

$R_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$ ($R = \text{Gd}, \text{Sm}$) 化合物相稳定性研究*

王文全^{1,2)} 苏 峰¹⁾ 刘春杰¹⁾ 王学风¹⁾ 闫 羽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 22 日收到, 2003 年 2 月 27 日收到修改稿)

在制备出 $\text{Gd}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$ 化合物基础上, 成功制备出 $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$ 化合物, 通过 x 射线衍射和热磁分析对 $R_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$ ($R = \text{Gd}, \text{Sm}$) 化合物相稳定性进行了研究, 利用原子半径的几何因素解释了高 Co 含量 3:29 型化合物必须要有较多稳定元素的原因. 对于不同的稳定元素, 稳定元素半径越大, 所需稳定元素含量越少, 可是稳定元素的半径愈大, 其增大晶格常数的能力愈强, 这反而不利于稳定 3:29 相. 通过对 $R_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$ ($R = \text{Gd}, \text{Sm}$) 化合物相稳定性的研究, 成功地制备出具有室温单轴磁晶各向异性的 $\text{Gd}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$ ($0.4 \leq x \leq 1.0$, $4.0 \leq y \leq 6.5$) 及新的 $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$ ($0.4 \leq x \leq 1.0$, $4.5 \leq y \leq 7.5$) 化合物.

关键词: $R_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$ 化合物, 相结构, 单轴磁晶各向异性

PACC: 6110, 7530G, 7530K

1. 引言

新近在探索新型稀土永磁材料的过程中, 一种具有 $\text{Nd}_3(\text{Fe}, \text{Ti})_{29}$ 型结构的稀土-铁基金属间化合物 $R_3(\text{Fe}, M)_{29}$ ($M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Mo}, \text{Nb}$ 和 W) 和它们的间隙化合物如 $\text{Sm}_3(\text{Fe}, T)_{29}\text{N}_y$, $\text{Sm}_3(\text{Fe}, T)_{29}\text{C}_y$ 显示出优良的永磁性能而引起人们极大的兴趣^[1-11]. 像具有 ThMn_{12} 型结构的 $R(\text{Fe}, M)_2$ 和具有 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型结构的 $R_2\text{Fe}_{17}$ 化合物一样, 具有单斜结构和 $A2/m$ 空间群的 $\text{Nd}_3(\text{Fe}, \text{Ti})_{29}$ 型结构被证明可以从 CaCu_5 型结构衍变而来^[12]. 因此, $\text{Nd}_3(\text{Fe}, \text{Ti})_{29}$ 型结构与 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型结构和 ThMn_{12} 型结构在晶体结构上有一定的联系, 它的化学成分亦可以用下式来描述:

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

$R_3(\text{Fe}, M)_{29}$ 化合物一般都不具备室温单轴磁晶各向异性^[13], 不能直接用作永磁材料. 尽管间隙化合物 $\text{Sm}_3(\text{Fe}, T)_{29}\text{N}_y$ 和 $\text{Sm}_3(\text{Fe}, T)_{29}\text{C}_y$ ($T = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$ 和 Mo) 具有室温单轴磁晶各向异性^[5-9], 但是和所

有间隙化合物一样, 化合物 $\text{Sm}_3(\text{Fe}, T)_{29}\text{N}_y$ 和 $\text{Sm}_3(\text{Fe}, T)_{29}\text{C}_y$ 的高温稳定性不尽人意, 因而限制了它们在宽温度范围内的应用. 因此, 寻找具有室温单轴磁晶各向异性的非间隙型高性能稀土永磁材料一直成为永磁材料研究的热点. $R_3(\text{Fe}, M)_{29}$ 化合物作为亚稳相和 ThMn_{12} 型结构一样, 必须加入稳定元素才能使结构得到稳定, 而适当的稳定元素如果热处理条件不合适也无法得到 3:29 相. 到目前为止, 关于 Fe 基 3:29 型化合物的成相研究比较多, 可是关于高 Co 含量及 Co 基 3:29 型化合物的相稳定性研究还很少见报道. 我们在制备出 $\text{Gd}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$ 化合物基础上^[14], 成功制备出 $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$, 从化合物的成相条件来看, 形成单相 $R_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$ ($R = \text{Gd}, \text{Sm}$) 化合物所需稳定元素 Cr 含量和热处理温度范围因 Co 含量而不同, 其成相条件十分严格. 稳定元素含量过低出现 2:17 相, 稳定元素过高出现 1:12 相, 而不适当的热处理温度有时即使稳定元素含量合适, 也不会出现 3:29 相. 本文利用原子半径的几何因素, 解释了稳定元素的含量对高 Co 含量及 Co 基 3:29 型化合物成相的

* 吉林大学青年教师基金资助的课题.

影响. 通过对 $R_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$ ($R = \text{Gd}, \text{Sm}$) 化合物相稳定性的研究, 成功地制备出具有室温单轴磁晶各向异性的 $\text{Gd}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$ ($0.4 \leq x \leq 1.0$; $4.0 \leq y \leq 6.5$) 和新的 $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$ ($0.4 \leq x \leq 1.0$; $4.5 \leq y \leq 7.5$) 化合物.

2. 实 验

制备 $\text{Gd}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$ ($0 \leq x \leq 1.0$; $4.0 \leq y \leq 8.0$) 和 $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$ ($0.4 \leq x \leq 1.0$; $4.5 \leq y \leq 7.5$) 合金所使用的金属 Gd , Sm , Fe , Co 和 Cr 的纯度均为 99.9%. 按名义成分 $R_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$ ($R = \text{Gd}, \text{Sm}$) 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, 每个合金锭子熔炼 5 次以保证成分均匀. 考虑到稀土的挥发, 实际中 Gd 按其质量的 2% 过量加入, Sm 按其质量的 15% 过量加入. 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 射线衍射和热磁曲线测量(磁场约为 0.05 T)研究样品的相组成. 为了研究单相化合物的磁晶各向异性方式, 将样品在石油醚或酒精保护下粉碎成颗粒度大约为 30 μm 的粉末后, 与环氧树脂及其固化剂均匀混合, 在室温下置于大约 1 T 的磁场下取向并固化, 得到磁场取向样品, 通过取向样品的 x 射线衍射谱来确定磁晶各向异性方式.

3. 结果与讨论

为了获得单相高 Co 含量及 Co 基 3:29 型化合物, 我们对 $\text{Gd}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$ ($0 \leq x \leq 1.0$; $4 \leq y \leq 8$) 化合物成相条件进行了研究^[14], 根据研究结果推断得出: 较多的 Co 含量时所需要的稳定元素 Cr 的含量要高一些. 按照上述推论, 通过改变 x , y 的数值, 在 $x = 0.7$, $y = 5.0$; $x = 0.8$, $y = 5.5$; $x = 0.9$, $y = 6.0$ 及 $x = 1.0$, $y = 6.5$ 时都制备出了单相 3:29 型化合物. 在制备 $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$ ($0.4 \leq x \leq 1.0$; $4.5 \leq y \leq 7.5$) 化合物时, 首先准备制备出 $\text{Sm}_3\text{Co}_{29-y}\text{Cr}_y$ ($4.5 \leq y \leq 8.0$) 化合物, 结果只在 $y = 7.5$ 时, 制备出纯 Co 基 3:29 型化合物. 由于稳定元素 Cr 含量较多($y = 7.5$), 新相 $\text{Sm}_3\text{Co}_{21.5}\text{Cr}_{7.5}$ 化合物的内禀磁性不理想. 若想降低稳定元素 Cr 的含量, 通过分析 $\text{Gd}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$ 化合物的成相条件, 发现 Co 含量每提高 0.1, 稳定元素 Cr 含量约增加

0.5 个原子. 按照这个结论, 制备 $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$ 化合物的 x 和 y 数值我们选取 $y = 7.5$, $x = 1.0$; $y = 7.0$, $x = 0.9$; $y = 6.5$, $x = 0.8$; $y = 6.0$, $x = 0.7$; $y = 5.5$, $x = 0.6$; $y = 5.0$, $x = 0.5$; $y = 4.5$, $x = 0.4$, 结果都成功地制备出单相. 在制备出 3:29 单相化合物的 x 和 y 值基础上, 固定 x 的值改变 y 的值, 发现在 x 值不变的情况下, y 值可变的范围很窄, 这说明高 Co 含量及 Co 基 3:29 型化合物的固溶区很窄.

综合 $R_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$ ($R = \text{Gd}, \text{Sm}$) 化合物的成相规律来看, 过渡族元素不同所需稳定元素含量有很大差异. 阳东等在稳定元素 Cr 含量在 3.5—5 时制备出了 $\text{Gd}_3(\text{Fe}, \text{Cr})_{29}$ 化合物^[15]; 可是在新获得的 $\text{Gd}_3\text{Co}_{22.5}\text{Cr}_{6.5}$ 和 $\text{Sm}_3\text{Co}_{21.5}\text{Cr}_{7.5}$ 化合物中, 稳定元素 Cr 都远大于铁基 3:29 相所需的稳定元素含量.

一般而言, 在稀土过渡族化合物中, 原子的几何因素即原子半径的大小对化合物结构的稳定性起着主要作用^[16], 稀土元素的原子半径和过渡族元素的原子半径之比必须满足一定的范围, 化合物的结构才能稳定^[17]. 用 Co 替代 $R_3(\text{Fe}, \text{Cr})_{29}$ ($R = \text{Gd}, \text{Sm}$) 中的 Fe 原子, 由于 Co 的原子半径($r_{\text{Co}} = 0.125 \text{ nm}$)比 Fe 的原子半径($r_{\text{Fe}} = 0.127 \text{ nm}$)小, 所以新相 Co 基 3:29 型化合物必须要有较多的稳定元素 Cr($r_{\text{Cr}} = 0.128 \text{ nm}$), 才能保证稀土元素的原子半径和过渡族元素及稳定元素的平均原子半径之比满足一定的范围, 而使化合物结构得到稳定.

假设 r_R ($R = \text{Gd}, \text{Sm}$) 为 $R_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$ 化合物的稀土原子半径, r_M 为 Fe, Co, Cr 的平均原子半径, 表示为

$$r_M = \frac{(1-x)(29-y)r_{\text{Fe}} + x(29-y)r_{\text{Co}} + yr_{\text{Cr}}}{29},$$

则 r_R/r_M 之比为

$$\frac{r_R}{r_M} = \frac{29r_R}{(1-x)(29-y)r_{\text{Fe}} + x(29-y)r_{\text{Co}} + yr_{\text{Cr}}}. \quad (2)$$

图 1 和图 2 分别是利用(2)式得到的 3:29 单相区内 $\text{Gd}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$ ($x = 0.0$, $y = 4.0$; $x = 0.1$, $y = 4.0$; $x = 0.2$, $y = 4.0$; $x = 0.3$, $y = 4.0$; $x = 0.4$, $y = 4.0$; $x = 0.5$, $y = 4.0$; $x = 0.6$, $y = 4.5$; $x = 0.7$, $y = 5.0$; $x = 0.8$, $y = 5.5$; $x = 0.9$, $y = 6.0$; $x = 1.0$, $y = 6.5$) 和 $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$ ($x = 1.0$, $y = 7.5$; $x = 0.9$, $y = 7.0$; $x = 0.8$, $y = 6.5$; $x = 0.7$, $y = 6.0$; $x = 0.6$, $y = 5.5$; $x = 0.5$, $y = 5.0$; $x = 0.4$, $y = 4.5$) 化合物的 r_R/r_M 随 Co 含量 x 的变化曲线, 从中

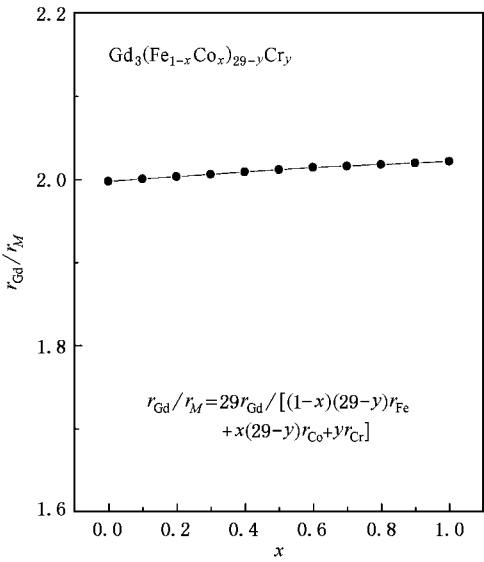


图 1 $\text{Gd}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$ 化合物的 r_R/r_M 随 Co 含量 x 的变化

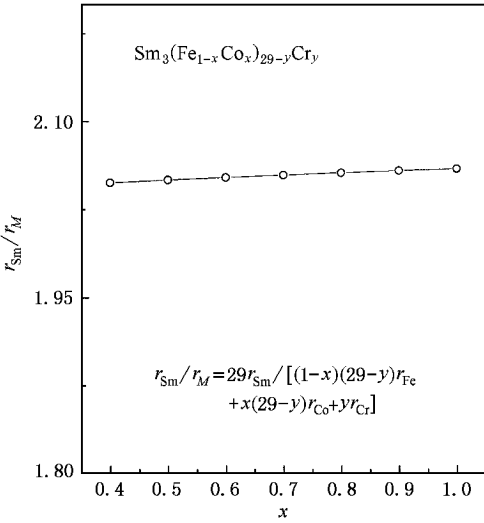


图 2 $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$ 化合物的 r_R/r_M 随 Co 含量 x 的变化

可以看到, r_R/r_M 在不同的 Co 含量情况下都基本相等, 这进一步说明了高 Co 含量 3:29 型化合物必须要有较多的稳定元素 Cr.

我们知道, 3:29 型化合物必须加入第三组元即稳定元素才能存在, 而大量的稳定元素的存在不利于永磁性能, 尤其是饱和磁化强度的提高. 因此, 探讨稳定元素含量与化合物成相的关系将有助于理解现有化合物稳定存在的原因, 有利于寻找新的、稳定元素含量较少的 Co 基 3:29 型化合物, 而这些化合物可能有更好的内禀磁性.

一般地, 对于 3:29 型化合物, 稳定元素半径越大, 所需稳定元素含量越少^[16]. 稳定元素是 Ti 时, 对于 $\text{Gd}_3(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Co}_y\text{Ti}_x)_{29}$ 化合物 Co 含量做到了 $y = 0.39$ ^[18]; $\text{Pr}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{27.5}\text{Ti}_{1.5}$ 化合物的 Co 含量做到了 $x = 0.3$ ^[19]; $\text{Nd}_3(\text{Fe}, \text{Ti})_{29-x}\text{Co}_x$ 化合物的 Co 含量做到了 $x = 4.8$ ^[20], 未见用 Ti 作稳定元素的 Co 基 3:29 型化合物的报道. 稳定纯 Co 基 3:29 型化合物的稳定元素目前只有 Cr 和 Mn^[21]. Wang 等^[22]对 Sm-Co-Ti 三元体系富 Co 区固相线下的相关系研究中仍没有发现 3:29 相的迹象, 很可能也是不存在的或固溶区非常窄. 以上的事实说明, 形成高 Co 含量 3:29 型化合物很可能如钙钛矿 (ABO_3) 型结构一样, 需要满足某一特定的“结构容忍因子”, 稳定元素的原子半径不能太小, 也不能太大, 而 Cr 和 Mn 的原子半径正好满足“结构容忍因子”的要求, 因而能形成纯 Co 基 3:29 型化合物. Co 的原子半径太小, 必须加入比 Co 原子半径大的 Cr 或 Mn 以增大其平均原子半径 (r_M) 才能形成 3:29 相, $\text{R}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$ ($R = \text{Gd}, \text{Sm}$) 化合物成相规律也证明了这一点. 可是稳定元素的半径愈大如 Ti, V, 其增大平均原子半径的能力愈强, 使晶格中平均原子半径 (r_M) 变得太大, 这反而又不利于稳定 3:29 相, 因此, 半径较大的稳定元素会导致高 Co 含量 3:29 化合物不能稳定存在或固溶区很窄.

由样品的 x 射线衍射分析和热磁曲线测定的 Sm-Fe-Co-Cr 四元系中对应于化学式 $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr})_{29}$ 且 Sm 含量为一定值的截面内富 Fe, Co 区的相关系示于图 3. 该体系中可分为 7 个相区: 1 是 2:17 相 + 固溶体 ($\gamma\text{-Fe}-\alpha\text{-Co}$); 3 是 2:17 相 + 3:29 相; 4 是 3:29 单相; 5 是 1:12 相 + 3:29 相; 7 是 1:12 相 + 固溶体 (Cr, Sm). 2 和 6 分别是根据相区连接规则作出的 2:17 相 + 3:29 相 + 固溶体 ($\gamma\text{-Fe}-\alpha\text{-Co}$) 和 1:12 相 + 3:29 相 + 固溶体 (Cr, Sm) 两个示意相区. 我们通过分析 $\text{Gd}_3\text{Co}_{29-y}\text{Cr}_y$ 化合物的晶格常数随成分的变化关系确定了 $\text{Gd}_3\text{Co}_{29-y}\text{Cr}_y$ 化合物的固溶范围. 图 4 是晶胞体积 V 随成分 y 的依赖关系, 这表明其固溶范围为 $6.5 \leq y \leq 7.3$.

图 5 和图 6 是所得到的单相 $\text{Gd}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$ ($0.0 \leq x \leq 1.0; 4.0 \leq y \leq 6.5$) 和 $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$ ($0.4 \leq x \leq 1.0; 4.5 \leq y \leq 7.5$) 化合物混乱排列粉末样品的 x 射线衍射谱和磁场取向样品的 x 射线衍射谱. 从图 5 中可以看出, 在磁场取向的

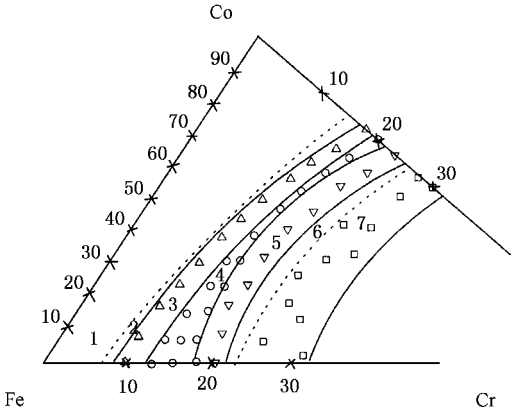


图 3 Sm-Fe-Co-Cr 四元系中对应于化学式 $Sm_3(Fe_{1-x}Co_x)_{29-y}Cr_y$ 且 Sm 含量为一定值的截面内富 Fe ,Co 区的相关关系

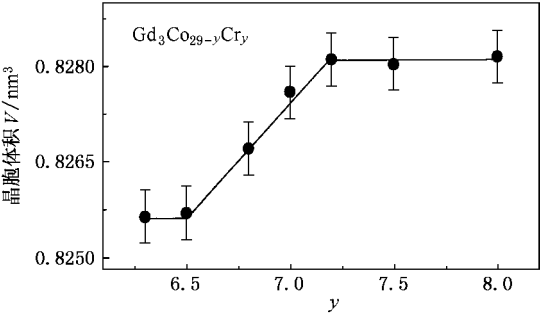


图 4 $Gd_3Co_{29-y}Cr_y$ 化合物的晶胞体积 V 随成分 y 的依赖关系

$Gd_3(Fe_{1-x}Co_x)_{29-y}Cr_y$ 样品中 ,当 $x = 0.0 , y = 4.0$ 时 (40-2) 峰十分突出 ; 当 $x = 0.5 , y = 4.0 ; x = 0.8 , y = 5.5$ 和 $x = 1.0 , y = 6.5$ 时 (204) 峰十分突出 . 而 $Sm_3(Fe_{1-x}Co_x)_{29-y}Cr_y$ ($0.4 \leq x \leq 1.0 ; 4.5 \leq y \leq 7.5$) 化合物磁场取向样品的 (204) 峰也是十分突出 . 考虑到 3:29 型结构是由 $CaCu_5$ 型结构衍变而来 , 晶面指数可以表示为^[23]

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

因而 (40-2) 峰和 (204) 峰分别对应 1:5 型的 (110) 峰和 (002) 峰 . 所以 (40-2) 峰突出表明化合物具有易面型磁晶各向异性的 (204) 峰突出表明化合物具有易轴型磁晶各向异性的 . 可以看到 , $Gd_3(Fe_{1-x}Co_x)_{29-y}Cr_y$ 化合物在 $0 \leq x < 0.4$ 时具有面磁晶各向异性 , $x \geq 0.4$ 时 , 磁晶各向异性从易面型转变为易轴型 ; $Sm_3(Fe_{1-x}Co_x)_{29-y}Cr_y$ ($0.4 \leq x \leq 1.0 ; 4.5 \leq y \leq 7.5$) 化合物全部具有单轴磁晶各向异性 .

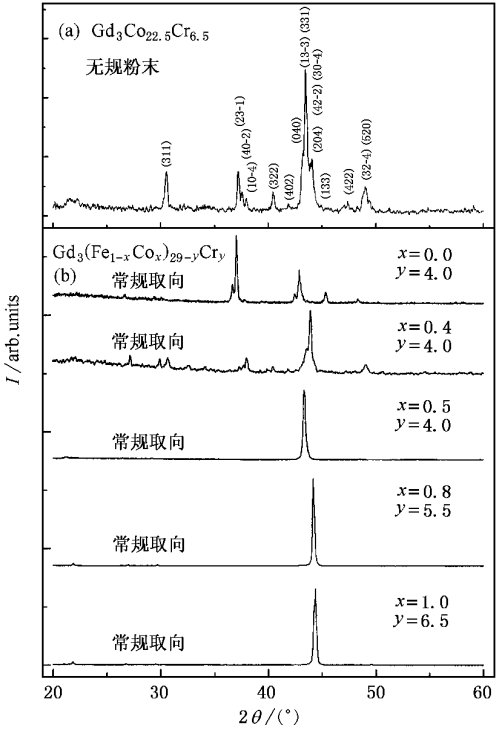


图 5 $Gd_3(Fe_{1-x}Co_x)_{29-y}Cr_y$ ($0.0 \leq x \leq 1.0 ; 4.0 \leq y \leq 6.5$) 化合物混乱排列粉末样品的 x 射线衍射谱 (a) 和磁场取向样品的 x 射线衍射谱 (b)

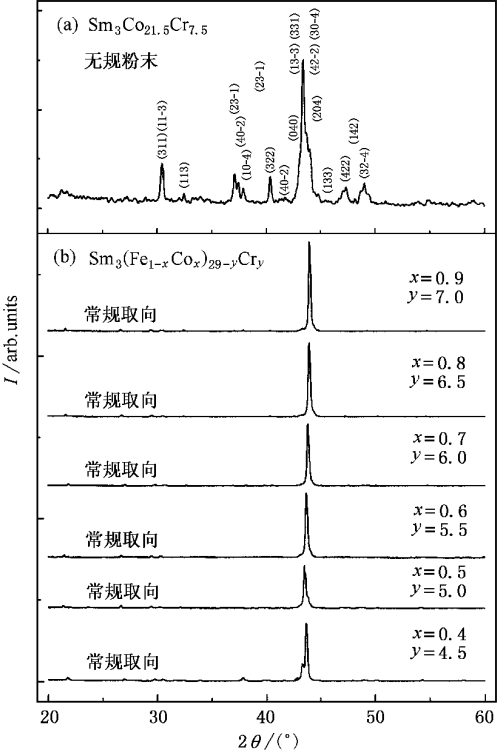


图 6 $Sm_3(Fe_{1-x}Co_x)_{29-y}Cr_y$ ($0.4 \leq x \leq 1.0 ; 4.5 \leq y \leq 7.5$) 化合物混乱排列粉末样品的 x 射线衍射谱 (a) 和磁场取向样品的 x 射线衍射谱 (b)

4. 结 论

我们成功制备出 $R_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$ ($R = \text{Gd}, \text{Sm}$) 化合物, 通过 x 射线衍射和热磁分析对 $R_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$ ($R = \text{Gd}, \text{Sm}$) 化合物相稳定性进行了研究, 利用原子半径的几何因素解释了高 Co 含量 3:29 型化合物必须要有较多稳定元素的原因. 对

于不同的稳定元素, 稳定元素半径越大, 所需稳定元素含量越少, 可是稳定元素的半径愈大, 其增大晶格常数的能力愈强, 这反而不利于稳定 3:29 相. 通过对 $R_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$ ($R = \text{Gd}, \text{Sm}$) 化合物相稳定性的研究, 成功地制备出具有室温单轴磁晶各向异性的 $\text{Gd}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$ ($0.4 \leq x \leq 1.0, 4.0 \leq y \leq 6.5$) 和新的 $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$ ($0.4 \leq x \leq 1.0, 4.5 \leq y \leq 7.5$) 化合物.

- [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, 1992), pp. 437 - 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] Cadogan J M, Li H S, Margarian A, Dunlop J B, Ryan D H, Collocott S J and Davis R L 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 6138
- [4] Kalogirou O, Psycharis V, Saettas L and Narchos D N 1995 *J. Magn. Magn. Mater.* **146** 335
- [5] Yang F M, Nasunjilegal B, Wang J L, Zhu J J, Qin W D, Tang N, Zhao R W, Hu B P, Wang Y Z and Li H S, 1995 *J. Phys. : Condens. Matter* **7** 1679
- [6] 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
- [7] Han X F, Zhang M C, Qiao Y, Yang F M, Yang C P, Liu G C, Wang Y Z and Hu B P 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **192** 314
- [8] Wang Y Z, Hu B P, Liu G C, Li H S, Han X F and Yang C P 1997 *J. Phys. : Condens. Matter* **9** 2787
- [9] Wang Y Z, Hu B P, Liu G C, Li H S, Han X F and Yang C P 1997 *J. Phys. : Condens. Matter* **9** 2793
- [10] Han X F *et al* 1997 *Acta Phys. Sin.* **6** 445 (Oversea edition)
- [11] Han X F *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* **7** 38 (Oversea edition)
- [12] Han X F, Pan H G, Liu H L, Yang F M and Zheng Y W 1997 *Phys. Rev. B* **56** 8867
- [13] 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
- [14] Wang W Q *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **48** 1534 (in Chinese) [王文全等, 2001 物理学报 **48** 1534]
- [15] Yang D *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** S80 (in Chinese) [阳东等, 1999 物理学报 **48** S80]
- [16] Liang J K, Liu Q L, Huang F, Rao G H and Chen X L 2002 *Progress in Natural Science* **12** 81
- [17] Liang J K 1993 *Phase Diagram and Phase Structure* (Beijing : Science Press), 438 (in Chinese) [梁敬魁, 1993 相图与相结构 (北京 : 科学出版社) 第 438 页]
- [18] Huo G Y, Rao G H, Qiao Z Y, Liu Q L, Chen X L, Liang J K and Shen B G 2000 *J. Phys. : Condens. Matter* **12** 1161
- [19] Shah V R, Markandeyulu G and Rama Rao K V S 1999 *J. Appl. Physics* **85** 4678
- [20] Tang N, Yin X Y, Yang D, Wang J L, Wu G H and Yang F M 2000 *J. Appl. Physics* **87** 5272
- [21] Sun Z G, Zhang H W, Wang J Y and Shen B G 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3850
- [22] Wang W Q *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 752 (in Chinese) [王文全等, 2001 物理学报 **50** 752]
- [23] Kalogirou O, Psycharis V, Saettas L and Niarchos D 1995 *J. Magn. Magn. Mater* **146** 335

Investigations of phase stability of $R_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$ ($R = \text{Gd}, \text{Sm}$) compounds^{*}

Wang Wen-Quan^{1,2)} Su Feng¹⁾ Liu Chun-Jie¹⁾ Wang Xue-Feng¹⁾ Yan Yu¹⁾ 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 22 May 2002; revised manuscript received 27 February 2003)

Abstract

After the $\text{Gd}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$ compound was formed, $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$ compounds were also successfully fabricated. Phase stability of $R_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$ ($R = \text{Gd}, \text{Sm}$) compounds was investigated by x-ray diffraction and magnetic measurements. Atomic radius theory was employed to interpret why the 3:29 compounds with high Co component had to contain more stabilizing elements. Less stabilizing elements are needed for those with larger atomic radius. However, a large atom of a stabilizing element augments the lattice parameter of the compound, which is disadvantageous to the stability of the 3:29 phase. By studying the phase stability of $R_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$ ($R = \text{Gd}, \text{Sm}$) compounds, we have fabricated the $\text{Gd}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$ ($0.4 \leq x \leq 1.0$; $4.0 \leq y \leq 6.5$) and $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$ ($0.4 \leq x \leq 1.0$; $4.5 \leq y \leq 7.5$) compounds with room-temperature uniaxial magnetocrystalline anisotropy.

Keywords : $R_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{29-y}\text{Cr}_y$ compounds, phase structure, uniaxial magnetocrystalline anisotropy

PACC : 6110, 7530G, 7530K

^{*} Project supported by the Foundation for Young Teachers of Jilin University.