

# MnBi<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> ( $x = 0.04, 0.08, 0.12, 0.16$ ) 合金的晶体结构与磁性能\*

黄国任, 黄金辉, 杨通晗, 王 涛, 何 维\*\*

(广西大学资源环境与材料学院, 广西有色金属及特色材料加工重点实验室, 广西南宁 530004)

**摘要:**本研究采用真空电弧熔炼法制备了 MnBi<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> ( $x = 0.04, 0.08, 0.12, 0.16$ ) 系列合金, 利用 X 射线衍射仪(XRD)、Rietveld 全谱拟合和振动样品磁强计(VSM)研究和测定 MnBi<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> 系列合金样品的晶体结构和磁性能。结果发现, 退火后的样品主相是低温相(LTP)MnBi(空间群: P6<sub>3</sub>/mmc(194))。Rietveld 全谱拟合分析确定每个样品中各相的含量并解析出主相 MnBi<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> 的晶体结构。M(M=Bi, Cr)原子之间的原子间距  $d_{M-M}$  随着掺杂量增大而增大。M 原子与 Mn 原子的间距  $d_{M-Mn}$  随着掺杂量增大而减小。在 400 K 时趋于饱和, 且在掺杂量小于  $x = 0.12$  时, 饱和磁化强度随着掺杂量的增加而增大, 在掺杂量大于  $x = 0.12$  时, 饱和磁化强度已经达到饱和, 为 20.55 emu/g, 且不随掺杂含量的变化而变化。随着 Cr 含量的增加, 矫顽力亦逐渐增加, 并且在掺杂量为  $x = 0.12$  时达到最大值。随着测试温度的上升, 合金矫顽力均呈上升趋势。MnBi<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> ( $x = 0.04, 0.08, 0.12, 0.16$ ) 的德拜温度分别为 378.46 K, 369.52 K, 354.62 K 和 351.64 K。

**关键词:** MnBi 掺杂 Rietveld 全谱拟合 晶体结构 磁性能

中图分类号: TM201 文献标志码: A 文章编号: 1005-9164(2019)04-0378-07

## 0 引言

MnBi 合金存在多种相结构, 包括高温相(HTP)、低温相(LTP)、淬火高温相(QHTP)等。其中高温相(HTP)具有优异的磁光特性, 低温相(LTP)属于 NiAs 型晶体结构, 具有很高的磁晶各向异性<sup>[1]</sup>。MnBi 合金的矫顽力随温度的增加而增加, 在 400 K 时达到最大(2.0 T), 此时, 最大磁能积达到

4.6 MGOe<sup>[2]</sup>。MnBi 的铁磁性能主要来源于其低温相, 但是合金在常温下可以形成多个紧密联系的相, 如低温相、高温相等。这给制备高纯度 MnBi 合金低温相带来了极大的困难, 从而在很大程度上制约了 MnBi 合金的发展。

MnBi 合金具有许多特殊的磁性能, 例如高矫顽力、高磁能积等永磁性能以及显著的磁光特性和磁致伸缩效应等<sup>[3-5]</sup>, 因此受到研究者的广泛关注。

\* 国家自然科学基金项目(51861003)资助。

### 【作者简介】

黄国任(1990—), 男, 硕士研究生, 主要从事相结构及其性能研究。

### 【\*\*通信作者】

何 维(1955—), 女, 教授, 主要从事材料相结构及其性能研究, E-mail: wei\_he@gxu.edu.cn。

### 【引用本文】

DOI: 10.13656/j.cnki.gxkx.20190808.003

黄国任, 黄金辉, 杨通晗, 等. MnBi<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> ( $x = 0.04, 0.08, 0.12, 0.16$ ) 合金的晶体结构与磁性能[J]. 广西科学, 2019, 26(4): 378-384.

HUANG G R, HUANG J H, YANG T H, et al. Crystal structure and magnetic properties of MnBi<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> ( $x = 0.04, 0.08, 0.12, 0.16$ ) alloys [J]. Guangxi Sciences, 2019, 26(4): 378-384.

MnBi 合金具有较高的热磁输入和清除性能, 经常被当作磁光材料。MnBi 具有正的矫顽力温度系数<sup>[6]</sup>, 在高温下的矫顽力比它在常温下时大大提高, 因此可将其应用在高温环境下。MnBi 系合金有望成为磁性能较好的高温应用磁性材料。近年来, 关于 MnBi 合金的研究越来越受关注, 前人在制备单相 MnBi 合金方面已经做了很多努力<sup>[7]</sup>, 但一直还没有成功通过 Mn、Bi 单质制备出单相的 MnBi 合金<sup>[8-9]</sup>, 目前的研究主要集中在通过改进制备技术、制备工艺及掺杂的方式来提高 LTP-MnBi 含量和合金的磁性能<sup>[10]</sup>。

本文主要研究  $\text{MnBi}_{1-x}\text{Cr}_x$  ( $x=0.04, 0.08, 0.12, 0.16$ ) 系列合金样品的晶体结构、磁性能及德拜温度, 旨在为 MnBi 基无稀土永磁体的研发和应用提供参考依据。

## 1 材料与方法

以纯度均为 99.99% 的 Mn、Bi 和 Cr 金属单质为原料, 按照  $\text{MnBi}_{1-x}\text{Cr}_x$  ( $x=0.04, 0.08, 0.12, 0.16$ ) 的成分进行配料。由于 Mn 在高温下易挥发, 故而需对 Mn 进行补熔损。本研究以多加 5% 的 Mn 进行补损。采用真空电弧熔炼制备  $\text{MnBi}_{1-x}\text{Cr}_x$  ( $x=0.04, 0.08, 0.12, 0.16$ ) 的合金。为保证试样的均匀性, 每个试样需反复熔炼 4 次。由于熔融温度高于各组分的熔点, 容易引起偏析造成成分不均匀, 故必须进行均匀化退火。本研究将真空熔炼所得到的合金热处理后利用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 以及振动样品磁强计 (VSM) 对样品进行物相分析、晶体结构分析及磁性能分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 物相分析和晶体结构分析

从图 1 可以看出,  $\text{MnBi}_{1-x}\text{Cr}_x$  ( $x=0.04, 0.08, 0.12, 0.16$ ) 系列合金样品退火后主相为 MnBi 低温相, 空间群为  $P6_3/mmc(194)$ , 同时还含有少量的 Bi 相, 空间群为  $\bar{R}3m(166)$ , 以及少量 Mn 相, 空间群为  $I43m(217)$ 。

利用 Jade5.0 软件对样品的 X 射线衍射数据进行指标化, 将低温相 MnBi (空间群为  $P6_3/mmc(194)$ ) 的晶体结构参数作为初始数据, 其中用 Cr 原子替代部分 Bi 原子位置, 输入到计算机程序 Maud。其中拟合修正的峰型函数为 pseudo-Voigt 函数。分析过程中, 共修正了 25 个参数, 包括点阵参数、半峰

宽、择优取向因子、离子位置和各向同性温度因子等。最终得到  $\text{MnBi}_{1-x}\text{Cr}_x$  ( $x=0.04, 0.08, 0.12, 0.16$ ) 系列合金样品的 Rietveld 全谱图。精修结果的可靠性由图形剩余方差因子  $R_p$  和权重图形剩余方差因子  $R_{wp}$  体现, 其表达式为

$$R_p = \frac{\sum |Y_i(\text{obs}) - Y_i(\text{calc})|}{\sum Y_i(\text{obs})},$$

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum \omega_i [Y_i(\text{obs}) - Y_i(\text{calc})]^2}{\sum \omega_i [Y_i(\text{obs})]^2} \right\}^{1/2},$$

$R_p, R_{wp}$  值越小, 说明拟合结果越可靠。

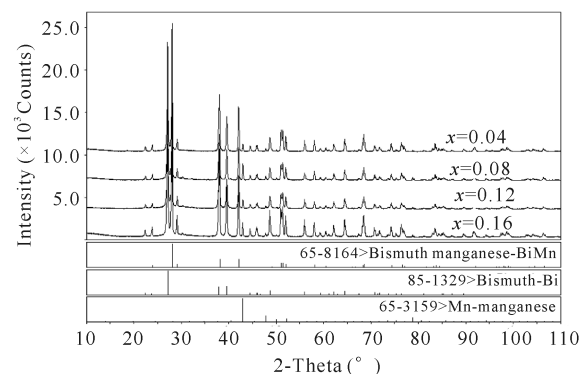


图 1  $\text{MnBi}_{1-x}\text{Cr}_x$  ( $x=0.04, 0.08, 0.12, 0.16$ ) 系列样品的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of  $\text{MnBi}_{1-x}\text{Cr}_x$  ( $x=0.04, 0.08, 0.12, 0.16$ ) series samples

图 2 为  $\text{MnBi}_{1-x}\text{Cr}_x$  系列合金样品的 Rietveld 精修拟合图谱, 从图谱中可以观察到实验值、计算值和残差。通过残差的大小可以判断拟合效果。样品的精修拟合结果如表 1 所示。可以发现掺杂后并未改变样品中各物相的晶体结构, 只是在 LTP-MnBi 晶体结构中晶胞参数发生了变化, 随着掺杂量的增加, LTP-MnBi 的晶格常数  $a$  逐渐减小,  $c$  基本保持不变。这是由于 Cr 原子半径 (1.27 Å) 比 Bi 原子半径 (1.70 Å) 小, Cr 原子取代 Bi 原子造成 LTP-MnBi 发生晶格畸变。同时还可发现  $\text{MnBi}_{1-x}\text{Cr}_x$  ( $x=0.04, 0.08, 0.12, 0.16$ ) 系列合金样品中都是以 LTP-MnBi 相为主相, 含量在 73% 以上。值得一提的是, 由于 Bi 的熔点只有 544.52 K, 沸点为 (18330±50) K, 真空电弧熔炼炉无法精确控制温度, 故在制备样品的时候, Bi 极易析出, 以单质留在合金当中。所以在本研究中, 所有的样品都含有 Bi 相。这和 Pirich 等<sup>[9]</sup>、Kang 等<sup>[10]</sup> 研究结果一致。 $\text{MnBi}_{1-x}\text{Cr}_x$  系列合金样品中 LTP-MnBi 的键类型、原子间距、键的个数如表 3 所示。在  $\text{MnBi}_{1-x}\text{Cr}_x$  化合物的点阵中, 与 M (M=Bi, Cr) 原子最近邻的 M 原

子的个数是3。它们之间的原子间距  $d_{M-M}$  随着掺杂量增大而增大。与M原子最近邻的Mn原子的个数

是4,它们之间的原子间距  $d_{M-Mn}$  随着掺杂量增大而减小。

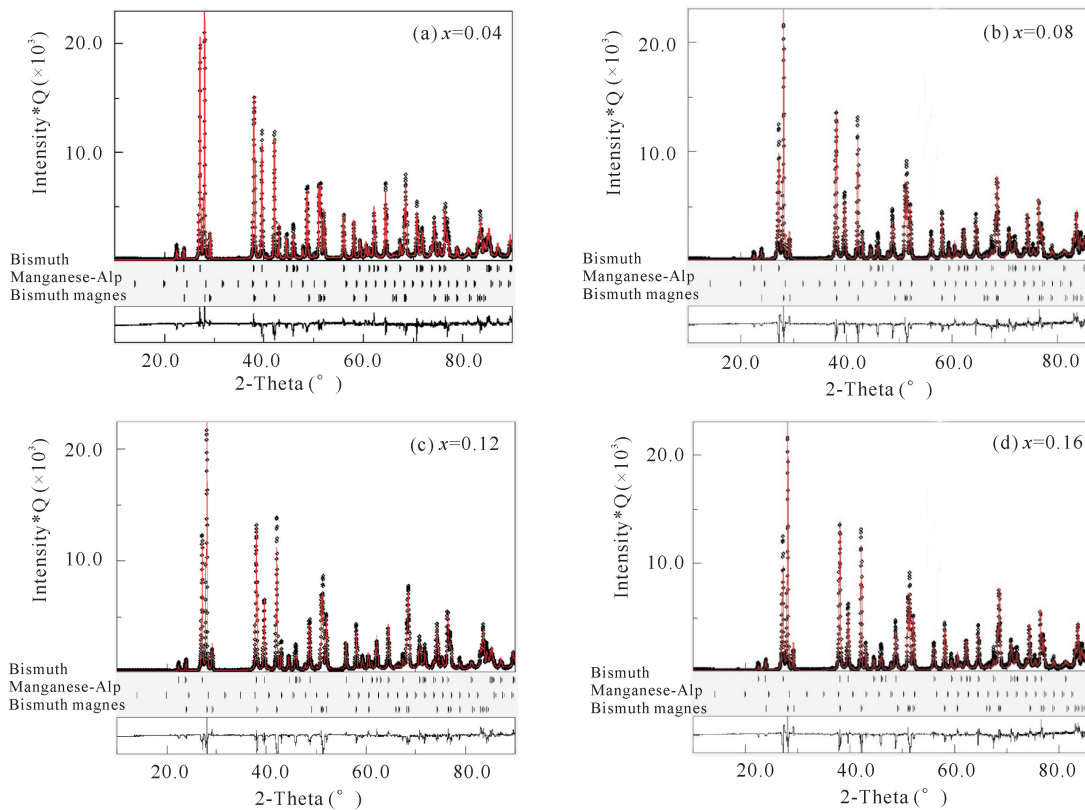


图2  $MnBi_{1-x}Cr_x$  Rietveld 拟合精修的结果

Fig.2 Rietveld refinement results for  $MnBi_{1-x}Cr_x$

表1  $MnBi_{1-x}Cr_x$  系列合金精修拟合的结果

Table 1 Rietveld refinement result for  $MnBi_{1-x}Cr_x$  series alloy

掺杂含量 Doping content $x$	相 Phase	空间群 Space group	晶胞参数 Lattice parameters (Å)			质量分数 Weight fractions (%)	可靠性因子 Reliability factors		
			$a$	$b$	$c$		$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$
0.04	$MnBi_{1-x}Cr_x$	$P6_3/mmc$	4.287 96	4.287 96	6.119 44	77.21	0.128	0.155	0.058
	Bi	$R\bar{3}m$	4.546 81	4.546 81	11.864 05	9.82			
	Mn	$I4_3m$	8.913 38	8.913 38	8.913 38	13.97			
0.08	$MnBi_{1-x}Cr_x$	$P6_3/mmc$	4.283 54	4.283 54	6.114 25	77.18	0.161	0.203	0.057
	Bi	$R\bar{3}m$	4.542 12	4.542 12	11.855 11	12.14			
	Mn	$I4_3m$	8.899 27	8.899 27	8.99 27	10.68			
0.12	$MnBi_{1-x}Cr_x$	$P6_3/mmc$	4.287 66	4.287 66	6.131 56	75.23	0.165	0.183	0.081
	Bi	$R\bar{3}m$	4.546 38	4.546 38	11.862 45	16.11			
	Mn	$I4_3m$	8.920 49	8.920 49	8.920 49	8.66			
0.16	$MnBi_{1-x}Cr_x$	$P6_3/mmc$	4.290 13	4.290 13	6.117 18	73.96	0.173	0.186	0.061
	Bi	$R\bar{3}m$	4.548 24	4.548 24	11.865 93	17.25			
	Mn	$I4_3m$	8.915 29	8.915 29	8.915 29	8.79			

表 2 MnBi<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> 中主相的原子占位、占有率、温度因子

Table 2 Atomic site occupation, occupancy rate and temperature factor of main phase in MnBi<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> alloys

掺杂含量 Doping content $x$	原子 Atoms*	占位 Sit occupation	$x$	$y$	$z$	占有率 Occupancy rates	晶胞体积 Lattice volume $V(\text{\AA}^3)$	温度因子 Temperature factor $B_{eq}(\text{\AA}^2)$
0.04	Mn	2c	0	0	0	1	97.281(4)	0.217 8(2)
	M	2a	1/3	2/3	1/4	(0.923 Bi+0.077 Cr)		0.192 6(3)
0.08	Mn	2c	0	0	0	1	97.275(2)	0.258 3(7)
	M	2a	1/3	2/3	1/4	(0.912 Bi+0.088 Cr)		0.195 5(1)
0.12	Mn	2c	0	0	0	1	97.268(3)	0.247 1(4)
	M	2a	1/3	2/3	1/4	(0.873 Bi+0.127 Cr)		0.221 7(1)
0.16	Mn	2c	0	0	0	1	97.261(3)	0.238 7(5)
	M	2a	1/3	2/3	1/4	(0.086 8 Bi+0.132 Cr)		0.231 7(2)

Note: \* M=Bi, Cr

表 3 MnBi<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> 中 LTP-MnBi 相的键类型、键长、键数

Table 3 The bond type length and number of the main phase LTP-MnBi in MnBi<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> alloys

掺杂含量 Doping content $x$	键类型 Bond type*	键长 Distance(\text{\AA})	数量 Quantity
0.04	M-M	3.056 70(1)	×3
	M-Mn	2.908 75(1)	×4
	Mn-Mn	3.932 99(3)	—
0.08	M-M	3.056 95(2)	×3
	M-Mn	2.908 13(2)	×4
	Mn-Mn	3.932 67(1)	—
0.12	M-M	3.057 40(4)	×3
	M-Mn	2.907 81(1)	×4
	Mn-Mn	3.932 70(6)	—
0.16	M-M	3.057 65(5)	×3
	M-Mn	2.907 63(4)	×4
	Mn-Mn	3.932 71(1)	—

Note: \* M=Bi, Cr

## 2.2 磁性能分析

本研究利用振动样品磁强计(VSM)分别测试了合金 MnBi<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> ( $x=0.04, 0.08, 0.12, 0.16$ ) 在 300 K 及 400 K 时磁矩随外场的变化关系。从图 3 可知, 合金在 300 K 与 400 K 温度下均为铁磁状态。根据饱和定律作  $M - H^{-1}$  曲线, 将其线性部分外推至  $H^{-1} = 0$  可获得饱和磁化强度  $M_s$ 。掺杂后的 MnBi 合金在 300 K 时, 还未完全达到饱和, 在 400 K 时, 已经趋于饱和, 且在掺杂量小于  $x = 0.12$  时, 饱和磁化强度随着掺杂量的增加而增大, 在掺杂量大于  $x = 0.12$  时, 饱和磁化强度已经达到饱和, 为 20.55 emu/g, 且不随掺杂含量的变化而变化。饱和磁化强度与掺杂含量及温度之间的关系如图 4 所示。掺杂后的 MnBi 低温相合金保持了正矫顽力温度系数这

一特性, 即在居里温度以下, 矫顽力随着温度的上升而增大。同时还可发现矫顽力与掺杂含量的变化, 矫顽力首先随着掺杂含量的增加而增大, 在掺杂含量为  $x = 0.12$  时, 达到最大值, 而后随着掺杂含量的增加, 矫顽力反而减小, 这是因为 MnBi 合金具有各向异性, 在掺杂量在  $x = 0.08$  和  $x = 0.12$  之间存在一个最佳掺杂量, 使磁晶取向接近于  $c$  轴, 从而矫顽力达到最大。

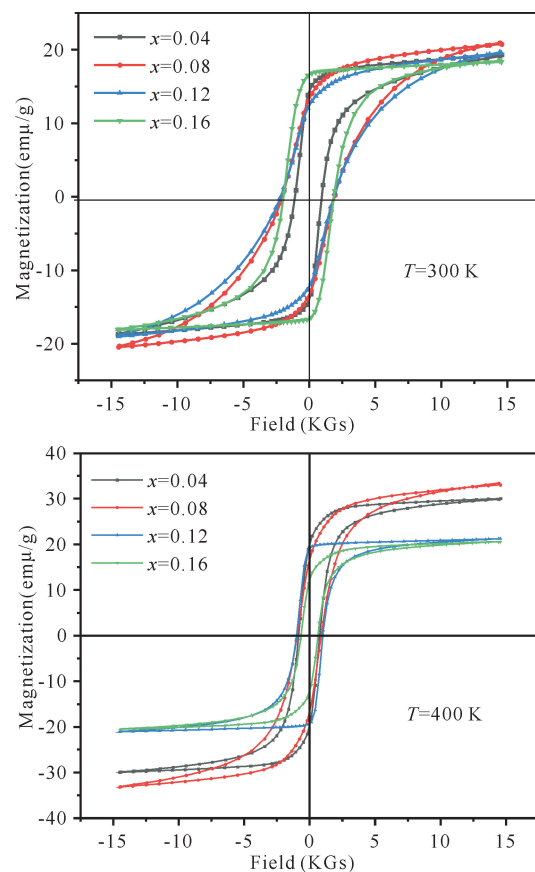


图 3 MnBi<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> 在 300 K 和 400 K 的  $M-H$  曲线  
Fig. 3  $M-H$  curves for MnBi<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> at 300 K and 400 K

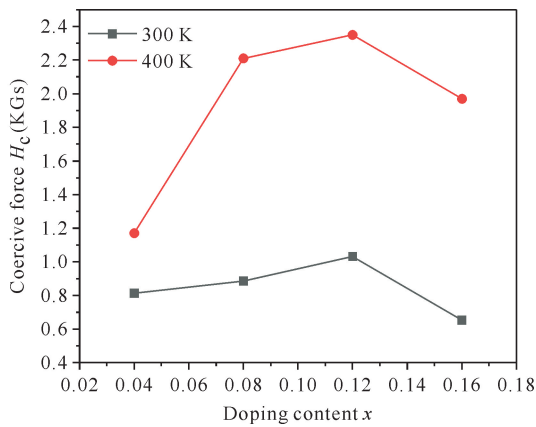


图4 300 K和400 K下矫顽力随掺杂含量的变化

Fig. 4 Variation of coercive force with  $x$  content at 300 K and 400 K

### 2.3 德拜温度

德拜温度  $\Theta_D$  是反映原子间结合力和原子振动的参量,是材料研究中重要的热力学参量。根据德拜模型近似,  $\text{MnBi}_{1-x}\text{Cr}_x$  ( $x=0.04$ ) 的德拜温度  $\Theta_D$  与晶体内各原子的温度因子  $B_{\text{Mn}}, B_{\text{Bi}}, B_{\text{Cr}}$  满足下列关系:

$$\frac{1}{4} [2(0.953m_{\text{Bi}}B_{\text{Bi}} + 0.047m_{\text{Cr}}B_{\text{Cr}}) + 2m_{\text{Mn}}B_{\text{Mn}}] = \frac{6h^2T}{k\Theta_D^2} \left\{ \Phi(x) + \frac{x}{4} \right\}, \quad (1)$$

式中  $x = \Theta_D/T$ ,  $h$  为普朗克常量,  $k$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为实验温度,  $\Phi(x)$  为德拜函数, 其定义如下:

$$\Phi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{y}{e^y - 1} dy. \quad (2)$$

令

$$G = \frac{kT}{24h^2} [2(0.953m_{\text{Bi}}B_{\text{Bi}} + 0.047m_{\text{Cr}}B_{\text{Cr}}) + 2m_{\text{Mn}}B_{\text{Mn}}], \quad (3)$$

则方程(1)可以简化为

$$\Phi(x) + 4/x = Gx^2. \quad (4)$$

将精修得到的各原子的温度因子  $B_{\text{Mn}}, B_{\text{Bi}}, B_{\text{Cr}}$ , 如表 2 所示, 代入(3)式中, 可以得到  $G=0.65$ 。将  $G$  值代入方程(4), 画出  $y_1 = \Phi(x) + 4/x$  和  $y_2 = Gx^2$  两条曲线(图 5)。求出两条曲线的交点为  $x=1.27$ , 即当  $x=1.27$  时, 方程(4)成立。由  $x = \Theta_D/T$ , 可以得到合金  $\text{MnBi}_{1-x}\text{Cr}_x$  ( $x=0.04$ ) 的德拜温度  $\Theta_D = 378.46$  K。

同理, 利用德拜温度近似模型, 可以计算样品  $\text{MnBi}_{1-x}\text{Cr}_x$  ( $x=0.08$ ) 的德拜温度  $\Theta_D$ , 其中德拜温度  $\Theta_D$  与晶体内各原子的温度因子  $B_{\text{Mn}}, B_{\text{Bi}}, B_{\text{Cr}}$  满

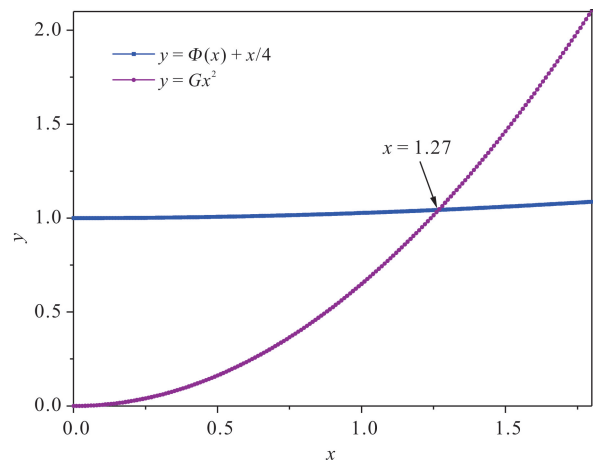
图5  $\text{MnBi}_{1-x}\text{Cr}_x$  ( $x=0.04$ ) 的德拜温度拟合曲线

Fig. 5 Debye temperature fitting curve of alloy  $\text{MnBi}_{1-x}\text{Cr}_x$  ( $x=0.04$ )

足以下关系:

$$\frac{1}{4} [2(0.912m_{\text{Bi}}B_{\text{Bi}} + 0.088m_{\text{Cr}}B_{\text{Cr}}) + 2m_{\text{Mn}}B_{\text{Mn}}] = \frac{6h^2T}{k\Theta_D^2} \left\{ \Phi(x) + \frac{x}{4} \right\}, \quad (5)$$

$$G = \frac{kT}{24h^2} [2(0.912m_{\text{Bi}}B_{\text{Bi}} + 0.088m_{\text{Cr}}B_{\text{Cr}}) + 2m_{\text{Mn}}B_{\text{Mn}}]. \quad (6)$$

把  $\text{MnBi}_{1-x}\text{Cr}_x$  ( $x=0.08$ ) 样品 Rietveld 精修得到的各原子的温度因子  $B_{\text{Mn}}, B_{\text{Bi}}, B_{\text{Cr}}$  (表 2) 代入(6)中可以得到  $G=0.68$ , 再把  $G$  值代入(4), 画出  $y_1 = \Phi(x) + x/4$  和  $y_2 = Gx^2$  两条曲线(图 6)。求出两条曲线的交点  $x=1.24$ , 即当  $x=1.24$  时, 式(4)成立。由  $x = \Theta_D/T$ , 可以得到合金  $\text{MnBi}_{1-x}\text{Cr}_x$  ( $x=0.08$ ) 的德拜温度  $\Theta_D = 369.52$  K。

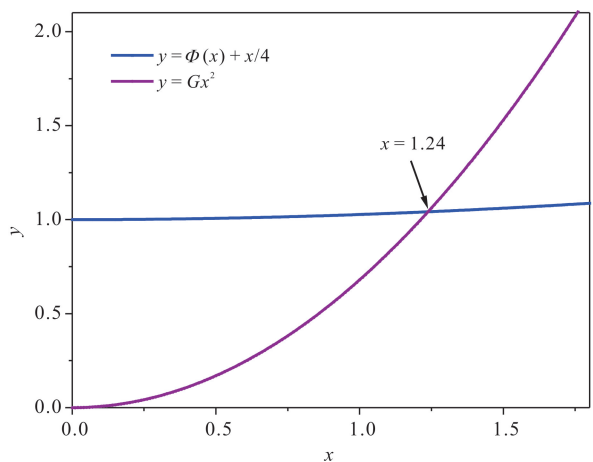
图6  $\text{MnBi}_{1-x}\text{Cr}_x$  ( $x=0.08$ ) 的德拜温度拟合曲线

Fig. 6 Debye temperature fitting curve of alloy  $\text{MnBi}_{1-x}\text{Cr}_x$  ( $x=0.08$ )



样品 MnBi<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> (x=0.12) 的德拜温度  $\Theta_D$  与晶体内各原子的温度因子  $B_{Mn}, B_{Bi}, B_{Cr}$  满足以下关系:

$$\frac{1}{4} [2(0.873m_{Bi}B_{Bi} + 0.127m_{Cr}B_{Cr}) + 2m_{Mn}B_{Mn}] = \frac{6h^2 T}{k\Theta_D^2} \left\{ \Phi(x) + \frac{x}{4} \right\}, \quad (7)$$

$$G = \frac{kT}{24h^2} [2(0.873m_{Bi}B_{Bi} + 0.127m_{Cr}B_{Cr}) + 2m_{Mn}B_{Mn}]. \quad (8)$$

把 MnBi<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> (x=0.12) 样品 Rietveld 精修得到的各原子的温度因子  $B_{Mn}, B_{Bi}, B_{Cr}$  (表 2) 代入(8)中可以得到  $G=0.72$ , 再把  $G$  值代入(4), 画出  $y_1 = \Phi(x) + x/4$  和  $y_2 = Gx^2$  两条曲线(图 7)。求出两条曲线的交点  $x=1.19$ , 即当  $x=1.19$  时, 式(4)成立。由  $x = \Theta_D/T$ , 可以得到合金 MnBi<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> (x=0.12) 的德拜温度  $\Theta_D=354.62$  K。

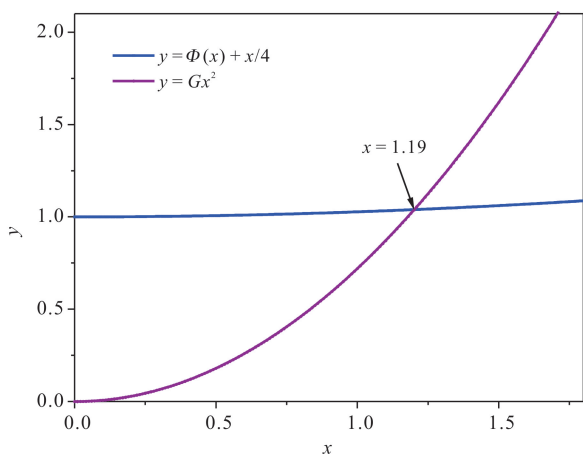


图 7 MnBi<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> (x=0.12) 的德拜温度拟合曲线

Fig. 7 Debye temperature fitting curve of alloy

MnBi<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> (x=0.12)

样品 MnBi<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> (x=0.16) 的德拜温度  $\Theta_D$  与晶体内各原子的温度因子  $B_{Mn}, B_{Bi}, B_{Cr}$  满足以下关系:

$$\frac{1}{4} [2(0.868m_{Bi}B_{Bi} + 0.132m_{Cr}B_{Cr}) + 2m_{Mn}B_{Mn}] = \frac{6h^2 T}{k\Theta_D^2} \left\{ \Phi(x) + \frac{x}{4} \right\}, \quad (9)$$

$$G = \frac{kT}{24h^2} [2(0.868m_{Bi}B_{Bi} + 0.132m_{Cr}B_{Cr}) + 2m_{Mn}B_{Mn}]. \quad (10)$$

把 MnBi<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> (x=0.16) 样品 Rietveld 精修得到的各原子的温度因子  $B_{Mn}, B_{Bi}, B_{Cr}$  (表 2) 代入(10)中可以得到  $G=0.74$ , 再把  $G$  值代入(4), 画出  $y_1 =$

$\Phi(x) + x/4$  和  $y_2 = Gx^2$  两条曲线(图 8)。求出两条曲线的交点  $x=1.18$ , 即当  $x=1.18$  时, 式(4)成立。由  $x = \Theta_D/T$ , 可以得到合金 MnBi<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> (x=0.16) 的德拜温度  $\Theta_D=351.64$  K。

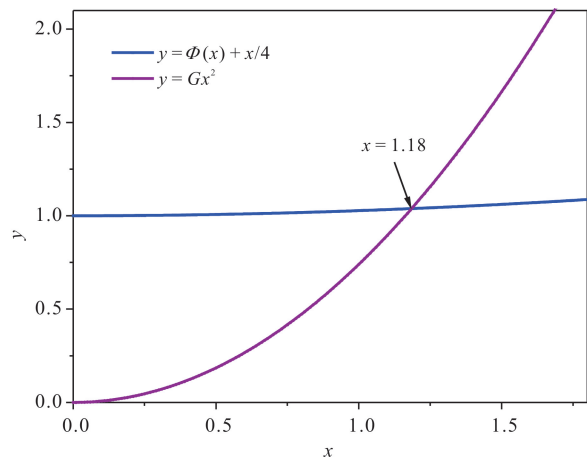


图 8 MnBi<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> (x=0.16) 的德拜温度拟合曲线

Fig. 8 Debye temperature fitting curve of alloy

MnBi<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> (x=0.16)

### 3 结论

通过结构精修确定, MnBi<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> (x=0.04, 0.08, 0.12, 0.16) 系列合金中 LTP-MnBi 相含量都在 73% 以上。在 MnBi<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> 中, 随着掺杂含量的增加, LTP-MnBi 合金的晶胞体积减小。M (M=Bi, Cr) 原子之间的原子间距  $d_{M-M}$  随着掺杂量增大而增大。M 原子与 Mn 原子的间距  $d_{M-Mn}$  随着掺杂量增大而减小。

合金在 300 K 和 400 K 温度下均为铁磁状态。掺杂后的 MnBi 合金在 300 K 时, 还未完全达到饱和, 在 400 K 时, 已经趋于饱和, 且在掺杂量小于  $x=0.12$  时, 饱和磁化强度随着掺杂量的增加而增大, 在掺杂量大于  $x=0.12$  时, 饱和磁化强度已经达到饱和, 为 20.55 emu/g, 且不随掺杂含量的变化而变化。

MnBi<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> (x=0.04, 0.08, 0.12, 0.16) 的德拜温度分别为 378.46 K, 369.52 K, 354.62 K 和 351.64 K。

### 参考文献

- [1] 刘永生. 磁场诱导 MnBi 体系的磁各向异性与自旋重取向相变研究[D]. 上海: 上海大学, 2005.
- [2] 张素银, 刘泽民, 邵诚, 等. 稀土元素 Gd 对 MnBi 合金的微结构与磁性能的影响[J]. 功能材料, 2017, 48(1): 1221-1224.
- [3] 方瑞宜, 戴道生, 孙允希, 等. 掺 Nd 的 MnBi 薄膜的磁性

- 和磁光特性[J]. 物理学报, 1991, 40(5): 833-843.
- [4] KISHIMOTO M, WAKAI K. Temperature dependence of coercivity of MnBi particles [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1975, 14(6): 893-894.
- [5] SAHA S, OBERMYER R T, ZANDE B J, et al. Magnetic properties of the low-temperature phase of MnBi [J]. Journal of Applied Physics, 2002, 91(10): 8525-8527.
- [6] 蒋欢畅. MnBiM(M=Ti, Zr, Ga 和 Gd)永磁体微结构及其磁性能的研究[D]. 杭州: 中国计量学院, 2014.
- [7] ZARKEVICH N A, WANG L L, JOHNSON D D. Anomalous magneto-structural behavior of MnBi explained: A path towards an improved permanent magnet [J]. APL Materials, 2014, 2(3): 260-264.
- [8] ROBERTS B W. Neutron diffraction study of the structures and magnetic properties of manganese bismuthide [J]. Physical Review, 1956, 104(3): 607-616.
- [9] PIRICH R G, BUSCH G, POIT W, et al. The Bi-MnBi eutectic region of the Bi-Mn phase diagram [J]. American Society for Metals and the Metallurgical Society of Aime, 1980, 11A: 193-194.
- [10] KANG K, LEWIS L H, MOODENBAUGH A R. Alignment and analyses of MnBi/Bi nanostructures [J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(6): 62505.

## Crystal Structure and Magnetic Properties of MnBi<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> ( $x = 0.04, 0.08, 0.12, 0.16$ ) Alloys

HUANG Guoren, HUANG Jinhui, YANG Tonghan, WANG Tao, HE Wei

(Guangxi Key Laboratory of Processing for Non-ferrous Metallic and Featured Materials, School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

**Abstract:** MnBi<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> ( $x = 0.04, 0.08, 0.12, 0.16$ ) series alloys were prepared by vacuum arc melting method. The crystal structure and magnetic properties of the series alloy samples were investigated and determined by X-ray diffraction (XRD), Rietveld full-spectrum fitting and vibrating sample magnetometer (VSM). The results show that main phase of the annealed sample is a low temperature phase (LTP) MnBi (space group: P63/mmc(194)). Rietveld method is used to determine the content of each phase in each sample and to analyze the crystal structure of the main phase MnBi<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>. The atomic distance  $d_{M-M}$  between M (M=Bi, Cr) atoms increases with the increase of doping amount. The M atom and Mn atom distance  $d_{M-Mn}$  decreases with the increase of doping amount. At 400 K, it tends to be saturated, and when the doping amount is less than  $x = 0.12$ , the saturation magnetization increases with the increase of doping amount. When the doping amount is greater than  $x = 0.12$ , the saturation magnetization has reached saturation, which is 20.55 emu/g, and does not vary with the change in doping content. As the test temperature increases, the coercivity of the alloy increases. The Debye temperatures of MnBi<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> ( $x = 0.04, 0.08, 0.12, 0.16$ ) are 378.46 K, 369.52 K, 354.62 K and 351.64 K, respectively.

**Key words:** MnBi doping, Rietveld, crystal structure, magnetic properties

责任编辑: 陆雁



微信公众号投稿更便捷

联系电话: 0771-2503923

邮箱: gxkx@gxas.cn

投稿系统网址: <http://gxkx.ijournal.cn/gxkx/ch>