

Gd₃Co_{29-x}Cr_x 新相化合物的结构与磁性

王文全^{1,2)} 闫羽¹⁾ 王向群¹⁾ 王学风¹⁾ 苏峰¹⁾ 金汉民¹⁾

¹⁾ 吉林大学物理学院, 长春 130023)

²⁾ 吉林大学超硬材料国家重点实验室, 长春 130023)

(2002 年 5 月 31 日收到, 2002 年 7 月 15 日收到修改稿)

制备出具有室温单轴磁晶各向异性的非间隙型 Co 基 Gd₃Co_{29-x}Cr_x 化合物 ($x = 6.5$ 和 7.0)。x 射线衍射和磁性测量表明所有单相化合物均属于单斜晶系 Nd₃(Fe, Ti)₂₉ 型结构和 A 2/m 空间群。Gd₃Co_{29-x}Cr_x 化合物的居里温度在 $x = 6.5$ 时为 412 K, $x = 7.0$ 时为 359 K。Gd₃Co_{29-x}Cr_x 化合物在 $x = 6.5$ 时磁化强度随温度的变化曲线表明, 在居里温度以下的某一温度处有一补偿点, 在补偿点处求得晶格分子场系数 $n_{RT} = 3.3 \text{ T f. u.} / \mu_B$ 。

关键词: Gd₃Co_{29-x}Cr_x 化合物, x 射线衍射, 磁晶各向异性

PACC: 6110, 7530G, 7530K

1. 引言

近年来, 一种具有 Nd₃(Fe, Ti)₂₉ 型结构的稀土-铁基金属间化合物 R₃(Fe, M)₂₉ ($R = \text{稀土}, M = \text{稳定元素}$) 和它们的间隙化合物如 Sm₃(Fe, Ti)₂₉N_y, Sm₃(Fe, Ti)₂₉C_y 因显示出优良的永磁性能而引起人们极大的兴趣^[1-3]。像具有 ThMn₁₂ 型结构的 R(Fe, T)₁₂ 和具有 Th₂Zn₁₇ 型结构的 R₂Fe₁₇ 化合物一样, 具有单斜结构和 A 2/m 空间群的 Nd₃(Fe, Ti)₂₉ 型结构被证明可以从 CaCu₅ 型结构衍变而来。Nd₃(Fe, Ti)₂₉ 型结构是具有六角形的 Th₂Zn₁₇ 型结构和具有 ThMn₁₂ 型结构的混合结构, 它可以用下式来描述:

$$R_2(\text{Fe}_{1-x}M_x)_{17} + R(\text{Fe}_{1-y}M_y)_{12} = R_3(\text{Fe}_{1-z}M_z)_{29}. \quad (1)$$

在 Nd₃(Fe, Ti)₂₉ 型结构中, 稀土 R 有两个晶位, 过渡族有 11 个晶位, 即 1 个 2c 位、1 个 4g 位、1 个 4e 位、4 个 4i 位和 4 个 8i 位。由于 R₃(Fe, M)₂₉ 化合物一般都不具备室温单轴磁晶各向异性^[4], 不能直接用作永磁材料。尽管间隙化合物 Sm₃(Fe, Ti)₂₉N_y 和 Sm₃(Fe, Ti)₂₉C_y 具有室温单轴磁晶各向异性, 但是和所有间隙化合物一样, 化合物 Sm₃(Fe, Ti)₂₉N_y 和 Sm₃(Fe, Ti)₂₉C_y 的高温稳定性不尽如人意, 因而限制了它在宽温度范围内的应用。新近, 阳东等人以 Co 替代 Gd₃(Fe, Cr)₂₉ 中的 Fe 原子, 成功地制备了 Gd₃(Fe_{1-x}Co_x)₂₅Cr₄ ($0.0 \leq x \leq 0.6$) 化合物, 并发现随

Co 含量的增加, Gd₃(Fe_{1-x}Co_x)₂₅Cr₄ 的磁晶各向异性在 $x \geq 0.4$ 时由易面磁晶各向异性转变为单轴磁晶各向异性^[5]。遗憾的是在 $x > 0.6$ 的单相化合物没有成功制备出来, 所以无法讨论在 3:29 型化合物中 Co 次晶格对磁晶各向异性的贡献。为了研究 Co 基 R₃(Co, M)₂₉ 新相化合物的结构与磁性, 我们用 Cr 作为稳定元素成功地制备出 Gd₃Co_{29-x}Cr_x 化合物 ($x = 6.5$ 和 7.0) 并对其结构与磁性进行了研究。

2. 实验方法

纯度为 99.9% 的 Gd, Co, Cr 按名义成分 Gd₃Co_{29-x}Cr_x ($5 \leq x \leq 8$) 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, 将熔炼好的合金锭子在高纯氩气保护下分别于 1403 K 温度下退火 72 h, 然后水淬。

利用 x 射线粉末衍射和热磁曲线测量(磁场约为 0.05 T) 研究样品的相组成并确定单相样品的晶格常数。利用超导量子磁强计(SQUID) 和振动样品磁强计(VSM) 分别测量了 5 到 300 K 和 300 K 到居里温度以上的热磁曲线。单相化合物的居里温度 T_C 可以从 M^2-T 曲线中把 M^2 外推到零而获得。饱和磁化强度 M_s 是从 $M-B^{-1/2}$ 曲线中把 $B^{-1/2}$ 外推到零而得到的。为了测量磁晶各向异性场, 将研磨好的粉末与环氧树脂均匀混合放在直径为 $\phi 3 \times 10 \text{ mm}$ 聚四氟乙烯管中, 对于室温具有单轴磁晶各向异性的化合

物 装好样品的聚四氟乙烯管放在 1 T 左右的外场中,使聚四氟乙烯管的轴线和外场平行,因此,圆柱轴的方向就是易磁化方向(EMD);使聚四氟乙烯管的轴线和外场垂直,那么轴线方向就是难磁化方向(HMD).室温和 5 K 下的磁晶各向异性场 B_a 分别通过在室温下奇点检测法即 SPD 法^[6]和 5 K 下 $\Delta M-H$ ($\Delta M = M_{\text{easy}} - M_{\text{hard}}$)曲线把 ΔM 外推到零得到, M_{easy} 和 M_{hard} 分别从易磁化曲线和难磁化曲线获得.

3. 结果与讨论

x 射线衍射和热磁曲线分析表明,具有 $\text{Nd}_3(\text{Fe}, \text{Ti})_{29}$ 型结构和 $A 2/m$ 空间群的单相 $\text{Gd}_3\text{Co}_{29-x}\text{Cr}_x$ 化合物可以在 $x = 6.5$ 和 7.0 得到.晶格常数可以从粉末样品的 x 射线衍射谱中获得,其值列于表 1.从表 1 可以看到,由于 Cr 原子半径比 Co 原子半径大,所以 $\text{Gd}_3\text{Co}_{29-x}\text{Cr}_x$ 化合物的晶胞体积随 Cr 含量的增加而增加.

表 1 $\text{Gd}_3\text{Co}_{22.5}\text{Cr}_{6.5}$ 和 $\text{Gd}_3\text{Co}_{22}\text{Cr}_7$ 化合物的结构与磁性参数

化合物	a/nm	b/nm	c/nm	$\beta/(\circ)$	V/nm^3	易磁化方向
						(室温)
$\text{Gd}_3\text{Co}_{22.5}\text{Cr}_{6.5}$	1.0414	0.8390	0.9521	97.0	0.8266	轴
$\text{Gd}_3\text{Co}_{22}\text{Cr}_7$	1.0412	0.8381	0.9576	97.0	0.8277	轴
化合物	T_C/K	M_s ($\mu_B/\text{f.u.}$)	$B_a(5\text{K})$ /T	$B_a(293\text{K})$ /T	K_1 (kJ/m^3)	μ_{Co} / μ_B
$\text{Gd}_3\text{Co}_{22.5}\text{Cr}_{6.5}$	412	3.2	5.3	1.9	0.20	0.79
$\text{Gd}_3\text{Co}_{22}\text{Cr}_7$	359	5.5	4.6	1.5	0.25	0.71

用振动样品磁强计测量化合物在低场 ($B = 0.05 \text{ T}$) 下的磁化强度 M 与温度 T 的关系. 所得样品的 $\text{Gd}_3\text{Co}_{22.5}\text{Cr}_{6.5}$ 化合物的居里温度 T_C 为 412 K; $\text{Gd}_3\text{Co}_{22}\text{Cr}_7$ 化合物的居里温度 T_C 为 359 K, 并分别列于表 1. 在 $R-T$ 化合物中存在三种交换作用: 稀土次晶格中稀土与稀土间的 $R-R$ 间接交换作用, 稀土次晶格与过渡族次晶格之间的 $R-T$ 间接交换作用, 以及过渡族次晶格内的 $T-T$ 直接交换作用. 它们中过渡族次晶格内的 $T-T$ 直接交换作用最强, 居里温度主要由 $T-T$ 的交换作用决定. 在 $\text{Gd}_3\text{Co}_{29-x}\text{Cr}_x$ 化合物中, 由于 Cr 原子对磁化强度没有贡献, Cr 的增加不仅导致减少 Co 原子, 而且也降低了 Co 的磁矩 (这一点在下面将讨论), 这些都导致 Co-Co 交换作用的降低, 结果导致 $\text{Gd}_3\text{Co}_{22}\text{Cr}_7$ 化合物的居里温度 T_C 比 $\text{Gd}_3\text{Co}_{22.5}\text{Cr}_{6.5}$ 的 T_C 低.

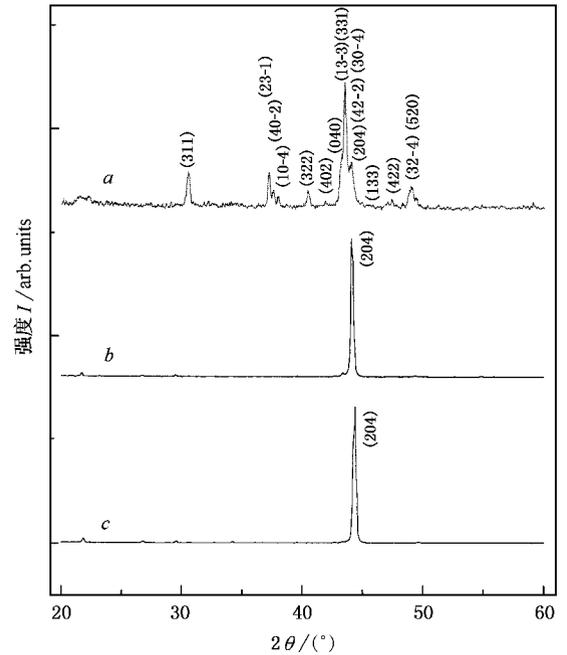


图 1 $\text{Gd}_3\text{Co}_{22.5}\text{Cr}_{6.5}$ 化合物的粉末样品(谱线 a) 常规取向样品(谱线 b) 和 $\text{Gd}_3\text{Co}_{22}\text{Cr}_7$ 化合物常规取向样品(谱线 c) 的 x 射线衍射谱

图 1 为 $\text{Gd}_3\text{Co}_{22.5}\text{Cr}_{6.5}$ 化合物的粉末样品(谱线 a) 常规取向样品(谱线 b) 和 $\text{Gd}_3\text{Co}_{22}\text{Cr}_7$ 化合物常规取向样品(谱线 c) 的 x 射线衍射谱. 从图 1 可以看到, 与 $\text{Gd}_3\text{Co}_{22.5}\text{Cr}_{6.5}$ 化合物粉末样品的 x 射线衍射谱相比, 常规取向后 $\text{Gd}_3\text{Co}_{22.5}\text{Cr}_{6.5}$ 和 $\text{Gd}_3\text{Co}_{22}\text{Cr}_7$ 化合物的 x 射线衍射谱的 (204) 峰十分突出, 由于 $\text{Nd}_3(\text{Fe}, \text{Ti})_{29}$ 结构源于 CaCu_5 结构, 基于 CaCu_5 结构和 $\text{Nd}_3(\text{Fe}, \text{Ti})_{29}$ 结构的对应关系^[7] 晶面指数可以表示为

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{3:29} = \begin{pmatrix} -2 & -2 & 1 \\ 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{1:5}, \quad (2)$$

因而可以知道 $\text{Nd}_3(\text{Fe}, \text{Ti})_{29}$ 结构中的 (204) 峰对应于 CaCu_5 结构中的 (001) 峰. 这表明 $\text{Gd}_3\text{Co}_{22.5}\text{Cr}_{6.5}$ 和 $\text{Gd}_3\text{Co}_{22}\text{Cr}_7$ 化合物在室温下是单轴磁晶各向异性的. 为了验证上述结论, 我们用振动样品磁强计测量了室温下的磁化强度 M 与垂直外场方向和取向方向之间夹角 θ 的关系 (外场强度 $B = 0.5 \text{ T}$). 我们认为, 如果化合物是单轴磁晶各向异性的, 在 $0^\circ-180^\circ$ 之间 $M-\theta$ 曲线上会出现一个极大值. 图 2 为 $\text{Gd}_3\text{Co}_{22.5}\text{Cr}_{6.5}$ 化合物在室温时所测定的 $M-\theta$ 曲线. $M-\theta$ 曲线上出现一个极大值进一步证明了纯 Co 基

3:29 型化合物 $\text{Gd}_3\text{Co}_{29-x}\text{Cr}_x$ ($x = 6.5$ 和 7.0) 在室温表现为单轴磁晶各向异性, 这对于探索 Co 基 3:29 型永磁材料的应用具有重要的意义。

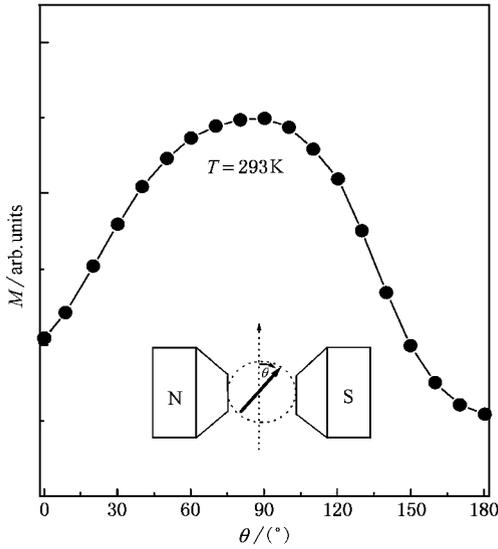


图 2 $\text{Gd}_3\text{Co}_{22.5}\text{Cr}_{6.5}$ 化合物在室温时(外场强度 $B = 0.5 \text{ T}$)测量的磁化强度 M 与垂直外场方向和取向方向之间夹角 θ 的关系曲线

曲线. 从 $M-B^{-1/2}$ 曲线中把 $B^{-1/2}$ 外推到零而得到的 $\text{Gd}_3\text{Co}_{22.5}\text{Cr}_{6.5}$ 和 $\text{Gd}_3\text{Co}_{22}\text{Cr}_7$ 化合物的饱和磁化强度 M_s 值列于表 1. 从表 1 中比较后发现, $\text{Gd}_3\text{Co}_{29-x}\text{Cr}_x$ 化合物的饱和磁化强度 M_s 随 Cr 含量的增加而增加. $\text{Gd}_3\text{Co}_{29-x}\text{Cr}_x$ 化合物中 Co 原子的平均磁矩可以用下式求得:

$$\mu_{\text{Co}} = (3\mu_{\text{Gd}} - M_s)(29 - x), \quad (3)$$

μ_{Co} 为 Co 原子的平均磁矩, μ_{Gd} 为 Gd 离子的磁矩, M_s 为化合物的饱和磁化强度, 这里 Gd 离子的磁矩取为 $7\mu_B$. 对于 $\text{Gd}_3\text{Co}_{22.5}\text{Cr}_{6.5}$ 化合物, 由(3)式求得 $\mu_{\text{Co}} = 0.79\mu_B$; 对于 $\text{Gd}_3\text{Co}_{22}\text{Cr}_7$ 化合物, 求得 $\mu_{\text{Co}} = 0.71\mu_B$. 可以看到 Cr 含量的增加导致 Co 原子的平均磁矩下降, 而 Co 磁矩的下降又导致了 $\text{Gd}_3\text{Co}_{29-x}\text{Cr}_x$ 化合物的饱和磁化强度 M_s 随 Cr 含量的增加而增加。

由 $\Delta M-H$ ($\Delta M = M_{\text{easy}} - M_{\text{hard}}$) 曲线推得 $\text{Gd}_3\text{Co}_{22.5}\text{Cr}_{6.5}$ 和 $\text{Gd}_3\text{Co}_{22}\text{Cr}_7$ 化合物在 5 K 时的磁晶各向异性场 B_a 分别为 5.3 和 4.6 T . 293 K 时的磁晶各向异性场 B_a 分别为 1.9 和 1.5 T . 磁晶各向异性常数 K_1 可以通过下式求得:

$$K_1 = M_s B_a / 2. \quad (4)$$

通过(4)式求得的 5 K 时 $\text{Gd}_3\text{Co}_{22.5}\text{Cr}_{6.5}$ 和 $\text{Gd}_3\text{Co}_{22}\text{Cr}_7$ 化合物的磁晶各向异性常数 K_1 分别为 0.20 和 0.25 MJ/m^3 .

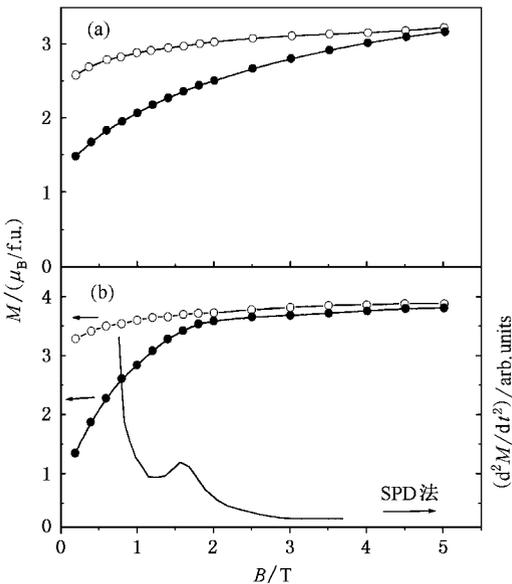


图 3 $\text{Gd}_3\text{Co}_{22.5}\text{Cr}_{6.5}$ 化合物在 5 K 时(a)和 293 K 时(b)的易磁化方向、难磁化方向的磁化曲线及 SPD 法曲线 ○为易磁化方向 ●为难磁化方向

图 3(a) 和 (b) 分别为 $\text{Gd}_3\text{Co}_{22.5}\text{Cr}_{6.5}$ 化合物在 5 K 时的易磁化方向、难磁化方向的磁化曲线和 293 K 时的易磁化方向、难磁化方向的磁化曲线及 SPD 法

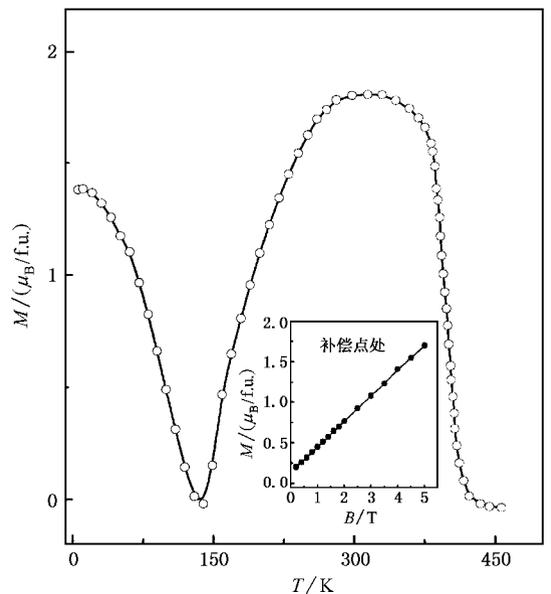


图 4 $B = 0.05 \text{ T}$ 时 $\text{Gd}_3\text{Co}_{22.5}\text{Cr}_{6.5}$ 化合物磁化强度与温度的关系曲线(内插图为 $\text{Gd}_3\text{Co}_{22.5}\text{Cr}_{6.5}$ 化合物在补偿点处的磁化曲线)

图 4 为 $Gd_3Co_{22.5}Cr_{6.5}$ 化合物 (外场 $B = 0.05\text{ T}$) 从 5 K 到居里温度以上的热磁曲线. 在 140 K 附近都有一个补偿点. 在补偿温度点处的磁化曲线通过超导量子磁强计测得. 从图 4 可以看到, 在补偿点, 磁矩和外场的关系是一条过原点的直线. $Gd_3Co_{29-x}Cr_x$ 化合物像 Fe 基 $Gd_3Fe_{24}Cr_5$ 化合物一样^[4]都是亚铁磁耦合. 对于 T 晶格或 R 晶格没有磁晶各向异性的 $R-T$ 金属间化合物, Verhoef 通过 HFFP 方法^[8]描述了亚铁磁耦合的 $R-T$ 化合物自由粉末在高场下的磁化行为. 如图 5 所示: 当磁场值在 $B_1^c (= n_{RT} |m_R - m_T|) < B < B_2^c (= n_{RT} (m_R + m_T))$ 之间 (其中 n_{RT} 为晶格间分子场系数) 磁化强度与磁场之间呈现斜率为 $1/n_{RT}$ 的线性关系, 当两次晶格磁矩相等时, 描述外场和磁化强度关系的直线就穿过坐标原点, n_{RT} 的值可以直接从高场磁化曲线中获得. 对于 $Gd_3Co_{22.5}Cr_{6.5}$ 化合物, 从图 4 所示直线的斜率求得晶格分子场系数 $n_{RT} = 3.3\text{ T f. u.}/\mu_B$.

4. 结 论

本文成功地制备出具有室温单轴磁晶各向异性的非间隙型 Co 基 $Gd_3Co_{29-x}Cr_x$ 化合物 ($x = 6.5$ 和 7.0). x 射线衍射和磁性测量表明所有单相化合物都属于单斜晶系 $Nd_3(Fe, Ti)_{29}$ 型结构和 $A 2/m$ 空间

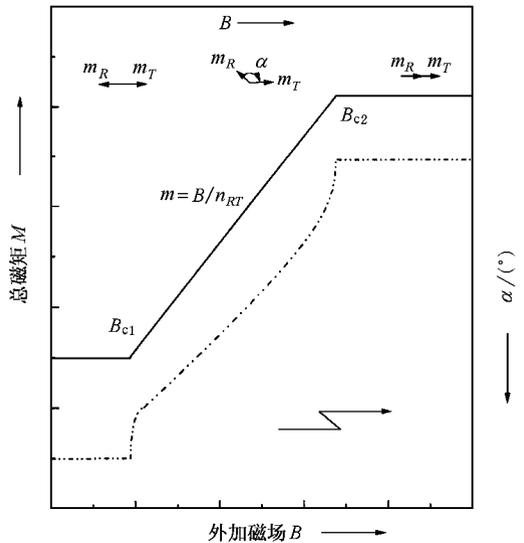


图 5 Verhoef 通过 HFFP 方法^[8]描述的 $R-T$ 化合物自由粉末在高场下的磁化行为曲线

群. 具有亚铁磁耦合的 $Gd_3Co_{29-x}Cr_x$ 化合物的居里温度在 $x = 6.5$ 时为 412 K, $x = 7.0$ 时为 359 K. $Gd_3Co_{29-x}Cr_x$ 化合物在 $x = 6.5$ 时磁化强度随温度的变化曲线表明, 在居里温度以下的某一温度处有一补偿点, 在补偿点处求得晶格分子场系数 $n_{RT} = 3.3\text{ T f. u.}/\mu_B$.

[1] Collocott S J , Day R K , Dunlop J B and Davis R L 1992 *Proc. 7th Int. Symp. on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare-Earth-Transition Metal Alloys* (Canberra) pp437—444
 [2] Yang F M , Nasunjilegal B , Wang J L , Pan H Y , Qin W D , Zhao R W , Hu B P , Wang Y Z , Liu G C , Li H S and Cadogan J M 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 1973
 [3] Hu B P , Liu G C , Wang Y Z , Nasunjilegal B , Tang N , Yang F M , Li H S and Cadogan J M 1994 *J. Phys. Condens. Matter* **6** L595

[4] Han X F , Yang F M , Pan H G , Wang Y G , Wang J L , Liu H L , Zhao R W and Li H S 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 7450
 [5] Yang D *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** S80 [Chinese] 阳 东等 1999 *物理学报* **48** S80]
 [6] Asti G and Rinaldi S 1972 *Phys. Rev. Lett.* **28** 1584
 [7] Han X F , Liu H L and Yang F M 1997 *Phys. Rev. B* **56** 8867
 [8] Verhoef R , de Boer F R , Franse J J M , Denissen C J M , Jacobs T H and Buschow K H J 1990 *J. Magn. Magn. Mater.* **89** 176

Structural and magnetic properties of $\text{Gd}_3\text{Co}_{29-x}\text{Cr}_x$ compounds

Wang Wen-Quan^{1,2)} Yan Yu¹⁾ Wang Xiang-Qun¹⁾ Wang Xue-Feng¹⁾ Su Feng¹⁾ Jin Han-Min¹⁾

¹⁾ *Department of Physics, Jilin University, Changchun 130023, China*

²⁾ *State Key Laboratory for Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130023, China*

(Received 31 May 2002 ; revised manuscript received 15 July 2002)

Abstract

The novel Co-based $\text{Gd}_3\text{Co}_{29-x}\text{Cr}_x$ compounds with a $\text{Nd}_3(\text{Fe},\text{Ti})_{29}$ -type structure have been synthesized successfully for $x = 6.5$ and 7.0 . The crystal structure and magnetic properties of the $\text{Gd}_3\text{Co}_{29-x}\text{Cr}_x$ compounds have been investigated by x-ray diffraction analysis and magnetic measurements. It has been found that $\text{Gd}_3(\text{Co},\text{Cr})_{29}$ with $x = 6.5$ and 7.0 are ferrimagnetic with the Curie temperature of 412 K for $x = 6.5$ and 359 K for $x = 7.0$. Temperature dependence of magnetization shows a compensation point of the magnetization at a certain temperature below Curie point. The intersublattice molecular field coefficient, n_{RT} , was derived to be $3.3\text{ T f. u.}/\mu_{\text{B}}$ for $\text{Gd}_3\text{Co}_{22.5}\text{Cr}_{6.5}$ on the basis of the magnetization curve at the compensation temperature. It is noteworthy that the $\text{Gd}_3(\text{Co},\text{Cr})_{29}$ compounds exhibit a favourable easy-axis anisotropy in the whole temperature range below the Curie temperature.

Keywords : $\text{Gd}_3\text{Co}_{29-x}\text{Cr}_x$ compounds , x-ray diffraction , magnetocrystalline anisotropy

PACC : 6110 , 7530G , 7530K