

# Y(Co<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>)<sub>5</sub> 中子衍射研究\*

杨应昌 何文望

(北京大学物理系)

杨继廉 朱家瑄 曾详新 金 兰

(中国科学院原子能研究所)

## 引 言

RCo<sub>5</sub>(R = Sm, Pr, Ce 等稀土元素)热膨胀具有各向异性。沿 *c* 轴的热膨胀系数, 在居里温度以下出现反常现象<sup>[1]</sup>。但是对于 RCo<sub>5</sub> 化合物, 当用 Cu 部分取代 Co 以后, 这种反常现象减弱, 热膨胀趋于各向同性<sup>[2]</sup>, 见图 1。

热膨胀反常是与自发磁化相联系的。对于铁磁性物体, 因为交换作用与原子间距离有关, 所以考虑平衡态的体积时, 需要考虑交换能。交换作用对热膨胀的贡献可正(随温度降低原子间距变短)可负(随温度降低原子间距变大), 这主要是取决于交换积分 *J* 对原子间距离 *r* 的一级微商 *dJ/dr*。当 *dJ/dr* > 0 时, 为了降低体系的交换能, *r* 有增加的趋势; 反之, 若 *dJ/dr* < 0, 则效果相反。

在 RCo<sub>5</sub> 的晶体结构中, Co 原子占据两种位置: 2*c* 与 3*g*, 见图 2。Co 原子与 Co 原子

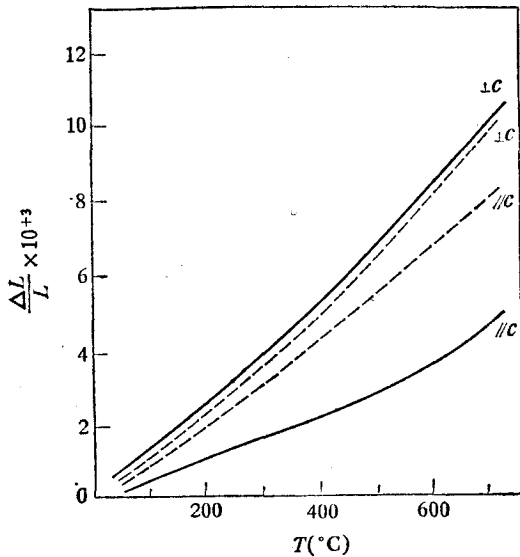


图1 SmCo<sub>5</sub> 与 Sm(CoCu)<sub>5</sub> 烧结体的热膨胀曲线  
图中实线为 SmCo<sub>5</sub>; 虚线为 Sm(CoCu)<sub>5</sub>

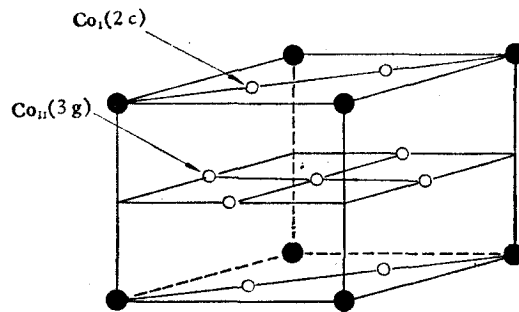


图2 RCo<sub>5</sub> 晶体结构  
●为稀土; ○为 Co

\* 1978年8月8日收到。

1) 与孙天铎、祝景汉、王德文等私人通讯。

之间有三种近邻,就是  $2c$  晶位之间的近邻  $Co_{c-c}$ ,  $3g$  晶位之间的近邻  $Co_{g-g}$  和  $2c$  与  $3g$  晶位之间的近邻  $Co_{c-g}$ . 其中以  $Co_{c-g}$  原子间距离最短<sup>[2]</sup>. 如若假定,从 Slater-Néel 曲线来看<sup>[3,4]</sup>,  $Co_{c-g}$  正处于  $dJ/dr > 0$  的区域,那么就可以解释沿  $c$  轴方向出现的热膨胀反常. 当以 Cu 原子取代部分 Co 原子时, Cu 的加入可能有两方面的作用. 一是随 Cu 含量的增加,晶格常数变大,因此改变了在 Slater-Néel 曲线中的位置. 另一方面,就是以无磁性的 Cu 原子取代 Co 原子时,对磁性起了稀释的作用,使交换能的影响变小. 但是在此情况下,为了解释沿  $c$  轴方向的特殊变化,应该预期 Cu 原子优先替代某一特定位置上的 Co 原子. 这样,沿  $c$  轴方向看来,可以明显地减少 Co-Co 交换作用的对数,从而更有效地减弱沿  $c$  轴方向的热膨胀反常.

由此提出一个问题,在  $RCo_5$  化合物中,以 Cu 原子取代部分 Co 原子时,是否是有序替代. 而结构的有序性问题,不仅对解释热膨胀有关,而且有助于进一步认识  $RCo_5$  的磁性. Laforest 等人研究了  $Th(CoFe)_5$  的结构,当 Fe 原子部分取代 Co 原子时, Fe 原子优先占据  $3g$  位置<sup>[5,6]</sup>. Atoji 等人对于  $ThCo_3Ni_2$  和  $ThCo_2Ni_3$  的研究表明, Ni 原子优先取代在  $2c$  位置上的 Co 原子<sup>[7]</sup>. 关于有序化的成因,前者强调了原子半径的大小,利用刚体模型来解释. 后者注意到了电子组态的区别,认为磁矩大的原子倾向于占据  $3g$  位置. 因此,这还是一个有待于进一步考察的问题. 对于  $RCo_5$  化合物,当以半径较大而又无磁性的 Cu 原子取代部分 Co 原子时,是否是有序的,尚无直接的观测. 而在发展 R-Co 永磁材料中,用 Cu 取代部分 Co 是实现高矫顽力的一种途径,这是富有应用价值的一种代换. 因此,弄清楚这种代换在晶体结构上的特点是很有意义的. 由于 Cu 和 Co 原子序数相近,所以不能通过 X 射线衍射来分析这个问题,但是借助于中子衍射的方法,利用 Cu 和 Co 的核散射振幅相差较大,有可能分辨二者在晶体中的位置.

## 中子衍射实验、数据分析与结果

### 样品制备

制取了四种样品:  $Y(Co_{1-x}Cu_x)_5$ ,  $x$  分别为 0.0, 0.2, 0.4 和 0.6. 经电弧炉中熔炼,熔炼时先抽真空,再充氩气. 为保证成分均匀,反复熔炼三次. 铸态样品又在真空中退火一周,退火温度  $1000^\circ\text{C}$ . 退火前后的样品均经 X 光鉴定为单一的  $CaCu_5$  型结构,退火后样品的晶格常数见表 1. 利用电子显微镜观察了金相结构,表明经上述退火后的样品是均匀单相的,见图 3.

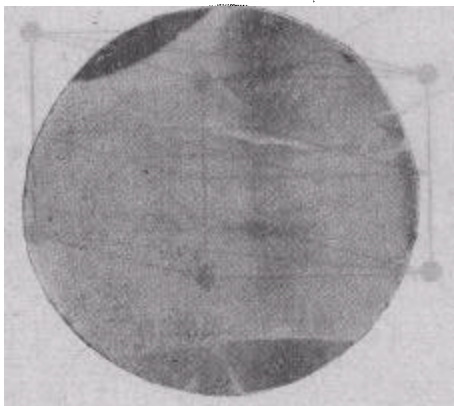


图 3  $Y(Co_{0.8}Cu_{0.2})_5$  金相结构( $\times 1180$ )

表 1  $Y(Co_{1-x}Cu_x)_5$  的晶格常数

$x$	0.0	0.2	0.4	0.6
$a(\text{\AA})$	4.945	4.947	4.963	4.979
$c(\text{\AA})$	3.981	4.014	4.033	4.050

**中子衍射测量**

中子衍射测量是在原子能研究所的中子衍射仪上进行的<sup>[8]</sup>。所用的中子波长为 1.105 Å。把粉末状的样品与分析纯的 Al 粉均匀混合, 装在直径为 10mm, 长为 40mm 的薄壁

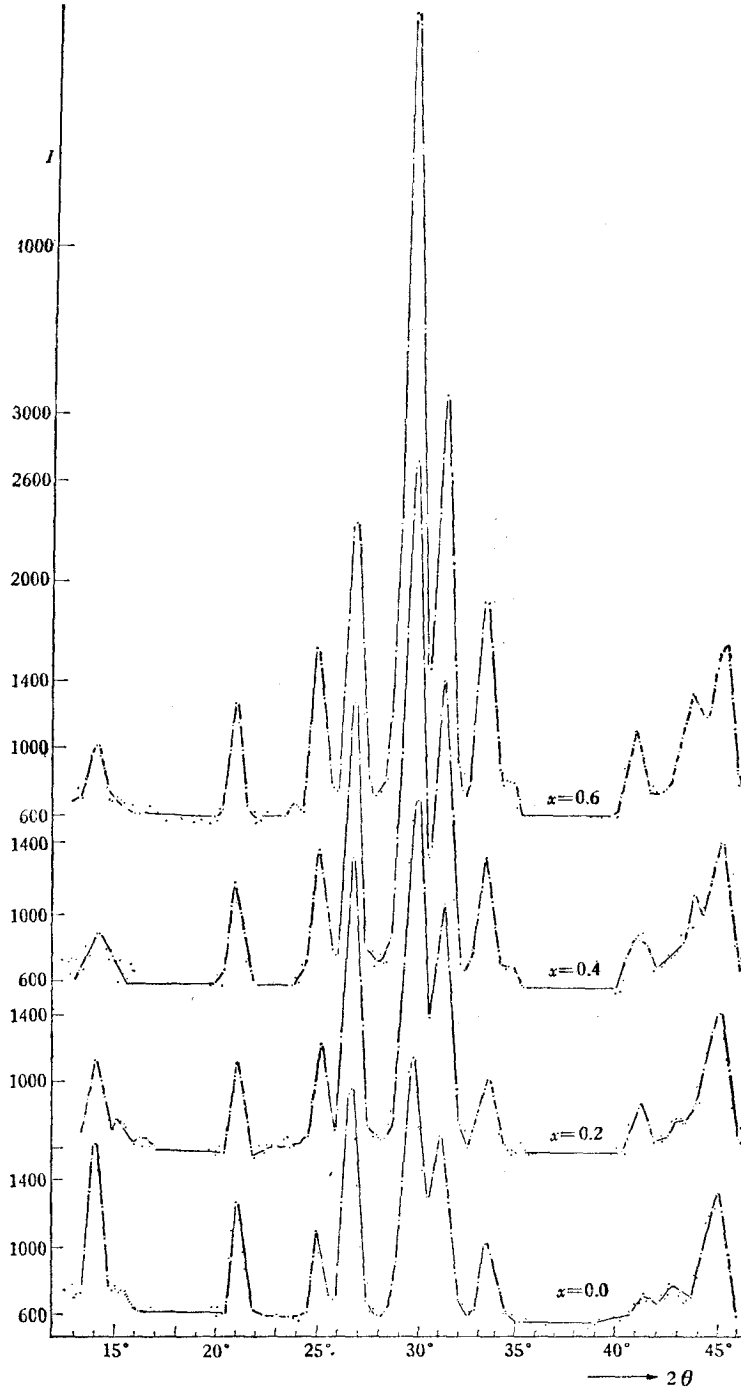


图 4  $Y(Co_{1-x}Cu_x)_2$  中子衍射谱线 (300K)

铝筒内。在室温( $\sim 300\text{K}$ )下进行中子衍射测量。测量的角范围 $2\theta$ 从 $13^\circ$ 到 $40^\circ$ 左右。每隔 $10^\circ$ 角度测量一个点,每点测量时间为20分钟,使中等强度的峰值计数的统计误差小于百分之五。所测得的 $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$ 的中子衍射谱线示于图4。

### 数据分析方法

$\text{YCo}_5$ 属于 $\text{CaCu}_5$ 型六角结构,空间群为 $p6/mmm$ 。每个单胞中的原子位置列于表2。

表2 在 $\text{YCo}_5$ 单胞中原子位置

原 子	位 置
Y	(0, 0, 0)
$2\text{Co}_I(2c)$	$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0)$ $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0)$
$3\text{Co}_{II}(3g)$	$(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

对于 $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$ 三元化合物,计算结构因子时,假定Cu原子占据每个 $2c$ 位置的几率为 $p$ ,而Co原子占据每个 $2c$ 位置的几率为 $(1-p)$ ;并由此得到Cu原子占据每个 $3g$ 位置的几率为 $(5x-2p)/3$ ,Co原子占据每个 $3g$ 位置的几率为 $(1-(5x-2p)/3)$ 。核结构因子的表达式为

$$F_{hkl}(\text{核}) = b_Y + [pb_{\text{Cu}} + (1-p)b_{\text{Co}}][\cos 2\pi(h+2k)/3 + \cos 2\pi(2h+k)/3] + [(5x-2p)/3]b_{\text{Cu}} + (1-(5x-2p)/3)b_{\text{Co}}[\cos \pi(h+l) + \cos \pi(k+l) + \cos \pi(h+k+l)]. \quad (1)$$

(1)式中的 $b_Y$ ,  $b_{\text{Cu}}$ 和 $b_{\text{Co}}$ 分别是Y, Cu和Co的中子衍射振幅,其值相应为 $0.76 \times 10^{-12}\text{cm}$ ,  $0.79 \times 10^{-12}\text{cm}$ 和 $0.28 \times 10^{-12}\text{cm}$ 。核衍射强度为

$$I_{hkl}(\text{核}) = \frac{k\nu\rho_{\text{实}}N_c^2 A_{hkl} \exp(-2B(\sin \theta/\lambda)^2)}{\rho_{\text{理}} \sin \theta \sin 2\theta} j F_{hkl}^2(\text{核}). \quad (2)$$

在(2)式中, $k$ 为仪器参数, $\nu$ 为受中子照射的样品的体积, $\rho_{\text{实}}$ 为样品的表观密度, $\rho_{\text{理}}$ 为样品的理想密度, $N_c$ 为每立方厘米中的晶体单胞数, $A_{hkl}$ 为吸收修正因子, $\exp(-2B(\sin \theta/\lambda)^2)$ 为德拜温度修正因子, $j$ 为多重性因子。

在计算磁结构因子及磁衍射强度时,Y和Cu的磁矩为零,只需考虑Co原子。已知在 $2c$ 与 $3g$ 位置上的Co原子磁矩是互相平行的,且方向沿着 $c$ 轴。不考虑在不同晶位上Co原子磁矩的差别,假定是一样的。与James的方法相同<sup>[9]</sup>,采用Nathans得到的金属Co的波形因子 $f$ 值<sup>[10]</sup>,而Co的磁矩值 $\mu$ 由衍射强度来确定。磁的结构因子为

$$F_{hkl}(\text{磁}) = 0.2695\mu f \{ (1-p)[\cos 2\pi(h+2k)/3 + \cos 2\pi(2h+k)/3] + (1-(5x-2p)/3)[\cos \pi(h+l) + \cos \pi(k+l) + \cos \pi(h+k+l)] \}. \quad (3)$$

磁衍射强度为

$$I_{hkl}(\text{磁}) = \frac{k\nu\rho_{\text{实}}N_c^2 A_{hkl} \exp(-2B(\sin \theta/\lambda)^2)}{\rho_{\text{理}} \sin \theta \sin 2\theta} j q^2 F_{hkl}^2(\text{磁}). \quad (4)$$

在(4)式中, $q^2 = \sin^2 \alpha$ 称为磁相互作用因子, $\alpha$ 是衍射面的法线方向与原子磁矩之间的夹角。对于六角结构的晶体,当磁矩平行于 $c$ 轴时, $q^2 = 1 - (l^2/c^2d^2)$ 。 $l$ 是衍射面的密

勒指数,  $c$  是晶格常数,  $d$  是晶面间距。

在室温下, 所测样品均为铁磁性物质。所以所测得的中子衍射强度是核衍射强度与磁衍射强度之和:

$$I_{hkl} = I_{hkl}(\text{核}) + I_{hkl}(\text{磁}). \quad (5)$$

我们利用国产 121 型电子计算机进行了计算。首先算出下式:

$$E_{hkl} = \frac{j[F_{hkl}^2(\text{核}) + q_{hkl}^2 F_{hkl}^2(\text{磁})]}{\sin \theta \sin 2\theta}. \quad (6)$$

并求出  $E_{hkl}/E_{101}$  和  $E_{hkl}/E_{110}$  随  $p$  值变化的曲线, 见图 5。用实验的比率求得  $p$  值, 然后用 Wilson 方法得到  $k, B$ , 算出衍射强度  $I_{\text{计}}$ , 并求出一致性因子  $R$  值。所得到的  $p$  值以及衍射强度的实验值与理论值的比较, 见表 3。

表 3 Y(Co<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>)<sub>s</sub> 中子衍射实验强度与计算强度比较

$x \rightarrow$	0.2		0.4		0.6		0.8	
$hkl$	$I_{\text{实}}$	$I_{\text{计}}$	$I_{\text{实}}$	$I_{\text{计}}$	$I_{\text{实}}$	$I_{\text{计}}$	$I_{\text{实}}$	$I_{\text{计}}$
100	12.3	12.69	10.0	9.34	10.0	9.95	22.3	19.89
001	2.6	2.98	3.4	2.33	2.0	1.94	1.7	1.63
101	12.7	13.29	14.0	14.62	17.2	18.55	15.7	12.53
110	15.8	16.26	21.2	20.27	23.1	29.19	11.0	9.51
200+111	76.7	78.33	103.0	104.49	162.9	161.45	50.8	51.12
201	14.3	15.08	20.0	20.39	38.2	36.25	13.6	13.90
112	9.1	12.90	12.1	16.17	13.1	23.61	6.2	6.57
211	7.2	7.27	6.1	7.91	—	10.13	6.0	6.53
$p$	0.3		0.5		0.7			
$R\%$	5.4		5.8		8.0		6.8	

### 实验误差

由计数的统计误差所引起的积分强度的相对误差对于中等强度的峰如 (101) 约为

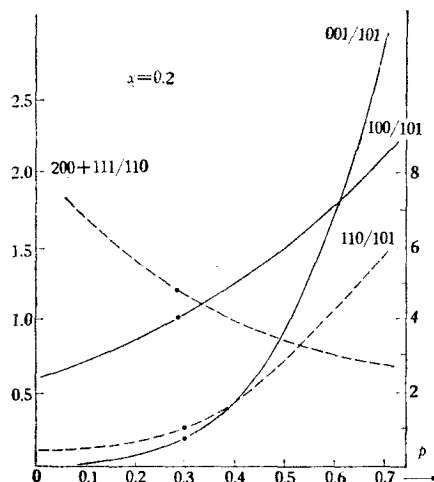


图 5 Y(Co<sub>0.8</sub>Cu<sub>0.2</sub>)<sub>s</sub> 衍射强度理论值随  $p$  值的变化  
图中实线为左纵坐标; 虚线为右纵坐标; 圆点为实验值

4%，对于最小的峰相对误差可达 30%。所以在决定  $p$  值时，主要应由中等强度以上的峰来决定。由计算的统计误差引起  $p$  值的相对误差约为  $\pm 10\%$ 。

在进行中子衍射测量时，我们用 Al 粉和样品均匀混合，目的是消除样品中可能存在的择优取向。对于粉末状样品，我们进行了 X 光观测，没有发现织构。但是混合 Al 粉的样品，实验结果较好。例如对于  $x = 0.2$  的样品，不加 Al 粉时，一致性因子  $R$  为 8.1%，混合 Al 粉后， $R$  值为 5.4%。

## 讨 论

在  $2c$  位置上的每一个 Co 原子沿  $c$  轴方向共有六个近邻，而在  $3g$  位置上的每个 Co 原子沿  $c$  轴方向有四个近邻。因此，当 Cu 原子部分地替代 Co 原子时，若 Cu 原子优先占据  $2c$  位置，则更有效地切断沿  $c$  轴方向 Co-Co 原子交换作用的对数，从而使得含 Cu 的样品，大大减弱了  $c$  轴方向热膨胀的反常。

由于 Cu 原子优先占据  $2c$  位置，用非磁性的 Cu 原子代换部分 Co 原子时，有助于研究在不同晶位上 Co 原子的特性。关于  $Y(\text{CoCu})_5$  化合物磁晶各向异性、磁矩、居里温度随 Cu 含量的变化，这一工作我们正在进行中。

本工作得到了徐文弟、王金玲同志的热情帮助，在此深表谢意。

## 参 考 文 献

- [1] D. R. Chipman, Jennings AIP Conf. 1973, No. 18, 1189.
- [2] J. H. Wernick and S. Geller, *Acta Crystallographica* **12** (1959), 662.
- [3] L. Néel, *Ann. de Phys.*, **5** (1936), 232.
- [4] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **35** (1930), 509.
- [5] J. Laforest et J. S. Shah, *I. E. E. E. Trans, Mag.* **9** (1973), 217.
- [6] J. B. A. A. Elemans and K. H. J. Buschow, *Phys. Stat. Sol.*, **24(a)** (1974), 393.
- [7] M. Atoji, I. Atoji, C. Do-Dinh and W. E. Wallace, *J. A. P.*, **44** (1973), 5096.
- [8] 安文寿等, *物理学报*, **17**(1961), 222.
- [9] W. James, R. Lemaire and E. F. Bertaut, *Comptes Rendus Acad. Sc. Paris*, 255, 1967, 896.
- [10] R. Nathans, *Phys. Rev. Lett.*, **2** (1958), 254.

## NEUTRON DIFFRACTION STUDY OF THE COMPOUNDS $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$

YANG YING-CHANG HO WEN-WANG

(Department of Physics, Peking University)

YANG JI-LIAN ZHU JIA-XUAN

ZENG XIANG-XIN JIN LAN

(Institute of Atomic Energy, Academia Sinica)