补偿熔炼时的挥发.将配比好的原材料放在电弧炉 中熔炼.熔炼前先抽真空至 1×10<sup>-3</sup> Pa,然后充入高纯 氩气,再次抽真空至 1×10<sup>-3</sup> Pa,然后充入氩气进行保 护.反复熔炼 4 次以保证成分均匀.将炼好的样品封 入真空石英管中,于 1 050 ℃下退火 5 d.将退火后的 封在石英管中的样品置于水中快速冷却至室温,得到 用于实验测量的样品.实验中采用 X 射线衍射仪进 行结构测量,采用振动样品磁强计(VSM)在弱场 (40 kA/m)下测量样品的居里温度.

## 2 结果与讨论

室温(约为 300 K)下多晶粉末样品的 X 射线衍 射表明, Tm<sub>2</sub>CrFe<sub>16-x</sub>Si<sub>x</sub>(x = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5,3.0) 化合物具有单相 Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub> 型结构, 空间群为 P6<sub>3</sub>/mmc. 图 1 给出了 Tm<sub>2</sub>CrFe<sub>16-x</sub>Si<sub>x</sub> 的 X 射线衍射 谱及指标化的结果. 拟合得到的 Tm<sub>2</sub>CrFe<sub>16-x</sub>Si<sub>x</sub> 化合 物的晶体结构, 单胞体积 V 和晶胞常数 a, c 值分别列 于表 1 中.

图 2 为 Tm<sub>2</sub>CrFe<sub>16-x</sub>Si<sub>x</sub> 化合物的单胞体积随 Si 替代量 x 的变化关系. 由图可知,随着 x 的增加,化合 物的单胞体积近似线性的减小. 这种变化关系与非 磁性元素硅 (Si)的替代情形十分相似. 一般而言,在 二元合金中用半径较小的原子替代半径较大的原子, 合金的体积会收缩.在二元合金是无限稀释的理想 情况下,体积的收缩与替代量的关系应是严格的线性 关系,但在实际情况下,合金不是无限稀释的,体积的 收缩对线性关系有所偏离,即不是严格的直线关系, 而是近似的线性关系.这与 Tm<sub>2</sub>CrFe<sub>16-x</sub>Si<sub>x</sub> 化合物的 情况相似,尽管 Tm<sub>2</sub>CrFe<sub>16-x</sub>Si<sub>x</sub> 化合物是三元合金.所 以,可以认为 Tm<sub>2</sub>CrFe<sub>16-x</sub>Si<sub>x</sub> 化合物的单胞体积随 Si 替代量的这种变化关系表明 Si 原子在Tm<sub>2</sub>CrFe<sub>16-x</sub>Si<sub>x</sub> 化合物中所显示的原子半径比 Fe 在这种化合物中所



图 1 室温下 Tm<sub>2</sub>CrFe<sub>16-x</sub>Si<sub>x</sub>化合物 X射线衍射谱图

Fig.1 X-ray patterns of the Tm<sub>2</sub>CrFe<sub>16-x</sub>Si<sub>x</sub> compounds at room temperature

表1 Tm<sub>2</sub>CrFe<sub>16-x</sub>Si<sub>x</sub>化合物的单胞体积 V 和晶胞参数 a,c 值

Tab.1The unit-cell volume V and the unit-cell parametersa and c of the Tm<sub>2</sub>CrFe<sub>16-x</sub>Si<sub>x</sub> compounds

化合物	a /nm	c/nm	$V/nm^3$
$Tm_2CrFe_{15.5}Si_{0.5}$	0.840 39	0.830 33	0.506 71
$Tm_2CrFe_{15.0}Si_{1.0}$	0.839 94	0.829 33	0.504 90
$Tm_2CrFe_{14.5}Si_{1.5}$	0.838 63	0.828 96	0.503 79
$Tm_2CrFe_{14.0}Si_{2.0}$	0.837 81	0.828 75	0.502 45
Tm2CrFe13.5Si2.5	0.837 28	0.827 60	0.501 84
$Tm_2CrFe_{13.0}Si_{3.0}$	0.837 16	0.826 82	0.506 71



图 2 Tm<sub>2</sub>CrFe<sub>16-x</sub>Si<sub>x</sub>化合物 V 随 x 的变化关系

Fig.2 Si concentration dependence of the unit-cell volumes of the compounds  $Tm_2CrFe_{i_6-x}Si_x$ 

图 3 给出了  $Tm_2CrFe_{16-x}Si_x$  化合物的晶胞参数随 Si 替代量 x 的变化关系. 它表明随着 Si 替代量 x 的 增加,晶胞参数 a,c 单调下降,但这种下降并不是线 性或近似线性的关系.尤其是 c,在 x 比较小时(x < 2.0),随着 x 的增大而缓慢下降,在 x 比较大时(x > 2.0),随着 x 的增大却快速下降.与 Tb<sub>2</sub>Fe<sub>17-x</sub>Cr<sub>x</sub> 化合物中发生的情况相似<sup>[13]</sup>,我们认为晶胞参数随 Si 替代量 x 的这种变化关系与 Tm<sub>2</sub>CrFe<sub>16-x</sub>Si<sub>x</sub> 化合物中存在着磁弹耦合作用有关.在磁性比较强时,晶胞参数 a 随 Si 替代量 x 的增加减小的比较缓慢,在磁性比较弱时,a 随 Si 替代量 x 的增加减小的比较快.因此,可以推断磁性使得化合物的晶胞参数 a 增加.与晶胞参数 a 的变化情况不同,晶胞参数 c 随 Si 替代量 x 的增加减小的比较快,这表明 Tm<sub>2</sub>CrFe<sub>16-x</sub>Si<sub>x</sub> 化合物中存在的磁弹耦合作用是各向异性的.



图 3 Tm<sub>2</sub>CrFe<sub>16-x</sub>Si<sub>x</sub>化合物的晶胞参数 *a*,*c* 随 Si 替代量 *x* 的变化关系

Fig.3 Si concentration dependence of the unit-cell parameters *a* and *c* of the compounds Tm<sub>2</sub>CrFe<sub>16-x</sub>Si<sub>x</sub>

低场下(40 kA/m)Tm<sub>2</sub>CrFe<sub>16-x</sub>Si<sub>x</sub> 化合物的比磁 化强度随温度的变化关系如图 4 所示,从中可以得到 化合物的居里温度.





Fig.4 Temperature dependence of the magnetization of  $Tm_2CrFe_{16-x}Si_x$  compound

Tm<sub>2</sub>CrFe<sub>16-x</sub>Si<sub>x</sub> 化合物的居里温度随 Si 替代量 x 的变化关系如图 5 所示. Tm<sub>2</sub>CrFe<sub>16-x</sub>Si<sub>x</sub> 化合物的居里 温度  $T_{\rm C}$ 随着 Si 替代量的增加而升高,在 x = 1.5 附近 达最大值,与 Tm<sub>2</sub> CrFe<sub>16</sub> 化合物的居里温度相比<sup>[14]</sup>, 其增幅约为 40 K 左右,与 Tm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> 化合物的居里温 度相比,其增幅约为 170 K 左右<sup>[14]</sup>. 随着 Si 替代量的 进一步增加, $T_{\rm C}$ 下降.



图 5 Tm<sub>2</sub>CrFe<sub>16-x</sub>Si<sub>x</sub>化合物的居里温度 T<sub>c</sub>随 Si 替代量 x 的变化关系

Fig.5 Si concentration dependence of Curie temperature  $T_{\rm C}$  of the compounds Tm<sub>2</sub>CrFe<sub>16-x</sub>Si<sub>x</sub>

从化合物单胞体积随替代量的变化关系曲线(图 2)上,Si原子替代 Fe原子后化合物的单胞体积收缩, 但图 5 却表明其居里温度有所提高,这点与非磁性元 素 Al、Ga 替代的结果有明显的不同.Al、Ga 替代时, 化合物的单胞体积随着替代量的增加而增大,伴随着 单胞体积膨胀,化合物中某些较短的 Fe—Fe 原子键 长也分别有不同程度的增加,这引起 3d 次晶格中 Fe—Fe 交换作用的增强,因而化合物的居里温度升 高<sup>[4-6]</sup>.可以认为 Tm<sub>2</sub>CrFe<sub>16-x</sub>Si<sub>x</sub> 化合物的居里温度的 变化情况不但与 Fe—Fe 原子键长的变化有关,而且 与 Si,Cr 在 3d 次晶格中的特殊占位有关.

在分子场近似的双格子模型中,稀土(R)和过渡 族(T)形成的化合物 R<sub>2</sub>T<sub>17</sub>的居里温度可以看成是由 三种交换作用决定的,即由 T—T 直接交换作用,R— T 间接交换作用,R—R 间接交换作用决定的.在这 三种交换作用中,T—T 之间的交换作用最强,R—R 之间的交换作用最弱,往往可以忽略不计,R—T 之间 的交换作用一般比T—T 之间的交换作用小一个数量 级. Narasimhn 等<sup>[10]</sup>认为在 R<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>化合物中,哑铃晶 位(4f)上的Fe 原子之间的距离较小(小于 0.245 nm), 因而具有反铁磁交换作用,这样的一些 Fe 原子对使 得 R<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>化合物的居里温度普遍较低.因此如果能 用其他原子替代哑铃晶位上的铁原子或者使哑铃晶 位上的铁原子之间的距离增加,减小或消除它们之间 的反铁磁交换作用,将会对居里温度产生较大影

响. 在 Y<sub>2</sub>Fe<sub>15</sub>Cr<sub>2</sub> 化合物的中子衍射研究中人们发现 Cr 以 50%的占有率择优占据 4f 晶位<sup>[11]</sup>. 由于 Cr 的 磁性比较弱,因此在 R<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> 化合物中 Cr 少量替代可 以减弱哑铃对原子之间的反铁磁交换作用,导致铁磁 交换作用增强,同时 Cr 的替代也会造成其他晶位间 的铁磁交换作用变弱,两者综合的结果使得在 Cr 的 替代量约为 1.0 时,居里温度达到最大. Si 替代的中 子衍射研究表明,Si 倾向于不占据哑铃晶位,但却择 优占据 18f 晶位<sup>[12]</sup>. 对 Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17-x</sub>Si<sub>x</sub> 化合物的 Mössbauer 效应研究表明,居里温度的上升与晶胞中 9d— 18f 键长的增加有关<sup>[8]</sup>.在 Tm2CrFe16-xSix 化合物中少 量的 Si 择优占据 18f 晶位使得 18f—9d 晶位间原子 的铁磁交换作用增强,同时,也使得 18f 晶位与其他 晶位间的铁磁交换作用减弱,Tm<sub>2</sub>CrFe<sub>16-x</sub>Si<sub>x</sub> 化合物 居里温度的变化就是这两者综合的结果. 当 Si 含量 比较低时(x<1.5),18f—9d 晶位间原子的铁磁交换 作用的增强起主要作用,而 18f 晶位与其他晶位间的 铁磁交换作用的减弱起次要作用,因而总的铁磁交换 作用上升,表现为化合物的居里温度升高;当 Si 含量 比较高(x>1.5)时,18f—9d 晶位间原子的铁磁交换 作用的增强起次要作用,而 18f 晶位与其他晶位间的 铁磁交换作用的减弱起主要作用,因而总的铁磁交换 作用下降,表现为化合物的居里温度下降.在 Si 含量 x=1.5 附近促使铁磁交换作用上升与下降的因素相 互达到平衡,表现为居里温度随 x 的变化关系在 x =1.5 处出现峰值.

### 3 结 论

(1) Tm<sub>2</sub>CrFe<sub>16-x</sub>Si<sub>x</sub> 化合物具有 Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub> 型结构,
 Si 对 Fe 的替代可以导致化合物的单胞体积和晶胞参数收缩.

(2)  $Tm_2CrFe_{16-x}Si_x$  化合物中存在着各向异性的 磁弹耦合效应.

(3) 少量的 Si、Cr 同时替代可以使得 Tm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> 化 合物的居里温度有很大幅度的提高. 随着 Si 替代量 x 的增加, Tm<sub>2</sub>CrFe<sub>16-x</sub>Si<sub>x</sub> 化合物的居里温度升高, 在 x = 1.5 时达到最大值, 约为 450 K, 比 Tm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> 化合物 的居里温度高出约 140 K, 当 x 继续增加时, Tm<sub>2</sub>CrFe<sub>16-x</sub>Si<sub>x</sub> 化合物的居里温度下降.

### 参考文献:

[1] 周寿增. 稀土永磁材料及其应用[M]. 北京:冶金工业

出版社,1995:21-45.

- Hao Y M, Zhao M, Zhou Y. Negative Thermal expansion and spontaneous volume magnetostriction of Nd<sub>2</sub>AlFe<sub>15</sub> Mn compound[J]. Journal of Applied Physics,2005,98: 76–79.
- [3] Coey J M D,Sun H. Improved magnetic properties by treatment of iron-based rare earth intermetallic compounds in anmonia [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1990, 87 (3) :L251–L254.
- [4] Cheng Z H, Shen B G, Yan Q W, et al. Structure, exchange interactions, and magnetic phase transition of Er<sub>2</sub>Fe<sub>17-x</sub>Al<sub>x</sub> intermetallic compounds [J]. Physical Review B,1998,57 (22) :14299–14309.
- [5] Shen B G, Wang F W, Kong L S, et al. Magnetic anisotropy of Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17-x</sub>Ga<sub>x</sub> compounds with 0 < or = x < or = 6</li>
  [J]. Journal of Physics:Condensed Matter, 1993, 5 (50): L685–L688.
- [6] Hao Y M, Zhao M, Zhou Y. Spontaneous magnetostriction of Y<sub>2</sub>Fe<sub>16</sub>Al compound [J]. Chinese Physics, 2005, 14(4):818–821.
- [7] Hao Y M,Zhou Y,Zhao M,et al. Spontaneous magnetostriction of the HeDy<sub>2</sub>AlFe<sub>8</sub>Mn<sub>8</sub> compound [J]. Physica Scripta,2007,T129: 265–267.
- [8] Shen B G,Gong H Y,Liang B,et al. Effects of Si substitution on the magnetic properties of R<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> compounds with R≡Y and Tm [J]. Journal of Alloys and Compounds,1995, 229(2):257–261.
- [9] 郝延明,赵伟,高艳. Y<sub>2</sub>(Fe<sub>1-x-y</sub>,Co<sub>y</sub>,Cr<sub>x</sub>)<sub>17</sub>化合物的结构 及居里温度[J]. 物理学报,2003,52(10):2612-2615.
- [10] Narasimhan K, Wallace W, Hutchens R. Magnetization studies on Tm<sub>2</sub>Fe<sub>17-x</sub>Coxand Tm<sub>2</sub>Fe<sub>17-x</sub>Al<sub>x</sub> compounds
   [J]. IEEE Transactions on Magnetics, 1974, 10(3):729–732.
- [11] Hao Y M,Zhang P L,Zhang J X, et al. A high-resolution neutron study of Y<sub>2</sub>Fe<sub>15</sub>Cr<sub>2</sub> at 77 K including magnetic properties [J]. Journal of Physics:Condensed Matter, 1996,8(9):1321–1324.
- [12] Longa G J, Marasinghea G K, Mishra S, et al. A neutron diffraction and Mössbauer effect study of the Nd<sub>2</sub> Fe<sub>17-x</sub> Si<sub>x</sub> solid solutions[J]. Solid State Communications, 1993,88 (10) :761–764.
- [13] 郝延明,周严,赵森. Tb<sub>2</sub>Fe<sub>17-x</sub>Cr<sub>x</sub> 化合物的结构与磁性 [J]. 功能材料,2005,36(7):1045-1048.
- [14] 傅斌. Cr 替代对 2:17 型稀土金属化合物的结构和磁性的影响[D]. 天津:天津师范大学,2007.