

## RCo<sub>5</sub> 的 矫 顽 力\*

杨 应 昌

(北京大学物理系)

稀土元素(以 R 表示)和 Co 可构成一系列金属间化合物. 所有富 Co 化合物的晶体结构都是由 RCo<sub>5</sub> 结构派生而来的. RCo<sub>5</sub> 属于 CaCu<sub>5</sub> 型六角结构. 这种结构的磁晶各向异性很强, 易磁化方向与 *c* 轴平行. 在 RCo<sub>5</sub> 结构的基础上, 若其中三分之一的 R 原子都被一对 Co 原子有序地替代, 就形成 R<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> 结构. R<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> 的磁晶各向异性比 RCo<sub>5</sub> 低, 而且对于轻稀土元素(除了 Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> 以外)一般易磁化方向与 *c* 轴垂直, 在基面上. 而 RCo<sub>5</sub> 相的理想结构(如图 5 右上方所示), 在室温下是不稳定的<sup>[1]</sup>, 存在一种用一对 Co 原子无序地替代一个 R 原子的倾向. RCo<sub>5</sub> 与 R<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> 磁晶各向异性的巨大差别, 启示了这种无序替代将会影响 RCo<sub>5</sub> 化合物的磁晶各向异性. 这种无序替代相当于一种缺陷, 本文研究它对 SmCo<sub>5</sub> 和 YCo<sub>5</sub> 的磁晶各向异性及矫顽力的影响.

### 实 验 结 果

样品制备 Sm 和 Y 的纯度为 99.9%, Co 的纯度为 99.99%. 在先抽真空, 再充氦气的感应炉中熔炼和淬火.

为研究无序替代的影响, 制备了一系列样品 RCo<sub>x</sub>. 经 X 光谱线分析, YCo<sub>x</sub> (*x* = 5.00, 5.25, 5.50, 5.75, 6.00) 和 SmCo<sub>x</sub> (*x* = 5.00, 5.25, 5.50) 均为单一的 RCo<sub>5</sub> 结构, 但随着对名义成分的偏离, 无序替代增多. 这种替代的特点是使晶体的 *c* 轴变长, *a* 轴缩短. 可由 RCo<sub>x</sub> = R<sub>1-2*x*</sub>Co<sub>5</sub> 来定义无序替代度 *s*. 晶格常数 *a* 和 *c* 随无序替代度的变化见图 1.

为测量磁晶各向异性, 样品磨成粉末, 颗粒度小于 10 μm, 加粘合剂在磁场中取向制成球形样品, 它们的单轴各向异性性质与单晶体相同. 在温度为 *T* = 4.2K 和 *H* = 130kOe 的磁场中, 利用提拉法, 在沿 *c* 轴和垂直 *c* 轴的方向上, 分别测量磁化强度随磁场的变化, 通过外推定出磁晶各向异性场 *H<sub>A</sub>*. 以 YCo<sub>x</sub> 为例, 图 2 和图 3 分别给出相对磁化强度 *M<sub>⊥</sub>*/*M<sub>∥</sub>* 随磁场 *H* 的变化曲线和饱和磁化强度 *σ* 随替代度 *s* 的变化.

YCo<sub>x</sub> 和 SmCo<sub>x</sub> 的磁晶各向异性常数 *K<sub>2</sub>* 和 *K<sub>1</sub>* 相比可以忽略<sup>[2,3]</sup>. 因此, 由沿难磁化方向磁化到饱和所测定的 *H<sub>A</sub>* 与磁晶各向异性常数 *K<sub>1</sub>* 成比例. 磁晶各向异性场随无序替代度 *s* 的增加而线性地减小(见图 4). 从图 4 中看出, 对于 Sm-Co 化合物, *s* = 0.32 时, *H<sub>A</sub>* = 0; 对于 Y-Co 化合物 *s* = 0.29 时, *H<sub>A</sub>* = 0. R<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> 相当于 *s* = 0.33. 上述测量结果与 R<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> 磁晶各向异性数值变低, 特别是 Y<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> 的易磁化轴在基面上, 以及在 *s* = 0.33

\* 1976 年 1 月 26 日收到.

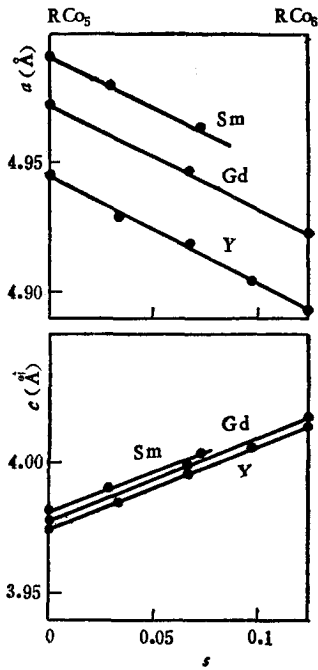


图1  $R_{1-x}Co_2Co_x$  的晶格常数  $a$  和  $c$  随  $s$  的变化

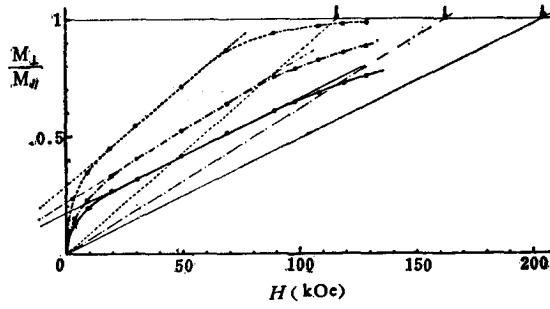


图2  $YCo_x$  相对磁化强度  $\frac{M_{\perp}}{M_{\parallel}}$  随磁场  $H$  的变化 ( $T = 4.2K$ )  
— 为  $YCo_5$ ; - - 为  $YCo_{5.5}$ ; --- 为  $YCo_6$   
( $M_{\perp}$  为沿难磁化方向所测的磁化强度,  $M_{\parallel}$  沿易磁化方向所测的磁化强度即饱和磁化强度)

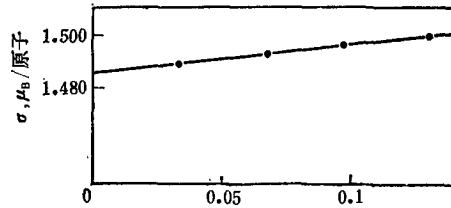


图3  $YCo_x$  的 Co 原子磁矩随替代度  $s$  的变化 ( $T = 4.2K$ )

以前,磁晶各向异性将要通过零变成负的这一事实是相一致的。

Sm-Co 化合物的矫顽力随替代度  $s$  的增加而减小,实验结果也示于图 4。

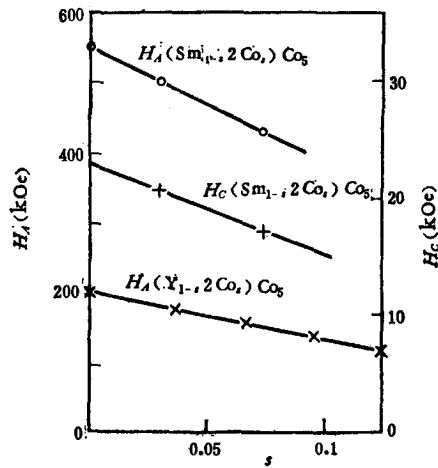


图4 磁晶各向异性场  $H_A$  和矫顽力  $H_c$  随替代度  $s$  的变化

### 讨 论

Y 是无磁性原子,  $YCo_5$  磁晶各向异性随替代度  $s$  减小,纯粹是由于一对 Co 原子代换一个 Y 原子后,晶体结构变化而引起的。这种替代在晶体结构上引起的差异可用图 5 来

表示。它主要影响到被替代的稀土原子周围六个 Co 原子的点对称性。由于这种替代,使这六个 Co 原子失去了它们在  $\text{CaCu}_5$  型结构中具有的高度单轴对称性的位置 ( $\bar{6}m2$ ), 而成为一个新的对称位置 ( $mm$ ), 它的对称轴与  $c$  轴垂直, 落在基面上, 从而导致磁晶各向异性变号。一个替代将影响到三个单胞, 总的磁晶各向异性是所有磁性原子贡献的叠加, 由于正负各向异性相削弱, 故在替代区内磁晶各向异性降低。

在  $\text{SmCo}_5$  中, 一对 Co 原子替代一个 Sm 原子将带来两方面的影响。一方面, 失去了被替代的 Sm 原子的磁晶各向异性的贡献; 另一方面, 和  $\text{YCo}_5$  一样, 在被替代的原子周围, 改变了六个 Co 原子的点对称性。

总之, 一个替代在三个单胞的范围内, 削弱了局部的磁晶各向异性。根据 Aharonoi 的计算<sup>[4]</sup>, 假设这一代换区是圆柱体, 其直径与畴壁厚度相等时, 矫顽力要比一致转动的理论值低一个数量级。在  $\text{RCO}_5$  化合物中, 畴壁厚度约为十多个单胞, 因此, 所观察到的  $\text{RCO}_5$  的矫顽力不会只是由一个替代所引起的。在替代区中可能包含几个替代, 即几个替代连在一起, 形成替代团。

在  $\text{RCO}_5$  化合物中, 这种替代的多少与稀土原子半径的大小有关。 $\text{RCO}_5$  相的不稳定性, 有一个明显的几何原因, 就是稀土原子的半径相对说来还嫌不够大, 为建立稳定的结构, 而有使  $c$  轴延长的趋势, 从而产生了这种无序替代。半径愈小的稀土原子, 替代就愈多, 可能形成的集团的体积就愈大。Y 的原子半径和 Dy 相近, 中子衍射的实验表明, 在  $\text{YCo}_5$  化合物中至少有 3% 的 Y 原子被一对 Co 原子替代<sup>[5]</sup>。因此, 替代团很大, 它导致  $\text{YCo}_5$  矫顽力很低。而 Sm 和 Gd 的原子半径较大, 结构比较稳定, 从而替代集团较小, 因此具有高的矫顽力。除此之外,  $\text{Sm}^{3+}$  单轴各向异性很强, 使在  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  中,  $c$  轴也是易磁化轴, 而一般其它  $\text{R}_2\text{Co}_{17}$  易磁化方向都在基面上。这也是使得在  $\text{RCO}_5$  化合物中  $\text{SmCo}_5$  具有最强的矫顽力的一个原因。

我们把这种替代看成是一种缺陷。在决定矫顽力方面, 缺陷有两重性: 它容易形核, 但阻碍壁移。根据不同的机制 (形核或钉扎), 缺陷具有完全不同的影响。根据上述的实验结果, 矫顽力随缺陷的增加而降低, 表明矫顽力是由反磁化核的形成来决定的。

## 结 论

在  $\text{RCO}_5$  相中, 有一些 R 原子被一对 Co 原子无序地沿  $c$  轴替代。这种替代使局部磁晶各向异性发生变化, 从而成为形成反磁化的中心。 $\text{RCO}_5$  的矫顽力从根本上被这种代换集团的体积和磁晶各向异性的性质所限制。因此, 可以解释  $\text{SmCo}_5$  和  $\text{YCo}_5$  的区别, 虽然它们都具有单轴各向异性, 但只有  $\text{SmCo}_5$  呈现出高的矫顽力。并且也可以理解, 为获得  $\text{SmCo}_5$  最佳的永磁性能, 要略偏离它的名义成分而适当地富 Sm。在生产钕钴永磁材料中,

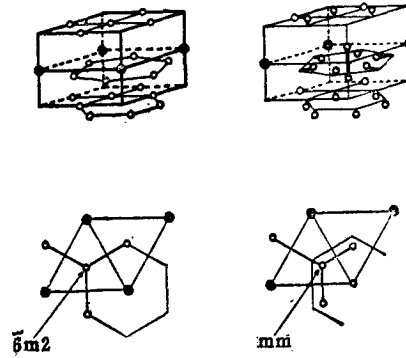


图5 替代前后晶体结构的比较

● 为稀土 ○ 为钴

关键的问题是控制氧含量,防止钐的氧化。因为钐的氧化,导致钴含量的增加,富钴的结果将使形核场降低。

### 参 考 文 献

- [1] F. J. A. den Broeder, K. H. J. Buschow, *J. Less Com. Met.*, **29** (1972), 65—71.
- [2] E. Tatsumoto, T. Okamoto, H. Fujii, C. Inoue, *J. Phys.*, **32** (1970), C. 1, 550—551.
- [3] G. I. Hoffer, K. J. Strnat, *J. Appl. Phys.*, **38** (1967), 1377—1378.
- [4] A. Aharoni, *Rev. Mod. Phys.*, **34** (1962), 227—238.
- [5] J. Schweizer, F. Tasset, *Proc. Intern. Conf. Mag., Moscow*, 257—261 (1974).

## ON THE COERCIVITY OF THE $RCO_5$ COMPOUNDS

YANG YING-CHANG

(Department of Physics, Beijing University)