

$\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Si})_{17}$ 合金的结构与磁性

胡 伯 平 张 寿 恭

(中国科学院物理研究所)

1985 年 2 月 14 日收到

提 要

本文对 Nd-Fe-Si 三元系富铁区域相的结构和磁性进行了研究。结果表明, Nd-Fe-Si 三元系富铁区域 ($\text{Fe} > 40\text{at}\%$), 除出现 NdFe_2Si_2 三元金属间化合物外 ($\text{Si} > 20\text{at}\%$), 同时只出现 $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Si})_{17}$ 二元金属间化合物, 其中 Si 取代 9d 位的 Fe 原子, 而不能形成类似于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的三元金属间化合物。Si 取代 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 中的 9d 位 Fe 原子后, 使晶胞体积缩小; 使饱和磁化强度减小; 同时使 Fe 次晶格的铁磁相互作用增强, 导致居里温度增高; 还使得 Fe 次晶格的易面各向异性减弱, 造成室温下各向异性场减小。

一、引 言

1980 年以来, 人们从微晶角度出发, 开展了稀土-铁化合物永磁性能研究。Croati^[1-4], Koon^[5,6] 和 Hadjipanayis 等人^[7,8] 广泛地研究了 Pr-Fe 和 Nd-Fe 等系微晶永磁, 得到了一些有益的结果。1983 年底, Sagawa 等人研制成功了高磁能积的 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ 烧结永磁体^[9]。它的主相为 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 四方结构^[10,11], 空间群为 $P4_2/mmm$, $a = 8.80 \text{ \AA}$, $c = 12.19 \text{ \AA}$ 。

钕铁硼材料的研制成功, 为人们在稀土-铁为基的三元系中寻求新的永磁材料开辟了广阔的前景。我国稀土资源极为丰富, 因此广泛地研究稀土-铁为基的三元合金及多元合金, 探索新的永磁材料, 具有重大的经济技术意义。

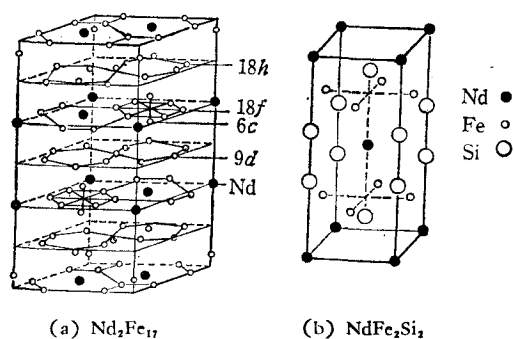
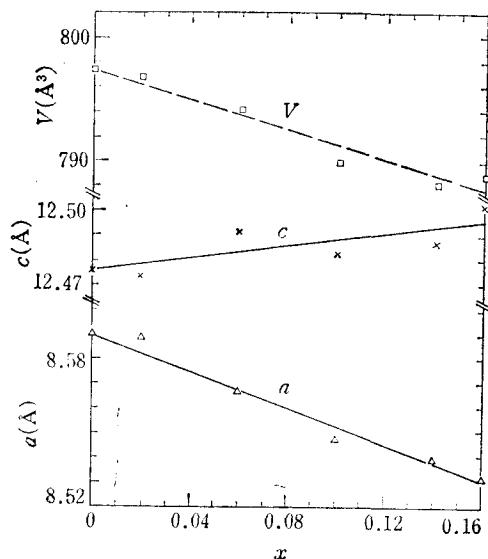
本文研究了 Nd-Fe-Si 三元合金, 观察了在富铁区域是否存在类似 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的三元金属间化合物, 并对所出现的相的结构及磁性进行了研究。

二、实验结果及讨论

选用的所有元素的纯度均大于 99.5 wt%。样品用电弧炉进行熔炼, 并用氩气保护在 1000°C 下进行均匀化处理, 时间为 3 至 6 天。

我们制备了系列 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{17}$ ($x = 0-0.3$) 样品, 经 X 射线衍射分析, 发现当 $x < 0.18$ 时, 合金的主相为 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 结构 (与 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 相同); 当 $x > 0.2$ 时, 合金的主相为 NdFe_2Si_2 (见图 1)。

采用最小二乘法修正, 用计算机计算得到样品的晶格常数随 Si 含量的变化, 如图 2 所示。由图 2 可知, 随着 Si 含量的增大, a 随之减小, c 随之增大, 但晶胞体积则随之减小。

图1 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 和 NdFe_2Si_2 的晶体结构图2 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{17}$ 的晶格常数随 Si 含量的变化

我们设想 Si 原子取代 Fe 原子的理论模型, 用 Yovn 等人的 LAZY PULVERIX 程序^[12], 在计算机上算出理论强度, 并与实验结果比较。实验 X 射线衍射谱用转靶 X 光机得到, 避免了由于样品粉末挤压而造成的择优取向。计算和实验结果见表 1。从表 1 可以看到, Si 原子取代了 9d 位的 Fe 原子。其它几个晶位或随机取代时, 不仅 R 因子比取代 9d 位时大, 而且表 1 中最后两条谱线强度相差太大。这表明, 随着 Si 含量的增加, $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{17}$ 合金的相从 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 变为 $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Si})_{17}$ 赝二元金属间化合物, 再变为 NdFe_2Si_2 三元金属间化合物, 并不出现类似于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的四方相。

图 3 给出了 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{17}$ 的饱和磁化强度随 Si 含量的变化。由于非磁性的 Si 原子取代了磁性的 Fe 原子, 使得饱和磁化强度随 Si 含量的增加而减小。

从图 4 可以看到, 随着 Si 含量的增加, $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{17}$ 的居里温度单调增高。在 R_2Fe_{17} 金属间化合物中, 居里温度与 Fe 次晶格中 Fe-Fe 间距及最近邻数密切相关^[13]。在仅考虑 Fe-Fe 相互作用的情况下, Fe 原子间的临界距离 $d_c \approx 2.52 \text{ \AA}$ ^[14,15], 当 $d > d_c$ 时, 交换作用为“+”; 当 $d < d_c$ 时, 交换作用为“-”。根据 Heisenberg 模型, 交换作用为

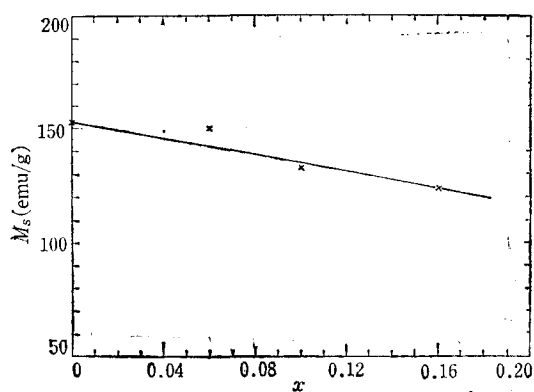
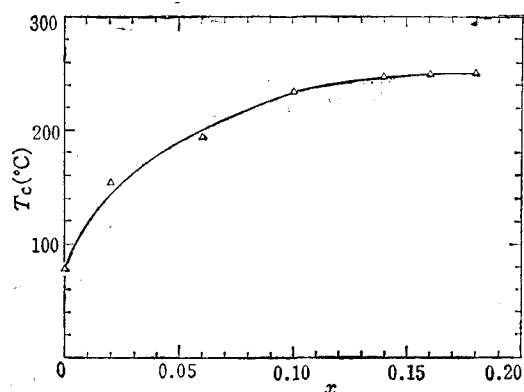
“+”时, Fe-Fe 为铁磁耦合;反之,为反铁磁耦合。我们根据 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 中 Fe-Fe 原子间距和最近邻数^[16,17], 来考虑相互作用的情况。当 Si 原子取代 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 中某个晶位的 Fe 原子后, Fe 次晶格相互作用的情况就会变化,如表 2 所示。表 2 中“+”和“-”符号行的数字分别表示每个晶胞中(见图 1(a))呈铁磁耦合或反铁磁耦合 Fe-Fe 原子对数目。“+/-”表示各晶位 Si 取代 Fe 后铁磁性耦合与反铁磁性耦合之比。从表 2 中的数据可以看到,只有当 Si 取代 $9d$ 位的 Fe 原子时,才能使 Fe 次晶格的铁磁耦合大幅度增强,从而导

表 1 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{17}(x=0.10)$ X 射线衍射强度

$h\ k\ l$	I_{obs}	随机取代 I_{cal}	6C 晶位 Fe:0.0 Si:1.0 I_{cal}	9d 晶位 Fe:0.28 Si:0.72 I_{cal}	18f 晶位 Fe:0.64 Si:0.36 I_{cal}	18h 晶位 Fe:0.64 Si:0.36 I_{cal}
1 1 3	29.4	23.9	25.3	22.5	28.8	20.7
1 0 4	7.59	5.85	7.81	5.84	7.16	7.67
2 1 1	4.31	6.13	9.13	7.66	4.32	4.23
1 2 2	3.25	3.38	4.45	2.47	2.74	4.12
3 0 0	26.3	23.1	18.3	29.4	19.7	27.9
2 0 4	18.9	18.2	14.8	26.9	17.4	15.9
2 2 0 } 3 0 3 }	100	100	100	100	100	100
2 1 4 } 0 0 6 }	38.5	38.8	37.7	36.4	37.9	43.6
2 0 5 }						
2 2 3	10.3	12.7	15.2	10.8	15.2	13.5
4 1 3 } 2 1 7 }	13.0	24.3	24.0	18.3	25.1	23.2
2 3 4 } 2 2 6 }	13.6	24.6	26.2	16.1	26.0	24.1
R(%)		14.4	20.5	12.9	14.8	16.2

注: 1. 在选取 Si (或 Fe) 占位率时考虑了样品中含有的 $\alpha\text{-Fe}$ 。

$$2. R = \sum_i |I_{\text{cal}} - I_{\text{obs}}| / \sum_i I_{\text{obs}}$$

图 3 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{17}$ 饱和磁化强度随 Si 含量的变化图 4 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{17}$ 居里温度随 Si 含量的变化

致铁磁有序温度的增高。

表 2 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 中用 Si 取代 Fe(*i*) 对 Fe 次晶格交换作用的影响

取代晶位	无	6 <i>c</i>	9 <i>d</i>	18 <i>f</i>	18 <i>h</i>
+	162	90	144	54	54
-	93	90	21	39	57
+/-	1.74	1.00	6.88	1.38	0.95

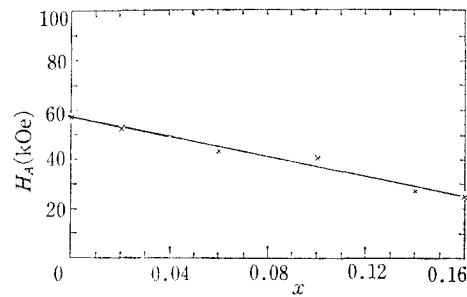
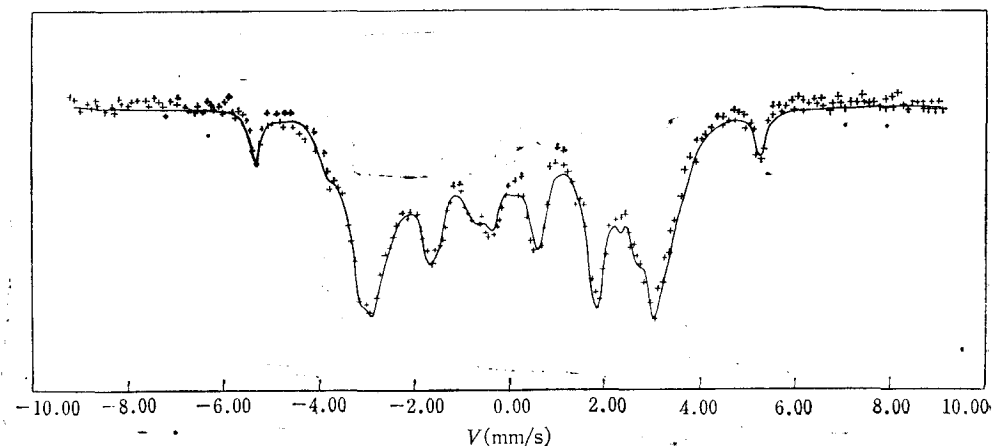
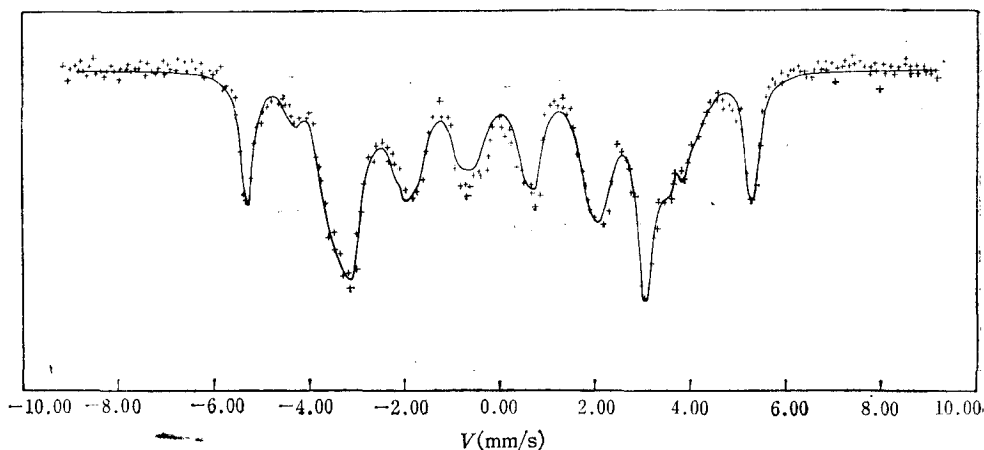


图 5 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{17}$ 室温各向异性场随 Si 含量的变化

将合金粉碎至 $\sim 5 \mu\text{m}$, 并在外磁场 $H \sim 1.2 \times 10^4 \text{Oe}$ 下取向成形。制成粉末取向样品。对 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{17}$ ($x \leq 0.16$) 取向样品的 X 射线衍射分析, 得知它们在室温下均为易面各向异性。并将取向样品用脉冲强磁场测量, 采用一定的方法处理所测曲线^[18,19], 得到样品的室温各向异性场 H_A 如图 5 所示。从图 5 可以看到, 随着 Si 含量的增加, 易面各向异性场 H_A 单调减小, $H_A(x=0.16)$ 比 $H_A(x=0)$ 小 $\sim 30 \text{kOe}$ 。根据单离子模型考虑各向异性^[20,21]。Si 取代 Fe 原子后使 Nd^{3+} 环境改变, 对稀土次晶格会带来一定的影响, 而在室温下这种影响很小。因此, Si 取代 Fe 原子主要造成 Fe 次晶格各向异性变化。由此可知, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 易面各向异性主要来自于 Fe 次晶格。Si 原子取代了 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 中 9*d* 位的 Fe 原子, 减小了 Fe 次晶格中负的交换作用, 使铁磁有序温度增高 (见图 4), 同时也使室温各向异性减小, 这表明 Fe 次晶格的易面各向异性与它的负交换作用相联系。

还对样品 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{17}$ ($x=0$ 和 $x=0.10$) 室温下的 Mössbauer 谱线进行了研究。使用 J. Teillet 等人的程序, 在计算机上解谱拟合。拟合精度: $x=0$ 样品, $\chi^2=991$; $x=0.10$ 样品, $\chi^2=1550$ 。图 6 给出了两个样品的实验谱线和理论拟合曲线。拟合所得的各种参数见表 3。对拟合中应注意的有关问题, 可参见 Gubbens 等人^[22,23] 和杨应昌^[24] 的工作。

从表 3 可以看到, 在 $x=0$ 和 $x=0.10$ 两种情况下, 无论 Si 取代与否, $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{17}$ 6*c* 位的谱线强度和超精细场 H_{hf} 基本不变, 说明 Si 取代 Fe 原子对 6*c* 位影响很小。而 9*d* 位 Fe 原子的谱线强度和超精细场 H_{hf} 变化特别突出, 这说明 Si 取代 9*d* 位的 Fe 原子可能性很大。除 6*c* 外, 其余几个晶位的超精细场 H_{hf} 在含 Si 样品中都有所增大, 这多半

(a) $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{17} (x=0)$ (b) $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{17} (x=0.10)$ 图6 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{17} (x=0 \text{ 和 } x=0.10)$ 室温下的 Mössbauer 谱线(实线为理论谱)

是由于 Si 取代 Fe 原子使 Fe-Fe 间铁磁耦合增强, 导致磁有序温度增高产生的结果。

三、结 论

1. 样品的 X 射线衍射分析, 居里温度变化和室温 Mössbauer 谱线的结果表明, Nd-Fe-Si 三元系富铁区域 ($\text{Fe} > 40\text{at}\%$), 除出现 NdFe_2Si_2 外, 同时只出现 $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Si})_{17}$ 赝二元金属间化合物。其中 Si 取代 $9d$ 位的 Fe 原子, 而不出现类似于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 四方结构的三元金属间化合物。

2. $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Si})_{17}$ 的饱和磁化强度随 Si 含量的增加而减小。

3. $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Si})_{17}$ 的居里温度随 Si 含量的增加而增高。

4. 在室温下, $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Si})_{17}$ 为易面各向异性, 各向异性场 H_A 随 Si 含量的增加而减小。

表3 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{17}$ ($x=0$ 和 $x=0.10$) 室温 Mössbauer 谱线拟合参数

谱号	$IS(\text{mm/s})$		$2\epsilon(\text{mm/s})$		$H_{\text{hf}}(\text{kOe})$		相对强度(%)		占 位
	$x=0$	$x=0.10$	$x=0$	$x=0.10$	$x=0$	$x=0.10$	$x=0$	$x=0.10$	
1	-0.374	-0.020	0.720	0.031	329.080	329.080	2.23	2.52	$6c$
2	-0.562	-0.078	0.517	0.035	138.722	264.259	27.64	8.99	$9d$
3	0.567	0.050	-1.333	0.188	211.939	230.391	7.97	13.01	$18h_1$
4	0.773	0.011	-0.678	-0.258	195.161	229.116	20.40	3.73	$18h_2$
5	0.045	0.080	-0.304	0.348	171.664	197.834	11.95	10.58	$18f_1$
6	0.036	0.007	-0.162	-0.247	191.165	198.166	24.72	39.81	$18f_2$
7	-0.374	-0.020	0.720	0.031	329.080	329.080	5.08	21.37	$\alpha\text{-Fe}$

本工作得到潘孝硕教授的关怀;在完成过程中,得到本所宁太山、王金玲、樊世勇、李靖远、杨伏明、赵汐潮、余伯良、王竹丰、解思深、俞育德和冶金工业部钢铁研究总院桂蓉丽、周希坚等同志的帮助和支持,在此谨表由衷的谢意。

参 考 文 献

- [1] J. J. Croat, *J. Mag. Mag. Mat.*, **24**(1981), 125.
- [2] J. J. Croat, *J. Appl. Phys.*, **53**(1982), 3161.
- [3] J. J. Croat, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-18** (1982), 1442.
- [4] J. J. Croat *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **55**(1984), 2078.
- [5] N. C. Koon and B. N. Das, *Appl. Phys. Lett.*, **39**(1981), 840.
- [6] N. C. Koon *et al.*, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-18** (1982), 1448.
- [7] G. C. Hadjipanayis *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **43** (1983), 797.
- [8] G. C. Hadjipanayis *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **55**(1984), 2073.
- [9] M. Sagawa *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **55**(1984), 2083.
- [10] J. F. Herbst *et al.*, *Phys. Rev.*, **B29**(1984), 4176.
- [11] D. Givord *et al.*, *Solid State Comm.*, **50**(1984), 497.
- [12] K. Yovn *et al.*, *J. Appl. Cryst.*, **10**(1977), 73.
- [13] H. R. Kirchmayr and C. A. Poldy, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* edited by K. A. Gschneidner, Jr. and L. R. Eyring North-Holland Publishing company chap. 14 (1979).
- [14] D. Givord and R. Lemaire, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-10** (1974), 109.
- [15] J. Friedel *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **32**(1961), 325s.
- [16] Q. Johnson *et al.*, *Acta Cryst.*, **B24**(1968), 274.
- [17] A. E. Ray, *Acta Cryst.*, **21**(1966), 426.
- [18] R. S. Perkins and H. Nagel, *Physica*, **80b** (1975), 143.
- [19] U. S. Ram and P. Gaunt, *J. Appl. Phys.*, **54** (1983), 2827.
- [20] J. E. Greeden *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **6** (1973), 387.
- [21] A. S. Ermolenko *et al.*, *Proc. 6th Int. Workshop on R. E. -Co Magnets* (1982), p. 771.
- [22] P. C. M. Gubbens *et al.*, *J. Phys. (Paris) Collq.*, **C6**(1974), 35. *Suppl. au No. 12*, C6—617.
- [23] P. C. M. Gubbens and K. H. J. Buschow, *J. Appl. Phys.*, **44**(1973), 3739.
- [24] 杨应昌, 金属学报, **14**(1978), 51.

STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Si})_{17}$ ALLOYS

HU BO-PING ZHANG SHOU-GONG

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

In this paper, structural and magnetic studies are carried out on the alloys of the iron-rich Nd-Fe-B ternary system. The results show that for the iron-rich ($\text{Fe} > 40 \text{ at\%}$) alloys ternary compound $\text{Nd}_2\text{Fe}_2\text{Si}_2$ is formed ($\text{Si} > 20\%$) as well as pseudobinary compound $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Si})_{17}$, in which Si atoms are substituted for the iron atoms on $9d$ -sites instead of forming new ternary compound as that of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Upon substitution of Si for Fe, both cell volume and magnetization of the $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Si})_{17}$ alloys decrease, but Curie temperature T_c increases due to an enhancement of the ferromagnetic interaction in the Fe sublattice. The room temperature anisotropy fields decrease with increasing Si content as a result of reduction of the plane anisotropy in the Fe sublattice.