

# Co 和稳定元素对 $Nd_3(Fe, Co, M)_{29}$ ( $M = Ti, V, Cr$ ) 化合物结构和磁性的影响\*

郭鸿涌<sup>1)2)</sup> 刘宝丹<sup>1)2)</sup> 唐 宁<sup>1)</sup> 罗鸿志<sup>2)</sup> 李养贤<sup>2)</sup> 杨伏明<sup>1)</sup> 吴光恒<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>(中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 北京 100080)

<sup>2)</sup>(河北工业大学材料学院, 天津 300130)

(2003 年 6 月 2 日收到, 2003 年 7 月 8 日收到修改稿)

利用 x 射线衍射和磁测量研究了不同稳定元素 Co 以及 Ti, V 和 Cr 替代对  $Nd_3Fe_{29-x-y}Co_xM_y$  ( $M = Ti, V, Cr$ ) 化合物结构和磁性的影响. 研究发现, 每一个稳定元素都有一替代量极限, 在此极限以内所有化合物均为  $Nd_3(Fe, Ti)_{29}$  型结构,  $A2/m$  空间群. 不同稳定元素的溶解极限不同. Co 的替代量与稳定元素有关, 当以 Cr 作为稳定元素时, Cr 的替代量随着 Co 含量的提高而提高, 直到得到纯 Co 基 3:29 相化合物. Ti 和 V 作为稳定元素时, Co 原子的最大替代量分别为 6.63 和 12. 所有  $Nd_3(Fe, Co, M)_{29}$  ( $M = Ti, V, Cr$ ) 化合物在室温下均表现为平面各向异性.  $Nd_3Fe_{26.8-x}Co_xV_{2.2}$  的居里温度  $T_C$  和饱和磁化强度  $M_s$  随着 Co 含量的增加而单调增加, 自旋重取向温度随 Co 含量增加而呈上升趋势, 但在  $x = 6$  处有一最小值, 这可能与 Co 的择优占位有关, 而  $Nd_3Fe_{29-x-y}Co_xCr_y$  的居里温度和饱和磁化强度随着 Co 含量的增加先增加后降低, 只在  $x = 0$  和  $x = 6$  处观察到自旋重取向现象.

关键词:  $Nd_3(Fe, Co, M)_{29}$ , 结构, 磁性

PACC: 6110, 8230B, 7530G, 7530K

## 1. 引言

在探索新型稀土永磁材料的过程中, Collocott 等<sup>[1]</sup>在 Nd-Fe-Ti 三元系富铁区内发现了  $Nd_3(Fe, Ti)_9$  化合物, 后来 Li 等<sup>[2]</sup>, Yelon 等<sup>[3]</sup>和 Kalogirou 等<sup>[4]</sup>把这种结构标定为  $Nd_3(Fe, Ti)_{29}$ , 具有单斜对称性, 属于  $A2/m$  空间群. 1994 年, Yang 等<sup>[5]</sup>在国际上首先成功地合成了  $Sm_3(Fe, Ti)_{29}$  及其氮化物, 发现  $Sm_3(Fe, Ti)_{29}N_9$  化合物具有优良的内禀永磁性能, 如较强的室温单轴各向异性, 较高的饱和磁化强度和居里温度等, 有可能作为一种新型的稀土永磁材料. 由于间隙化合物的高温稳定性不够理想, 因此不能在较高温度下应用. 为了进一步探索具有室温单轴磁晶各向异性的非间隙型金属间化合物永磁材料, Yang 等<sup>[6]</sup>首先在  $Gd_3(Fe_{1-x}Co_x)_{25}Cr_4$  化合物中用 Co 来替代 Fe, 发现当 Co 替代到  $x = 0.4$  时, 该化合物室温各向异性由易面转变为易轴型, 这一发现对

于探索新型稀土永磁材料具有重要意义. 后来, Wang 等<sup>[7, 8]</sup>通过改变稳定元素 Cr 的含量, 又成功地合成了纯 Co 基的 3:29 型化合物  $Gd_3(Co, Cr)_{29}$  和  $Sm_3(Co, Cr)_{29}$ . 然而在这两种化合物中, 由于非磁性元素 Cr 的含量相当高, 对磁性的提高起到一定的限制作用, 因此探索新的稳定元素就成为探索新型永磁材料的首选. 为了进一步研究不同稳定元素对结构和磁性的影响, 我们选择了 Ti, Cr 和 V 作为不同的稳定元素, 同时采用 Co 替代的方法系统研究了  $Nd_3(Fe, Co, M)_{29}$  化合物的结构和磁性, 本文报道了不同稳定元素对  $Nd_3(Fe, Co, M)_{29}$  ( $M = Ti, V, Cr$ ) 的结构和磁性的影响.

## 2. 实验方法

首先将纯度为 99.9% 的组成元素按名义成分  $Nd_3Fe_{29-x-y}Co_xM_y$  ( $M = Ti, V, Cr$ ) 配料, 然后利用电弧炉在高纯流动氩气保护下将组成元素熔炼成合

\* 国家自然科学基金(批准号: G2000067106)资助的课题.

金,为了保证合金成分均匀性,每个合金锭子至少炼4次以上.考虑到Nd在熔炼和后续退火过程中的挥发,Nd在配料时按其质量的4%过量加入.熔炼好的合金锭子放在高纯氩气保护的石英管中在1323K下退火三天,然后快速水淬.

采用x射线粉末衍射和热磁曲线测量(磁场强度约为0.05T)研究样品的相组成.热磁曲线是用振动样品磁强计(VSM)来测量的,所加磁场为0.05T.作 $M^2-T$ 曲线并将 $M^2$ 外推到零,得到居里温度 $T_C$ .利用超导量子磁强计(SQUID)测量5K时的磁化曲线,磁场强度高达5T.饱和磁化强度 $M_s$ 可以从 $M-B^{-1/2}$ 曲线并将 $B^{-1/2}$ 外推到零而得到.为了测量样品的室温磁晶各向异性场,对于室温下具有易面型磁晶各向异性的化合物,将样品研磨成颗粒度为 $30\mu\text{m}$ 的粉末与环氧树脂均匀混合置于 $\phi 3 \times 10$ 的聚四氟乙烯管中,然后使聚四氟乙烯管绕着与取向外磁场方向垂直的轴向旋转,这样聚四氟乙烯管的轴线方向就是取向样品的难磁化方向.这种方法通常称为“旋转取向法”.为了获得取向样品的各向异性场,作 $\Delta M-H$ 关系曲线( $\Delta M = M_{\perp} - M_{\parallel}$ ,其中 $M_{\perp}$ 和 $M_{\parallel}$ 分别表示易向和难向的磁化强度),并将 $\Delta M$ 外推到零,所对应的磁场即为各向异性场.

### 3. 结果与讨论

x射线衍射和热磁分析表明:在所有制备的样品中,当Ti含量为1.26—1.69,V含量为2.0—2.3,Cr含量为4—7.5时,适当改变Co含量可以获得单相 $\text{Nd}_3\text{Fe}_{29-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y$ 化合物,具有 $\text{Nd}_3(\text{Fe,Ti})_{29}$ 型结构,属单斜对称性和 $A2/m$ 空间群.但是不同的稳定元素对Co的替代量却有较大影响.试验结果表明:当V作为稳定元素时,Co的最大替代量为12个原子( $x=12$ ),当继续增加Co的含量时,无论通过改变稳定元素V的含量,还是改变退火温度和退火时间,都得不到单相的3:29型化合物.当增加V含量的时候,很容易出现1:12相.当用Ti作为稳定元素时,Co的最大替代量为6.63个原子( $x=6.63$ ),这可能跟Ti的原子半径比较大有关.同样,当用Cr作为稳定元素时,随着Co含量的继续增加,稳定元素Cr的含量也必须增加才能形成稳定的3:29相,这一变化规律同样也在 $\text{Gd}_3\text{Fe}_{29-x-y}\text{Co}_x\text{Cr}_y$ 和 $\text{Sm}_3\text{Fe}_{29-x-y}\text{Co}_x\text{Cr}_y$ <sup>[7,8]</sup>中观察到.各化合物的晶胞参数 $a, b, c$ 和晶胞体积 $V$ 列于表1中.可以看到:晶胞参数随着

Co含量的提高大致呈现一种下降的趋势,这是由于Co的原子半径比Fe的原子半径小的缘故.作为一个例子,图1表示 $\text{Nd}_3\text{Fe}_{20.8}\text{Co}_6\text{V}_{2.2}$ 化合物的混乱取向粉末样品(a),常规磁场取向样品(b)和旋转磁场取向样品(c)的x射线衍射谱.从图1(b)可以看到:经过常规磁场取向后,只有 $(23\bar{1})$ 、 $(40\bar{2})$ 和 $(30\bar{4})$ 等峰保留下来,而其他衍射峰基本消失,这说明 $\text{Nd}_3\text{Fe}_{20.8}\text{Co}_6\text{V}_{2.2}$ 化合物在室温是平面各向异性,其易磁化方向在 $[23\bar{1}]$ 和 $[040]$ 之间.从图1(c)可以进一步判断 $\text{Nd}_3\text{Fe}_{20.8}\text{Co}_6\text{V}_{2.2}$ 的易磁化方向是在垂直于 $[204]$ 方向的平面内.而在 $\text{Nd}_3\text{Fe}_{29-x-y}\text{Co}_x\text{Cr}_y$ 化合物中,它的易磁化方向也是在垂直于 $[204]$ 方向的平面内,但是靠近 $[040]$ 方向,如图1(d)所示,这可能是由于Cr和Co含量增加导致Fe原子数目减少,Fe次晶格对各向异性的贡献减小的缘故.

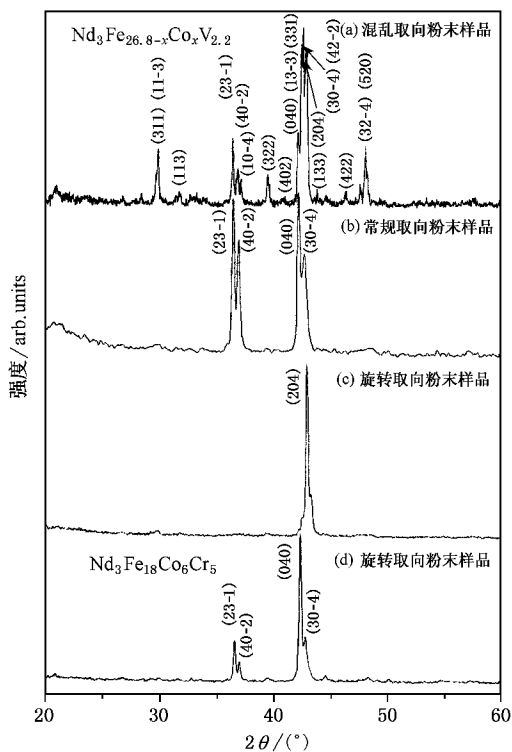


图1  $\text{Nd}_3\text{Fe}_{29-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y$ 化合物混乱取向粉末样品(a),常规磁场取向样品(b)和旋转磁场取向样品(c)的x射线衍射谱

图2所示为在0.05T外场下测得的 $\text{Nd}_3\text{Fe}_{26.8-x}\text{Co}_x\text{V}_{2.2}$ 化合物的热磁曲线.可以看出,随着Co含量的提高,居里温度显著增加,其增加速率大约29K/Co,图3(a)中画出了 $T_C$ 随Co含量的变化关系.在稀土-过渡族金属间化合物中对居里温度有贡献的

有三种磁交换作用,即过渡族金属原子磁矩之间的  $T-T$  直接交换作用,稀土原子磁矩间的  $R-R$  间接交换作用以及稀土原子磁矩与过渡族金属原子磁矩之间的  $R-T$  间接交换作用.其中  $T-T$  交换作用最强,居里温度主要由其决定.对  $\text{Y}(\text{Fe}, \text{Co})_0\text{Si}_2^{[9]}$ ,  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17}$  和  $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}^{[10]}$  的研究表明:Co-Co 和 Co-Fe 间的交换作用强于 Fe-Fe 之间的交换作用,Co-Co 间的交换作用大约是 Fe-Fe 间的交换作用的两倍.因此,在  $\text{Nd}_3\text{Fe}_{26.8-x}\text{Co}_x\text{V}_{2.2}$  化合物中,当 V 含量保持不变时,随着 Co 含量的增加,Co-Co 和 Co-Fe 之间交换作用明显增强而导致居里温度迅速增加.从表 1 可以看出,  $\text{Nd}_3\text{Fe}_{29-x-y}\text{Co}_x\text{Cr}_y$  化合物的居里温度与 Co 含量的关系呈现复杂的情形.在 Cr 含量不变时,居里温度随着 Co 含量的增加而增加,但是随着 Co 和 Cr 含量的继续增加,居里温度显著下降,这是因为 Cr 含量的增加不仅导致了过渡族金属原子数目的减少,而且削弱了它们之间的交换作用.

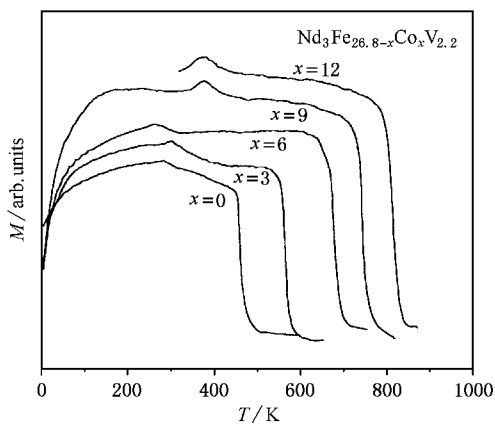


图 2  $\text{Nd}_3\text{Fe}_{26.8-x}\text{Co}_x\text{V}_{2.2}$  化合物的热磁曲线

从图 2 可以看到在每一条热磁曲线上都出现一个峰,该峰对应着自旋重取向转变.该峰所对应的温度即为自旋重取向温度  $T_{sr}$ ,其与 Co 含量的关系亦示于图 3(a)中.自旋重取向现象一般认为是具有不同磁晶各向异性的次晶格相互竞争的结果.从图 3(a)可以看到,自旋重取向温度随 Co 含量的增加而呈现增大趋势,但在  $x = 6$  处出现一个极小值.Co 含量的增加导致 Fe 次晶格对各向异性的贡献减小,自旋重取向温度因此升高.极小值的出现可能与 Co 替代 Fe 时的择优占位有关.

饱和磁化强度的值列于表 1 中.作为一个例子,图 3(b)给出了  $\text{Nd}_3\text{Fe}_{26.8-x}\text{Co}_x\text{V}_{2.2}$  化合物的饱和磁化强度  $M_s$  随 Co 含量的变化关系.可以看出  $\text{Nd}_3\text{Fe}_{26.8-x}\text{Co}_x\text{V}_{2.2}$  化合物的饱和磁化强度  $M_s$  随着 Co 含量的增加而增加,至到  $x = 12$ ;而在  $\text{Nd}_3\text{Fe}_{29-x-y}\text{Co}_x\text{Cr}_y$  化合物中,饱和磁化强度  $M_s$  随着 Co 含量的增加先增加,而后迅速下降.这些变化关系可以用刚带模型<sup>[11]</sup>解释.随着 Co 含量的增加,Fe 的自旋向上带逐渐地被填满,结果导致 3d 次晶格的平均原子磁矩随着 Co 含量的增加而增加;但是随着 Co 含量的继续增加,Fe 的自旋向下带开始被填充,导致了 3d 次晶格平均原子磁矩随着 Co 含量的继续增加而减少.应当指出的是,在  $\text{Nd}_3\text{Fe}_{29-x-y}\text{Co}_x\text{Cr}_y$  化合物中,由于 Co 含量的增加要求更多的稳定元素 Cr,而 Cr 原子数目的增加又导致 3d 次晶格平均原子磁矩的进一步降低.

图 3(c)所示的是  $\text{Nd}_3\text{Fe}_{26.8-x}\text{Co}_x\text{V}_{2.2}$  化合物的各向异性场随 Co 含量的变化关系.可以看到,随着 Co 含量的增加,各向异性场显示一个减小的趋势.根据单电子理论模型,化合物总的磁晶各向异性不仅与

表 1  $\text{Nd}_3\text{Fe}_{29-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y(\text{M} = \text{V}, \text{Cr})$  化合物结构和磁性参数

名称	$a/\text{nm}$	$b/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	$V/\text{nm}^3$	$T_c/\text{K}$	$T_{sr}/\text{K}$	$M_s^{\text{K}}(\mu_B/\text{f.u.})$	$\mu_0 H_A^{\text{K}}/\text{T}$
$\text{Nd}_3\text{Fe}_{26.8}\text{V}_{2.2}$	1.0594	0.8563	0.9734	0.87669	467	284	44.8	13.5
$\text{Nd}_3\text{Fe}_{23.8}\text{Co}_3\text{V}_{2.2}$	1.0607	0.8569	0.9737	0.87907	590	303	45.4	13.3
$\text{Nd}_3\text{Fe}_{20.8}\text{Co}_6\text{V}_{2.2}$	1.0556	0.8539	0.9707	0.86916	705	266	46.4	12.8
$\text{Nd}_3\text{Fe}_{17.8}\text{Co}_9\text{V}_{2.2}$	1.0567	0.8542	0.9718	0.87139	752	377	40.84	12.7
$\text{Nd}_3\text{Fe}_{14.8}\text{Co}_{12}\text{V}_{2.2}$	1.0558	0.8525	0.9700	0.86704	836	382	50.5	12.5
$\text{Nd}_3\text{Fe}_{24}\text{Cr}_5$	1.0600	0.8549	0.9695	0.87172	428	153	36.5	
$\text{Nd}_3\text{Fe}_{18}\text{Co}_6\text{Cr}_5$	1.0587	0.8527	0.9691	0.86876	554	147	39.5	
$\text{Nd}_3\text{Fe}_{14}\text{Co}_{10}\text{Cr}_5$	1.0539	0.8508	0.9678	0.86178	595		34.8	
$\text{Nd}_3\text{Fe}_{10}\text{Co}_{13.5}\text{Cr}_{5.5}$	1.051	0.8481	0.9622	0.85149	587		27.2	
$\text{Nd}_3\text{Fe}_5\text{Co}_{17.5}\text{Cr}_{6.5}$	1.0448	0.8443	0.9615	0.84195	411		17.3	
$\text{Nd}_3\text{Co}_{21.5}\text{Cr}_{7.5}$	1.0493	0.8423	0.9554	0.8383	179		16.8	

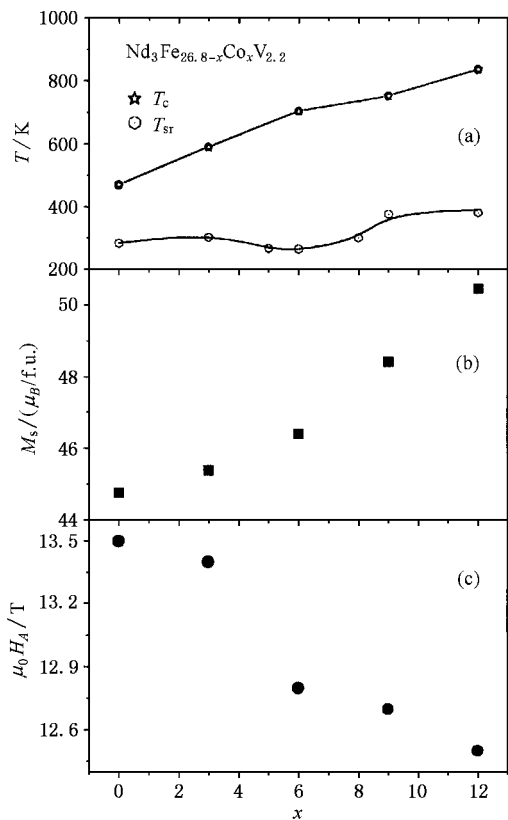


图3  $\text{Nd}_3\text{Fe}_{26.8-x}\text{Co}_x\text{V}_{2.2}$  化合物居里温度  $T_c$ , 自选重取向温度  $T_{sr}$ (a), 饱和磁化强度  $M_s$ (b) 和各向异性场  $B_a$ (c) 随 Co 含量的变化关系

每个磁性离子的磁晶各向异性有关, 而且还与单个磁性离子的自旋轨道耦合作用以及磁性离子与晶体场的相互作用有关. 在稀土-过渡族金属间化合物中, 由于 3d 电子的轨道角动量在晶场的作用下发生“冻结”, 轨道磁矩与自旋磁矩之间的耦合作用(L-S)很弱, 因此 3d 次晶格对各向异性的贡献比较小. 而在稀土次晶格中, 由于 4f 电子较强的局域性, 导致

它的轨道磁矩与自旋磁矩之间的耦合作用很强. 因此, 稀土-过渡族金属间化合物的磁晶各向异性主要来源于稀土次晶格的贡献. 已经清楚知道在  $\text{Nd}_3(\text{Fe}, \text{Co}, M)_{29}$  化合物中, Nd 次晶格对各向异性的贡献沿  $[040]$  方向, Fe 次晶格沿  $[\bar{4}0\bar{2}]$  方向, 而 Co 次晶格的沿  $[204]$  方向. 随 Co 含量的增加, Fe 次晶格对各向异性的贡献逐渐减小. 因此导致化合物的总的磁晶各向异性场随 Co 含量的增加而呈现减小的趋势.

## 4. 结 论

通过 x 射线衍射和磁性测量等手段研究了  $\text{Nd}_3(\text{Fe}, \text{Co}, M)_{29}$  ( $M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$ ) 化合物的结构与磁性. 当 Ti 含量为 1.26—1.69, V 含量为 2.0—2.3, Cr 含量为 4.0—7.5 时, 通过改变 Co 含量可以得到  $\text{Nd}_3(\text{Fe}, \text{Co}, M)_{29}$  单相化合物. 这些化合物保持  $\text{Nd}_3(\text{Fe}, \text{Ti})_{29}$  型结构,  $A2/m$  空间群. 不同的稳定元素有不同的替代量极限. Co 在该化合物中的替代量与稳定元素有关. 在  $\text{Nd}_3\text{Fe}_{26.8-x}\text{Co}_x\text{V}_{2.2}$  中, Co 最多能替代 12 个 Fe 原子. 在 Ti 作为稳定元素时, Co 的最大替代量为 6.63; 而在  $\text{Nd}_3\text{Fe}_{29-x-y}\text{Co}_x\text{Cr}_y$  中, Co 可以全部替代 Fe 原子. 在  $\text{Nd}_3\text{Fe}_{26.8-x}\text{Co}_x\text{V}_{2.2}$  化合物中, 居里温度  $T_c$  和 5K 时的饱和磁化强度  $M_s$  随着 Co 含量的增加而增加, 而各向异性场却轻微下降; 在  $\text{Nd}_3\text{Fe}_{29-x-y}\text{Co}_x\text{Cr}_y$  化合物中, 居里温度随着 Co 含量的增大先增加后降低, 5K 时的饱和磁化强度  $M_s$  在  $x = 6$  出现最大值, 饱和磁化强度与 Co 含量的关系可以用刚带模型解释.

- [1] Collocott S J, Day R K, Dunlop J B, Davis R L 1992 Proceedings 7th International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth-Transition Metal Alloys, Canberra, July 1992 unpublished p437
- [2] Li H S, Cadogan J M, Davis K R L, Magaraiu A and Dunlop J B 1994 *Solid State Commun.* **90** 487
- [3] Hu Z and Yelon W B 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 6147
- [4] Kalogirou O, Psycharis V, Saettas L and Niarchos K N 1994 *J. Magn. Magn. Mater.* **146** 325

- [5] Yang D, Wang J L, Tang N, Shen Y P and Yang F M 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 4020
- [6] Yang F M, Nasunijegal B, Wang J L, Pan H Y, Qin W, Tang N, Zhao R W, Hu B P, Wang Y Z, Liu G C, Li H S and Cadogan J M 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 1971
- [7] Wang W Q, Wang J L, Tang N, Wu G H, Yang F M and Jin H M 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 1200
- [8] Wang Wenquan 2001 *Doctor thesis.* (Physics Department, Jilin University)

- [ 9 ] Wang J L , Tang N , Zhao R W , Yang F M and de Boer R 1997 *J. Magn. Magn. Mater.* **166** 355
- [ 10 ] Sinnema S , Franse J J M , Radwanski R J , Menovsky A and de Boer F R 1987 *J. Phys. F* **17** 223
- [ 11 ] Matsuura Y , Hirosawa S , Yamamoto H , Fujimura S and Sagawa M 1985 *Appl. Phys. Lett* **46** 308

## The effect of Co substitution and stabilizing element on the structure and magnetic properties of $\text{Nd}_3(\text{Fe}, \text{Co}, M)_{29}$ ( $M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$ ) compounds \*

Guo Hong-Yong<sup>1,2)</sup> Liu Bao-Dan<sup>1)</sup> Tang Ning<sup>1)</sup> Luo Hong-Zhi<sup>2)</sup>  
Li Yang-Xian<sup>2)</sup> Yang Fu-Ming<sup>1)</sup> Wu Guang-Heng<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> State Key Laboratory for Magnetism , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China )

<sup>2)</sup> School of Material Sciences and Engineering , Hebei University of Technology , Tianjin 300130 , China )

( Received 2 June 2003 ; revised manuscript received 8 July 2003 )

### Abstract

The effect of Co substitution and stabilizing elements on the structure and magnetic properties of  $\text{Nd}_3\text{Fe}_{29-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y$  ( $M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$ ) compounds was investigated by means of x-ray diffraction and magnetic measurements. The results show that all the synthesized compounds have been crystallized in  $\text{Nd}_3(\text{Fe}, \text{Ti})_{29}$  type structure with monoclinic symmetry and space group  $A2/m$ . The solution of Co element in the compounds is different for the different stabilizing elements. For Cr as the stabilizing element, the pure Co-based 3-29 phase could be obtained and the higher Cr content is required to stabilize the phase with increasing Co content. For Ti and V, the solution of Co in the compounds could be only 6.63 and 12 atoms, respectively. All the  $\text{Nd}_3(\text{Fe}, \text{Co}, M)_{29}$  compounds show easy-planar type anisotropy at room temperature. For the  $\text{Nd}_3(\text{Fe}, \text{Co}, \text{V})_{29}$  compounds, the Curie temperature and saturation magnetization increase first and then decrease with further increasing Co content. The spin reorientation temperature shows an increasing tendency except the minimum for  $x = 6$  due to the preferential occupation of Co atoms. For the  $\text{Nd}_3(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr})_{29}$  compounds, the Curie temperature increases first and then decreases with increasing Co content, but the magnetization is difficult to be saturated and only shows a decreasing tendency. The spin reorientation transition was only observed for the samples with  $x = 0$  and 6.

**Keywords** :  $\text{Nd}_3(\text{Fe}, \text{Co}, M)_{29}$ , structure, magnetic

**PACC** : 6110, 8230B, 7530G, 7530K

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. G2000067106 ).