

文章编号 1672-6634(2024)01-0029-07

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2023050004

Laves 相稀土-过渡族金属间化合物 $Tb_{1-x}Dy_xCo_{1.95}$ 的 磁学性质及相变研究

曹 康,戴志勇,张睿升,姚康康,郭远军,周 超,杨 森

(西安交通大学 物理学院,陕西 西安 710049)

摘 要 主要研究了 $Tb_{1-x}Dy_xCo_{1.95}$ 稀土-过渡族金属间化合物体系的磁学性质及相变性质。利用 X 射线衍射表征物相,利用磁学测量系统对材料的磁学性能及磁性相变的种类和温度进行测定,利用热机械分析仪(TMA)测试得到了材料的热膨胀曲线。结果表明:随着体系中 Dy 元素含量的增加,材料的晶格常数和居里温度均呈现降低趋势。 $Tb_{1-x}Dy_xCo_{1.95}$ 体系在测试温度范围内发生了一级的铁磁相变,这弥补了相关领域的研究空白。除此之外, $Tb_{1-x}Dy_xCo_{1.95}$ 体系在发生磁性相变时的能量变化补偿了正常热胀冷缩,导致 $Tb_{1-x}Dy_xCo_{1.95}$ 体系在一定温度范围内存在较小的热膨胀效应。

关键词 Laves 相;稀土-过渡族金属间化合物;磁学性质;相变

中图分类号 TG132.2

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Study on Magnetic Properties and the Nature of Phase Transition of Laves Phase Rare Earth-Transition Metal Compounds $Tb_{1-x}Dy_xCo_{1.95}$

CAO Kang, DAI Zhiyong, ZHANG Ruisheng, YAO Kangkang,
GUO Yuanjun, ZHOU Chao, YANG Sen

(School of Physics, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract The magnetic properties and the nature of phase transition properties of $Tb_{1-x}Dy_xCo_{1.95}$ was studied in this work, which was belong to the rare earth-transition intermetallic compounds system. The structure of compounds was test by the X-ray diffractometer. The magnetic properties and the types and temperatures of magnetic phase transitions were measured by the magnetic property measurement system, and the thermal expansion curves were test by the thermomechanical analyzer. The results show that the lattice constant and Curie temperature of the material tend to decrease with the increase of the content of Dy element in the system. The first-order phase transition properties of compounds can be derived from more in-depth data analysis, which fills the research gap in related fields. In addition, the energy change of the $Tb_{1-x}Dy_xCo_{1.95}$ system when the magnetic phase transition occurred compensated for the normal thermal expansion and contraction, which resulted in a small thermal expansion effect in the $Tb_{1-x}Dy_xCo_{1.95}$ system within a certain temperature range.

收稿日期:2023-05-09

基金项目:国家重点研发计划(2022YFE0109500);陕西省自然科学基金基础研究计划重点项目(2023-JC-ZD-24);空间站工程空间应用系统第三批科学实验项目(KJZ-YY-NCL10)资助

通信作者:周超,男,汉族,博士,副教授,博士生导师,研究方向:铁性智能材料与相变,E-mail:chao.zhou@xjtu.edu.cn。

Key words Laves phase; rare earth-transition metal compounds; magnetic properties; phase transition

0 引言

Laves 相是一种通过尺寸相差不大的两种金属原子以四面体形式排列形成的化学式主要为 AB_2 形式的密排立方结构或六方结构的金属间化合物。其中一种 $MgCu_2$ 型为密排立方结构,每个晶胞中含有 8 个 Mg 原子,组成闪锌矿型结构;同时含有 16 个 Cu 原子,组成四面体结构^[1]。

以 Tb 和 Dy 为代表的稀土元素化学性质活泼,易与过渡族金属元素形成多种金属间化合物,包括常温下具有 Laves 相 $MgCu_2$ 型结构的稀土-过渡族金属间化合物 $TbFe_2$ 、 $DyFe_2$ 等^[2]。由于稀土元素原子具有未配对的 4f 层电子,过渡族金属元素原子具有未配对的 3d 层电子,这些电子对 Laves 相稀土-过渡族金属化合物体系的磁学性能都有着直接贡献。以 $TbFe_2$ 、 $DyFe_2$ 等为代表的 Laves 相稀土-过渡族金属化合物自上世纪七十年代被发现以来,因具有大磁致伸缩系数、高能量密度而成为人们较为关注的新型功能材料^[2]。近年来,研究人员对 Laves 相稀土-过渡族金属化合物的磁学性能及相变进行了深入研究。杨森教授等利用同步辐射 XRD 证明了 $CoFe_2O_4$ 及 $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$ 的磁性转变中伴随着晶体结构的改变这一结论^[3],在 $Tb_{1-x}Dy_xCo_{1.95}$ 中发现磁性准同型相界(MPB)的存在,并进行了一系列深入研究^[1,4,5]。目前,针对 Laves 相稀土过渡族金属间化合物的相变研究大多集中在单一组分^[6],而具有磁性 MPB 的多组分 Laves 相稀土过渡族金属间化合物的诸多特性与其组分变化有较为敏感的关联,但目前尚未得到相变性质与不同组分之间变化关系。

在上述研究成果的基础上,进一步研究 $Tb_{1-x}Dy_xCo_{1.95}$ 体系的磁学性能及相变性质,通过测量不同组分 $Tb_{1-x}Dy_xCo_{1.95}$ 的磁性相变温度、判断相变类型和分析热膨胀曲线等,探究了 $Tb_{1-x}Dy_xCo_{1.95}$ 体系的相变性质,为更广泛的 AB_2 型 Laves 相稀土过渡族金属间化合物相变研究及应用开拓研究途径。

1 实验方法

1.1 样品制备

$Tb_{1-x}Dy_xCo_{1.95}$ 的制备流程:令 $x=0, 0.5, 0.7, 0.73, 0.8, 1.0$, 按每个铸锭质量恒为 7 g 计算各元素所需质量。考虑到稀土元素熔炼易损失,将 Co 的配比从 2 降至 1.95。称量高纯 Tb(>99.9%)、Dy(>99.9%)、Co(>99.95%)后放入真空氩弧熔炼炉中,将熔炼炉真空抽到 4×10^{-3} Pa,向炉体内通入氩气使气压达到 37.5 kPa,开始电弧熔炼。每个样品历经电弧熔炼、电弧搅拌、冷却成锭、翻转重炼过程并重复四次。等待设备充分冷却后,取出样品,得到椭球形、具有银白色金属光泽的金属铸锭。对熔炼完成的铸锭进行切割、清洗打磨及热处理等操作后得到适用于测试的样品。

1.2 样品表征

使用 X 射线衍射(XRD)对样品进行物相分析;使用磁学测量系统和超导量子干涉仪(MPMS3-SQUID)测量样品的磁化率温谱及初始磁化曲线;使用热机械分析

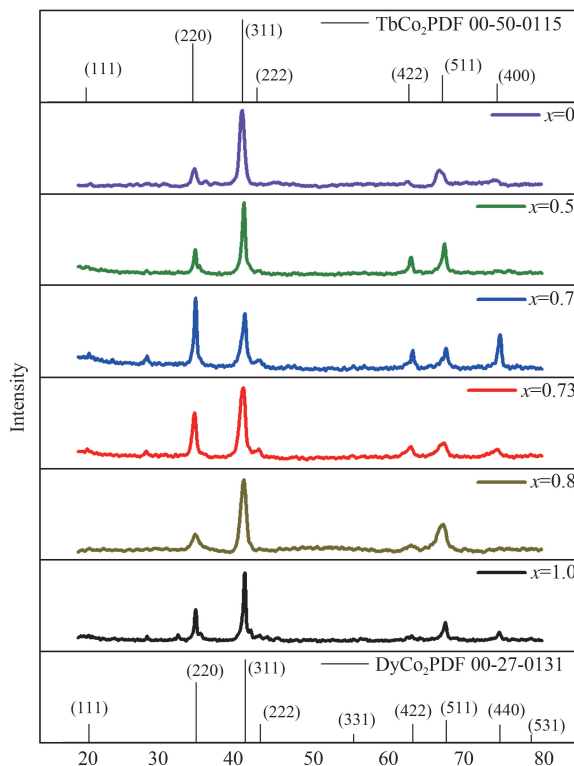


图 1 $Tb_{1-x}Dy_xCo_{1.95}$ 金属间化合物的室温 XRD 图谱及标准衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of $Tb_{1-x}Dy_xCo_{1.95}$ at room temperature and standard diffraction patterns of $TbCo_2$ and $DyCo_2$

仪(TMA)测量样品的热膨胀效应。

2 物相分析

首先对熔炼的样品进行了 XRD 测试,如图 1 所示。与 TbCo_2 和 DyCo_2 的标准图谱比对可知,该金属间化合物体系均属于 Laves 相 MgCu_2 型密排立方结构;XRD 图谱中其他杂峰较少,说明杂相较少,得到了物相组成较为纯净的 $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Co}_{1.95}$ 金属间化合物。

随后精修计算了不同组分样品的晶胞参数,晶胞参数随组分变化规律如图 2 所示。可以看出,随着 Dy 含量的增加,室温下整个晶体结构仍为立方结构,但晶胞参数总体呈下降趋势。从微观结构角度解释如下: $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Co}_{1.95}$ 体系的 Tb、Dy 均占据 MgCu_2 型结构中的 Mg 原子位置,Co 占据 Cu 原子位置;随着 Dy 掺入的增加,Dy 逐渐取代 Tb 原子的位置并保持整体的晶体结构不变;由于 Dy 原子半径(0.249 nm)略小于 Tb 原子半径(0.251 nm),使得晶胞参数值由 $x=0$ 样品的 0.721 676 nm 逐渐减小为 $x=1.0$ 样品的 0.720 238 nm。值得注意的是,随着 Dy 含量的增加,样品晶胞参数的下降趋势并不为线性下降,在 $x=0.5\sim 0.8$ 成分附近有一个突变(在本实验中认为突变发生在 $x=0.7$ 附近)。根据图线斜率来看,在这一突变成成分点前后,晶胞参数变化趋势也并不一致,可能的原因如下:首先,可能是精修过程中的软件误差导致;其次,由于突变区间正好处于 MPB 成分点附近,MPB 成分点具有许多奇异的物理性质,则可能是由于 MPB 导致的突变^[4];最后,随着 Dy 含量的增加, $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Co}_{1.95}$ 体系晶格畸变增大,可能在 $x=0.73$ 附近时晶体结构发生微小改变以抵消晶格畸变带来的影响,而这种微小改变不能被现有条件探测到。后两种原因都需要进一步探究更多该金属间化合物体系的组分和结构才能找到证据。

3 $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Co}_{1.95}$ 体系磁学性能及相变性质分析

3.1 $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Co}_{1.95}$ 体系磁学性能

交流磁化率曲线是测量静止不动的磁性材料在交变外磁场下的磁导率借以表征材料磁性能,可以精确反映磁性相变点。初始等温磁化曲线是测量静止不动的磁性材料在一定温度下磁化强度随外加磁场变化曲线,用以辅助表征不同温度下的磁性相态。图 3 为在 2 Oe 下 $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Co}_{1.95}$ 体系金属间化合物交流磁化率曲线。交流磁化率曲线的最高峰值对应的温度点即为居里温度点(T_c)。由于在本体系化合物结构中,稀土元素 Tb、Dy 的磁矩排列方向与 Co 的磁矩排列方向成反向平行,且稀土元素磁矩大于 Co 元素磁矩^[7,8],当样品升温到 T_c 以上时将由亚铁磁态转变为顺磁态。交流磁化率曲线的次高峰值对应的温度点位于 MPB 相界,MPB 相界两边的亚铁磁态结构的晶格稍有不同^[4]。由图 3 可看出,随着 Dy 含量的增加,居里温度基本上呈下降趋势;在 $x=0.5, 0.7, 0.73$ 的样品中,出现第二个相变点 T_m ,该相变点正是由于准同型相界引起的由菱方相到四方相的 MPB 相变点^[4]。从菱方相到四方相的结构变化本身十分微小,而难以被探测到,但可以反映到磁学性能的变化上。因为菱方相和四方相的结构不同,即对应了两种不同的亚铁磁态,而这两种亚铁磁态的转变会引起磁化率的变化,故而在磁化率曲线中产生了 MPB 相变点。随 Dy 含量的迅速增加,在 $x=0.8$ 附近构成三相交汇点,至此 MPB 相变点消失,而 $x=0, 0.8, 1.0$ 的样品未观测到由菱方相到四方相的相变。一方面可能是因为对应样品在降温过程中不发生菱方相-四方相的转变;另一方面可能是由于发生相变的温度点在仪器测试范围和分辨率之外,故而未能检测到。

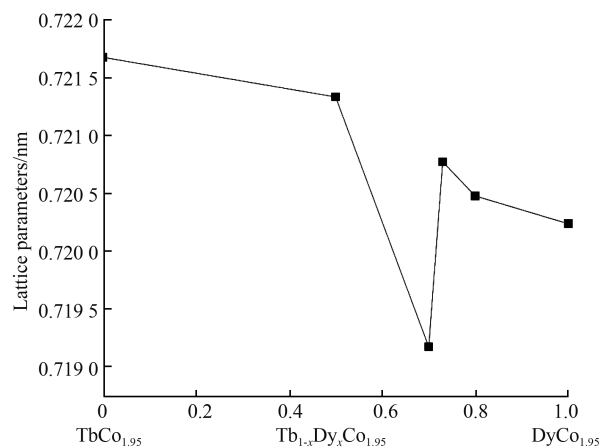
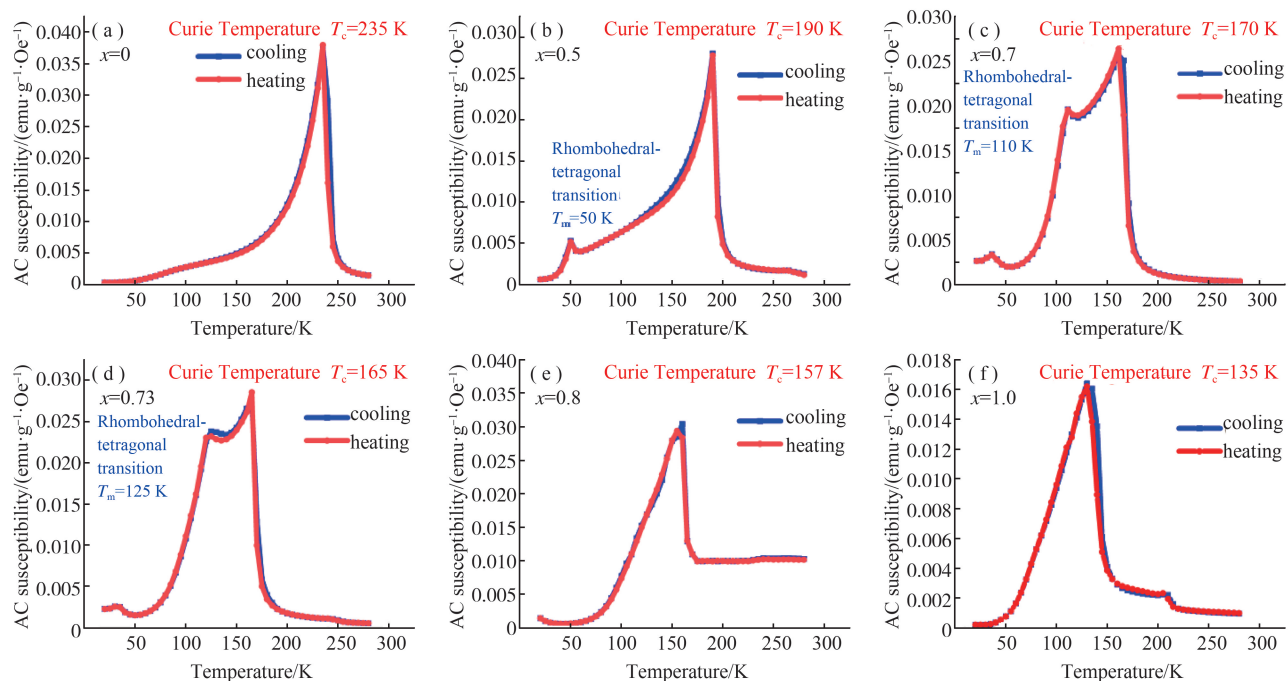
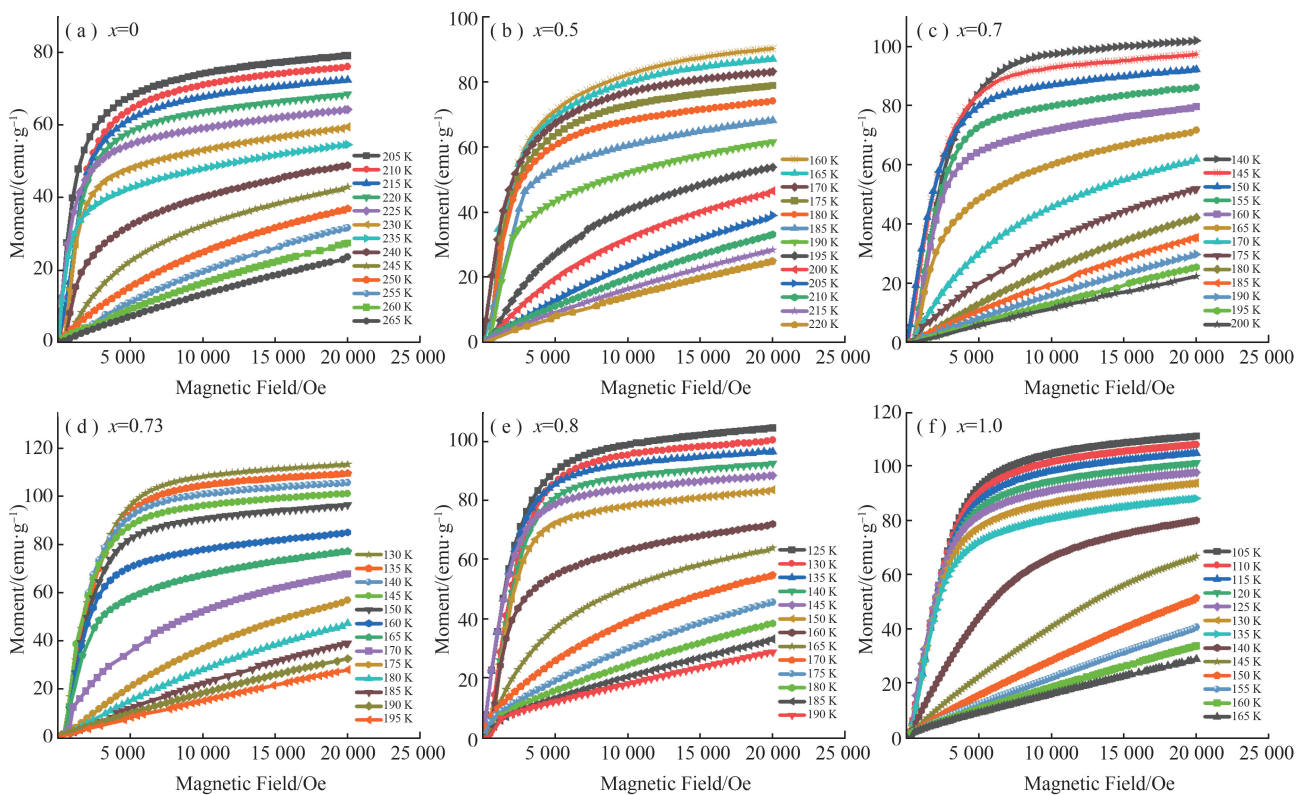


图 2 $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Co}_{1.95}$ 体系金属间化合物晶胞参数与组分关系图

Fig. 2 Relationship between lattice parameters and composition of $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Co}_{1.95}$

图3 不同 x 值的 $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Co}_{1.95}$ 体系金属间化合物交流磁化率温谱曲线Fig. 3 AC susceptibility curves of $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Co}_{1.95}$ with different x values

为进一步明确相变信息,我们测量了以上样品的初始磁化曲线,测试结果如图4所示。初始磁化曲线的测试温度是图3中确定的各样品的 T_c 。从图4中可以看出,随着测试温度下降到 T_c 以下,曲线趋近平缓,样品的磁化强度逐渐趋于饱和,表明样品从顺磁态转变为亚铁磁态。

图4 不同 x 值的 $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Co}_{1.95}$ 体系金属间化合物的初始磁化曲线Fig. 4 The magnetization isotherms of $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Co}_{1.95}$ with different x values

3.2 $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Co}_{1.95}$ 体系相变性质

为进一步揭示图3和图4中发生的磁性相变本质,依据朗道相变理论、朗道自由能^[9]以及 Banerjee cri-

terion^[6,10],根据图 4 中的等温初始磁化曲线,绘制了 $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Co}_{1.95}$ 金属间化合物体系的阿罗特图^[11]。根据朗道自由能理论^[9],磁性物质发生磁性相变时,其在居里温度点附近的朗道自由能 G 可表示为温度(T)与磁化强度(M)的函数

$$G(T, M) = G_0 + AM^2 + BM^4 + \cdots - MH, \quad (1)$$

式中 A 和 B 均为与 T 有关的参数,若令 $\frac{\partial G}{\partial M} = 0$,忽略 M^4 及以上的高次项,则有

$$M^2 = \frac{1}{4B} \times \frac{H}{M} - \frac{A}{2B}。 \quad (2)$$

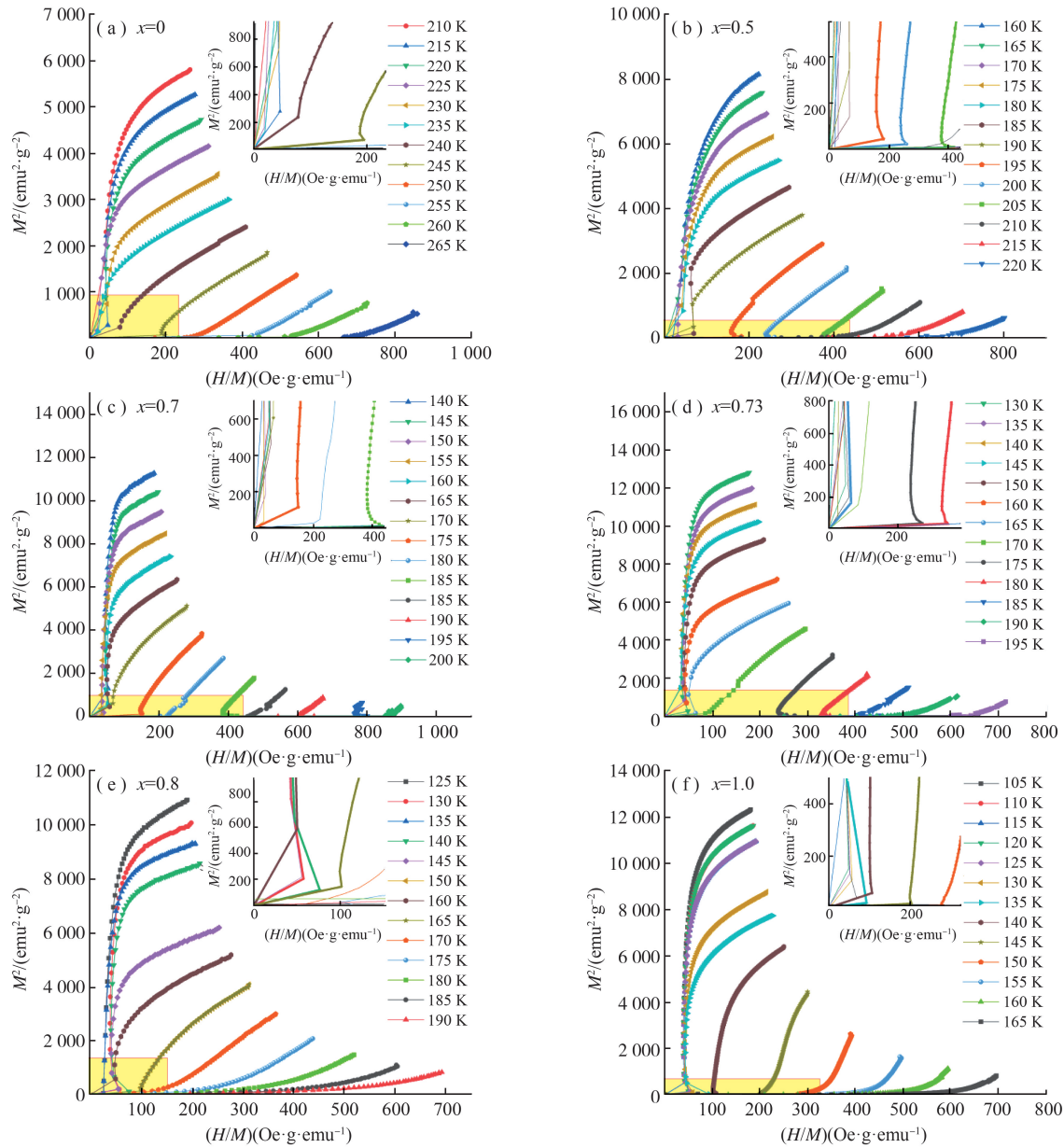


图 5 不同 x 值的 $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Co}_{1.95}$ 体系金属间化合物的阿罗特图;插图为图中标黄部分的放大图

Fig. 5 Arrot plots of $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Co}_{1.95}$ with different x values; The insets show the curves of the highlighted regions

以 H/M 为横坐标, M^2 为纵坐标绘图,在居里温度附近可以得到一系列曲线,即为阿罗特图^[11],将阿罗特图进行局部放大得到图 5。依据相变前后化学势的一级导数是否发生变化,可以将相变分为一级相变和二级相变。其中一级相变过程中会发生明显的体积变化,有相变潜热产生;二级相变则不发生体积突变,没有相变潜热产生,但是某些物理特性会发生改变,如热容量、磁导率等会发生突变。这两种相变在阿罗特图中也有不同的表现,依据班纳吉判据,一级相变在阿罗特图中表现出“S”型趋势,即出现负斜率曲线;而二级

相变或弱的一级相变则呈现出“凸”型趋势^[10],即无负斜率曲线。由图 5 可以得出所制备样品发生的相变属于一级相变和铁磁相变。可以将 $Tb_{1-x} Dy_x Co_{1.95}$ 体系在测试温度范围内发生的相变归纳如下: $x=0$ 、0.5、0.7、0.73、0.8 和 1.0 组分在测试温度范围内,均发生了一级的亚铁磁-顺磁转变。所有组分在 T_c 以上的晶体结构均为立方相,而 T_c 以下的晶体结构常温下无法测得,需要使用超分辨率的同步辐射 XRD 进行测试,根据杨森教授等的实验结果^[4,6,12], $x=0$ 组分在 T_c 以下为菱方相, $x=0.8$ 、1.0 组分在 T_c 以下为四方相,而 $x=0.5$ 、0.7、0.73 组分在 T_c 以下均先后存在菱方相和四方相。由此可以认为所制备的金属间化合物体系分别发生了如表 1 所示的相变过程。

表 1 $Tb_{1-x} Dy_x Co_{1.95}$ 体系金属间化合物磁性相变过程
Table 1 Magnetic phase transition of $Tb_{1-x} Dy_x Co_{1.95}$ with different x values

component	Magnetic phase transition
$x=0$	Rhombic ferromagnetic↔Cubic paramagnetic
$x=0.5$	Tetragonal ferromagnetic↔Rhombic ferromagnetic↔Cubic paramagnetic
$x=0.7$	Tetragonal ferromagnetic↔Rhombic ferromagnetic↔Cubic paramagnetic
$x=0.73$	Tetragonal ferromagnetic↔Rhombic ferromagnetic↔Cubic paramagnetic
$x=0.8$	Tetragonal ferromagnetic↔Cubic paramagnetic
$x=1.0$	Tetragonal ferromagnetic↔Cubic paramagnetic

根据表 1 绘制出了 $Tb_{1-x} Dy_x Co_{1.95}$ 系金属间化合物在 50~250 K 之间的磁性转变相图,见图 6。 $Tb_{1-x} Dy_x Co_{1.95}$ 系金属间化合物各相变点的变化规律及相变温度与文献[4]相符,而对于 $Tb_{1-x} Dy_x Co_{1.95}$ 体系在发生相变过程中的体积变化,可以用热膨胀曲线来进一步定量描述。

使用 TMA 在 130~310 K 温度范围内测试样品的热膨胀效应,得到如图 7 所示的热膨胀曲线。图中 $\Delta l/l_0$ 表示样品的长度变化以研究样品的热膨胀效应。所有样品均在 130 K 左右开始升温测试。其中比较明显的是, $x=0$ 样品在 130~210 K 之间的热膨胀曲线保持水平;当温度继续升高到 237 K 左右时,曲线突然呈现下降趋势,表示样品尺寸缩小;温度高于 239 K 时,曲线线性上升,样品发生正热膨胀效应。 $x=0.5$ 样品在 130~173 K 之间的热膨胀曲线保持水平;当温度继续升高到 183 K 左右时,曲线突然呈现下降趋势,表示样品尺寸缩小;温度高于 195 K 时,曲线线性上升,样品发生正热膨胀效应。

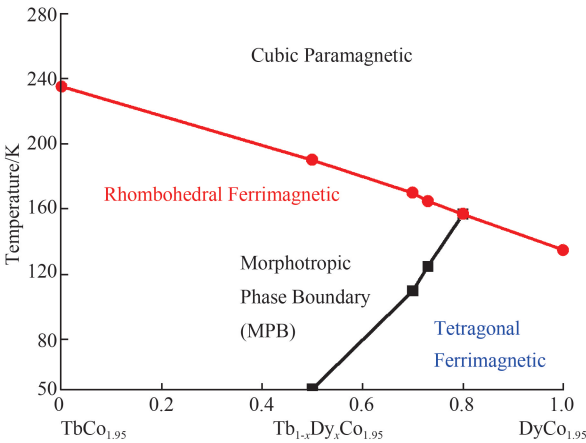


图 6 不同 x 值的 $Tb_{1-x} Dy_x Co_{1.95}$ 体系金属间化合物在 50~250 K 之间的磁性转变相图

Fig. 6 Phase transition diagram of $Tb_{1-x} Dy_x Co_{1.95}$ with different x values from 50 K to 250 K

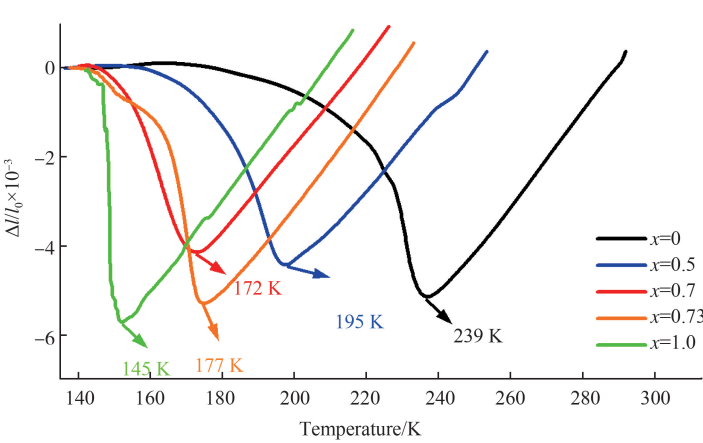


图 7 不同 x 值的 $Tb_{1-x} Dy_x Co_{1.95}$ 体系金属间化合物的热膨胀曲线

Fig. 7 Thermal expansion curves of $Tb_{1-x} Dy_x Co_{1.95}$ with different x values

所制备的 $Tb_{1-x} Dy_x Co_{1.95}$ 金属间化合物体系在 130 K 到 T_c 温度范围内皆有相对较小的热膨胀效应,这种热膨胀效应是由于样品发生磁性转变时所产生的磁容效应抵消了正常升温所带来的热膨胀效应造成的^[13-15]。由图 6 可知此时体系处于亚铁磁态,随温度升高,Tb、Dy、Co 的磁矩均非线性减小,直到温度达到

T_c 处磁矩变为零^[8]。随后体系变为顺磁态,这段过程内材料的磁矩发生了有序无序转变,会有能量变化并影响到晶格原子振动所需求的能量,进而影响晶格正常的膨胀或者收缩。而当材料转变为顺磁态之后,其磁畴不会再发生有序无序转变,此时正常热膨胀不会再受影响。

4 结论

初步探讨了金属间化合物体系 $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Co}_{1.95}$ ($x=0, 0.5, 0.7, 0.73, 0.8, 1.0$) 的磁学性质及磁性相变规律。在利用 XRD 分析样品物相并确认样品符合预期要求的基础上,测量了 $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Co}_{1.95}$ 体系的交流磁化率、初始磁化曲线及热膨胀曲线,并根据初始磁化曲线计算得到了 $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Co}_{1.95}$ 体系的阿罗特图。磁性相变过程中的磁性热膨胀补偿了正常的热胀冷缩,导致 $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Co}_{1.95}$ 热膨胀曲线中近似水平段曲线的出现。通过班纳吉判据及朗道相变理论模型, $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Co}_{1.95}$ 体系在 130~240 K 发生的磁性相变属于一级相变。针对发现的一级磁性相变,未来工作中会基于磁相变热滞后和相变潜热等深入探讨。

参 考 文 献

- [1] 杨森,周超,任晓兵,等. 铁磁准同型相界与 Laves 相稀土合金磁致伸缩效应[J]. 中国材料进展, 2016, 35(6): 434-441.
- [2] CLARK A E. Magnetic and magnetoelastic properties of highly magnetostrictive rare earth-iron Laves phase compounds[Z]. Magnetism And Magnetic Materials — 1973; Nineteenth Annual Conference, 1974: 1015-1029.
- [3] YANG S, REN X. Noncubic crystallographic symmetry of a cubic ferromagnet; Simultaneous structural change at the ferromagnetic transition[J]. Physical Review B, 2008, 77:14407.
- [4] YANG S, BAO H X, ZHOU C, et al. Large magnetostriction from morphotropic phase boundary in ferromagnets[J]. Physical Review Letters, 2010, 104: 197201.
- [5] MA T, LIU X, GOU J, et al. Sign-changed-magnetostriction effect of morphotropic phase boundary in pseudobinary DyCo_2 - DyFe_2 Laves compounds[J]. Physical Review Materials, 2019, 3: 034401.
- [6] ZHOU C, CHANG T Y, DAI Z Y, et al. Unified understanding of the first-order nature of the transition in TbCo_2 [J]. Physical Review B, 2022, 106: 064409.
- [7] HUANG D, LI H, DING B, et al. Plateau-like magnetoresistance and topological Hall effect in Kagome magnets TbCo_2 and DyCo_2 [J]. Applied Physics Letters, 2022, 121: 232404.
- [8] SONG Y Z, CHEN J, LIU X Z, et al. Zero thermal expansion in magnetic and metallic $\text{Tb}(\text{Co}, \text{Fe})_2$ intermetallic compounds[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(2): 602-605.
- [9] INOUE J, SHIMIZU M. Volume dependence of the 1st-order transition-temperature for RCo_2 compounds[J]. Journal of Physics F-Metal Physics, 1982, 12(8): 1811-1819.
- [10] BANERJEE S K. On a generalised approach to 1st and 2nd order magnetic transitions[J]. Physics Letters, 1964, 12(1): 16-17.
- [11] ARROTT A, NOAKES J E. Approximate equation of state for nickel near its critical temperature[J]. Physical Review Letters, 1967, 19(14): 786-789.
- [12] NIE Z, WANG Z, YANG S, et al. In-situ studies of large magnetostriction in DyCo_2 compound by synchrotron-based high-energy X-ray diffraction[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 724: 1030-1036.
- [13] LOPATINA A, WATANABE S, FUTATSUKA K, et al. Thermal and electrical conductivity of magnetic refrigerant RT_2 Laves compounds (R: Rare earth; T: Al, Ni) for magnetic refrigerator application[J]. Cryogenics, 2022, 126: 103519.
- [14] BARTASHEVICH A M, GERASIMOV E G, MUSHNIKOV N V, et al. Structural and magnetoelastic properties of non-stoichiometric TbFe_2Mn_x Laves phase[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 923: 166360.
- [15] CHZHAN V B, TERESHINA I S, RUSAKOV V S, et al. Magnetocaloric and Mossbauer effects studies of the multicomponent Tb-Dy-Ho-Co-Fe-H compounds with a Laves phase structure near the Curie temperature[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 868: 159056.

(责任编辑:蒲锡鹏)