

* 专题评述 *

 $R_{m+n}Co_{5m+3n}B_{2n}$ 的合成、晶体结构和磁性能*梁敬魁^{1,2} 陈怡¹ 陈小龙¹

1. 中国科学院物理研究所 凝聚态物理中心, 北京 100080; 2. 中国科学院材料物理中心, 沈阳 110015

摘要 综述了作者测定的 R-Co-B 三元系 R = Nd, Pr, 600℃ 长时间退火和 R = Sm, Gd, 700℃ 长时间退火的等温截面相关系. 应用结构组合概念, 对于 $R_{m+n}Co_{5m+3n}B_{2n}$ 化合物设计合成了 $m=2, n=1$ 的 $R_3Co_{13}B_2$ (R = Nd, Pr, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Y) 和 $m=2, n=3$ 的 $R_5Co_{19}B_6$ (R = Pr, Nd) 新型化合物. 用 X 射线粉末衍射和 Rietveld 峰型拟合法测定并修正了它们的晶体结构以及化合物的易磁化方向. 应用振动样品磁强计、提拉样品磁强计以及不同磁取向样品的 M(H)-H 曲线, 测定了新化合物 $R_3Co_{13}B_2$ 和 $R_5Co_{19}B_6$ 的 Curie 温度 T_c 、饱和磁化强度 M_s 和各向异性场 H_A . $R_{m+n}Co_{5m+3n}B_{2n}$ 在相同 n 的情况下, 随 m 值的增加, 化合物的 T_c 和 M_s 增大, 在 m 相同的情况下, 随 n 值的增加, H_A 增大. 并研究了 Ni 部分替代 $Nd_3Co_{13}B_2$ 中的 Co, 对 $Nd_3Co_{13-x}Ni_xB_2$ 化合物磁性的影响, Ni 含量的增加, 自旋转变温度 T_{SR} 单调的降低, 并在 $x=3$ 时室温下磁化方向为易轴, 讨论了 $R_{m+n}Co_{5m+3n}B_{2n}$ 的晶体结构与磁性能的关系, 探讨了作为永磁材料的可能的合成途径.

关键词 R-Co-B 三元相关系 $R_3Co_{13}B_2$ $R_5Co_{19}B_6$ 晶体结构 磁性能

发现 $Nd_2Fe_{14}B$ 可作为实用永磁材料^[1,2] 以来, 为探索新型永磁材料, R-T-B 三元系 (R 为稀土元素, T 为 Fe, Co, Ni 过渡族金属), 特别是由 RT_5 (CaCu₅ 型结构) 衍生的金属间化合物, 得到广泛的重视. 在 Sm-Co-B 三元系中发现 $Sm_{1+n}Co_{5+3n}B_{2n}$ 系列化合物具有很高的磁晶各向异性场 H_A . 例如 $SmCo_5$ ($n=0$), $SmCo_4B$ ($n=1$), $Sm_3Co_{11}B_4$ ($n=2$) 和 $SmCo_3B_2$ ($n=\infty$) 在 4.2K H_A 分别为 71T, 120T, 116T 和 130T^[3], 然而它们的饱和磁化强度 M_s 和 Curie 温度 T_c 较低, Fe 替代部分 Co, Pr 替代部分 Sm, 以及 N, C 的填隙, 虽提高了 M_s 和 T_c , 但仍不能符合永磁材料的要求^[4].

Kuzma 等^[5] 研究了 R-Co-B (R = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Lu, Y) 三元系在 400 ~ 800℃ 长时间退火处理后固相线下的相关系. 在这些三元体系中, 他们只观察 $R_{1+n}T_{5+3n}B_{2n}$ 系列 $n=1, 2, 3$ 和 ∞ 的化合物. $R_{1+n}T_{5+3n}B_{2n}$ 系列的化合物可以看成是一层 RT_5 和 n 层 RT_3B_2 (它们均属六角晶系, 空间群为 $P6/mmm$, $Z=1$, 1a 被 1R 占据, 2c 分别被 2T 和 2B 占据, 3g 均被 3T 占据)

2000-10-16 收稿, 2001-01-22 收修稿稿

* 国家自然科学基金重点项目 (批准号: 59631070) 和国家重点基础研究发展规划项目 (批准号: G1998061307-RE0204) 资助

通过 3g 等效点共面沿 C 轴堆积而成. 考虑到 RCO_5 为铁磁性, RCO_3B_2 为反磁性, 由于 B 替代 RCO_5 中的 Co, 大大提高了化合物的 H_A . 但 B 的 2p 电子与 Co 的 3d 电子的杂化又迅速降低了化合物的 T_c 和 M_s . 我们试图改善制备方法在保持高 H_A 的情况下, 增加过渡金属 Co 和 Fe 在化合物中的相对含量, 合成 m 层 RT_5 和 n 层 RT_3B_2 沿 C 轴交错堆积的化合物. 综合评述 R-Co-B 三元系和 $\text{R}_{m+n}\text{Co}_{5m+3n}\text{B}_{2n}$ 系列化合物以及部分 Ni 替代 Co 的 $\text{R}_3\text{Co}_{13-x}\text{Ni}_x\text{B}_2$ 体系的关系、晶体结构和磁性能.

1 R-Co-B 三元系 (R = Pr, Nd, Sm, Gd) 相关系^[6~9]

制备样品的原料为质量分数 w 高于 99% 的稀土 R、Co 和 CoB 合金. 在 R-Co-B 三元系的富 Co 部分 (Co 的含量分别高于 NdCo_2 和 CoB), 每个体系制备的试样约 50 个. 按所需的成分称量原料, 为确保试样均匀在电弧炉中翻转熔化 5~6 次. 烧损量一般情况下低于 1% (经成分化学分析 Sm 损失量可达 100%). 试样在真空中经 600°C (R = Pr, Nd) 或 700°C (R = Sm, Gd) 均匀化处理 3 个月或 4 个月, 快速冷却至室温. 经 X 射线物相分析构筑了 R-Co-B (R = Pr, Nd) 三元系 600°C 等温截面图和 R-Co-B (R = Sm, Gd) 三元系 700°C 等温截面图.

1.1 R-Co-B (R = Pr, Nd) 三元系

Nd-Co-B 和 Pr-Co-B 两个三元系的富 Co 部分存在结构类型相同的二元化合物和 11 个三元化合物. 这两个体系等温截面的相关系相同. 同一三元化合物在不同三相区内点阵常数不变. 表明三元化合物不存在可观察的固溶区, 属单一成分的化学配比化合物. 两相区退化为一 条线. 图 1(a) 全部三角形区域为相应的三相区. 直线为联接两个相的两相平衡区.

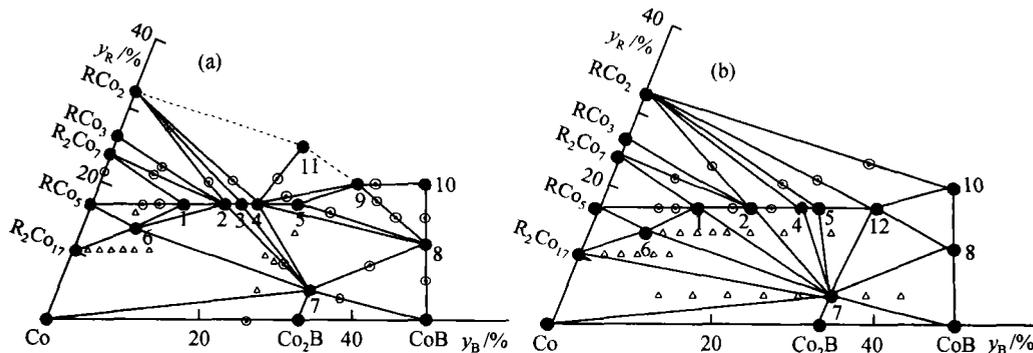


图 1 R-Co-B 三元系等温截面图

(a) R = Pr, Nd, 600°C 等温截面; (b) R = Sm, Gd, 700°C 等温截面. ● 为单相, ⊙ 为两相, △ 为三相. 1~12 分别为: $\text{R}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$, RCO_4B , $\text{R}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$, $\text{R}_3\text{Co}_{11}\text{B}_4$, $\text{R}_2\text{Co}_7\text{B}_3$, $\text{R}_2\text{Co}_{14}\text{B}$, $\text{RCO}_{12}\text{B}_6$, RCO_4B_4 , $\text{R}_2\text{Co}_5\text{B}_3$, RCO_2B_2 , $\text{R}_2\text{Co}_5\text{B}_2$, RCO_3B_2

与文献[5]所得的结果相比, 我们所得 R-Co-B (R = Pr, Nd) 三元系等温截面图与文献[5]的结果不相同. 在我们所研究的成分范围, 文献[5]只观察到 9 个三元化合物. 其中一个 $\text{R}_2\text{Co}_9\text{B}$ (R = Pr, Nd) 三元化合物在我们的研究工作中没有观察到. 同时该化合物在文献[5]中没有给出晶体结构和 X 射线衍射数据. 在我们测得的相关系图中, 该组分 ($\text{R}_2\text{Co}_9\text{B}$) 为 RCO_5 和 $\text{R}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$ 两相区. 此外, 在 R-Co-B (R = Pr, Nd) 三元系中, 我们还成功地合成文献[5]未观察到的另外 3 个三元化合物: $\text{R}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$, $\text{R}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$ 和 $\text{R}_2\text{Co}_{14}\text{B}$. 因此三相区的划分和两相区的连线我

们的结果与文献[5]存在差异.

1.2 R-Co-B(R = Sm, Gd)三元系

Sm-Co-B 和 Gd-Co-B 两个三元系的富 Co 部分的在 700℃ 等温截面的相关系图相同. 它们与 R-Co-B(R = Pr, Nd)体系相比稍有差异. R-Co-B(R = Sm, Gd)三元系在我们研究的成分范围只观察到 9 个三元化合物. 其中 RCO_3B_2 (R = Sm, Gd)在 R-Co-B(R = Pr, Nd)三元系中没有观察到. 此外,在 R-Co-B(R = Pr, Nd)体系中观察到的 $R_5Co_{19}B_6$, $R_2Co_5B_3$, $R_2Co_5B_2$ 3 个三元化合物在 Sm(Gd)-Co-B 的体系中没有观察到. 与 Pr(Nd)-Co-B 三元系相同,同一三元化合物在不同的三相区内,其点阵常数不变. 表明三元化合物不存在可观察到的固溶区,属单一成分的化学配比化合物,两相区退化为一-条线. 图 1(b)的全部三角形区域为相应的三相区. 直线为联接两个相的两相区.

与文献[5]所得结果相比,在我们所研究成分范围内,观察到的有 7 个三元化合物: RCO_4B , $R_3Co_{11}B_4$, $R_2Co_7B_3$, RCO_3B_2 , $RCO_{12}B_6$, RCO_4B_4 和 RCO_2B_2 . 我们观察到而文献未见报道的有两个三元化合物: $R_3Co_{13}B_2$ 和 $R_2Co_{14}B$. 文献[5]报道的,但我们没观察到的有 3 个三元化合物 R_2Co_9B , $R_5Co_8B_5$ 和 $R_2Co_5B_2$. 因而相区的划分存在差异.

表 1 R-Co-B(R = Pr, Nd, Sm, Gd)体系三元化合物类型

序号	化合物	结构类型	空间群	观察到的稀土硼化物	点阵常数		
					a(Å)	b(Å)	c(Å)
1	$R_3Co_{13}B_2$	$La_3Ni_{13}B_2$	P6/mmm	R = Pr, Nd, Sm, Gd	5.089		10.818
2	RCO_4B	$CeCo_4B$	P6/mmm	R = Pr, Nd, Sm, Gd	5.086		6.901
3	$R_5Co_{19}B_6$	新构型	P6/mmm	R = Pr, Nd	5.133		16.652
4	$R_3Co_{11}B_4$	$Ce_3Co_{11}B_4$	P6/mmm	R = Pr, Nd, Sm, Gd	5.140		9.742
5	$R_2Co_7B_3$	$Ce_2Co_7B_3$	P6/mmm	R = Pr, Nd, Sm, Gd	5.159		12.767
6	$R_2Co_{14}B$	$Nd_2Fe_{14}B$	I4 ₂ /mmm	R = Pr, Nd, Sm, Gd	8.646		11.865
7	$RCO_{12}B_6$	$SrNi_{12}B_6$	R3m	R = Pr, Nd, Sm, Gd	9.502		7.471
8	RCO_4B_4	$NdCo_4B_4$	P4 ₂ /n	R = Pr, Nd, Sm, Gd ^{a)}	7.070		3.822
9	$R_2Co_5B_3$	新构型	Cccc	R = Pr, Nd	5.13	38.2	10.77
10	RCO_2B_2	$BaAl_4$	I4/mmm	R = Pr, Nd, Sm, Gd	3.586		9.747
11	$R_2Co_3B_2$	$Ce_2Co_3B_2$	P6 ₃ /mmc	R = Pr, Nd	5.115		20.565
12	RCO_3B_2	$Ce_2Co_3B_2$	P6/mmm	R = Sm, Gd	5.079		3.031 ^{b)}

点阵常数取 R = Nd 的数值,点阵常数随 R^{3+} 的离子半径减小而减小, Nd^{3+} 与 Pr^{3+} 离子半径相近. a) $GdCo_4B_4$ 属 $CeCo_4B_4$ 结构类型,空间群为 P4₂/mmc. b) 点阵常数取 R = Sm 的数值

在 $R_{m+n}Co_{5m+3n}B_{2n}$ 系列,由于我们在较低温度(600 ~ 700℃),长时间退火(4 ~ 6 个月)成功地合成了文献所没有报道的 $R_3Co_{13}B_2$ (R = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Y) 和 $R_5Co_{19}B_6$ (R = Pr, Nd)两类化合物. 它们可能是在低于 800℃ 由 $RCO_5 + 2RCO_4B \rightleftharpoons R_3Co_{13}B_2$ 和 $2RCO_4B + R_3Co_{11}B_4 \rightleftharpoons R_5Co_{19}B_6$ 包晶反应形成的. 由于反应速度慢,难以用热分析法准确测定其包晶反应温度. 一般而言轻稀土比重稀土容易形成 $m \geq 2$ 的化合物. m 愈大,愈难以合成. 除较低温度长时间退火处理外,机械合金化和非晶化、以及熔态非晶化,适当温度热处理,可能是制备 $m \geq 2$ 这类化合物的有效方法. R-Co-B 体系的相图有待于进一步充实完善.

2 $R_{m+n}Co_{5m+3n}B_{2n}$ 化合物晶体结构与磁性能^[10~13]

2.1 $R_{m+n}Co_{5m+3n}B_{2n}$ 化合物的晶体结构

$R_{m+n}Co_{5m+3n}B_{2n}$ 是 RCO_5 的衍生结构, 由 m 层 RCO_5 和 n 层 RCO_3B_2 通过 $P6/mmm$ 空间群的 3 个 Co 占据的相同 3g 等效点系平面, 沿 Z 轴交错堆积而成的结构. 图 2 是 $R_{m+n}Co_{5m+3n}B_{2n}$ 系列目前已合成的化合物的晶体结构示意图, 其中 $m=2, n=1$ 和 $m=2, n=3$ 两种类型的化合物是我们首次合成的, 其空间结构为 $P6/mmm$, 晶体的点阵结构常数见表 1, a 值虽随 m 和 n 值的增加而略有增大, 但基本上 $a \approx a_0$, c 随 m 和 n 值的增加而增大, $c \approx mc_0 + nc'$. a_0 和 c_0 为 RCO_5 的点阵常数, $a_0 \approx 5.1 \text{ \AA}$, $c_0 \approx 3.955 \text{ \AA}$, c' 为 RCO_3B_2 的点阵常数 c 值, $c' \approx 2.930 \text{ \AA}$. $m=2, n=1$ 的 $R_3Co_{13}B_2$ ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Y}$) 和 $m=2, n=3$ 的 $R_5Co_{19}B_6$ ($R = \text{Pr, Nd}$) 化合物是 $m=2$ 系列化合物中的 2 个新类型. 空间群为 $P6/mmm$, 每单胞含一个化合式单位, 表 2 和表 3 分别是 $Nd_3Co_{13}B_2$ 和 $Nd_5Co_{19}B_6$ 化合物用粉末衍射法测定, Rietveld 法修正的晶体结构, 剩差因子 R_p 分别为 12.5% 和 13.6%. 其他稀土的同类型化合物的原子参数也相近. 图 3(a) 和 (b) 分别为 $Nd_3Co_{13}B_2$ 和 $Nd_5Co_{19}B_6$ 合金 X 射线粉末衍射图谱, $CuK\alpha$ 辐射.

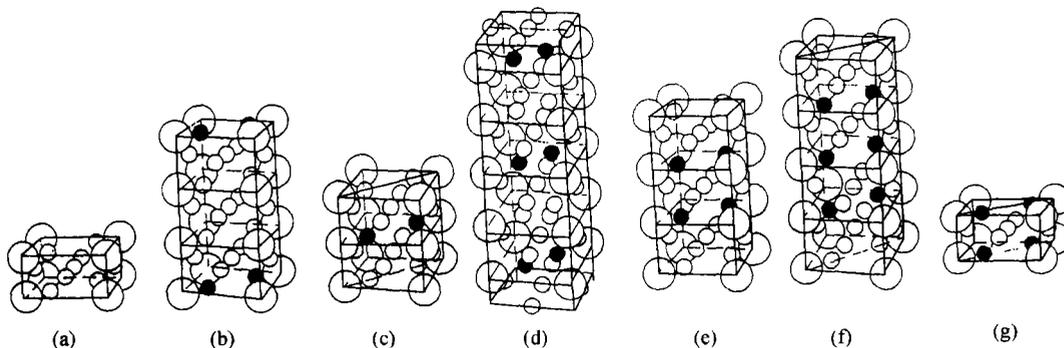


图 2 已合成的 $R_{m+n}Co_{5m+3n}B_{2n}$ 化合物的晶体结构

大圆圈为稀土元素, 小空圆圈为 Co 原子, 小实圆圈为 B 原子. (a) RCO_5 ($m=1, n=0$), (b) $R_3Co_{13}B_2$ ($m=2, n=1$), (c) RCO_4B ($m=1, n=1$), (d) $R_5Co_{19}B_6$ ($m=2, n=3$), (e) $R_3Co_{11}B_4$ ($m=1, n=2$), (f) $R_2Co_7B_3$ ($m=1, n=3$), (g) RCO_3B_2 ($m=0, n=1$)

表 2 $Nd_3Co_{13}B_2$ 的晶体结构和近邻配位原子间距

原子	等效点系	原子序数			近邻配位数	平均原子间距 (\AA)				
		x/a	y/b	z/c		Nd-Nd	Nd-Co	Nd-B	Co-Co	Co-B
1Nd(1)	1a	0	0	0	2Nd(2) + 12Co(2) + 6B	3.550	2.922	2.928		
2Nd(2)	2e	0	0	0.329	1Nd(1) + 1Nd(2) + 6Co(1) + 12Co(2)	3.617	3.172			
4Co(1)	4h	1/3	2/3	0.3159	3Nd(2) + 3Co(1) + 3Co(3)		2.932		2.698	
6Co(2)	6i	1/2	0	0.1346	2Nd(1) + 2Nd(2) + 4Co(2) + 2Co(1) + 2B		3.107		2.505	2.061
3Co(3)	3g	1/2	0	1/2	4Nd(2) + 4Co(3) + 4Co(1)		3.134		2.502	
2B	2c	1/3	2/3	0	3Nd(1) + 6Co(2)			2.928		2.062

$P6/mmm, a = 5.0722(4) \text{ \AA}, c = 10.7840(5) \text{ \AA}$

表 3 $Nd_5Co_{19}B_6$ 的晶体结构和近邻配位原子间距

原子	等效点系	原子序数			近邻配位数	平均原子间距(Å)				
		x/a	y/b	z/c		Nd-Nd	Nd-Co	Nd-B	Co-Co	Co-B
1Nd(1)	1b	0	0	1/2	2Nd(2) + 12Co(2) + 6B(1)	3.370	2.960	2.963		
2Nd(2)	2e ₁	0	0	0.2976	1Nd(1) + 1Nd(3) + 6Co(1) + 6Co(2) + 6Co(3)	3.360	3.147			
2Nd(3)	2e ₂	0	0	0.0964	1Nd(2) + 1Nd(3) + 6Co(3) + 6Co(4) + 6B(2)	3.281	2.951	2.694		
4Co(1)	4h ₁	1/3	2/3	0.2955	3Nd(2) + 3Co(2) + 3Co(3)		2.964		2.469	
6Co(2)	6i ₁	1/2	0	0.4114	2Nd(1) + 2Nd(2) + 4Co(2) + 2Co(1) + 2B(1)		3.075		2.522	2.091
6Co(3)	6i ₂	1/2	0	0.1742	2Nd(2) + 2Nd(3) + 4Co(3) + 2Co(1) + 2B(2)		3.081		2.546	1.999
3Co(4)	3f	1/2	0	0	4Nd(3) + 4Co(4) + 4B(2)		3.027		2.566	2.151
2B(1)	2d	1/3	2/3	1/2	3Nd(1) + 6Co(2)			2.963		2.091
4B(2)	4h ₂	1/3	2/3	0.0936	3Nd(3) + 3Co(3) + 3Co(4)			2.964		2.075

$P6/mmm$, $a = 5.1328(3)\text{Å}$, $c = 16.6519(5)\text{Å}$

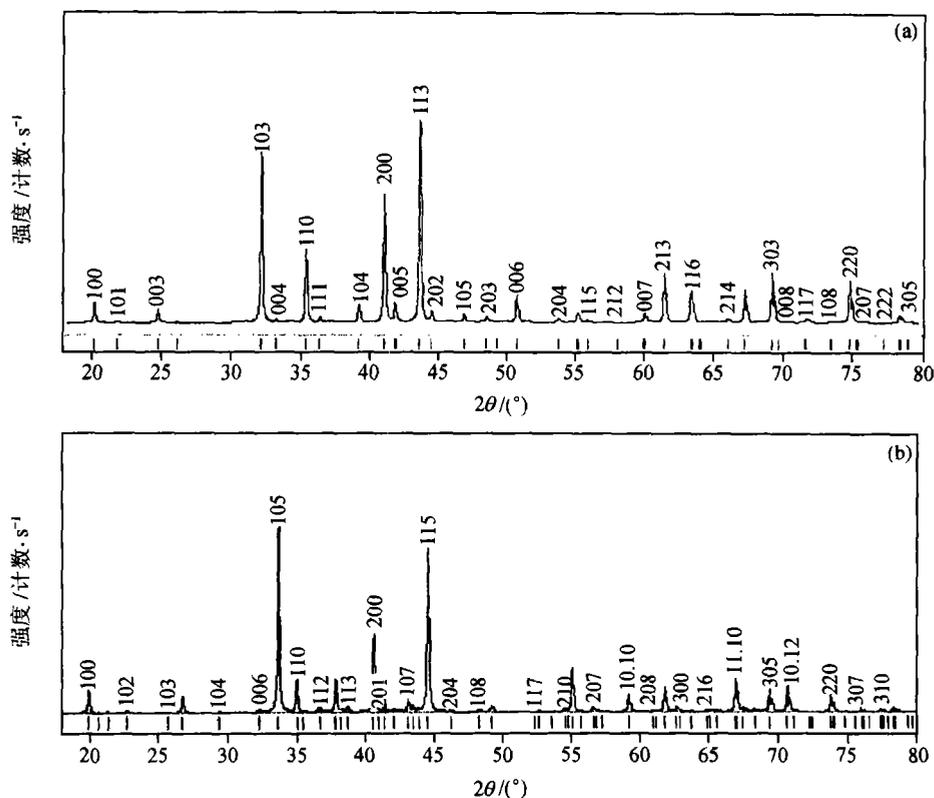


图 3 $Nd_3Co_{13}B_2$ (a)和 $Nd_5Co_{19}B_6$ (b)的粉末衍射图, $CuK\alpha$ 辐射. 下部垂直线为衍射线位置

从表 2 和表 3 可见,对于 $Nd_3Co_{13}B_2$ 化合物,Co(1)和 Co(2),分别偏离理想位置 0.188Å 和 0.35Å ,对于 $Nd_5Co_{19}B_6$ 结构,Co(2)和 Co(3),分别偏离理想位置 0.190Å 和 0.450Å ,其他原子基本占据理想位置.与偏离理想位置 Co 在 C 方向相邻的 Nd 和 B 的原子间距将出现过短或过长的现象.原子间距异常将影响化合物的稳定性和磁性能. $R_{m+n}Co_{5m+3n}B_{2n}$ ($m \geq 2$) 化合物稳定性较低,必须在低于包晶反应温度长时间退火处理才能获得.在包晶反应温度以上将分解,因而难以合成. $R_5Co_{19}B_6$ 的部分原子比 $R_3Co_{13}B_2$ 偏离理想位置更大,所以它更难以合成.

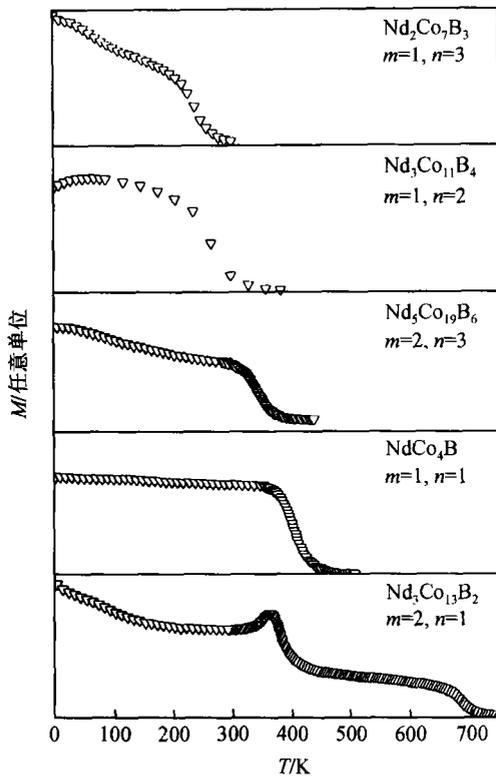


图 4 $\text{Nd}_{m+n}\text{Co}_{5m+3n}\text{B}_{2n}$ 在 0.05T 低场下粉末试样的热磁曲线

2.2 $\text{R}_{m+n}\text{Co}_{5m+3n}\text{B}_{2n}$ 化合物的磁性能

图 4 是 $\text{Nd}_{m+n}\text{Co}_{5m+3n}\text{B}_{2n}$ 粉末试样在 0.05T 的低场下用振动样品磁强计测量的磁化强度 M 随温度 T 的变化曲线. 以 M^2-T 作图, 外推 $M^2=0$ 的温度为 Curie 温度 T_c , 见表 4. 由于 B 含量的增加, 使 Co-Co 的交换作用减弱和 B 的磁稀释作用, 导致 T_c 随 B 含量的增加而单调下降. m 不变, T_c 随 n 的增加而下降; n 不变, T_c 随 m 增加而升高. 对于 $m=2, n=1$ 的 $\text{Nd}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$ 和 $m=1, n=2$ 的 $\text{Nd}_3\text{Co}_{11}\text{B}_4$ 化合物分别在 370 K 和 110 K 观察到自旋重取向转变温度 T_{SR} .

$\text{Nd}_{m+n}\text{Co}_{5m+3n}\text{B}_{2n}$ 化合物小于 40 μm 的粉末试样, 在温度为 5 K 下, 用提拉样品磁强计测定 $0 \sim 5.17 \times 10^6$ A/m 磁场范围内的磁化强度 $M(H)$, 从 M 对 $1/H$ 曲线的线性部分, 外推到 $1/H=0$ 时对应的 M 值, 为该化合物的饱和磁化强度 M_s , 其结果见表 4. 在 $\text{Nd}_{m+n}\text{Co}_{5m+3n}\text{B}_{2n}$ 化合物中, 磁矩的耦合与 Nd-Co 二元金属间化合物相似, Nd 的磁矩与 Co 的磁矩平行. $\text{Nd}_{m+n}\text{Co}_{5m+3n}\text{B}_{2n}$ 的每化合式单位的磁矩 $\mu_s = (m+n)\mu_{\text{Nd}} + (5m+3n)\mu_{\text{Co}}$, μ_{Nd} 和 μ_{Co} 分别为 Nd 和 Co 原子的平均磁矩. Co 在 $\text{Nd}_{m+n}\text{Co}_{5m+3n}\text{B}_{2n}$ 结构中具有 3 种与 B 原子的不同配位, 它们具有不同的磁矩. Co(0), Co(1) 和 Co(2) 分别表示 Co 原子的上下两层均无 B 原子、有一层 B 原子和上下两层均有 B 原子.

表 4 $\text{Nd}_{m+n}\text{Co}_{5m+3n}\text{B}_{2n}$ 的磁性能

化合物	T_c/K	T_{SR}/K	$\gamma_B/\%$	$M_s(5\text{K})$ (μ_B/fu)	μ_{Co} (μ_B)	$\mu_{\text{Co}(0)}$ (μ_B)	$\mu_{\text{Co}(1)}$ (μ_B)	$\mu_{\text{Co}(2)}$ (μ_B)	$H_A(5\text{K})$ 10^6 A/m	易磁化方 向(298K)
NdCo_5	910	—	0	9.1	1.22	1.2	—	—	2.4	面
$\text{Nd}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$	710	370	11.1	20.8	0.91	1.2	0.57	—	14.3	面 \rightarrow 轴 ^{a)}
NdCo_4B	460	—	16.7	5.8	0.70	1.2	0.53	—	8.0	单轴
$\text{Nd}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$	380	—	20.0	21.5	0.34	1.2	0.14	0	27.1	面
$\text{Nd}_3\text{Co}_{11}\text{B}_4$	350	100	22.2	12.4	0.31	1.2	0.17	0	39.0	锥 \rightarrow 面 ^{a)}
$\text{Nd}_2\text{Co}_7\text{B}_3$	320	—	25.0	8.0	0.29	1.2	0.27	0	—	面

a) 在 5K 下比较自由粉末样品和磁场平行于难磁化方向的 $M-H$ 的曲线以及根据室温磁取向样品的 X 射线图谱所得的结果

对于 $m=2, n=1$ 的 $\text{Nd}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$, $\mu_{\text{Co}} = [4\mu_{\text{Co}(0)} + 3\mu_{\text{Co}(1)} + 6\mu_{\text{Co}(2)}]/13$

对于 $m=2, n=3$ 的 $\text{Nd}_5\text{Co}_{19}\text{B}_6$, $\mu_{\text{Co}} = [4\mu_{\text{Co}(0)} + 6\mu_{\text{Co}(1)} + 6\mu_{\text{Co}(2)} + 3\mu_{\text{Co}(2)}]/19$

对于 $m=1$ 的其他化合物, $\mu_{\text{Co}} = [2\mu_{\text{Co}(0)} + 6\mu_{\text{Co}(1)} + 3(n-1)\mu_{\text{Co}(2)}]/(3n+5)$

合理假设 Nd^{3+} 的原子磁矩为 $3\mu_B$ ^[14], 根据 NdCo_5 的磁矩, $\mu_{\text{Co}(0)}$ 为 $1.2\mu_B$ ^[15]. 由于 B 的价

电子将填充 $Co(2)-3d$ 轨道,如同 $NdCo_3B_2$ 化合物^[16], $\mu_{Co(2)} = 0$. 计算得到的不同位置 Co 的磁矩列于表 4 中. Co 原子平均磁矩 μ_{Co} 随 B 含量增加而减小,与能带结构计算的 $p-d$ 轨道杂化降低在 $Fermi$ 能的态密度和减少 $3d$ 带的分裂^[17]的结果相一致. $\mu_{Co(1)}$ 随 B 含量的变化,约在 y_B 为 20% 处存在一个最小值. 虽然 B 含量的增加, μ_{Co} 随之下降,但由磁矩假设为 0 的 $\mu_{Co(2)}$ 的 Co 原子数目增加,导致计算的 $\mu_{Co(1)}$ 值增加.

磁晶各向异性的测定方法,取研磨足够细的粉末试样,与环氧树脂胶按重量比为 1:1,均匀混合,并将其压成薄片状,垂直放入室温下场强为 1T 的磁场中静态磁取向 6 h,在环氧树脂胶硬化后取出,进行 X 射线衍射实验,室温下 X 射线衍射图谱见图 5. 所获得室温下易磁化方向,见表 4. 在 $Nd_3Co_{13}B_2$ 和 $Nd_3Co_{11}B_4$ 化合物中,观察到自旋重取向现象,分别相应于 $Nd_3Co_{13}B_2$ 在 370K 由异面转变为异轴磁化方向. $Nd_3Co_{11}B_4$ 在 100K 由异锥转变为异面磁化方向, $Nd_{m+n}Co_{5m+3n}B_{2n}$ 的磁图为图 6 所示. 对于 $Pr_{m+n}Co_{5m+3n}B_{2n}$ 体系,相应化合物也观察到自

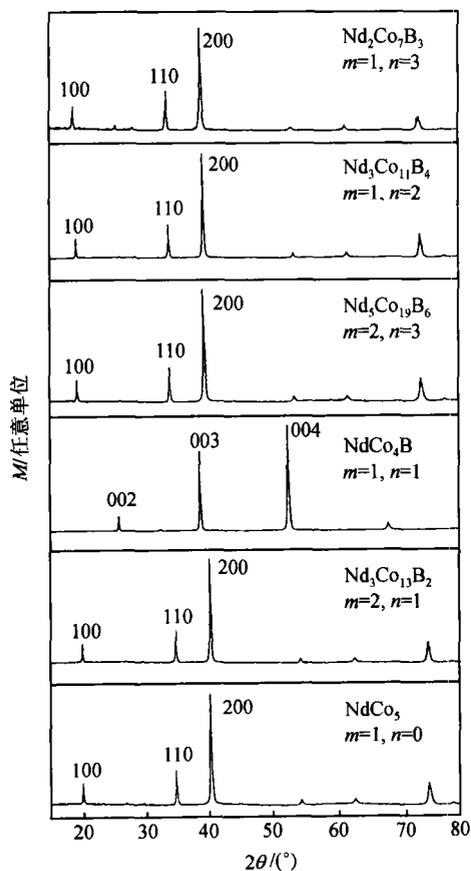


图 5 $Nd_{m+n}Co_{5m+3n}B_{2n}$ 磁取向试样的室温 X 射线衍射图谱

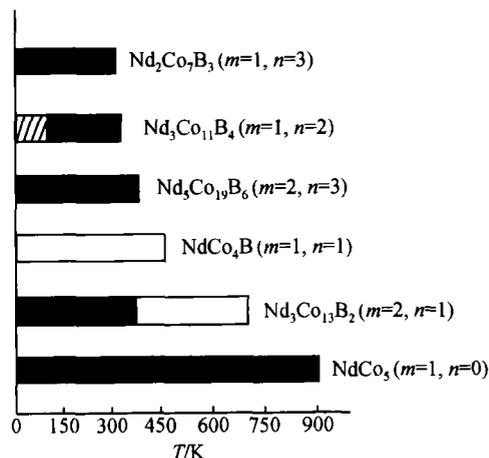


图 6 $Nd_{m+n}Co_{5m+3n}B_{2n}$ 化合物磁图

□ 轴各向异性; ■ 锥各向异性; ▨ 面各向异性

旋重取向现象,但其 T_{SR} 温度下降, $\text{Pr}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$ 的 T_{SR} 约为 300K, 在室温下可观察到其易磁化方向为 C 轴.

测定各向异性场 H_A 样品的制备方法: 将研磨足够细的样品与环氧树脂胶按重量比 1:1 混合均匀后将样品填入内径为 3.5 mm 的塑料小管中, 对于室温为面磁晶各向异性的样品在 1T 场强垂直于样品小管的轴向, 在转动样品小管的情况下磁取向约 6 h; 对于室温为轴磁晶各向异性的样品, 采用静态法取向, 1T 磁强平行于样品小管轴向, 磁取向约 6 h; 待环氧树脂胶硬化后取出, 测定试样易磁化方向的 $M_{//}-H$ 曲线和难磁化方向 $M_{\perp}-H$ 曲线, 外推易磁化曲线的线性部分和难磁化方向的线性部分的交点, 即为该化合物的各向异性场 H_A , 所得结果见表 4. 除易轴的 NdCo_4B 外, H_A 随 B 含量的增加而增大.

3 $\text{Nd}_3\text{Co}_{13-x}\text{Ni}_x\text{B}_2$ 的结构与磁性^[18]

在系列 $\text{Nd}_{m+n}\text{Co}_{5m+3n}\text{B}_{2n}$ 化合物中, $\text{Nd}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$ 化合物具有较高 Curie 温度和饱和磁化强度, 但在室温下该化合物为面易磁化方向, 限制其在永磁材料方面的应用. 根据有关文献的报道, CaCu_5 型的 RT_5 及其衍生化合物通过其他金属元素部分替代化合物中的过渡族元素, 有可能改变其磁晶各向异性和其他磁性能. 我们曾用 Fe, Ni, Cu, Al, Si 等元素部分替代 $\text{Nd}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$ 化合物中的 Co, 研究其结构和磁性能. 其中 Ni 可较为多量地替代 Co, 并对其磁性能产生显著的影响.

用电弧熔化法制备了一系列 $\text{Nd}_3\text{Co}_{13-x}\text{Ni}_x\text{B}_2$ ($x = 0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0$) 合金, 在 600°C 退火 2 个月, 试样经 X 射线衍射分析, 均为单相 $\text{Nd}_3\text{Co}_{13}\text{B}_2$ 基固溶体. Ni 在 $\text{Nd}_3\text{Co}_{13-x}\text{Ni}_x\text{B}_2$ 中的固溶度 x 约为 5, 点阵常数随 Ni 含量 x 的变化, 见表 5. 从表 5 可见, 随 Ni 含量的增加, 对点阵常数的影响是各向异性的, 点阵常数 a 随之下降, c 则随之增加. a 呈线性下降 $a = a_0 - 0.031x$ ($x \leq 5$), c 在 $x \leq 3$ 为线性增加 $c = c_0 + 0.220x$, 而后随 x 增加, c 值增加缓慢. 单胞体积在 $x < 4$ 范围, 随 x 增加而线性增大 $v = v_0 + 0.20x$; 随后体积随 x 增加基本不变, Co 与 Ni 的原子半径分别为 1.25\AA 和 1.24\AA , 点阵常数随 Ni 含量的变化, 可能意味着 Ni 的择优替代, 但由于 Ni 与 Co 原子散射因子相近, 难以用 X 射线衍射方法测定, Co 和 B 的中子吸收系数大, 也难以用中子衍射方法测定.

表 5 $\text{Nd}_3\text{Co}_{13-x}\text{Ni}_x\text{B}_2$ 的点阵常数, Curie 温度 T_c , 饱和磁矩 M_s , 自旋重取向温度 T_{SR} 和各向异性场

H_A 随 Ni 含量 x 的变化

Ni 含量	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$v(\text{\AA}^3)$	$T_c(\text{K})$	$T_{SR}(\text{K})$	$M_s(5\text{K})(\mu_B/\text{fu})$	$\langle\mu_{Co}\rangle(\mu_B)$	易磁化方向
$x = 0$	5.0722	10.7840	240.27	710	370	20.8	0.91	面→轴
$x = 1$	5.0690	10.8060	240.46	660	340	19.7	0.89	面→轴
$x = 2$	5.0660	10.8270	240.64	600	300	18.3	0.85	面→轴
$x = 3$	5.0630	10.8500	240.87	520	270	17.4	0.84	面→轴
$x = 4$	5.0600	10.8690	241.00	480	240	16.5	0.83	面→轴
$x = 5$	5.0565	10.8813	240.94	420	210	15.6	0.82	面→轴

图 7 是用振动样品磁强计测定的 $M-T$ 热磁曲线. 从图 7 可见, 所有样品在低于 Curie 温度均存在有自旋重取向现象. $\text{Nd}_3\text{Co}_{13-x}\text{Ni}_x\text{B}_2$ 的 Curie 温度 T_c 和自旋重取向温度 T_{SR} 见表 5. T_c 和 T_{SR} 均随 Ni 含量的增加而线性下降. 图 8 为 $\text{Nd}_3\text{Co}_{13-x}\text{Ni}_x\text{B}_2$ 化合物经磁场取向后的室

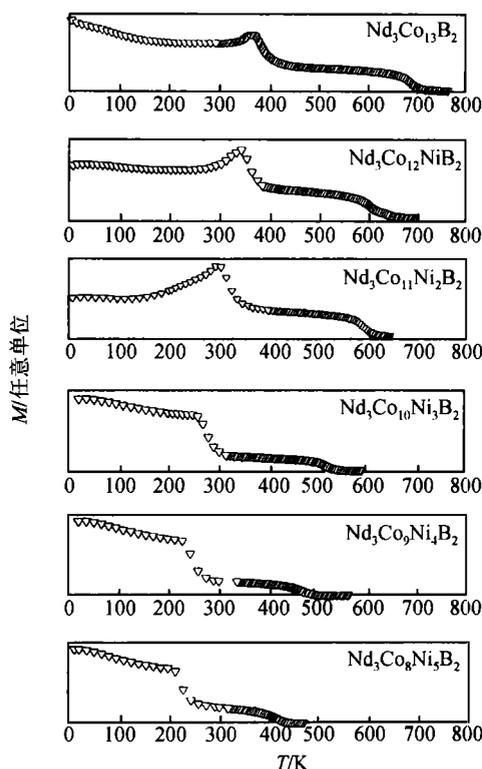


图 7 $Nd_3Co_{13-x}Ni_xB_2$ ($x=0, 1, 2, 3, 4, 5$) 在 0.05T 低场下粉末试样的热磁曲线

温 X 射线衍射图谱. $x=0$ 和 $x=1$ 的试样室温下为面易磁化方向, $x=2$, 易磁化方向为 (103) 和 (113). $x \geq 3$ 的合金为轴易磁化方向. 这说明 $x=0$ 和 $x=1$ 在 T_{SR} 温度以上也是轴各向异性. T_{SR} 自旋重取向温度相应于化合物从面易磁化方向转变为轴易磁化方向的温度. $x=2$ 的化合物的 $T_{SR}=300$ K, 室温下的 X 射线图谱相应于在室温从易面到易轴的转变过程. 图 9 是 $Nd_3Co_{13-x}Ni_xB_2$ ($x=0, 1, 2, 3, 4, 5$) 在 5K 用提拉样品磁强计测得的自由粉末的磁化曲线 $M(H)-H$.

从 M 对 $1/H$ 曲线的线性部分外推至 $1/H=0$ 的磁化强度, 为该合金的饱和磁化强度 M_s , 所得结果见表 5. M_s 随 Ni 替代 Co 量的增加而单调地下降. 在低含量的 Ni ($x \leq 2$), M_s 随 Ni 增加下降较快, 随后线性下降. Ni 含量的增加, Ni 不仅起着磁稀释作用, 同时也使得 Co-Co 相互作用减弱. 这两方面因素导致 $Nd_3Co_{13-x}Ni_xB_2$ 化合物的 Curie 温度 T_c 和饱和磁化强度都随 Ni 含量增加而降低或减小.

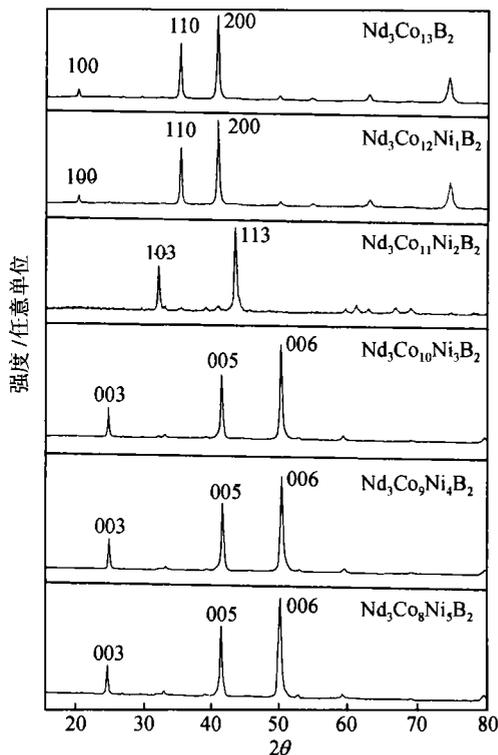


图 8 $Nd_3Co_{13-x}Ni_xB_2$ ($x=0, 1, 2, 3, 4, 5$) 磁取向试样室温下的 X 射线衍射图谱

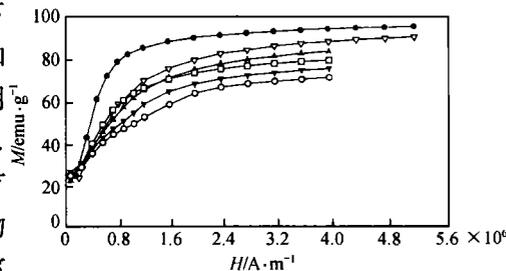


图 9 $Nd_3Co_{13-x}Ni_xB_2$ (从上至下 $x=0, 1, 2, 3, 4, 5$) 在 5K 自由粉末样品的磁化曲线

4 讨论

通过较低温或非晶化试样在适当温度的长时间退火处理,成功地获得了 $m = 2$ 的 $R_{m+n}Co_{5m+3n}B_{2n}$ 系列化合物. 在保持较大的各向异性场 H_A 的情况下,对于相同 n 值的 $R_{m+n}Co_{5m+3n}B_{2n}$ 化合物,随着 m 值的增加, Curie 温度 T_c 上升,饱和磁化强度 M_s 增加. 在合适元素的替代下, $R_{m+n}Co_{5m+3n}B_{2n}$ 化合物有可能从面易磁化方向在室温下转变轴易磁化方向. $(R_1, R_2)_{m+n}(Co, M)_{5m+3n}B_{2n}$ 及其衍生化合物有可能成为永磁材料的候选者.

合成 $R_{m+n}Co_{5m+3n}B_{2n}$ ($m > 2$) 化合物以提高饱和磁矩 M_s 和 Curie 温度 T_c 的可能途径:

(1) 先制备 RCO_5 和 $R_3Co_{13}B_2$ 或 RCO_3B_2 前驱物,由于前驱化合物一般都是易碎的,按所需的成分比例,在球磨机粉碎混合为均匀的细微晶或非晶态,压饼后在合适的温度退火扩散处理或继续球磨合金化,通过 $P6/mmm$ 空间群的等效点系 $3g$ 共面组合有可能合成出 $m > 2$ 的 $R_{m+n}Co_{5m+3n}B_{2n}$ 新型化合物.

(2) 将 $m > 2$ 的 $R_{m+n}Co_{5m+3n}B_{2n}$ 组分高温熔化后,淬冷为非晶态,而后在合适的温度退火处理,以期合成新化合物.

(3) 用高原子磁矩的 Fe 替代 Co 也是提高化合物饱和磁矩的途径之一. $CaCu_5$ 型的 “ RFe_5 ” 化合物虽不存在,然而 Fe 与稀土 R 可以形成 $CaCu_5$ 型的衍生化合物 R_2Fe_{17} . 它具有与 $CaCu_5$ 型结构 $3g$ 等效点相同的晶面. 从结构组合的观点, $mR_2(Fe, Co)_{17} + nRCO_3B_2$ 组合,似也值得尝试.

此外稀土原子的相互替代对改善磁性,特别是易磁化方向也将会起重要的作用.

致谢 感谢魏志锋同志帮助输入编排工作.

参 考 文 献

- 1 Sagawa M, et al. New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe(invited). J Appl Phys, 1984, 55: 2083
- 2 Croat J J, et al. Pr-Fe and Nd-Fe base materials: a new class of high-performance permanent magnets(invited). J Appl Phys, 1984, 55: 2078
- 3 Ido H, et al. Magnetic study of $Sm_{n+1}Co_{5+3n}B_{2n}$ ($n = 0, 1, 2, 3$) in a pulsed high field, Physica B, 1992, 177: 265
- 4 Ido H, et al. New magnetic material based on $SmCo_4B$, J Appl Phys, 1994, 76: 6165
- 5 Kuzma Y B, et al. Phase diagram of R-Co-B systems. Izv Akad Nauk SSSR, Neorg Mater, 1974, 10: 265, 2223; 1977, 13: 923; 1980, 16: 832; 1983, 19: 487, 1757; 1988, 24: 1485
- 6 Chen Y, et al. The ternary system Nd-Co-B. J Alloys and Compounds, 1999, 288: 170
- 7 Chen Y, et al. The ternary system Pr-Co-B. J Alloys and Compounds, 1999, 289: 96
- 8 Chen Y, et al. Phase relation in the system Gd-Co-B. J Alloys and Compounds, 2000, 296: L1
- 9 Chen Y, et al. Phase relation in the system Sm-Co-B. J Alloys and Compounds, 2000, 305: 216
- 10 Chen Y, et al. Crystallographic and magnetic properties of intermetallic compound $Nd_3Co_{13}B_2$. Appl Phys Lett, 1999, 74: 856
- 11 Chen Y, et al. Syntheses and magnetic properties of $R_{m+n}Co_{5m+3n}B_{2n}$ compounds. J Phys Condens Matter, 1999, 11: 8251
- 12 Chen Y, et al. Syntheses and magnetic properties $Pr_3Co_{19}B_6$. Phys Rev B, 2000, 6: 3502
- 13 Chen Y, et al. Phase relation, crystal structure and magnetic properties of Nd-Co-B borides. Chem Materials, 2000, 12: 1240
- 14 Legvold S, et al. Rare earth metals and alloys, In: Handbook of Ferromagnetic Materials, 1980, 1: 1813

- 15 Ito T, et al. Magnetocrystalline anisotropy and spin reorientation in $Gd_{1-x}Dy_xCo_4B$. *J Appl Phys*, 1996, 79: 5507
- 16 Ido H, et al. Magnetic susceptibility of RCo_3B_2 ($R = Y, Sm, Gd, Dy$). *J Appl Phys*, 1994, 75: 7140
- 17 Aoki M, et al. Electronic structure and magnetism of C15 type Lavers phase compounds $Y(Co, Al)_2$ and $Y(Co, Si)_2$. *Physica B*, 1992, 177: 259
- 18 Chen Y, et al. Structure, exchange interaction and magnetic phase transition of $Nd_3Co_{13-x}Ni_xB_2$ intermetallic compounds. *IEEE Trans Magn*, 2000, 36(4): 2037