Sm-Co-Ti 三元系相关系及某些单相化合物 的结构与磁性*

王文 $\pm^{1,2}$) 王建 \pm^{1}) 唐 \pm^{1}) 包富 \pm^{1} 吴光 \pm^{1} 杨伏 \pm^{1} 金汉民²)

1(中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室,北京 100080)

2)(吉林大学物理系,长春 130023) (2000年9月18日收到,2000年11月10日收到修改稿)

通过 X 射线衍射和磁性测量研究了 Sm-Co-Ti 三元体系富 Co 区固相线下的相关系,并探索了 Co 基 3 29 型化 合物存在的可能性,进而研究了某些单相化合物的结构和磁性.实验表明,该体系中存在三个三元化合物 SmCo_{7-x} Ti_x Sm₂Co_{17-x}Ti_x和 SmCo_{12-x}Ti_x,其固溶区分别为 0.32 \leqslant x \leqslant 0.54 .0 \leqslant x \leqslant 1.13 和 1.45 \leqslant x \leqslant 1.95.按 Sm_{9.31} Co_{30-x}Ti_x(3 \leqslant x \leqslant 15)成分配料, Sm 按其质量的 15% 20% 25% 三个比例过量加入,在 1303—1403K 温度范围内 退火,均未发现 3:29 相.在制备出的 SmCo_{12-x}Ti_x和 Sm₂Co_{17-x}Ti_x两个系列化合物中,随着 Ti 含量的增加,它们 的居里温度和饱和磁化强度都单调降低.Sm₂Co_{17-x}Ti_x化合物在居里温度以下表现为单轴各向异性,而 SmCo_{12-x} Ti_x化合物表现为面各向异性.SmCo_{12-x}Ti_x和 Sm₂Co_{17-x}Ti_x化合物 1.5K 下的磁晶各向异性场随 Ti 含量的变化 都呈现一个极大值,这可能与 Ti 原子的择优占位有关.

关键词:稀土过渡族化合物,X射线衍射,相图,磁晶各向异性 PACC:6110,7530G,8130B,7530K

1 引 言

Nd-Fe-B永磁材料的问世¹¹推动了人们对富 Fe的稀土永磁材料的研究. 一个时期以来, 对新型 稀土(R)-过渡族(T)金属间化合物永磁材料的探 索,主要集中在稀土铁基1:12^[2,3],2:17^[4,5]和3: 29.67]型化合物上.1994年杨伏明等8]在国际上首 次报道了 Sm (FeTi)。N 化合物具有高居里温度和 高饱和磁化强度 且在室温下具有很强的单轴各向 异性 显示出优异的内禀永磁特性,但是和所有的间 隙型化合物一样 ,Sm₃(FeTi)₂₉N₄ 化合物的热稳定 性差 使其应用受到限制 因此寻找具有室温单轴各 向异性 高居里温度和高饱和磁化强度的非间隙型 高性能稀土永磁材料一直成为稀土永磁材料研究的 热点.到目前为止,关于 Co 基 1:12,2:17 及 1:5 型 化合物的研究比较多,可是 Co 基 3:29 型稀土过渡 族金属间化合物还未见文献报道,最近,阳东等9] 以 Co 替代 Gd₃(FeCr)₀中的 Fe 原子,成功制备了

 $Gd_{3}(Fe_{1-x}Co_{x})_{5}Cr_{4}(0 \le x \le 0.6)$ 化合物,并发现随着 Co 含量的增加,Gd_{3}(Fe_{1-x}Co_{x})_{5}Cr_{4}的磁晶各向异性在 $x \ge 0.4$ 时由平面各向异性转变为单轴各向异性.但是由于 Gd 与 Co 磁矩之间的亚铁磁耦合使化合物饱和磁矩不高,难于得到实际应用.为了探索 Co 基 3:29 型化合物存在的可能性,我们选取 Sm-Co-Ti 三元体系,对其在富 Co 区固相线下的相关系进行了研究.

2 实 验

制备 Sm-Co-Ti 合金所使用的金属 Sm Co 和 Ti 的纯度均为 99.9%.按名义成分 Sm_{9.31}Co_{90-x}Ti_x(3 $\leq x \leq 15$)配料 利用电弧炉在高纯氩气保护下将组 成元素熔炼成合金,每个合金锭子熔炼 5 次以保证 成分均匀.由于 Sm 易挥发,实际中按其质量的 (15—25)% 过量加入.一般情况下,熔炼后的样品失 重不超过 2%.将熔炼好的合金锭子在高纯氩气保 护下分别于 1303,1323,1343,1353,1363,1383,

^{*}国家自然科学基金(批准号:58971061)资助的课题.

1403K 等温度下退火 24h,然后水淬.对 X 射线衍射 谱进行分析,在确认出现 $SmCo_{7-x}Ti_x$, Sm_2Co_{17-x} Ti_x 和 $SmCo_{12-x}Ti_x$ 化合物后,再按名义成分 $Sm-Co_{7-x}Ti_x$ (0.25 $\leqslant x \leqslant$ 0.7), $Sm_2Co_{17-x}Ti_x$ (0 $\leqslant x \leqslant$ 1.5)和 $SmCo_{12-x}Ti_x$ (1.37 $\leqslant x \leqslant$ 2.12)配料,重复 上面实验以确定各单相化合物的固溶范围.

利用 X 射线粉末衍射和热磁曲线 磁场约为 50 mT)研究样品的相组成和晶体结构. 将磁性上为单相的样品在石油醚保护下粉碎成颗粒度约为 30 μ m 的粉末,与环氧树脂及其固化剂均匀混合,在室温下置于大约 1T 的磁场下取向并固化,得到取向粉末样品,用以研究磁晶各向异性. 用振动样品磁强计测量化合物在低场下的磁化强度 M 与温度 T 的依赖关系,作出 M^2 -T 曲线并将 M^2 外推到零,以得到样品的居里温度 $T_{\rm C}$. 用提拉样品磁强计测量样品在 1.5 K 下的磁化曲线,通过作出 M- B^{-1} 曲线并将 B^{-1} 外推到零得到饱和磁化强度 $M_{\rm s}$.利用易向和难向磁化曲线相交的方法得到磁晶各向异性场 $\mu_0H_{\rm a}$.

3 结果与讨论

3.1 Sm-Co-Ti 三元体系富 Co 区固相线下的相 关系

由样品的 X 射线衍射谱和热磁曲线测定的 Sm-Co-Ti 三元体系富 Co 区固相线下的相关系见图 1 和表 1. 该体系中存在三个三元化合物 SmCo12-x Ti_r, Sm₂Co_{17-r}Ti_r和 SmCo_{7-r}Ti_r. 在所研究范围 内分为6个两相区 A 个三相区和三个单相固溶区. SmCo_{7-x}Ti_x 固溶区范围为 0.32 《 x 《 0.54 , 属六 角晶系, TbCu₇型结构, 点阵常量 a = 0.4852— 0.4855nm , c = 0.4088—0.4092nm. Sm₂Co_{17-x}Ti_x 固溶区范围为 0≪x≪1.13 ,属菱形晶系 ,Th₂Zn₁₇型 结构,空间群为 R_{3m} ,点阵常量 a = 0.8391— 0.8441 nm , c = 1.2214—1.2282 nm. SmCo_{12-r} Ti_r 固溶区范围为 1.45 $\leqslant x \leqslant$ 1.95,属四方晶系, ThMn12型结构,空间群为 I4/mmm, 点阵常量为 a =0.8426-0.8446nm, c = 0.4741-0.4751nm, $\hat{\mathbf{P}}$ 相化合物的固溶区范围是用晶格常量随成分的变化 关系曲线确定的.作为一个例子,图2给出了具 $ThMn_{12}$ 型结构的 SmCo_{12-r}Ti_r 化合物的晶格常量 随 Ti 含量 r 的变化曲线.



图 1 Sm-Co-Ti 三元体系富 Co 区固相线下的相关系

表1 Sm-Co-Ti 三元体系富 Co 区固相线下的相关系

区域	相组成	区域	相组成
1	$1:12 + Co_3Ti + Co$	6	2:17+1:12
2	1:12 + Co	7	$1:12 + CO_3T_1$
3	$1:12+2:17+C_0$	8	$1:12+1:7+Co_3Ti$
4	2:17+Co	9	1:12+2:17+1:7
5	1:7+2:17	10	1:12+1:7



图 2 具 Th_2Mn_{12} 型结构的 $SmCo_{12-x}Ti_x$ 化合物的晶格 常量随 Ti 含量 x 的变化

1:7 相 ,2:17 相和 1:12 相结构都是从具 CaCu₅ 结构的 SmCo₅ 相中通过部分 Sm 原子被 Co 原子对 替代演变而成 ,不同之处在于其中 Sm 原子被替代的 比例不同. 另外 ,具有 ThMn₁₂和 Th₂Zn₁₇型结构化合 物中的 Co 哑铃对原子替代是有序的 ,而具有 TbCu₇ 结构化合物中 Co 哑铃对原子的替代是无序的 10 .

在 Sm-Co-Ti 所构成的三元体系中,为了探索 3 :29 相存在的可能性,我们按 Sm_{9.31}Co_{90-x} Ti_x(3≪ $x \leq 15$)成分配料,考虑到 Fe基 3:29 型为高温稳定相,并且在 Gdg Fe_{1-x}Co_x)₂₅Cr₄ 化合物中当 x = 0. 6 时退火温度为 1380K 左右,所以退火温度取在 1303 和 1403K 之间.采用 X 射线粉末衍射及热磁 曲线分析合金的相组成.

X 射线衍射和热磁分析研究表明 $Sm_{9.31}Co_{90-x}$ Ti_x(3 $\leq x \leq 15$)样品在 1303 和 1323K 之间温度退 火 24h 的条件下 ,当 Ti 含量 x < 5 时出现 1:7 单相 , 当 Ti 含量为 5 $\leq x < 12$ 时 ,出现 1:7 和 1:12 两相共 存 ,当 Ti 含量 $x \geq 12$ 时 ,出现 1:12 单相.图 3(a)给 出了样品在 1303K 退火时,具有不同 Ti 含量的几 个 $Sm_{9.31}Co_{90-x}Ti_x$ 样品的热磁曲线.可以看出,随 着 Ti 含量的增加,1:7 相化合物含量逐步减少,而 1 :12 相化合物含量逐渐增加.从图 3(a)还可以看出, 1:12 相的居里温度比 1:7 相的居里温度低,这一点 与 Fe 基化合物中的情况正好相反,如在 $SmFe_{11}$ Ti 化合物中 1:12 相的居里温度为 593K,而 1:7 相的 居里温度只有 515K^[11].图 3(b)给出了与热磁曲线 对应的这些化合物的 X 射线粉末衍射谱.在此热处 理条件下,Ti 含量从 3 增加到 15,未发现 3:29 相.



图 3 Sm_{9.31}Co_{90-x}Ti_x 三元系样品(退火温度 T^a=1303K)低场下的热磁曲线(a)和 X 射线粉末衍射谱(b)



图 4 Sm_{9.31}Co_{90-x}Ti_x 三元系样品(退火温度 T^a=1353K)低场下的热磁曲线 a)和 X 射线粉末衍射谱(b)

将 Sm_{9.31}Co_{90-x}Ti_x(3 《 x 《 15)样品的退火温

度提高到 1343,1353 和 1363K, 退火时间不变发现,

754

Ti 含量 x < 5 时出现 2:17 单相(Th₂Zn₁₇型结构), 随着 Ti 含量的增加 ,当 $x \ge 5$ 时 2:17 和 1:12 两相 共存.当 Ti 含量进一步增加到 11 附近时 ,出现 1: 12 单相.图 4(a)给出了在 1353K 退火时 ,具有不同 Ti 含量的几个 Sm_{9.31}Co_{90-x}Ti_x 样品的热磁曲线. 值得注意的是在两相共存的情况下 ,1:12 相的居里 温度比 2:17 相的居里温度低 ,这一点与 Fe 基情况 正好相反^[12].图 4(b)给出了与热磁曲线对应的这 些样品的 X 射线粉末衍射谱.在上述热处理条件 下 ,Ti 含量从 3 增加到 15 ,未发现 3:29 相.

进一步提高 Sm_{9.31}Co_{90-x} Ti_x(3 《 15)样品

的退火温度到 1383 和 1403K,退火时间仍为 24h, 发现当 Ti 含量 x < 5 时出现 2:17 单相,和退火温 度为 1343,1353 和 1363K 所不同的是 2:17 单相为 Th₂Ni₁₇型结构.随着 Ti 含量的增加,当 $x \ge 5$ 时 2: 17 和 1:12 两相共存.在 Ti 含量增加到 11 附近时, 出现 1:12 单相.图 f(a)给出了在 1403K 退火温度 时,具有不同 Ti 含量的几个 Sm_{9.31}Co_{30-x}Ti_x 样品 的热磁曲线.图 f(b)给出了与热磁曲线对应的这些 样品的 X 射线粉末衍射谱.在此热处理条件下,Ti 含量从 3 增加到 15,仍未发现 3:29 相.



图 5 Smg 31Cong_rTir 三元系样品(退火温度 T^a=1403K)低场下的热磁曲线(a)和 X 射线粉末衍射谱(b)

为了研究 Sm_{9.31}Co_{90-x} Ti_x 三元体系在富 Co 区和 Sm 含量及快淬速度的依赖关系,我们把 Sm 按 15%,20%,25%三个比例过量加入,采取水冷和 气冷两种快淬方式,重复上面的实验.实验结果表 明,改变 Sm 含量及淬火速度仍未发现 3:29 相.

3.2 单相化合物的结构与磁性研究

表 2 是 制 备 出 的 两 个 单 相 系 列 化 合 物 Sm₂Co_{17-x}Ti_x和 SmCo_{12-x}Ti_x的结构和磁参量.随 着 Ti 含量的增加,两个系列化合物晶格都发生了膨 胀,它们的居里温度和饱和磁矩都单调降低.通过室 温下磁场取向样品的 X 射线衍射谱并结合沿着磁 场取向方向和垂直于磁场取向方向的磁化曲线可以 确定化合物的磁晶各向异性.如果化合物室温下具 有单轴各向异性,则室温下取向样品 X 射线衍射谱 上的 001 峰会有显著增强;而如果化合物具有室温 面各向异性,则室温下取向样品 X 射线衍射谱上的 hk0 峰则显著增强,而 001 峰会显著减弱或消失.我 们的实验结果表明, $Sm_2Co_{17-x}Ti_x$ 化合物在居里温 度以下表现为单轴各向异性;而 $SmCo_{12-x}Ti_x$ 化合 物为面各向异性.它们的磁晶各向异性场都随 Ti 含 量的增加而增大,在某一 Ti 含量处达到极大值,然 后随 Ti 含量的进一步增加而减小.

我们知道,在 R-Co基化合物中 Co磁矩之间的 交换作用都是铁磁的,而相应的在一些 R-Fe基化 合物中则存在着反铁磁交换作用,反铁磁交换作用 会显著降低居里温度,从而导致一些 R-Fe基化合 物的居里点比较低,如 R₂Fe₁₇化合物^{13]}.在 R₂Co₁₇ 化合物中由于不存在 Co-Co 之间的反铁磁交换作 用 所以用 Ti 来替代 Sm₂Co₁₇中的 Co 减少了磁性 离子的数目 引起了总的交换作用的降低 从而降低 了居里温度. 对 Y₂Co₁₇化合物的核磁共振研究表 明^{14]} 在 Co 次晶格中 18f 位的 Co 原子对各向异性 的贡献是正的 foc 9d 和 18h 位的贡献是负的,可见 不同晶位对各向异性的贡献明显不同,上述两个系 列中磁晶各向异性场与 Ti 含量的关系出现极大值 可能与 Ti 原子的择优占位有关.

	晶体 结构	a/nm	c/nm	v/nm ³	M(1.5K) /(μ _B /f.u.)	T _C ∕K	$\mu_0 H_{\rm a}/{ m T}$	EMD	Tª ∕ K
$\mathrm{Sm}_2\mathrm{Co}_{17-x}\mathrm{Ti}_x$									
x = 0.00	Th_2Zn_{17}	0.8391	1.2214	0.7447	23.7	1193	_	单轴	1353
x = 0.55	Th_2Zn_{17}	0.8421	1.2242	0.7519	23.5	1095	17.9	单轴	1353
x = 0.70	Th_2Zn_{17}	0.8421	1.2550	0.7526	23.2	1068	19.9	单轴	1353
x = 0.85	Th_2Zn_{17}	0.8429	1.2265	0.7547	22.9	1029	20.7	单轴	1353
x = 1.00	Th_2Zn_{17}	0.8427	1.2273	0.7547	22.7	996	21.7	单轴	1353
x = 1.13	Th_2Zn_{17}	0.8441	1.2282	0.7578	22.3	956	20.8	单轴	1353
x = 0.94	Th_2Zn_{17}	0.8336	0.8236	0.7525	22.7	1024	19.0	单轴	1403
x = 1.00	Th_2Zn_{17}	0.8336	0.8243	0.7531	_	1006	_	单轴	1403
$\mathrm{SmCo}_{12-x}\mathrm{Ti}_x$									
x = 1.49	$ThMn_{12}$	0.8426	0.4741	0.3366	12.4	792	25.3	平面	1403
x = 1.61	$ThMn_{12} \\$	0.8433	0.4746	0.3375	11.9	748	26.0	平面	1403
x = 1.74	$ThMn_{12}$	0.8438	0.4748	0.3380	11.2	699	27.3	平面	1403
x = 1.86	$ThMn_{12} \\$	0.8443	0.4750	0.3386	10.5	656	28.4	平面	1403
<i>x</i> = 1.95	$ThMn_{12}$	0.8447	0.4752	0.3389	9.7	607	26.1	平面	1403

表 2 $\operatorname{Sm_2Co_{17-x}Ti_x}$ 和 $\operatorname{SmCo_{12-x}Ti_x}$ 两个系列化合物的结构与磁参量

注:EMD 表示室温下的易磁化方向

4 结 论

为了探索 Co 基 3:29 型稀土过渡族金属间化合物存在的可能性本文详细研究了 Sm-Co-Ti 三元系在富 Co 区固相线下的相关系,结果表明在该体系中存在三个三元化合物 SmCo_{7-x} Ti_x,Sm₂Co_{17-x} Ti_x和 SmCo_{12-x}Ti_x,其固溶区分别为 0.32 \leqslant x \leqslant 0.54 $0 \leqslant x \leqslant$ 1.13 和 1.45 \leqslant x \leqslant 1.95.按 Sm_{9.31} Co_{90-x}Ti_x成分配料,在1303—1403K 温度范围内退火 24h,并按 Sm 重量的 15%,20%,25% 三个比

- [1] M. Sagawa , S. Fujimura , N. Togawa , H. Yamamoto , Y. Matsuura , J. Appl. Phys. 55 (1984) 2083.
- [2] J.M.D. Coey, H.S. Li, In Handbook of Magnetic Materials, Vol. 6, ed. K. H. J. Buschow (North Holland, Amseerdam, 1991).
- [3] J. L. Wang, F. M. Yang, N. Tang, X. F. Han, D. Yang, Acta

例过量加入 Sm 和改变淬火速度,均未发现 3:29 相存在.

在制备出的 $SmCo_{12-x}Ti_x$ 和 $Sm_2Co_{17-x}Ti_x =$ 个系列化合物中,随着 Ti 含量的增加,它们的居里 温度和饱和磁化强度都单调降低. $Sm_2Co_{17-x}Ti_x$ 化 合物在居里温度以下表现为单轴各向异性,而 Sm- $Co_{12-x}Ti_x$ 化合物为面各向异性. $SmCo_{12-x}Ti_x$ 和 $Sm_2Co_{17-x}Ti_x$ 化合物中的磁晶各向异性场与 Ti 含 量的关系都出现一个极大值,这可能与 Ti 原子的择 优占位有关.

感谢刘泉林博士的有益讨论.

Phys. Sin. **47**(1998),990(in Chinese]王建立、杨伏明、唐 宁、韩秀峰、阳 东 物理学报 **47**(1998),990]

- [4] J. J. M. Franse ,R. J. Radwanski ,In Handbook of Magnetic Materials ,Vol. 7 ,ed. K. H. J. Buschow (North Holland ,Ameseerdam ,1993).
- [5] L. G. Zhang , B. G. Shen , S. Y. Zhang , H. W. Zhang , Acta Phys.

Sin. *A7*(1998) 817(in Chinese] 张立刚、沈保根、张绍英、张 宏伟 物理学报 *A7*(1998) 817].

- [6] S.J.Collocott ,R.K.Dog J.B. Dunlop ,K. L. Davis ,Proceedings of the seventh Int. Symp. on Magnetic Anisotropy and Coactivity in Rare Earth Transition Metal Alloys (Canberra , July 1992), pp. 437-444.
- [7] X.F. Han ,Y. D. Zan ,Q. Y. Wang ,J. Wang ,Acta Phys. Sin. , (Overseas Edition), 7(1998), 38.
- [8] F. M. Yang ,B. Nasunjilegal J. L. Wang ,H. Y. Pan ,W. D. Qin , R.W. Zhao ,B. P. Hu ,Y. Z. Wang ,C. C. Liu ,H. S. Li ,J. M. Cadoyan J. Appl. Phys. **76** (1994),1971.
- [9] D. Yang J. L. Wang N. Tang Y. P. Shen F. M. Yang Acta

Phys. Sin. **485**(1999) 80(in Chinese]阳 东、王建立、唐 宁、沈宇平、杨伏明 物理学报 **485**(1999) 80].

- [10] K. H. J. Buschow , A. S. Van der Goot , Acta Cryst. , B27 (1971),1085.
- [11] H. Saito, M. Takahashi, T. Wakiyama, J. Appl. Phys., 64 (1988) 5965.
- [12] B. P. Hu H. S. Li J. M. D. Coey J. Appl. Phys. 67(1990), 4838.
- [13] D.Zhang, Ph.D. Thesis (Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences Shenyang, 1997]张丹,博士学位论文 (中国科学院沈阳金属所, 1997)].
- [14] R.L. Streever , Phys. Rev. B19(1979) 2704.

Sm-Co-Ti PHASE DIAGRAM AND STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF SOME SINGLE-PHASE COMPOUNDS*

WANG WEN-QUAN^{a,b,)} WANG JIAN-LI^{a,)} TANG NING^{a,)} BAO FU-QUAN^{a,)}

WU GUANG-HENG^{a)} YANG FU-MING^{a)} JIN HAN-MIN^{b)}

^a (State Key Laboratory of Magnetism, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

b (Department of Physics, University of Jilin, Changchun 130023, China)

(Received 18 September 2000; revised manuscript received 10 November 2000)

Abstract

The phase diagram of Co-rich Sm-Co-Ti system was obtained by X-ray diffraction analysis and magnetic measurement. It was found that there exist three series of compounds, $SmCo_{7-x}Ti_x$, $Sm_2Co_{17-x}Ti_x$ and $SmCo_{12-x}Ti_x$. The formation ranges for these three series are $0.32 \le x \le 0.54$, $0 \le x \le 1.13$ and $1.45 \le x \le 1.95$, respectively. The 3:29 phase was not found after annealing $Sm_{9.31}Co_{90-x}Ti_x$ ($3 \le x \le 15$) prepared with an excess Sm of 15%, 20% and 25% added, at temperatures ranging from 1303 to 1403 K. It was also found that the Curie temperatures T_C and saturation magnetization M_s decrease with increasing Ti content for both $SmCo_{12-x}Ti_x$ and $Sm_2Co_{17-x}Ti_x$ compounds. Below T_C , the uniaxial and planar anisotropies were observed for $Sm_2Co_{17-x}Ti_x$ and $SmCo_{12-x}Ti_x$ compounds , respectively. The anisotropy fields B_a measured at 1.5 K for both $SmCo_{12-x}Ti_x$ and $Sm_2Co_{17-x}Ti_x$ compounds as a function of Ti content x exhibits a peak at certain compositions , which is thought to be associated with the preferential substitution of Ti for Co.

Keywords : magnetic anisotropy , phase diagrams , X-ray diffraction , rare-earth transition-metal compounds PACC : 6110 , 7530G , 8130B , 7530K

⁴ 期

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 58971061).