

# Ce<sub>2</sub>(Co,Si)<sub>17</sub> 化合物的结构与磁晶各向异性 \*

胡社军<sup>1,2,3</sup> 刘正义<sup>2</sup> 魏兴钊<sup>2,3</sup> 曾德长<sup>2,3</sup>

F.R. de Boer<sup>3</sup> K.H.J. Buschow<sup>3</sup>

(1. 广东工业大学 2. 华南理工大学 3. Van der Waals-Zeeman Institute,  
The University of Amsterdam, The Netherlands)

**摘 要** 用真空电弧熔炼了 Ce<sub>2</sub>Co<sub>17-x</sub>Si<sub>x</sub> 化合物, 研究了化合物的结构与内禀磁性. 研究了 Si 原子在 Co 次晶格四种晶位的择优占位与 Co 次晶格磁晶各向异性的关系. 结果表明, 18h 晶位对 Co 次晶格磁晶各向异性的负贡献起重要作用.

**关键词** Ce-Co 永磁材料 磁晶各向异性 择优占位

**分类号** TM271, O482

**文章编号** 1005-3093(2000)04-0438-07

## CRYSTAL STRUCTURE AND MAGNETOCRYSTALLINE ANISOTROPY OF Ce<sub>2</sub>(Co, Si)<sub>17</sub> COMPOUNDS

HU Shejun<sup>1,2,3\*\*</sup> LIU Zhengyi<sup>2</sup> WEI Xingzhao<sup>2,3</sup> ZENG Dechang<sup>2,3</sup> F.R.de  
Boer<sup>3</sup> K.H.J.Buschow<sup>3</sup>

(1. *Guangdong University of Technology, Guangzhou 510643*

2. *South China University of Technology, Guangzhou 510641*

3. *Van der Waals-Zeeman Institute, The University of Amsterdam, the Netherlands*)

**ABSTRACT** Ce<sub>2</sub>Co<sub>17-x</sub>Si<sub>x</sub> compounds with Si concentration up to  $x = 4$  were prepared by vacuum arc melting. The structure and intrinsic magnetic properties of these compounds, including their crystal structure parameters, Curie temperature, spontaneous moments, average moment per Co-atom, anisotropy fields and anisotropy constants, were studied by means of X-ray diffraction and magnetic measurements. Special attention was paid to the relationship between the magnetocrystalline anisotropy of the Co-sublattice and the preferred site occupation of Si atoms over the four available crystallographic sites on the Co-sublattice. The results showed that 18 site plays an important role to contribute negative Co-sublattice anisotropy in R<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> compounds.

\* 国家自然科学基金资助项目 59771026, 中国教育部 - 荷兰教育科学部合作项目, 荷兰技术科学基金 (STW) 资助.  
1999年8月10日收到初稿; 2000年2月28日收到修改稿.

本文联系人: 胡社军, 广州市 510643, 广东工业大学 (五山校区) 机械系

\*\* To whom correspondence should be addressed

**KEY WORDS** Ce-Co permanent materials, magnetocrystalline anisotropy, preferred crystallographic site occupation

2:17 型稀土 (R)- 钴 (Co) 化合物具有很高的居里温度和较高的饱和磁化强度, 但只有  $R=\text{Sm}$ , Er 和 Tm 的化合物在室温下具有单轴各向异性. 近年来的研究表明, 以非磁性类金属原子 (M) 替代 Co, 可使  $\text{R}_2\text{Co}_{17-x}\text{M}_x$  ( $R=\text{Gd}$ 、Y、Er、Pr、Ho 和 Dy;  $M=\text{Ga}$ , Al 和 Si) 化合物的室温磁晶各向异性由易面转变为易轴<sup>[1~6]</sup>. 一般认为, M 原子在 Co 次晶格中的择优占位导致 Co 次晶格各向异性的转变, 但具体的机理并不清楚. 本文制备了  $\text{Ce}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物, 研究了它的结构和磁性.

## 1 实验方法

用真空电弧炉熔炼  $\text{Ce}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  ( $x=0, 1, 2, 3, 4$ ) 化合物. 原料的纯度为 99.9%. 每个合金锭至少熔炼五次, 以使成分均匀. 合金铸锭用 Ta 箔包裹后封装在先抽真空 ( $10^{-4}\text{Pa}$ ) 然后充入适量高纯 Ar 气的石英玻璃管中, 在 1273K 下退火大约 300h. 将退火后的合金锭磨成粉末, 其颗粒尺寸小于  $20\mu\text{m}$ . 将合金粉末和粘合剂均匀混合后在强度为 1T 的磁场中取向. 取向样品用于 X 射线衍射和磁测量. 用于磁测量的取向样品分别与磁场平行、与磁场垂直或在磁场中旋转取向的方式进行制备.

在室温下用 Philips SR5069 X 射线衍射仪分析以 Si 粉末作为外标的  $\text{Ce}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物粉末样品的晶体结构和取向样品的易磁化方向 (EMD), 标定各衍射峰. 用 GUF14.0 程序软件拟合 X 射线粉末样品衍射峰, 得到点阵常数和晶胞体积.

将块体样品封装在石英玻璃管中, 先抽真空 ( $10^{-4}\text{Pa}$ ) 然后充入适量高纯 Ar 气. 在 0.05T 磁场下用磁天平测量了化合物从室温至 1200K 的热磁曲线. 用 MPMS-5S 超导量子干涉仪 (SQUID) 在 5~300K 和 0~5T 范围内分别测量了化合物的自由粉末样品和取向样品的磁化曲线.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Ce}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$ 化合物的晶体结构

由图 1 可见,  $x=0$  时化合物为  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  型六方结构,  $1 \leq x \leq 2$  时为  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  型菱方结构,  $x=3$  时  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  型菱方结构和  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  型六方结构共存. 当  $x=4$  时, 在化合物内出现多相.  $\text{Ce}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物的点阵常数和晶胞体积列于表 1. 当  $x \leq 1$  时, 其衍射峰主要为 (001), 表明样品在室温下的易磁化方向平行于  $c$ -轴 (图 2).

### 2.2 $\text{Ce}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$ 化合物的居里温度 $T_c$ 和饱和磁化强度 $M_0$

由图 3 得到的化合物的居里温度  $T_c$  也列于表 1. 可以看出, 成分为  $0 \leq x \leq 3$  化合物的  $T_c$  均高于室温. 随 Si 原子浓度增加,  $T_c$  单调下降. 在 2:17 型 R-Co 化合物中, 铁磁性来源于 R-R, R-Co 和 Co-Co 之间的交换作用. 根据 RKKY 模型, R-R 交换作用很弱. 通常 R-Co 交换耦合常数比 Co-Co 交换耦合常数小一个数量级<sup>[4]</sup>. 因此, Co-Co 交换作用对  $T_c$  的贡献是主要的. 在 2:17 型结构的 R-Co 化合物中, 非磁性 Si 原子替代 Co 总是减弱 Co-Co 原子间交换作用, 引起  $T_c$  单调下降.

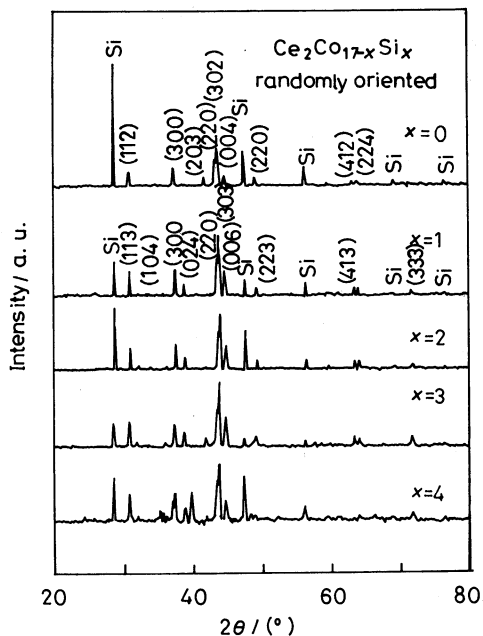


图 1  $\text{Ce}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物粉末样品的 X 射线衍射图

Fig.1 Diagrams of the X-ray diffraction on non-aligned powder samples of  $\text{Ce}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  compounds

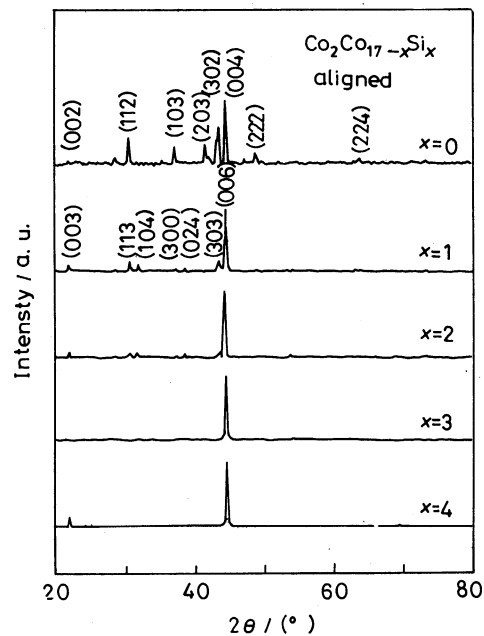


图 2  $\text{Ce}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物粉末取向样品的 X 射线衍射图

Fig.2 X-ray diagrams obtained on magnetically - aligned - powder samples of  $\text{Ce}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  compounds

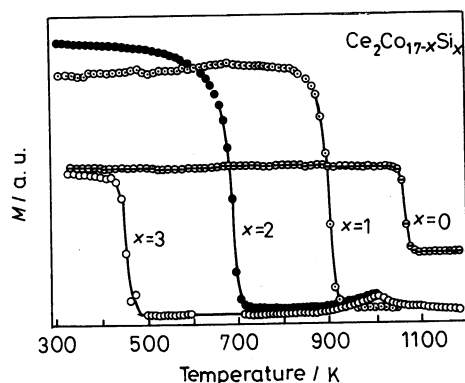


图 3  $\text{Ce}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物的热磁曲线

Fig.3 Temperature dependence of the magnetization above room temperature of  $\text{Ce}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  compounds

$\text{Ce}^{3+}$  对磁矩和各向异性均有贡献,但在 Ce-T 金属间化合物中, Ce 往往将一个电子转移给过渡金属的 3d 电子带而成为  $\text{Ce}^{4+}$ [7], 因此, Ce 在 R-T 化合物中是非磁性的. 图 4 的 (a) 是  $\text{Ce}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物的自由粉末样品在 300K 时的磁化曲线. 由饱和趋近法得到了它们的饱和磁化强度  $M_0$ , 由公式  $\mu_0 = (17-x)\mu_{\text{Co}} - 2\mu_{\text{Ce}}$  可以计算每个 Co 原子的平均磁矩值. 其中  $\mu_{\text{Co}}$  和  $\mu_{\text{Ce}}$  分别为 Co 和 Ce 原子平均磁矩值.  $\text{Ce}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物的主要磁性数据列于表 2.

由表 1 和表 2 可以看出, 含 Ce 化合物的点阵常数与含 Gd 和 Y 化合物的基本相同而与含 Pr 化合物的相差很大; 含 Ce 化合物的饱和磁化强度与含 Y 化合物的基本相同而与含 Pr

表 1  $\text{Ce}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物的晶体结构、点阵常数、居里温度  $T_c$  和室温下的易磁化方向 (EMD)  
 Table 1 Unit-cell parameters, crystal structure, Curie temperature  $T_c$  and easy magnetization direction (EMD) at room temperature in  $\text{Ce}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  compounds

$x$	$a/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	$V/\text{nm}^3$	Structure	$T_c/\text{K}$	EMD(RM)
0	0.8388	0.8144	0.4962	$\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ hexagonal	1067	e-planar
1	0.8348	1.2192	0.7358	$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ rhombohedral	903	e-axial
2	0.8332	1.2199	0.7334	$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ rhombohedral	688	e-axial
3	0.8346	1.2188	0.7352	$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ rhombohedral	452	e-axial
	0.8359	0.8102	0.4903	$\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ hexagonal		

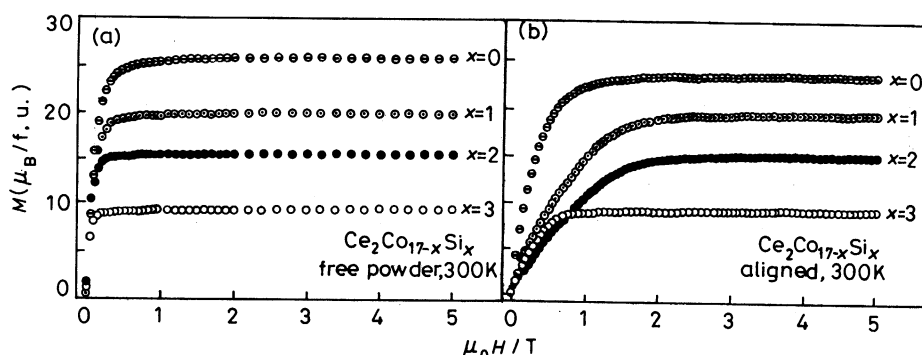


图 4  $\text{Ce}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物的自由粉末样品 (a) 和取向样品 (b) 在 300K 时的磁化曲线

Fig.4 Field dependence of the magnetic moment of  $\text{Ce}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  measured at 5K on powder particles (a) and on magnetically-aligned-powder particles perpendicular to the alignment direction (b)

表 2  $\text{Ce}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物在 5K 和 300K 时的饱和磁化强度  $M_0$ 、各向异性场  $H_A$  和各向异性常数  $K_1$

Table 2 Values at 5K and 300K of the spontaneous moment  $M_0$ , the anisotropy field  $H_A$  and the anisotropy constant  $K_1$  of  $\text{Ce}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  compounds

$x$	$M_0/\mu_B$ (f.u.)		$H_A/\text{T}$		$K_1/\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$	
	5K	300K	5K	300K	5K	300K
0	26.57	25.95	1.10	0.85	0.548	0.414
1	20.88	20.04	1.86	1.50	0.732	0.570
2	17.01	15.71	2.26	1.66	0.728	0.493
3	12.03	9.64	0.95	0.65	0.217	0.119

化合物的有很大差异. 因此, 在  $\text{Ce}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  中, Ce 为四价, 对化合物的磁性无贡献.

由图 5 可见, 随 Si 原子浓度  $x$  增加,  $M_0$  下降的幅度大于由 Si 原子引起的简单磁稀释效应 (图中的虚线), 这是 Si 原子替代 Co 引起化合物中剩余 Co 原子的平均磁矩  $\mu_{\text{Co}}$  减小所致 [5,6].

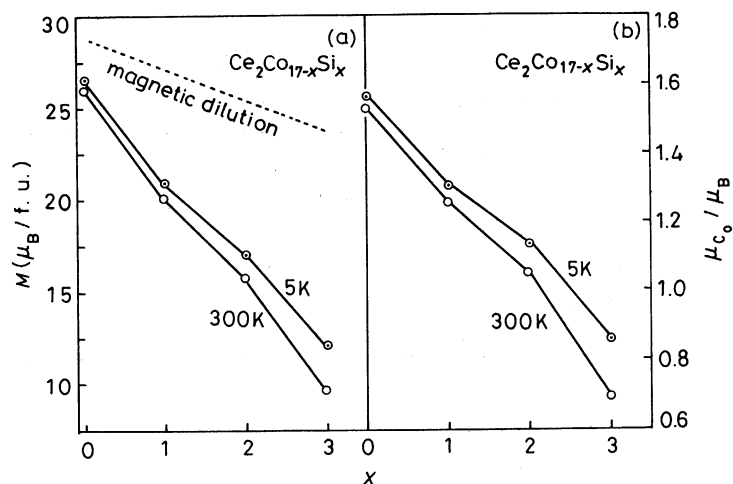


图 5  $\text{Ce}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物在 5K 和 300K 时的饱和磁化强度  $M_0$  (a) 和 Co 原子平均磁矩  $\mu_{\text{Co}}$  (b) 与 Si 原子浓度  $x$  的关系

Fig.5 Concentration dependence of the spontaneous magnetization of  $\text{Ce}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  compounds (a) and concentration dependence of the per Co moment (b) at 5K and 300K

### 2.3 $\text{Ce}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$ 化合物的磁晶各向异性

图 4 的 (b) 是在 300K 下  $\text{Ce}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物取向样品 (难轴) 的磁化曲线. 用奇异点探测 (SPD) 法来确定各向异性场  $H_A$  [6]. 根据  $H_A$  和  $M_0$  值, 由公式  $K_1 = \mu_0 H_A M_0 / 2$  计算了化合物的各向异性常数  $K_1$ .

由于各向异性常数  $K_1$  随磁矩的三次方变化, 而 Si 原子的加入使 Co 原子平均磁矩降低, Si 原子替代 Co 似乎引起 Co 次晶格各向异性单调下降. 然而, 从图 6 可见,  $H_A$  和  $K_1$  先随 Si 原子浓度  $x$  的增加而达到极大值, 而后再下降. 表明在  $\text{Ce}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物中, Co 次晶格的各向异性行为不仅仅取决于 Co 的平均磁矩.

在 Co 次晶格中四个不同晶位上的 Co 原子对 Co 次晶格各向异性贡献的性质是不同的. 对  $\text{Y}_2\text{Co}_{17-x}\text{Al}_x$  电子结构的计算表明 [8], 18f 位的 Co 原子对 Co 次晶格各向异性的贡献是正的, 而 18h, 6c 和 9d 三个晶位上的 Co 原子对 Co 次晶格各向异性的贡献是负的, 其中 6c 位的负贡献最大. 这一理论计算结果被  $\text{RCo}_5$  和  $\text{Y}_2\text{Co}_{17-x}\text{Al}_x$  化合物的核磁共振实验所证实 [8,9]. 因此, 认为  $\text{R}_2\text{Co}_{17}$  室温易面各向异性主要来源于 6c 晶位上的“哑铃状 Co 原子对”.

对  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物的中子衍射实验表明, 当  $x \leq 2$  时, Si 原子优先占 18h 位, 同时很少量地占据 18f 和 9d, 但不占据 6c 位 [10]. 换言之, 在  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物中, 在  $x \leq 2$  的较低浓度范围内, Co 次晶格中处于 18h 位的 Co 原子随着  $x$  的增加而显著减少, 此时处于其它晶位的 Co 原子基本不变; 当 Si 原子在  $x > 2$  的较高浓度范围时, 处于 18f 和 9d 晶位的 Co 原子则明显减少. 显然, 不同浓度的 Si 原子在 Co 次晶格中不同晶位的占位应当与 Co 次晶格的磁晶各向异性随 Si 浓度的演化有关系. 在  $\text{R}_2\text{Co}_{17}$  结构中, 6c 位的 Wigner-Seitz 间隙体积最大, 而 9d 位的 Wigner-Seitz 间隙体积最小 [11], 说明在 Co 次晶格中的间隙尺寸大小不是决定 Si 原子优先占位的首要原因.

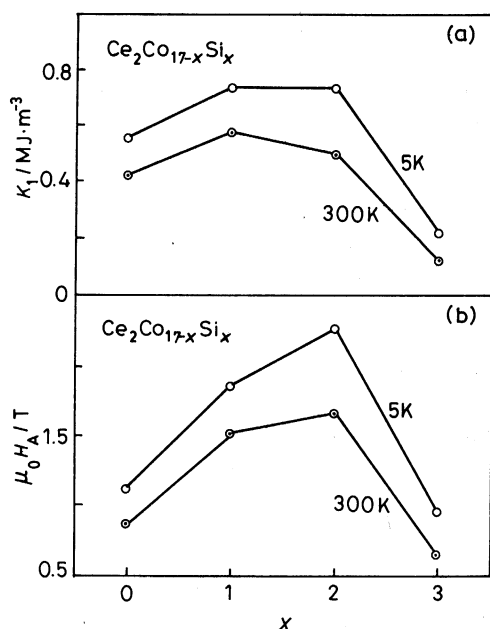


图 6  $\text{Ce}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物在 5K 和 300K 下  $H_A$  和  $K_1$  与 Si 原子浓度  $x$  的关系

Fig.6 Concentration dependence of the anisotropy field  $H_A$  and the anisotropy-constant  $K_1$  of  $\text{Ce}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  compounds at 5K and 300K

$\text{Tb}_2\text{Co}_{17-x}\text{Ga}_x$ <sup>[12]</sup> 和  $\text{Tb}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x$ <sup>[13]</sup> 化合物的中子衍射结果是一致的, 说明同一非磁性原子在 Fe 基和 Co 基 2:17 型化合物中的占位情况类似. 因此, Si 原子在  $\text{Ce}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物中的择优占位情况与上述中子衍射结果所揭示的 Si 原子在  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物中的占位没有明显的差异.

可以看出, Si 原子在 Co 次晶格 18h 位的优先占位随  $x$  的变化与  $H_A$  和  $K_1$  随  $x$  的变化有某种对应关系 (图 6), 即 Si 原子占据 Co 次晶格中的 18h 位使 Co 次晶格的  $H_A$  和  $K_1$  增加, 并且当  $x=2$  时,  $H_A$  和  $K_1$  达到最大值; 继续增加 Si 原子浓度,  $H_A$  和  $K_1$  反而下降. 此外, 图 2 的 X 射线取向样品衍射结果表明, 在 Si 原子优先占据 18h 位的  $x$  范围内,  $\text{Ce}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物在室温下的各向异性已经转变为易轴的. 这说明少量 Si 原子占据 18h 位引起的轴各向异性增强效应足以弥补因磁稀释和 Co 原子磁矩减小产生的对轴各向异性的不利影响. 由此可见, 在  $\text{Ce}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物中, 18h 位的 Co 原子对 Co 次晶格磁晶各向异性的负贡献起很大作用, 而 6c 位的 Co 原子对 Co 次晶格磁晶各向异性的负贡献不是主要的.

### 3 结 论

Ce 在  $\text{Ce}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物中是非磁性的. 随着 Si 原子数目的增加,  $\text{Ce}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物的居里温度、饱和磁化强度以及 Co 原子平均磁矩单调下降. Si 原子在 18h 晶位的择优占位使 Co 次晶格的轴各向异性增加, 因而 18h 位的 Co 原子对 Co 次晶格的磁晶各向异性有重要的负贡献.

## 参 考 文 献

- 1 S.J.Hu, X.Z.Wei, D.C.Zeng, X.C.Kou, Z.Y.Liu, E.Brück, J.C.P.Klaasse, F.R.de Boer, K.H.J.Buschow, *J. Alloys Compds.*, **283**, 83(1999)
- 2 S.J.Hu, X.Z.Wei, O.Tegus, D.C.Zeng, E.Brück, J.C.P.Klaasse, F.R.de Boer, K.H.J.Buschow, *J. Alloys Compds.*, **284**, 60(1999)
- 3 S.J.Hu, X.Z.Wei, D.C.Zeng, X.C.Kou, Z.Y.Liu, E.Brück, F.R.de Boer, K.H.J.Buschow, *J.Magn.Magn.Mater.*, **196**, 707(1999)
- 4 B.G.Shen, B.Liang, Z.H.Cheng, S.Y.Zhang, H.W.Zhang, W.S.Zhan, *Chin.Phys.Lett.*, **15**, 223(1998)
- 5 S.Y.Zhang, B.G.Shen, R.W.Li, X.F.Ruant, B.Liang, H.W.Zhang, F.W.Wang, W.S.Zhan, L.G.Zhang, *J.Phys. Condens.Matter*, **10**, 2445(1998)
- 6 X.Z.Wei, S.J.Hu, D.C.Zeng, Z.Y.Liu, E.Brück, J.C.P.Klaasse, F.R.de Boer, K.H.J.Buschow, *Physica B*, **266**, 249(1999)
- 7 T.W.Capehart, R.K.Mishra, G.P.Meisner, C.D.Fuerst, J.F.Herbst, *Appl.Phys.Lett.*, **63**, 362(1993)
- 8 K.Inomata, *Phys.Rev.*, **B23**, 2076(1981)
- 9 R.L.Streever, *Phys.Rev.*, **B19**, 2704(1979)
- 10 D.P.Middleton, S.R.Mishra, G.J.Long, O.P.Pringle, Z.Hu, W.B.Yelon, F.Grandjean, K.H.J.Buschow, *J.Appl.Phys.*, **78**, 5568(1995)
- 11 G.J.Long, O.A.Pringle, F.Grandjean, W.B.Yelon, K.H.J.Buschow, *J.Appl.Phys.*, **74**, 504(1994)
- 12 O.Moze, L.Giovanelli, W.Kockelmann, C.H.de Groot, F.R.de Boer, K.H.J.Buschow, *J.Alloys Compds*, **264**, 76(1998)
- 13 Z.Hu, W.B.Yelon, S.R.Mishra, G.J.Long, O.A.Pringle, D.P.Middleton, K.H.J.Buschow, F.Grandjean, *J.Appl.Phys.*, **76**, 443(1994)