

# 金属间化合物 $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$ 的磁性能机制研究

罗广圣, 郭 舜

(南昌大学 材料科学与工程系, 江西 南昌 330047)

摘要: 研究了非磁性原子 Si 替代 Co 对  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17}$  金属间化合物结构和磁性的影响。X 射线衍射表明, 所有  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0$ ) 化合物都为  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  型六角结构; 化合物的晶格常数和单胞体积都随 Si 含量的增加而呈线性下降。磁性测量表明,  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物的居里温度和饱和磁化强度均随 Si 含量的增加而呈线性下降。从热磁曲线测量观察到, 当  $0.5 \leq x \leq 3.0$  时  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物出现由易面到易轴的自旋重取向, 自旋重取向温度  $T_{sr}$  随 Si 原子含量的增加先下降, 而后又上升, 在  $x = 2.5$  处出现最低点。

关键词: 稀土; 居里温度; 自旋重取向; 饱和磁化强度; 磁晶各向异性

中图分类号: TG115.27<sup>+</sup> 1

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2001)04-0014-04

在过去二十多年里, 对 2:17 型稀土过渡族金属间化合物进行了广泛的研究<sup>[1,2]</sup>, 尤其是作为基本内禀磁性之一的磁晶各向异性更加为磁性研究者所重视。通过研究<sup>[3,4]</sup>发现, 少量的非磁性原子 Al, Ga, Si 替代过渡族原子不仅没有改变 2:17 型化合物的原有结构, 而且还提高了  $\text{RE}_2\text{Fe}_{17}$  化合物的居里温度, 并使  $\text{RE}_2\text{Fe}_{17}$  和  $\text{RE}_2\text{Co}_{17}$  化合物的单轴各向异性增强或由面各向异性转变成单轴各向异性。本研究选取稀土元素 Ho, 采用 Si 部分替代 Co, 系统地研究了  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0$ ) 化合物的结构以及 Si 替代 Co 对该化合物饱和磁化强度、居里温度和磁晶各向异性的影响。

## 1 实验方法

样品  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0$ ) 按化学配比称料, 原料纯度均在 99.9% 以上。称量后的样品放入电弧炉内, 抽真空至  $10^{-3}\text{Pa}$  左右, 充入高纯的氩气保护, 反复熔炼三遍以使样品达到均匀。将样品抽真空封入石英管中, 在 1310K 温度下退火 88h, 然后快冷至室温。在理学 RINT3000 型 X 射线衍射仪上用 Cu 靶的  $K\alpha$  射线进行 X 射线粉末衍射测量。用振动样品磁强计测量多晶粉末样品的居里温度和自旋重取

向温度, 外磁场为 0.1T。用提拉样品磁强计在低温 1.5K 下测量多晶粉末样品的饱和磁化强度, 外磁场为 0~6.5T。

## 2 结果与讨论

样品的多晶 X 射线粉末衍射结果表明,  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物均呈  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  六角型单相结构。样品的晶格常数  $a, c$  和单胞体积  $V$  (包括  $x = 0$  样品) 示于表 1。  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17}$  母相样品呈  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  六角型结构, 空间群为  $\text{Pb}_3/\text{mmc}$ , 晶格常数为  $a = 0.834\text{nm}$ ,  $c = 1.217\text{nm}$ , 晶胞体积  $V$  为  $0.7340\text{nm}^3$ 。  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物的单胞体积  $V$  随 Si 含量的增加而呈线性下降, 这是因为 Si 原子半径比 Co 小, Si 替代 Co 后产生局域晶格收缩, 引起晶格常数和晶胞体积的相应缩小。

表 1  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物的晶格常数和单胞体积  
Table 1 The lattice constants and unit-cell volume of  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  compounds

Composition	$a/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	$V/\text{nm}^3$
$\text{Ho}_2\text{Co}_{17}$	0.834	1.217	0.7340
$\text{Ho}_2\text{Co}_{16.5}\text{Si}_{0.5}$	0.833	1.216	0.7305
$\text{Ho}_2\text{Co}_{16}\text{Si}_1$	0.832	1.216	0.7289
$\text{Ho}_2\text{Co}_{15.5}\text{Si}_{1.5}$	0.831	1.215	0.7274
$\text{Ho}_2\text{Co}_{15}\text{Si}_2$	0.831	1.215	0.7264
$\text{Ho}_2\text{Co}_{14.5}\text{Si}_{2.5}$	0.830	1.213	0.7246
$\text{Ho}_2\text{Co}_{14}\text{Si}_3$	0.830	1.211	0.7238

收稿日期: 2001-07-02; 修订日期: 2001-09-20

基金项目: 江西省自然科学基金资助项目(9950035)

作者简介: 罗广圣(1970), 男, 副教授, 研究方向为稀土磁性材料。

在  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物中, 饱和磁化强度是  $\text{Ho}^{3+}$  离子和  $\text{Co}^{3+}$  离子磁矩共同作用的结果。表 2 列出了  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物的分子磁矩  $\mu_s$ , 离子  $\text{Ho}$  和  $\text{Co}$  单个分子配比的平均磁矩  $\mu_R$  和  $\mu_{\text{Co}}$  的计算结果。

表 2  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物的磁矩

Table 2 The magnetic moment of  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  compounds

Composition	$\mu/\mu_B$	$\mu_{\text{Co}}/\mu_B$	$\mu_R/\mu_B$
$\text{Ho}_2\text{Co}_{16.5}\text{Si}_{0.5}$	5.77	1.69	11.06
$\text{Ho}_2\text{Co}_{16}\text{Si}_1$	2.95	1.44	10.04
$\text{Ho}_2\text{Co}_{15.5}\text{Si}_{1.5}$	0.76	1.44	10.78
$\text{Ho}_2\text{Co}_{15}\text{Si}_2$	0.38	1.28	9.41
$\text{Ho}_2\text{Co}_{14.5}\text{Si}_{2.5}$	2.45	1.28	8.06
$\text{Ho}_2\text{Co}_{14}\text{Si}_3$	4.04	1.00	4.98

图 1 所示为  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物的饱和磁化强度随 Si 含量变化曲线。由图可见, 随 Si 替代量  $x$  的增加,  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物的饱和磁化强度呈线性下降, 而且下降速度较快。由于 Si 是非磁性元素,  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物的饱和磁化强度是  $\text{Ho}$ ,  $\text{Co}$  磁矩的总和。由表 2 可见, 在  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物中  $\text{Ho}$  和  $\text{Co}$  的平均磁矩都随 Si 含量的增大而减小。显然,  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物总磁矩随 Si 含量的增加而呈线性下降不仅仅是由于非磁性原子 Si 的磁稀释作用, 而且是 Si 的磁稀释和电子杂

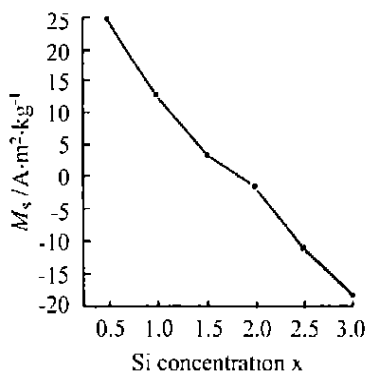


图 1  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  饱和磁化强度随 Si 含量  $x$  的变化曲线

Fig. 1 The Si content dependence of the saturation magnetization of  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  compounds

化<sup>[5]</sup>共同作用的结果。

$\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物的热磁曲线室温以上部分由振动样品磁强计测定, 室温以下部分由提拉样品磁强计测得, 外加磁场均为 0.1T。图 2 为提拉样品磁强计测得的磁化强度 ( $M$ )–温度 ( $T$ ) 热磁曲线, 由图可见, 磁化强度  $M$  随温度  $T$  的升高而逐渐降低, 在某一温度完全消失, 而后随温度的升高又逐渐升高。这是因为在低温下,  $\text{Ho}$  次晶格的磁矩大于  $\text{Co}$  次晶格的磁矩, 随温度的升高,  $\text{Ho}$  次晶格的磁矩下降较快,  $\text{Co}$  次晶格的磁矩下降较慢, 而  $\text{Ho}$  次晶格的磁矩和  $\text{Co}$  次晶格的磁矩是反平行排列的, 故随温度的上升, 必在某一温度  $\text{Ho}$  次晶格的磁矩和  $\text{Co}$  次晶格的磁矩大小相等。此时  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  系列化合物的总磁化强度为零, 该温度点即为抵消点, 该点温度称为补偿温度。图中显示当 Si 含量上升时, 抵消点的温度也随之上升。这是因为 Si 含量增大, 引起了  $\text{Co}$  次晶格磁矩下降, 而只有在更高温度下  $\text{Co}$  次晶格磁矩才能和  $\text{Ho}$  次晶格磁矩完全抵消。

图 3 为  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物居里温度  $T_C$  随 Si 含量  $x$  变化的曲线。从图中可以看出, 随 Si 含量的增加,  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物的居里温度  $T_C$  呈线性下降。这和  $\text{R}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$  ( $\text{M} = \text{Ga}, \text{Al}$  和  $\text{Si}$ ) 化合物有着显著不同<sup>[3,4]</sup>。在  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物中居里温度主要取决于  $\text{Co}$ – $\text{Co}$  和  $\text{Ho}$ – $\text{Co}$  原子之间的直接交换作用, Si 原子的替代使  $\text{Co}$ – $\text{Co}$  原子交换作用变弱, 而稀土  $\text{Ho}$  离子局域性大, 电子云重叠较小, 从而交换作用很弱。因此, 随 Si 原子

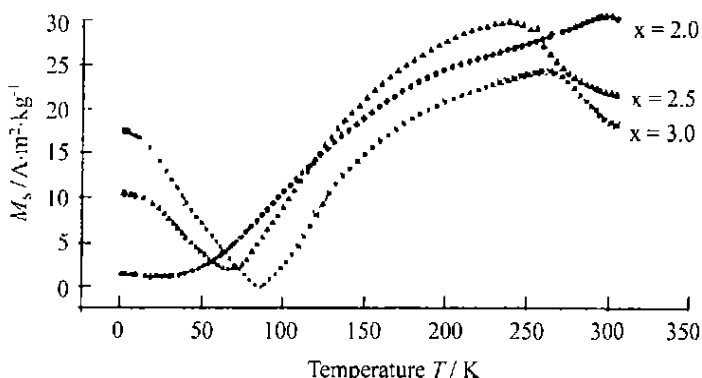


图 2  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物在 0.1T 的  $M$ – $T$  曲线

Fig. 2 The  $M$ – $T$  curves of  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  compounds in a field of 0.1T

替代量增大,  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物居里温度降低。

图 4 是由振动样品磁强计测得的  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  ( $x=1.0$ ) 的磁化强度  $M$  随温度  $T$  变化的曲线。图 4 中  $M(T)$  曲线的尖峰对应自旋重取向温度。  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  的各向异性是  $\text{Ho}$  次晶格和  $\text{Co}$  次晶格各向异性的总和。在低温下,  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17}$  中的  $\text{Ho}$  次晶格是面各向异性, 而  $\text{Co}$  有四个晶位 6c, 18f, 9d, 18h, 其中 18f 晶位上的  $\text{Co}$  表现为轴各向异性, 而 6c 晶位上  $\text{Co}$  的面各向异性特别强<sup>[6]</sup>。  $\text{Ho}$  和  $\text{Co}$  次晶格各向异性都随温度而变化。较低温度时,  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物中的面各向

异性大于轴各向异性。从图 4 中推出  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物可能在  $x=0.5$  时为面各向异性, 当  $0.5 < x < 3.0$  时出现由易面到易轴的自旋重取向, 自旋重取向温度  $T_{\text{sr}}$  随  $\text{Si}$  原子含量的增加先下降, 而后再上升, 在  $x=2.5$  处出现最低点。原因可能在于: 当  $x < 2.5$  时, 非磁性原子  $\text{Si}$  替代的是 6c, 18h, 9d 晶位上的  $\text{Co}$  原子, 使  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物的面各向异性降低, 轴各向异性相对增强。当  $x > 2.5$  时,  $\text{Si}$  原子占据 18f 晶位, 使  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物的轴各向异性相对减小, 导致在  $x=2.5$  时  $T_{\text{sr}}$  出现最小值<sup>[7]</sup>。

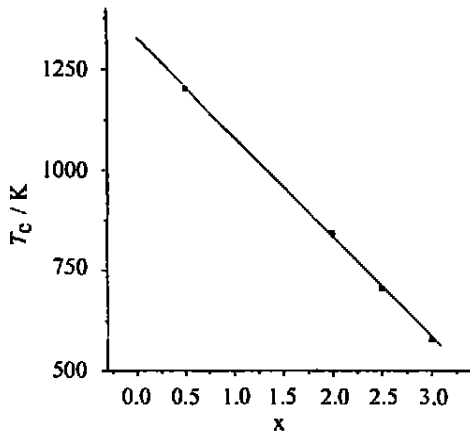


图 3  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物的居里温度随  $\text{Si}$  含量的变化曲线

Fig. 3 The Si content dependence of Curie temperature of the  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  compounds

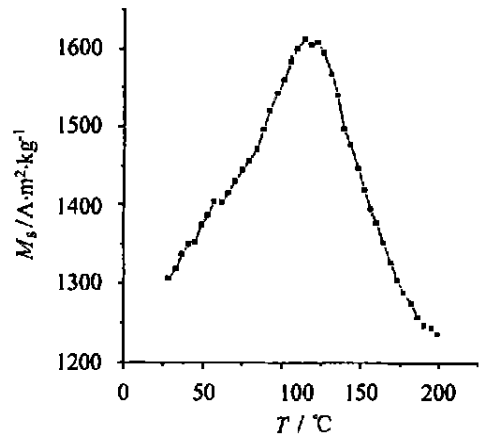


图 4  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  ( $x=1.0$ ) 的磁化强度  $M$  随温度  $T$  的变化曲线

Fig. 4 The temperature dependence of magnetization of  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  ( $x=1.0$ ) compound

### 3 结 论

(1)  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  ( $x=0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0$ ) 化合物均为  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  型六角结构。化合物的晶格常数和单胞体积都随  $\text{Si}$  含量增加而呈线性降低。

(2)  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物的居里温度和饱和磁化强度均随  $\text{Si}$  含量的增加而呈线性下降。

(3)  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  化合物在  $0.5 < x < 3.0$  时出现由易面到易轴的自旋重取向, 这与  $\text{Si}$  原子的占位机制有关。

### 参考文献

[1] CHEN HAI YING, HO WEN WANG, SANKAR S G, et al. Magnetic anisotropy phase diagrams of  $\text{R}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$  compounds ( $\text{R}=\text{Y}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$ ) [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials,

1989, 78: 203–207.

[2] HU BO PING, COEY J M D. A<sup>57</sup>Fe moessbauer study of  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  [J]. Journal of the Less-Common Metals, 1991, 171: 33–39.

[3] JACOBS T H, BUSCHOW K H J, ZHOU G F, et al. Magnetic interactions in  $\text{R}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Al}_x$  compounds ( $\text{R}=\text{Ho}, \text{Y}$ ) [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1992, 116: 220–230.

[4] SHEN B G, CHENG Z H, LIANG B, et al. Structure and magnetocrystalline anisotropy of  $\text{R}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Ga}_x$  compounds with higher Ga concentration [J]. Appl Phys Lett, 1995, 67: 1621–1623.

[5] SHEN B G, LIANG B, CHENG Z H, et al. Magnetic properties of  $\text{Gd}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  compounds [J]. Chin Phys Lett, 1998, 15: 223–225.

[6] DE GROOT C H, BUSCHOW K H J, DE BOER F R, et al. Magnetic properties of  $\text{R}_2\text{Co}_{17-x}\text{Al}_x$  compounds ( $\text{R}=\text{Ho}, \text{Dy}, \text{Y}$ ) [J]. Physica B, 1997, 229: 213–216.

[7] ZHANG SHAO YING, SHEN BAO GEN, LI RUN  
WEI, et al. Structure and magnetic properties of

$\text{R}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0 \sim 3$ ) compounds with  $\text{R} = \text{Y}$  and  $\text{Pr}$   
[J]. J Phys: Condens Matter, 1998, 10: 2445–2452.

## The magnetic properties mechanism study of $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$ intermetallic compounds

LUO Guang-sheng, GUO Shun

(Department of Material Sciences and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

**Abstract:** Effects of substituting small amounts of Si for Co on the structure and magnetic properties of  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17}$  compounds were studied by means of X-ray diffraction and magnetic measurements. All samples are of single phase with the  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ -type structure. The substitution of Si for Co leads to an approximately linear decreasing in the unit cell volume. The analysis indicates that the saturation magnetization and Curie temperature of  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  are found to decrease as  $x$  increasing from 0 to 3. From thermomagnetization curves measurement, it is assumed that a spin reorientation occurs from based plane to  $c$ -axis for  $0.5 < x < 3.0$  in the  $\text{Ho}_2\text{Co}_{17-x}\text{Si}_x$  compounds.  $T_{sr}$ , the temperature of spin reorientation, exists decreasing firstly, and then increasing with increasing of Si concentration, as there is a lowest point at  $x = 2.5$ .

**Key words:** rare earths; Curie temperature; spin reorientation; saturation magnetization; magnetocrystalline anisotropy

\* \* \* \* \*

(上接第 13 页)

## Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of high strength steel 25CrNiWVA

WANG Mao-qiu<sup>1</sup>, DONG Han<sup>1</sup>, HUI Wei-jun<sup>1</sup>, ZHAO Su-wu<sup>2</sup>

(1. Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, China; 2. Fushun Special Steel Co. Ltd., Fushun 112001, China)

**Abstract:** High strength steel 25CrNiWVA was thermally treated at different quenching and tempering temperatures. The results show that when 900~940°C quenched and 340°C tempered, steel 25CrNiWVA was composed of fine martensitic microstructure and had superior mechanical properties as follows:  $\sigma_b \geq 1500\text{MPa}$ ,  $\sigma_{0.2} \geq 1300\text{MPa}$ ,  $\delta_5 \geq 12\%$ ,  $\phi \geq 60\%$ ,  $A_{ku} \geq 50\text{J}$ . Steel 25CrNiWVA can meet with the requirement of high strength and high toughness of aerospace components due to its high resistance to tempering softening.

**Key words:** high strength steel; heat treatment; mechanical property