

3:29 型 Gd-Fe-Co-Cr 化合物的结构和磁性

阳 东 王建立 唐 宁 沈宇平 杨伏明

(中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 北京 100080)

(1999 年 6 月 10 日收到; 1999 年 9 月 4 日收到修改稿)

制备了 $Gd_3(Fe_{1-x}Co_x)_{25}Cr_4$ ($0 \leq x \leq 0.6$) 和 $Gd_3Fe_{29-y}Cr_y$ ($3.5 \leq y \leq 5.0$) 化合物, 通过 X 射线衍射和磁性测量手段研究了它们的结构和磁性. 实验表明这些化合物都属于 $A_{2/m}$ 空间群. Cr 含量增加导致居里温度下降, 饱和磁化强度降低, 磁晶各向异性场下降. Co 替代 Fe 导致单胞体积收缩, 居里温度升高, 5 K 的饱和磁化强度在 $x = 0.3$ 左右达到极大值, 磁晶各向异性在 $x = 0.4$ 附近由易面转变为易轴.

PACC: 7530; 7530G; 7530E; 7550G

1 引 言

近年来, 在探索新型永磁材料的过程中, 稀土-过渡族金属间化合物成为人们感兴趣的一类材料. Collocott 等^[1]合成了一种他们认为是 $Nd_2(Fe, Ti)_{19}$ 的新化合物. Li 等^[2]和 Hu 等^[3]随后指出它的化学式应为 $Nd_3(Fe, Ti)_{29}$, 属于单斜晶系和 $P2_1/c$ 空间群. Kalogirou 等^[4]证明了 $Nd_3(Fe, Ti)_{29}$ 型结构用 $A_{2/m}$ 空间群描述更准确. 然而, 由于这类化合物在室温下是平面各向异性, 不能被直接用作永磁材料. 其后, Yang 等^[5]和 Hu 等^[6]分别利用气固相反应合成了具有很好单轴各向异性的化合物 $Sm_3(Fe, Ti)_{29}N_y$. 但是氮化物的热稳定性是难以令人满意的. 为了寻找具有单轴各向异性的非间隙 3:29 型化合物, 研究 $R_3(Fe, T)_{29}$ 化合物的磁性或非磁性元素替代的作用是有必要的. 本文报道了我们制备的 $Gd_3(Fe, Co, Cr)_{29}$ 的成相条件、结构和磁性, 着重研究了 Cr 和 Co 替代 Fe 对磁晶各向异性的影响, 发现当 Co 替代 50% 的 Fe 后, 该化合物具有单轴各向异性.

2 实 验

用纯度不低于 99.9% 的金属原料, 按化学配比称量后, 在氩气保护下用电弧法熔炼成 $Gd_3(Fe_{1-x}Co_x)_{25}Cr_4$ ($0 \leq x \leq 0.6$) 和 $Gd_3Fe_{29-y}Cr_y$ ($3.5 \leq y \leq 5.0$) 合金, 每个合金锭子熔炼四次以保证均匀. 然后将锭子在氩气保护下在 1400 K 左右的温度下退火 3 d, 快速冷却至室温. 利用热磁分析和粉末 X 射线衍射研究了样品的单相性和晶体结构, 利用振动样品磁强计测定了热磁曲线, 作出 M^2-T 曲线并将 M^2 外推到零, 用以计算出样品的居里温度. 将合金样品在石油醚中磨成颗粒度小于 20 μm 的粉末后, 与环氧树脂固化剂均匀混合, 在室温下置于大约 8×10^5 A/m 的磁场下取向固化后得到取向样品. 样品的易磁化方

向通过取向样品的 X 射线衍射谱确定. 样品的易磁化和难磁化方向的磁化曲线在 5 K 下用 SQUID 磁强计测定, 通过将 $M-1/B$ 曲线外推到零得到饱和磁化强度 M_s . 在室温下利用脉冲磁场磁强计测定磁化强度及对磁场的二次微分 (SPD), 由 SPD 峰值确定样品的磁晶各向异性场.

3 结果及讨论

利用粉末样品的 X 射线衍射谱和热磁曲线来研究样品的单相性. 实验表明, 稳定元素 Cr 的含量和退火温度对样品成相比较敏感. Cr 含量偏低或退火温度偏高, 样品中含有 1:12 相和富稀土相; Cr 含量偏高或退火温度偏低, 样品中含有 2:17 相和 α -Fe 或富 Co 相. Co 含量较高的样品比 Co 含量较低的样品所需退火温度略高. 这表明 Gd-Fe-Co-Cr 的 3:29 相是一个在 1400 K 左右存在的中间温度相. 对于单相的 3:29 型样品, 其 X 射线衍射谱表明, 它们都属于单斜晶系和 $A_{2/m}$ 空间群. 作为一个例子, 图 1(a) 显示了 $Gd_3Fe_{25}Cr_4$ 的粉末 X 射线衍射谱. 表 1 列出了 $Gd_3Fe_{29-y}Cr_y$ ($3.5 \leq y \leq 5.0$) 和 $Gd_3(Fe_{1-x}Co_x)_{25}Cr_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.6$) 的晶格常数 a , b , c , β 和 V . 从中可以看出, 较多的 Co 替代 Fe 导致晶格

表 1 $Gd_3Fe_{29-y}Cr_y$ ($y=3.5-5.0$) 和 $Gd_3(Fe_{1-x}Co_x)_{25}Cr_4$ ($x=0.1-0.6$) 的结构和磁性参数

	a/nm	b/nm	c/nm	$\beta/(\circ)$	V/nm^3	
$Gd_3Fe_{29-y}Cr_y$						
$y=3.5$	1.0576	0.8522	0.9688	96.88	0.8668	
$y=4.0$	1.0557	0.8505	0.9673	96.84	0.8624	
$y=4.5$	1.0558	0.8506	0.9669	96.89	0.8621	
$y=5.0$	1.0577	0.8517	0.9686	96.93	0.8662	
$Gd_3(Fe_{1-x}Co_x)_{25}Cr_4$						
$x=0.1$	1.0567	0.8507	0.9678	96.84	0.8638	
$x=0.2$	1.0569	0.8501	0.9674	96.91	0.8629	
$x=0.3$	1.0529	0.8481	0.9658	96.82	0.8564	
$x=0.4$	1.0537	0.8476	0.9660	96.91	0.8565	
$x=0.5$	1.0524	0.8453	0.9641	96.88	0.8515	
$x=0.6$	1.0486	0.8439	0.9606	96.91	0.8439	
	T_c/K	$B_a(293\text{K})/\text{T}$	$B_a(5\text{K})/\text{T}$	$M_s(5\text{K})/\mu_B(\text{f.u.})^{-1}$	$K_1/\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$	$K_2/\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$
$Gd_3Fe_{29-y}Cr_y$						
$y=3.5$	505	3.2	6.0	23.0	-1.82	6.5
$y=4.0$	492	2.8	5.0	20.6	-1.45	5.5
$y=4.5$	477	2.4	4.4	17.5	-1.15	4.8
$y=5.0$	460	1.9	4.0	14.8	-0.91	4.6
$Gd_3(Fe_{1-x}Co_x)_{25}Cr_4$						
$x=0.1$	563	2.2	3.7	21.0	-1.13	0.48
$x=0.2$	618	1.6	2.3	21.3	-0.72	0.20
$x=0.3$	671	0.75	1.3	22.2	-0.33	0.115
$x=0.4$	710	0.52	1.0	20.7	0.070	0.077
$x=0.5$	743	0.80	1.7	19.3	0.25	0.070
$x=0.6$	762	1.08	2.2	16.4	0.33	0.070

注: f. u. 为分子式单位.

常数减小和晶胞体积收缩,这是由于 Co 的原子半径比 Fe 小的缘故.

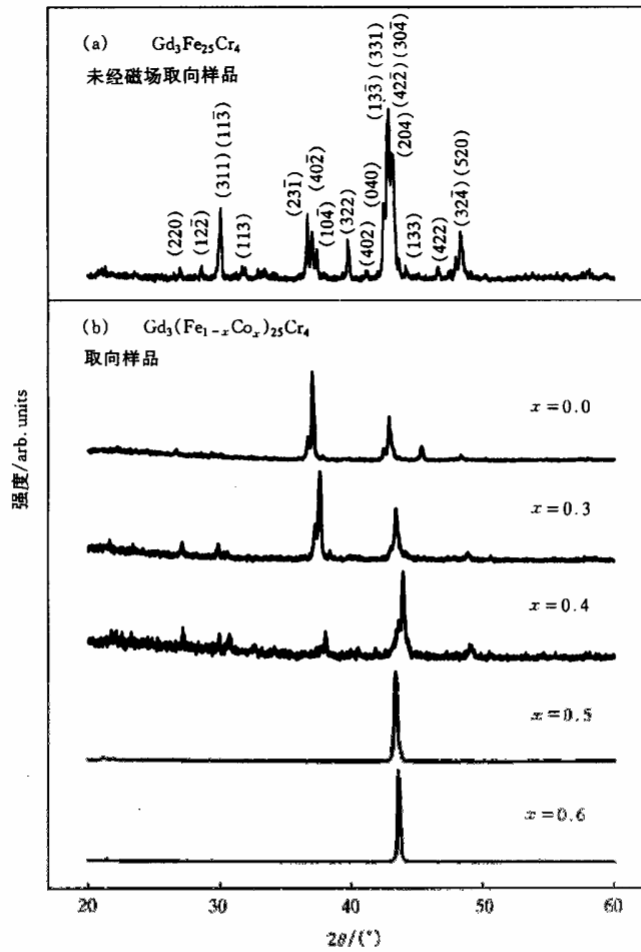


图 1 $Gd_3Fe_{25}Cr_4$ 粉末样品(a)和 $Gd_3(Fe_{1-x}Co_x)_{25}Cr_4$ 取向样品(b)的 X 射线衍射谱

图 2 显示了 $Gd_3Fe_{29-y}Cr_y$ ($3.5 \leq y \leq 5.0$) 和 $Gd_3(Fe_{1-x}Co_x)_{25}Cr_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.6$) 的热磁曲线. 从图 2 可以看出 Cr 含量的增加导致样品居里温度单调下降, 而 Co 含量的增加导致样品的居里温度单调上升. 我们知道, 在稀土-过渡族间化合物中, 存在着三种交换作用, R-R, R-T 和 T-T 交换作用. 在 3:29 型化合物中, 居里温度主要取决于 T-T 交换作用. 而 T-T 交换作用与 T-T 间的原子间距和 3d 电子轨道半径密切相关^[7]. 据报道, 在 1:12 型^[8]和 2:17 型^[9]稀土-过渡族金属间化合物中存在原子替代的择优占位趋势. 我们可以合理地假设, 这种趋势也存在于 3:29 型化合物中. 当 Co 原子少量替代 Fe 原子时, 优先占据某些晶位, 由于 Co 原子的 3d 电子轨道半径与 Fe 原子的不同, 就有效地提高了交换作用. 当 Co 替代 Fe 较多时, 替代对居里温度的影响程度下降, 可以理解为两方面的影响, 一是替代原子的所占晶位不同, 二是较多的 Co 替代引起晶格收缩, 使原子间距减小.

对于 Cr 含量提高导致样品居里温度下降,可以理解为由于 Cr 原子和 Fe 原子的 3d 电子轨道半径的差异和择优占位趋势的存在,从而降低 T-T 交换作用.

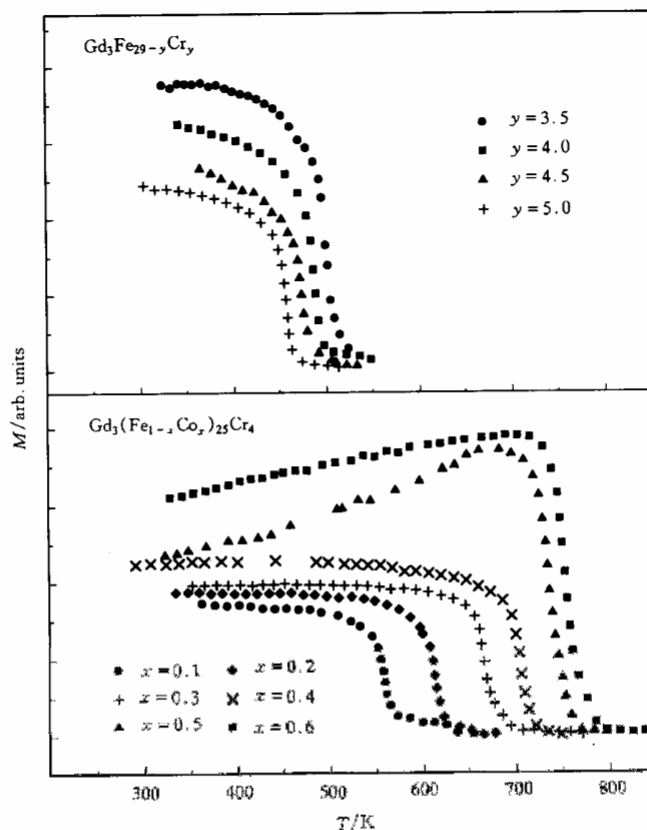


图2 $Gd_3Fe_{29-y}Cr_y$ ($3.5 \leq y \leq 5.0$) 和 $Gd_3(Fe_{1-x}Co_x)_{25}Cr_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.6$) 的热磁曲线

图3为 $Gd_3(Fe_{1-x}Co_x)_{25}Cr_4$ 的居里温度 T_C 、饱和磁化强度 M_s 、各向异性场 B_a 、磁晶各向异性常数 K_1 和 K_2 随 Co 含量 x 的变化. 图4为 $Gd_3Fe_{29-y}Cr_y$ 的居里温度 T_C 、饱和磁化强度 M_s 、各向异性场 B_a 、磁晶各向异性常数 K_1 和 K_2 随 Cr 含量 y 的变化. 图3(b)显示了 $Gd_3(Fe_{1-x}Co_x)_{25}Cr_4$ 的饱和磁化强度 M_s 随 Co 含量 x 的变化. 从图3(b)可以看出, M_s 最初随 x 增大而增大, 在 $x=0.3$ 左右达到最大值, 随后随 x 增大而减小. 图4(b)显示了 $Gd_3Fe_{29-y}Cr_y$ 的饱和磁化强度 M_s 随 Cr 含量 y 的变化. 从图4(b)可以看出, M_s 随 y 增大单调减小. 这与 $R(Fe, Co)_{12-x}T_x$ ^[8] 和 $R_2(Fe, Co)_{17}$ ^[9] 十分相似.

利用取向样品的 X 射线衍射谱, 可以得到样品的易磁化方向 (EMD). 实验表明, Cr 含量的变化没有改变样品易面的各向异性特点, 而 Co 含量对此有重大影响. 图1(b)显示了部分取向样品的 X 射线衍射谱. 从图1(b)中可以看出, 对于 $Gd_3(Fe_{1-x}Co_x)_{25}Cr_4$, 当 $x < 0.4$ 时, (40 $\bar{2}$) 峰十分突出; 当 $x=0.5$ 和 0.6 时, (204) 峰十分突出. 由于 3:29 型晶格是源于 1:5 型晶格, 晶面指数可以表示为

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

因而(40 $\bar{2}$)峰和(204)峰分别对应1:5型的(110)峰和(002)峰. 所以,(40 $\bar{2}$)峰突出表明样品是易面各向异性的;(204)峰突出表明样品是易轴各向异性的.

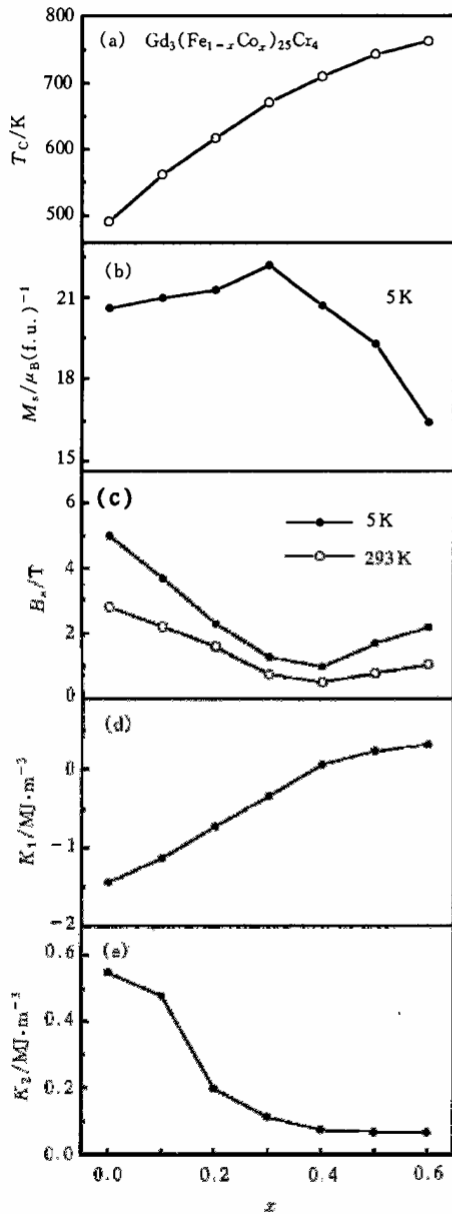


图3 $Gd_3(Fe_{1-x}Co_x)_{25}Cr_4$ 的居里温度 T_C (a)、饱和磁化强度 M_s (b)、各向异性场 B_a (c)、各向异性常数 K_1 (d)和各向异性常数 K_2 (e)随 x 的变化

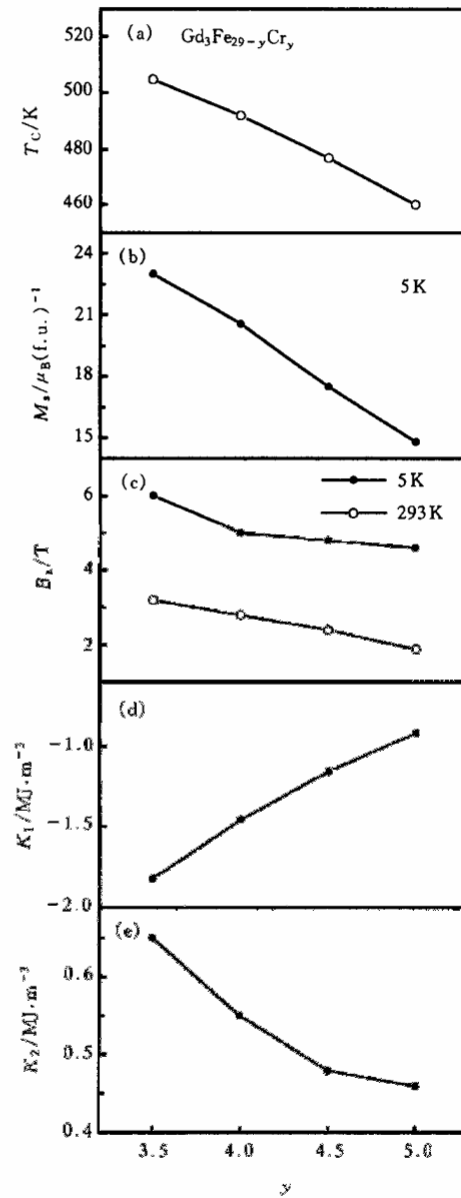


图4 $Gd_3Fe_{29-y}Cr_y$ 的居里温度 T_C (a)、饱和磁化强度 M_s (b)、各向异性场 B_a (c)、各向异性常数 K_1 (d)和各向异性常数 K_2 (e)随 y 的变化

图 3(c)显示了 $Gd_3(Fe_{1-x}Co_x)_{25}Cr_4$ 在 5 K 和室温下的各向异性场 B_a 随 Co 含量的变化. 从图 3(c)可以看出, B_a 最初随 x 增大而减小, 在 $x = 0.4$ 左右达到最小值, 随后随 x 增大而增大, 这与易磁化方向的改变很吻合. 图 4(c)显示了 $Gd_3Fe_{29-y}Cr_y$ 在 5 K 和室温下的各向异性场 B_a 随 Cr 含量的变化. 从图 4(c)可以看出, B_a 随 y 增大而单调减小.

易轴样品的磁晶各向异性常数 K_1 和 K_2 由 Sucksmith-Thompson^[10]公式得到,

$$\frac{B}{\mu_0 M} = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s^2} + \frac{4K_2}{\mu_0 M_s^4} M^2 + N, \quad (2)$$

其中 B 为垂直于 EMD 的外磁场, M 为沿该场方向的磁化强度, M_s 为样品的饱和磁化强度, N 为退磁因子. 易面样品的磁晶各向异性常数 K_1 和 K_2 由 Klein-Menth-Perkins^[11]公式得到,

$$\frac{B}{\mu_0 M} = -\frac{2K_1 + 4K_2}{\mu_0 M_s^2} + \frac{4K_2}{\mu_0 M_s^4} M^2 + N, \quad (3)$$

其中 B 为垂直于易磁化面的外磁场, M 为沿该场方向的磁化强度.

图 3(d)和(e)分别显示了 $Gd_3(Fe_{1-x}Co_x)_{25}Cr_4$ 的磁晶各向异性常数 K_1 和 K_2 随 Co 含量 x 的变化. 从图 3(d)和(e)可以看出, 随着 Co 含量的增加, K_1 在 $x = 0.4$ 左右由负变正; K_2 随 Co 含量增加单调减小, 但没有改变符号. 这进一步说明了易磁化方向由易面转变为易轴. 我们知道, 在 RCO_5 结构中, Co 占据两个不等价的晶位: 2c 和 3g. 在不同位置的原子对各向异性的贡献是不一样的. 例如在 $Y(Fe_{1-x}Co_x)_5$ 化合物^[12]中, 在 2c 位的 $K_{1,Fe} = -51.3 \text{ MJ/m}^3$ 和 $K_{1,Co} = 5.7 \text{ MJ/m}^3$, 而在 3g 位的 $K_{1,Fe} = 11 \text{ MJ/m}^3$ 和 $K_{1,Co} = -1.7 \text{ MJ/m}^3$. 由于 3:29 型结构源于 RCO_5 结构, 因而在晶位上存在 RCO_5 结构中的 2c 和 3g 位与 3:29 型结构中的 2d 和 4L_n ($n = 1-14$) 位的对应关系. 考虑到 Co 原子替代 Fe 原子的择优占位趋势, 就可以理解 Co 替代对磁晶各向异性的影响.

图 4(d)和(e)分别显示了 $Gd_3Fe_{29-y}Cr_y$ 的磁晶各向异性常数 K_1 和 K_2 随 Cr 含量 y 的变化. 从图 4(d)和(e)可以看出, 随着 Cr 含量的增加, K_1 增加, K_2 减小. 这同样可以理解为原子择优占位的影响. 有关过渡族元素对磁晶各向异性影响的进一步研究需要中子衍射的结果.

- [1] S. J. Collocott, R. K. Day, J. B. Dunlop, R. L. Davis, Proc. 7th Int. Symp. on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare-Earth-Transition Metal Alloys (Canberra, 1992), pp. 437—444.
- [2] H. S. Li, J. M. Cadogan, J. M. Xu, S. X. Dou, H. K. Liu, International Conference on Application of Mössbauer Effect (Vancouver, 1993), pp. 15—29B.
- [3] Z. Hu, W. B. Yelon, *J. Appl. Phys.*, **76**(1994), 6147.
- [4] O. Kalogirou, V. Psycharis, L. Saetta, D. N. Niarchos, *J. Magn. Magn. Mater.*, **146**(1995), 335.
- [5] F. M. Yang, B. Nasunijegal, J. L. Wang, J. J. Zhu, W. D. Qin, N. Tang, R. W. Zhao, B. P. Hu, Y. Z. Wang, H. S. Li, *J. Phys.: Condens. Matter*, **7**(1995), 1679.
- [6] B. P. Hu, G. C. Liu, Y. Z. Wang, B. Nasunijegal, N. Tang, F. M. Yang, H. S. Li, J. M. Cadogan, *J. Phys.: Condens. Matter*, **6**(1994), L595.
- [7] 戴道生、钱昆明, 铁磁学(上册)(科学出版社, 北京, 1987), p. 203 [D. S. Dai, K. M. Qian, *Ferromagnetism* (Part I) (Science Press, Beijing, 1987), p. 203].

- [8] C. Lin, Y. X. Sun, Z. X. Liu *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **67**(1990), 4362.
[9] J. H. Herbst, J. J. Croat, R. W. Lee, W. B. Yelon, *J. Appl. Phys.*, **53**(1982), 250.
[10] W. Sucksmith, J. E. Thompson, *Proc. Roy. Soc. London, Serial A*, **225**(1954), 362.
[11] H. P. Klein, A. Menth, R. S. Perkins, *Physica*, **B80**(1975), 153.
[12] C. V. Thang, N. P. Thuy, N. M. Hong, T. D. Hien, N. S. Almodova, R. Grossinger, *J. Magn. Magn. Mater.*, **140—144**(1995), 1017.

STRUCTURES AND MAGNETIC PROPERTIES OF 3:29-TYPE Gd-Fe-Co-Cr COMPOUNDS

YANG DONG WANG JIAN-LI TANG NING SHEN YU-PING YANG FU-MING

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

(Received 10 June 1999; revised manuscript received 4 September 1999)

ABSTRACT

The structural and magnetic properties of synthetic $\text{Gd}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{25}\text{Cr}_4$ ($0 \leq x \leq 0.6$) and $\text{Gd}_3\text{Fe}_{29-y}\text{Cr}_y$ ($3.5 \leq y \leq 5.0$) compounds have been investigated. The structures of all the compounds are found to belong to the $A_{2/m}$ space group. Increase of Cr content leads to decreasing Curie temperature, decreasing saturation magnetization and decreasing anisotropy. Substitution of Co for Fe leads to a clear contraction of the unit-cell volume, but the increase of Curie temperature. Composition dependence of saturation magnetization at 5 K reaches a maximum around $x = 0.3$. It is noteworthy that substitution of Co for Fe results in a significant change of magnetocrystalline anisotropy of the Co sublattice, and changes of the easy magnetization direction of $\text{Gd}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{25}\text{Cr}_4$ compounds from basal plane to easy axis.

PACC: 7530; 7530G; 7530E; 7550G