$(Nd_{1-x}Er_x)_2Co_{15.5}V_{1.5}$ 的结构转变与磁性*

刘宝玉¹) 刘国栋²) 吴光恒²⁾ 杨伏明²)

¹(辽宁石油化工大学机械分院,抚顺 113001)
 ²(中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室,北京 100080)
 (2003 年 8 月 29 日收到 2003 年 9 月 19 日收到修改稿)

利用电弧熔炼制备了($Nd_{L_x}Er_x$) $Co_{15.5}V_{1.5}$ (x = 0 - 1.0)化合物样品.通过 x 射线衍射分析和磁性测量研究了 Er 替代 $Nd_2Co_{15.5}V_{1.5}$ 中的 Nd 时对化合物结构和磁性的影响.研究结果表明,低 Er 含量(x < 0.4),化合物为 Th_2Zn_{17} 型 结构 ;高 Er 含量时(x > 0.5),化合物转变为 Th_2Ni_{17} 结构 ;Er 含量为 x = 0.4 和 0.5 时,两种结构共存.两种结构的晶 胞参数 a, c 和晶胞体积 V 随着 Er 含量的增加都呈现递减的趋势.随着 Er 含量的增加 ($Nd_{L_x}Er_x$) $Co_{15.5}V_{1.5}$ 化合物 的居里温度和饱和磁化强度都单调下降.($Nd_{L_x}Er_x$) $Co_{15.5}V_{1.5}$ 化合物的室温各向异性由低 Er 含量时的易锥型转变 为高 Er 含量时的易轴型.x = 0 - 0.5的化合物在温度升高时发生自旋重取向转变,自旋重取向温度 T_{sr} 随 Er 含量的 增加而减小.

关键词:(Nd_{1-x}Er_x)₂Co_{15.5}V_{1.5},结构转变,磁性 PACC:6110,8230B,7530G,7530K

1.引 言

随着高温永磁材料研究的不断进展 'Sm'Coŋ⁄及 其替代化合物 Sm₂Co_{17-x} M_x (M = Mn, Cr, Ti 等)由于 具有高居里温度 ,高饱和磁化强度和强室温单轴各 向异性而受到广泛关注1-51.近来,人们将研究延伸 到其他的稀土 Co 基 R_2 Co_{17-x} M_x 化合物(R = Nd, Pr, Gd , Tb , Dy , Ho , Er 和 Y , M = Ga , Al , Si , V , Ti , Cr , Mn 等)^{6-12]}.由于 2:17 型化合物的晶体结构与稀土 元素有关, 轻稀土和重稀土分别结晶为 Th₂Zn₁₇和 Th,Ni₁₇型结构 因此稀土元素之间的替代将对化合 物结构和磁性产生影响.Lu 等^[13]曾报道过在(Sm, Y), Fe17 Ny 化合物中用非磁性的 Y 原子替代 Sm 原 子引起了化合物结构和磁晶各向异性的改变,为了 进一步理解稀土元素替代对化合物结构和磁晶各向 异性的影响,我们选择(Nd_{1-x}Er_x),Co_{15.5}V_{1.5}化合物, 研究了用具有正的二阶 Stevens 因子 α_1 的 Er 原子替 代具有负的二阶 Stevens 因子的 Nd 原子时化合物结

* 国家自然科学基金(批准号:G2000067106)资助的课题. *通信联系人,电话:010-82649247. 构和磁性的变化规律.

2. 实验方法

首先将纯度为 99.9%的 Nd, Er, Co, V 按名义 成分($Nd_{1.x}Er_x$) $Co_{15.5}V_{1.5}(x = 0-1.0$) 配料, 然后利 用电弧炉在高纯流动氩气保护下熔炼成合金锭子. 为了保证合金成分均匀性,每个合金锭子至少炼 4 次.考虑到稀土元素 Nd 和 Er 在熔炼和后续退火过 程中的挥发,在配料时稀土元素按其质量的 4% 过 量加入.将熔炼好的合金锭子放入高纯氩气保护的 石英管中,在 1353 K 下退火 72 h, 然后水淬.

利用 x 射线粉末衍射(XRD)研究样品的结构和 相组成 利用振动样品磁强计(VSM)和超导量子磁 强计(SQUID)分别测量样品的热磁曲线和低温(5 K)磁化曲线.居里温度是通过作 M^2 -T 曲线并将 M^2 外推到零而得到的.饱和磁化强度 M_s 可以从基于 易向磁化曲线所作的 M- $B^{-1/2}$ 图并将 $B^{-1/2}$ 外推到零 得到^[14].通过测量取向样品的 XRD 谱可以研究样 品的室温磁晶各向异性,取向样品的制备方法是先 将样品研磨成颗粒度约为 30µm 的粉末,与环氧树 脂均匀混合后倒入 \$10×1的圆柱形铜容器里,置于 磁场强度高达1T的磁场中并保持磁场方向与圆柱 底面垂直,静置6h以上以达到完全固化。

3. 结果与讨论

3.1.(Nd_{1-x}Er_x)₂Co_{15.5}V_{1.5}的结构

x 射线衍射和热磁分析表明,所有的(Nd_{1-x} Er_x) $Co_{15.5}V_{1.5}$ (x = 0—1.0) 化合物都是单相.在低 Er 含量的情况下,化合物为 Th₂Zn₁₇型结构;随着 Er 含 量的增加,当x > 0.5时,化合物的结构转变为 Th_2Ni_{17} 型.在x = 0.4和0.5时,两种结构共存.作为 一个例子 图 1(a)和(d)分别给出了 Nd₂Co_{15.5} V_{1.5}和 (Nd_{0.4}Er_{0.6})₂Co_{15.5}V_{1.5}化合物混乱取向粉末的 x 射线 衍射谱.可以看出,两个化合物可以分别用 Th,Zn,7 和 Th2Ni17两种结构来指标化.由于 2:17 型化合物对 于轻稀土元素和重稀土元素分别具有 Th₂Zn₁₇和 $Th_2 Ni_{17}$ 两种不同的晶体结构,因此不难理解在(Nd_{1-x} Er_{x}), $Co_{15,5}V_{1,5}$ 化合物中随 Er 含量改变而出现的结 构转变.图 2 所示的是(Ndo.5 Ero.5)2 Co15.5 V1.5 化合物 的混乱取向样品的 x 射线衍射谱,可以清楚地看出, 在(Nd_{0.5} Er_{0.5}) Co_{15.5} V_{1.5} 中 Th₂Zn₁₇ 和 Th₂Ni₁₇ 结构共 存,并且以Th,Zn,型结构为主(如图2中菱形点所 示).图2中的插图是该化合物在0.05 T磁场下测 得的热磁曲线.可以很清楚地看出,与Th₂Zn₁₇和 Th,Ni₁₇两种结构相对应,热磁曲线上存在两个台阶 (图2中箭头所示)表明它们具有不同的居里温度. (Nd_{1-x}Er_x),Co₁₅,V₁,化合物的晶胞参数列于表 1. 其 中x = 0.4时只列出了主相的晶胞参数 副相因含量 较低其晶胞参数难于准确确定 故未列出 图 5(a) 所示的是晶胞体积 V 随 Er 含量的变化关系,可以 看出,两种结构的晶胞体积 V 都随着 Er 含量的增 加而单调降低 这是因为 Er 的原子半径比 Nd 的原 子半径小的缘故 反映了镧系收缩的规律.

3.2.(Nd_{1-x}Er_x)₂Co_{15.5}V_{1.5}的磁性

图 1(b) 是 Nd₂Co_{15.5} V_{1.5}化合物的常规磁场取向 样品的 x 射线衍射谱. 从图 1(b)中可以看出,与 Nd₂Co_{15.5} V_{1.5}的混乱取向样品的 x 射线衍射谱相比,



图 1 Nd₂Co_{15.5}V_{1.5}和(Nd_{0.4}Er_{0.6})₂Co_{15.5}V_{1.5}的混乱取向粉 末样品(a)(d)磁场常规取向样品(b)(e)和旋转取向样 品(c)的 x射线衍射谱



图 2 (Nd_{0.5} Er_{0.5})₂ Co_{15.5} V_{1.5} 化合物的混乱取向样品的 x 射线衍 射谱(插图为该样品在 0.05T 磁场中测量的热磁曲线)

经过常规磁场取向以后,只有(300)和(220)两个衍 射峰保留且强度明显增加,而其他衍射峰变得很弱 或者消失.这说明 Nd₂Co_{15.5}V_{1.5}化合物在室温不是单 轴各向异性.图 1(c)是 Nd₂Co_{15.5}V_{1.5}的旋转磁场取向



图 3 Nd₂ Co_{15.5} V_{1.5}和(Nd_{0.4} Er_{0.6})₂ Co_{15.5} V_{1.5}取向样品的磁化强 度和外磁场方向与取向方向之间的夹角 θ 的关系曲线



图 4 (Nd_xEr_{1-x})₂Co_{15.5}V_{1.5}化合物在 0.05T 磁场中测量的热磁 曲线

样品的 x 射线衍射谱 ,可以看出 ,旋转取向以后只有 一个衍射峰(006)保留下来 ,并且强度显著增强.这 说明 ,化合物的难磁化方向就是沿着[006]方向.图 I(e)是($Nd_{0.4}Er_{0.6}$)_ $Co_{15.5}V_{1.5}$ 的常规磁场取向样品的 x 射线衍射谱.与 $Nd_2Co_{15.5}V_{1.5}$ 常规取向的 x 射线衍 射谱相比 ,可以看出 ($Nd_{0.4}Er_{0.6}$)_ $Co_{15.5}V_{1.5}$ 在常规取 向以后只有一个衍射峰(004)保留下来并且强度显 著增强.这说明当 Er 含量增加到一定程度时 ,化合 物的室温各向异性由非单轴型转变为易轴型.为了 进一步探明化合物的各向异性性质 ,我们在室温测 量了不同成分样品的磁化强度 *M* 和外磁场方向与 取向方向之间夹角 θ 的关系曲线(外磁场强度为 0.5T).一般说来 ,对于各向异性为易面型和易轴型 的样品 ,其 *M*- θ 关系曲线在 0—180°之间分别有一



图 5 ($Nd_x Er_{1-x}$)₂Co_{15.5}V_{1.5}化合物的晶胞体积 V 随 Er 含量的变 化关系(a)与磁相图(b)

个极大值或极小值.而对于易锥型样品,其 $M-\theta$ 关 系曲线在 0—180°之间有两个极大值.从图 3 所示的 Nd₂Co_{15.5}V_{1.5}和(Nd_{0.4}Er_{0.6})₂Co_{15.5}V_{1.5}在室温下的 $M-\theta$ 关系曲线可以看出,在 Nd₂Co_{15.5}V_{1.5}的 $M-\theta$ 曲线上从 0 到 180°之间有两个极大值,这说明 Nd₂Co_{15.5}V_{1.5}化 合物在室温是易锥型各向异性.而在(Nd_{0.4} Er_{0.6})₂Co_{15.5}V_{1.5}的室温 $M-\theta$ 关系曲线上在0到 180° 之间只有一个极小值,这说明(Nd_{0.4}Er_{0.6})₂Co_{15.5}V_{1.5} 在室温是易轴型.由此可以得出,随着 Er 含量的增 加,化合物的室温各向异性从低 Er 含量的易锥型转 变为高 Er 含量时的易轴型.转角实验的结果与从前 述 XRD 观察到的结果是一致的.

图 4 表示($Nd_{1-x}Er_x$)₂Co_{15.5}V_{1.5}化合物在 0.05 T 的磁场中所测量的热磁曲线,测量温度从 5 K 到居 里温度以上.居里温度与 Er 含量的关系示于图 5 (b)中,可以看出,在两种结构中居里温度都随 Er 含 量的增加而减小.从图 4 可以看出,对于 x = 0 到 x= 0.4 的化合物其热磁曲线上在某一个温度出现尖 峰.对于 x = 0.5 的化合物,其尖峰不明显.对于 x >0.5 的化合物,没有尖峰出现.这些尖峰对应于自旋 重取向,如同在某些其他的 Gd 基或 Er 基化合物中 所观测到的一样^{15,161}.尖峰位置所对应的温度即自 旋重取向温度, T_{x} .

 T_{sr} 与 Er 含量的关系也示于图 5(b)中.可以看 出, T_{sr} 随 Er 含量的增加从 x = 0时的 448 K 降到 x= 0.5 时的 286 K.自旋重取向是温度关系不同的两 个次晶格各向异性互相竞争的结果.图 5(b)给出了 (Nd_{1-x} Er_x)₂Co_{15.5} V_{1.5} 化合物的磁相图.可以看出,当 $x \le 0.5$ 时,随着温度降低(Nd_{1-x} Er_x)₂Co_{15.5} V_{1.5} 化合 物的各向异性从自旋重取向温度以上的易面型转变 为自旋重取向温度以下的易锥型.当 $x \ge 0.5$ 时, (Nd_{1-x} Er_x)₂Co_{15.5} V_{1.5} 的各向异性在居里温度以下的 整个温度范围内均为易轴型.在一级近似下 稀土次 晶格对磁晶各向异性的贡献可用各向异性常数 K_1 (R)来描述

 $K_1(R) = -3/2\alpha_I r^2 O_{20} A_{20}$, (1)R代表 Nd 和 Er , α_J 是二阶 Stevens 因子 , r^2 是 4f 壳层的平均半径, O_{20} 是二阶 Stevens 算符的量子 力学期望值的热平均 ,A₂₀是二阶晶场系数 ,它与化 合物的晶体结构和成分有关.在 $(Nd_{1,x}Er_x)$, $Co_{15,5}V_{1,5}$ 化合物中 ,Nd 的 $\alpha_1 < 0$,Er 的 $\alpha_1 > 0$,对于目前所研 究的化合物系列 A₂₀都是负的^[17].因此 ,根据(1)式 可以得出 $K_{I}(Nd) < 0$ 和 $K_{I}(Er) > 0$. 这说明如果只 考虑最低阶各向异性常数 K₁(R)的贡献,则 Nd 和 Fr次晶格分别倾向于易面型和易轴型各向异性,这 样就不难理解为什么(Nd_{1-x} Er_x)₂Co_{15.5} V_{1.5}化合物发 生从低 Er 含量的易锥型各向异性向高 Er 含量的易 轴型各向异性转变,值得注意的是,在低 Er 含量时, 从室温易锥到高温易面的自旋重取向温度并不随 Er含量的增加而升高.相反,自旋重取向温度随Er 含量的增加而降低,这一矛盾的产生可能是由于在 上述讨论中忽略了作用于 Er 离子的晶场高次项的 结果[18].



图 6 (Nd_x Er_{1-x})₂ Co_{15.5} V_{1.5} 化合物在 5K 测量的磁化曲线(插图 为饱和磁化强度的试验值(● ● ●)和计算值(——)与 Er 含量的 关系)

图 6 是(Nd_x Er_{1-x})₂Co_{15.5} V_{1.5}化合物在 5 K 时的 磁化曲线.饱和磁化强度的值列于表 1 中.可以看 出,饱和磁化强度随着 Er 含量的增加单调下降,这 是由于 Er 次晶格的磁矩与 Nd 和 Co 次晶格的磁矩 之间的反平行耦合造成的.如果假设稀土磁矩完全 平行于或反平行于过渡族金属原子磁矩,那么(Nd_{1-x} Er_x)₂Co_{15.5} V_{1.5}化合物的饱和磁化强度可以用简单的 稀释模型按下式进行计算:

$$M_{\rm s} = M_0 - 2x(\mu_{\rm Nd} + \mu_{\rm Er}), \qquad (2)$$

x	a/nm	c/nm	V/nm ³	$T_{\rm c}/{ m K}$	$T_{ m sr}/{ m K}$	$M_{ m s}^{ m cal}$ 5K ($\mu_{ m B}/{ m f.u.}$)	$M_{ m s}^{ m exp}$ 5K ($\mu_{ m B}/{ m f.u.}$)	结构	
0.0	0.8438	1.2290	0.7585	833	448	21.8	21.8	Th_2Zn_{17}	
0.2	0.8409	1.2243	0.7498	828	352	16.6	18.8	Th_2Zn_{17}	
0.3	0.8395	1.2235	0.7465	822	340	—	—	$Th_2 Zn_{17} \\$	
0.4	0.8371	1.2199	0.7403	818	312	11.4	14.9	$\mathrm{Th}_{2}\mathrm{Zn}_{17}$	
	_	_	_	840	—	—	—	Th_2Ni_{17}	
0.5	0.8377	0.8162	0.4960	841	286	—	—	$\mathrm{Th}_{2}\mathrm{Ni}_{17}$	
	0.8356	1.2145	0.7368	811	—	—	—	Th_2Zn_{17}	
0.6	0.8353	0.8173	0.4939	840	—	6.2	10.1	$\mathrm{Th}_{2}\mathrm{Ni}_{17}$	
0.8	0.8348	0.8178	0.4936	836	—	0.6	5.7	$\mathrm{Th}_{2}\mathrm{Ni}_{17}$	
1.0	0.8303	0.8144	0.4862	833	_	-4.6	1.9	$\mathrm{Th}_{2}\mathrm{Ni}_{17}$	

表1 (Nd_{1-x}Er_x)₂Co_{15.5}V_{1.5}的结构和磁性参数

其中 M_0 代表 $Nd_2Co_{15.5}V_{1.5}$ 一个分子单元的饱和磁 矩 μ_{Md} 和 μ_{Er} 分别是 Nd 离子和 Er 离子的磁矩.如果 将 μ_{Nd} 和 μ_{Er} 分别取为自由离子的值 3.62 和 9.59 μ_B ,那么($Nd_{1-x}Er_x$), $Co_{15.5}V_{1.5}$ 的磁化强度值就可 以通 过(2)式来求得.图 6 中的插图是 (Nd_xEr_{1-x}), $Co_{15.5}V_{1.5}$ 的饱和磁化强度的实验值和计 算值随 Er 含量的变化关系. 饱和磁化强度的计算值 与实验值之间的差别可能是由于 Nd , Er 磁矩由于受 到晶场作用的影响而偏离自由离子磁矩的缘故.

4.结 论

通过 x 射线衍射和磁性测量研究了(Nd_L

- Er_x)₂Co_{15.5} V_{1.5} 中 Er 替代 Nd 对化合物结构和磁性影响.研究结果表明:在(Nd_{1-x} Er_x)₂Co_{15.5} V_{1.5} 中随着 Er 对 Nd 的替代,化合物的结构由低 Er 含量(x < 0.4) 时的 Th₂Zn₁₇型结构转变为高 Er 含量(x > 0.5)时的 Th₂Ni₁₇型结构;Er 含量在 x = 0.4 和 0.5 时,两种结 构共存.随着 Er 含量的增加,两种结构的晶胞参数 a, c 和晶胞体积 V 都呈现一种递减的趋势(Nd_{1-x} Er_x)₂Co_{15.5} V_{1.5}化合物的居里温度随 Er 含量的增加 而单调下降.Er 替代 Nd 还导致了(Nd_{1-x} Er_x)₂Co_{15.5} V_{1.5}化合物的室温各向异性由低 Er 含量(x < 0.4)时 的易锥型转变为高 Er 含量(x > 0.5)时的易轴型,在 x = 0-0.5的样品随温度的升高发生自旋重取向转 变,自旋重取向温度 T_{sr} 随 Er 含量的增加单调下降.
- [1] Tang W, Zhang Y and Hadjipanayis G C 2000 Appl. Phys. Lett.
 77 421
- [2] Kou X C , Zhao T S , Grössinger R and de Boer F R 1992 Phys. Rev. B 46 6225
- [3] Yan A, Bollero A, Gutfleisch O and Müller K H 2002 J. Appl. Phys. 91 2192
- [4] O 'Sullivan J, Rao X L and Coey J M D 1997 J. Appl. Phys. 81 5124
- [5] Nagel H 1976 AIP Conf. 29 603
- [6] Wang W Q , Wang J L , Tang N , Bao F Q , Wu G H , Yang F M and Jin H M 2001 Acta Metallurgica Sinica 37 415
- Liang B , Shen B G , Wang F W , Zhao T S , Cheng Z H , Zhang S Y , Gong H Y and Zhan W S 1997 J. Appl. Phys. 82 3452
- [8] Cheng Z H , Shen B G , Zhang J X , Liang B , Guo H Q and Kronmüller H 1997 Appl. Phys. Lett. 70 3647
- [9] Sun Z G , Zhang H W , Wang J Y and Shen B G 1999 Appl. Phys. Lett. 75 3850
- [10] Satyanayana M V, Fujii H and Wallace W E 1984 J. Magn.

Magn. Mater. 40 241

- [11] Giovanelli L, Moze O, Kockelmann W A, de Groot C H, de Boer F R and Buschow K H J 1998 Mater. Sci. Forum 278 537
- [12] Zhang L , Liang Y N , Zeng D C , Klaasse J C , Brück C , Liu Z Y , de Boer F R and Buschow K H J 2000 Physica B 291 110
- [13] Lu Y, Tegus O, Li Q A, Tang N, Yu M J, Zhao R W, Kuang J P, Yang F M, Zhou G F, Li X and de Boer F R 1992 *Physica B*. 177 243
- [14] Wang W Q et al 2003 Acta. Phys. Sin. 52 647(in Chinese) 王 文全等 2003 物理学报 52 647]
- [15] Liu B D , Li Y X , Li W X , Liu H Y , Wu G H , Yang F M and de Boer F R 2002 Physica B 319 28
- [16] Tang W, Zhao Z G, Brück E, de Boer F R, Buschow K H J, Wang J L, Yang F M 1999 J. Phys. : Condens. Matter. 11 5855
- [17] Franse J J M and Radwanski R J 1993 Handbook of Magnetic Materials, ed. Buschow K H J North-Holland, Amsterdam)p307
- [18] Hu B P , Li H S , Coey J D M and Gavigan J P 1990 Phys. Rev. B 41 2221

Structure transition and magnetic properties of $(Nd_{1-x}Er_x)_2Co_{15.5}V_{1.5}$ compounds *

Liu Bao-Yu¹) Liu Guo-Dong²) Wu Guang-Heng²) Yang Fu-Ming²)

¹ College of Mechanical Engineering , Liaoning University of

Petroleum and Chemical Technology, Fushun 113001, China)

²) (State Key Laboratory of Magnetism , Institute of Physics ,

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

(Received 29 August 2003; revised manuscript received 19 September 2003)

Abstract

Structure and magnetic properties of ($Nd_{1-x}Er_x \ge Co_{15.5}V_{1.5}$ compounds have been investigated by means of x-ray diffraction and magnetic measurements. The results obtained show that the ($Nd_{1-x}Er_x \ge Co_{15.5}V_{1.5}$ compounds crystallize in the Th₂Zn₁₇ type structure for lower Er conten(x < 0.4) and Th₂Ni₁₇ type structure for higher Er conten(x > 0.5). The two structures coexist in the samples with x = 0.4 and 0.5. The lattice constants a and c, and the unit cell volume V show a decreasing tendency with increasing Er content in both structures. With increasing Er content, at room temperature, the anisotropy of the (Nd_{1-x} $Er_x \ge Co_{15.5}V_{1.5}$ compounds changes from the easy-cone type for low Er content(x < 0.4) to the easy axis type for higher Er content(x > 0.5). The spin reorientation transition is observed for the compounds with x = 0.0-0.5, and the spin reorientation temperature T_{sr} shows a decreasing tendency with increasing Er content. In addition, the Curie temperature T_C and saturation magnetization M_s also decrease monotonically with the Er substitution for Nd in ($Nd_{1-x}Er_x \ge Co_{15.5}V_{1.5}$ compounds.

Keywords : (Nd_{1-x} Er_x)₂ Co_{15.5} V_{1.5}, structure transition, magnetic properties **PACC** : 6110, 8230B, 7530G, 7530K

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China Grant No. G2000067106).