

间隙碳原子对 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 化合物 结构与磁性的影响*

孔麟书 沈保根 曹 蕾 王芳卫 赵见高 章 综

中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 北京 100080

官华扬 陈义龙

武汉大学物理系, 武汉 430072

1993年2月9日收到

利用快淬手段获得高碳含量的 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 单相化合物, 系统研究了 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ ($x=0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 2.8$ 和 3.0) 的结构、相稳定性及内禀磁性, 讨论了间隙碳原子对化合物中原子磁矩、交换作用和各向异性的影响, 同时用 ^{57}Fe 穆斯堡尔效应分析了化合物中各个铁晶位的超精细场随碳含量的变化.

PACC: 7550B

一、引 言

富铁的三元 $R_2\text{Fe}_{17}$ 化合物具有较高的饱和磁化强度(铁原子磁矩约为 $2\mu_B$), 可望制作高磁能积的永磁体. 遗憾的是, 这一类型的三元稀土铁化合物有两个明显的缺点: 一是居里温度偏低, 在室温附近; 二是室温时的易磁化方向在垂直于 c 轴的面内. 1985年以来, $2:17$ 型的间隙化合物得到广泛的研究, 尤其是在1990年 Coey 等人发现通过气相-固相反应可形成 $R_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ (x 接近于3) 氮化物^[1], 间隙氮原子使化合物的磁性能得到很大改善, 其中 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 具有制作优质永磁体的性能 ($T_c=473^\circ\text{C}$, $J_s=1.51\text{T}$ 和 $H_A=21.0\text{T}$)^[2]. 利用同样手段获得的 $R_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ ($x\approx 2.0$) 化合物具有与 $R_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 类似的性质^[3]. 但是, 上述气相-固相反应得到的间隙化合物有一个缺点, 就是在高温下(约 700°C) 完全分解成 RC 或 RN 和 $\alpha\text{-Fe}$, 不利于材料的实际应用, 而传统的合金熔炼只能获得碳含量较低的 $R_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 单相 ($x\leq 1$, 对于轻稀土; $x\leq 1.5$, 对于重稀土). 最近, 我们发现利用快淬方法可以获得高稳定、高碳含量的 $R_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 单相^[4-6], 本文系统报道对 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ ($x=0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 2.8$ 和 3.0) 化合物的研究, 阐明 $R_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 的结构与磁性受间隙碳原子影响的一些规律.

二、实验方法

实验中所用样品是在充满高纯氩气的电弧炉中熔炼而成. 为保证成分均匀, 样品熔炼

* 国家自然科学基金资助的课题.

3—4次. 所用原料纯度均高于99.5%. 熔后样品放在底部有小孔的石英管中, 在高纯氩气保护下感应熔化, 然后喷到旋转的铜辊外缘上, 形成宽1—2mm, 厚20—30 μm 的薄带. 用X射线衍射分析样品的晶体结构, 并结合热磁曲线检验样品的单相性. 用振动样品磁强计在弱场下测量样品的居里温度. 用提拉法装置测量样品的磁化曲线和样品在弱场下磁化强度随温度的变化曲线, 分别用来确定饱和磁化强度和观察自旋再取向现象. 提拉法装置利用了超导磁场, 场强可达70kOe.

^{57}Fe 的穆斯堡尔谱是用等加速穆斯堡尔仪(OXFORD MS-500)在12K的温度下测得的, 所用 ^{57}Co 源保持在室温, 用 $\alpha\text{-Fe}$ 进行速度定标, 利用MOSFUN程序分析所测数据.

三、实验结果与讨论

1. $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 单相的形成与结构

X射线衍射谱和热磁曲线表明: 直接熔炼获得的合金样品 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$, 当碳含量 $x \leq 1$ 时, 可形成很好的单相; 当 $x > 1$ 时, 样品中 $\alpha\text{-Fe}$ 开始出现, 并且随 x 的增加 $\alpha\text{-Fe}$ 含量逐渐增加.

我们发现利用快淬方法, 可以降低高碳含量 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 样品中的 $\alpha\text{-Fe}$, 获得较好的单相. 2:17型单相的形成明显依赖于快淬速度, 快淬速度过高, 样品形成非晶态; 快淬速度过低, 样品中仍含有 $\alpha\text{-Fe}$. 图1谱线 *a* 是合金样品 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{2.0}$ 的X射线粉末衍射谱, 样品中含有较多的 $\alpha\text{-Fe}$. 用10m/s的速度快淬后, 获得图1谱线 *b* 所示的单相. 图1谱线 *c* 是快淬样品在1000 $^\circ\text{C}$ 的温度下退火10h后的X射线衍射谱, 可以看到 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 的快淬样品在高温下十分稳定, 与气相-固相反应所得 $R_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 的稳定性显然不同. 图1谱线 *c* 中 $\alpha\text{-Fe}$ 的衍射峰略有增加, 这可能是带状样品在退火过程中表面轻微氧化所致.

除了选择快淬速度能直接获得高碳含量 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 的单相外, 高速快淬的非晶态样品经过适当的退火处理, 也能形成很好的单相. 图2谱线 *a* 是合金样品 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{2.5}$ 的X射线衍射谱, 样品中含有大量 $\alpha\text{-Fe}$. 用47m/s的速度快淬后, 获得图2谱线 *b* 所示的非晶态样品, 该样品在760 $^\circ\text{C}$ 的温度下退火10min, 晶化成2:17型单相, 见图2谱线 *c*.

X射线衍射实验的结果表明: 我们制作的 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 样品, 当 $x < 1.5$ 时, 形成 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 型六角结构; 在 $1.5 < x \leq 2.8$ 的范围内, 形成 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 菱方结构; 在 $x = 1.5$ 附近, 两种2:17型的结构同时存在; $x = 3.0$ 时, $\alpha\text{-Fe}$ 含量较多. 我们知道, $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 型结构与 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型结构非常相似, 唯一的不同点是哑铃对的铁原子在晶格中的排列顺序不同. 一般地, $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 结构的晶格常数 c 和单胞体积约为 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 结构中相应数值的三分之二. 值得注意的是, 快淬 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ ($x > 1.5$) 的结构, 不同于气相-固相反应所得 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 的结构, 后者属于 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 型结构^[7].

$\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ ($x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$ 和 2.8) 的晶格常数 a, c 和单胞体积 V 示于图3. 为了便于比较, 对于菱方结构图3中所示为 $\frac{2}{3}c$ 和 $\frac{2}{3}V$ 的数值. 可以看出 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 的单胞体积随碳含量的增加而增加, 由于碳的原子半径小于铁的原子半径, 体积增加意味着碳原子进到2:17晶格中的间隙晶粒, 而不是取代铁原子占据晶位.

2. 磁测量的结果

表1列出 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 的分子磁矩 $\mu_{\text{分子}}$, 居里温度 T_c 和自旋再取向温度 T_{sr} , 分子磁矩 $\mu_{\text{分子}}$ 是由1.5K的饱和磁化强度计算而得.

表1 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 的分子磁矩 $\mu_{\text{分子}}$ 、居里温度 T_c 和自旋再取向温度 T_{sr}

x	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	2.8	3.0
$\mu_{\text{分子}}(\mu_B)$	17.8	18.6	18.8	18.4	18.1	19.7	21.0	
$T_c(\text{K})$	320	402	517	560	610	648	680	680
$T_{\text{sr}}(\text{K})$		5	91	133	141	136	134	135

$\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 的分子磁矩 $\mu_{\text{分子}}$ 随碳含量变化不大, 其中 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{2.8}$ 的 $\mu_{\text{分子}}$ 数值偏大一

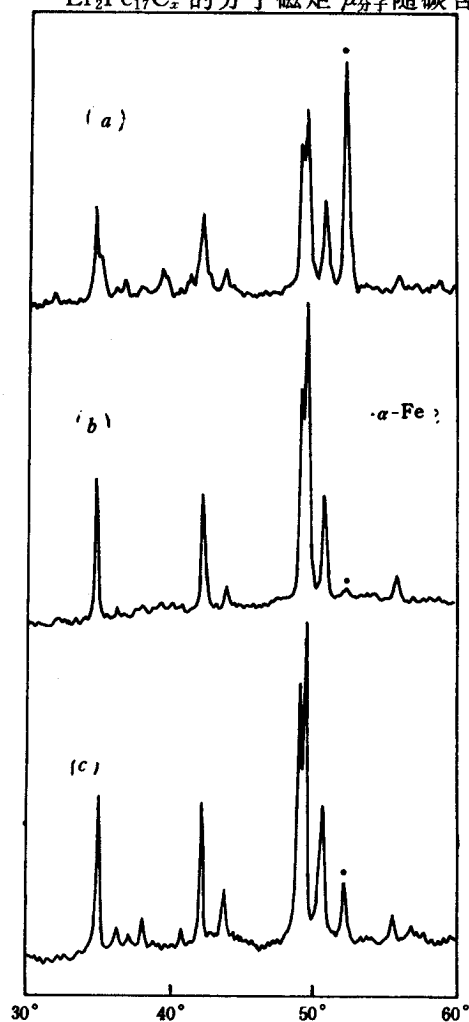


图1 粉末样品的X射线衍射谱线 谱线a为 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{2.0}$ 合金; 谱线b为谱线a所示样品以10m/s的速度快淬后; 谱线c为谱线b所示样品在1000°C的温度下退火10h

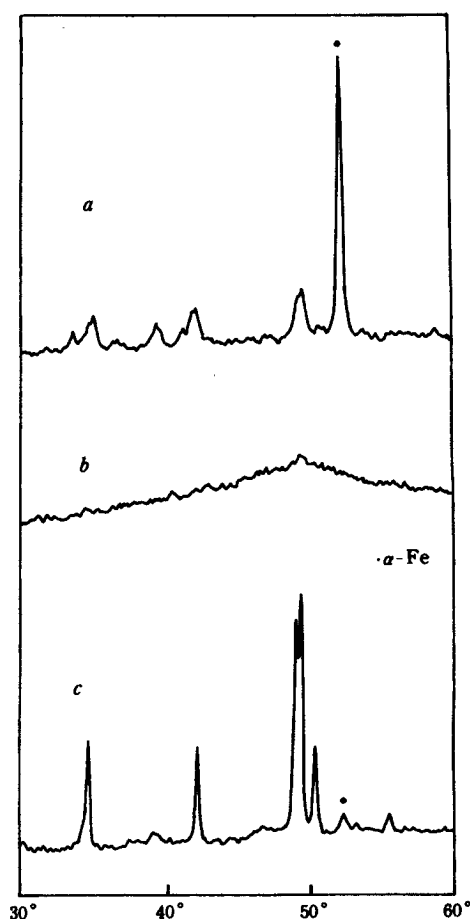


图2 粉末样品的X射线衍射谱线 谱线a为 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{2.5}$ 合金; 谱线b为谱线a所示样品以47m/s的速度快淬后; 谱线c为谱线b所示样品在760°C的温度下退火

些,可能是样品中含有一些 $\alpha\text{-Fe}$ 造成的. 我们对 $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 的研究工作表明, $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 中间隙碳原子对铁原子磁矩影响很小, $\mu_{\text{铁}}$ 约为 $2.06\mu_{\text{B}}$. 对于 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{2.0}$ 化合物, 如果铁原子磁矩取为 $2.06\mu_{\text{B}}$, 由 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{2.0}$ 的分子磁矩 $\mu_{\text{分子}}$ 与铁原子总磁矩相减, 得到 $-16.9\mu_{\text{B}}$, 与 Er^{3+} 离子的理论磁矩 gJ ($9.0\mu_{\text{B}}$) 的两倍接近, 这表明铒原子磁矩与铁原子磁矩反平行耦合, 与稀土铁化合物中磁矩耦合的一般规律一致. 由于稀土离子在晶场中出现能级劈裂, 劈裂后基态能级的磁矩不一定取 R^{3+} 离子的最大值 gJ , 上面的实验结果表明在 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 中交换作用对稀土离子的影响要比晶场作用的影响大得多, 也就是说稀土离子的磁矩方向主要由交换作用来决定.

在 $0 \leq x \leq 2.8$ 的范围内, $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 的居里温度随碳含量增加而持续增加. 见表1. 由于稀土铁化合物的居里温度一般主要由 Fe-Fe 之间的交换作用决定, 这一结果说明间隙碳原子加强了 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 中的 Fe-Fe 交换作用. 从图4可以看到 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 化合物中居里温度与单胞体积呈接近线性的关系, 这与 $R_2\text{Fe}_{17}$ 化合物在外加压力下居里温度变化的规律相符^[8]. Fe-Fe 交换作用明显依赖于单胞体积的事实, 反映出铁

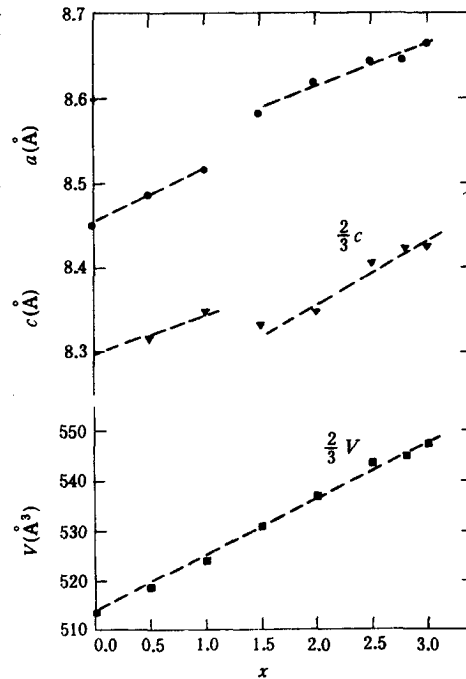


图3 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 的晶格常数 a, c 和单胞体积 V 随碳含量 x 的变化

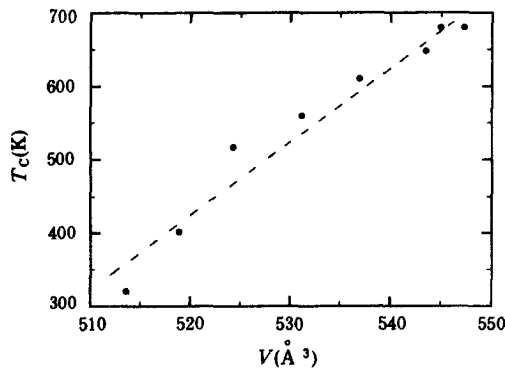


图4 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 的居里温度 T_c 随单胞体积 V 的变化

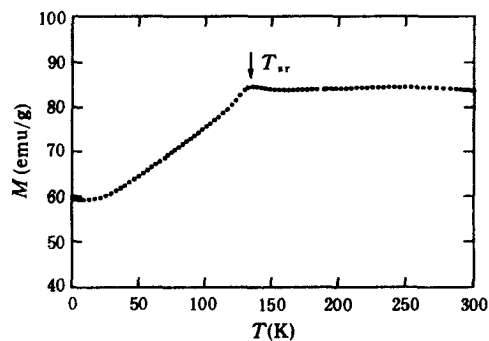


图5 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{2.5}$ 在 1kOe 的磁场下磁化强度 M 随温度 T 的变化

原子磁矩较强的局域性. 早期的实验结果也发现, 与钴原子和镍原子相比, 铁原子磁矩表现出较强的局域行为. 例如, 在 $\text{Lu}_2\text{Fe}_{17}$, $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$, $(\text{Y}, \text{Th})\text{Fe}_3$ 等化合物中, 出现复杂的非共线自旋排列结构; Y_2Fe_{17} 在居里温度以下热膨胀系数是负的, 等等^[9].

作为例子, $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{2.5}$ 中出现的自旋再取向示于图5. 在 $2:17$ 型化合物中, 铁次晶格为易面各向异性, 而钇、铒等稀土原子(二级 Stevens 因子 α_j 为负)具有易轴各向异性. 由于稀土次晶格和铁次晶格的各向异性随温度变化的速度不同, 当这两种各向异性不一致时,

往往会出现自旋再取向现象. 从表1可以看到, $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 在 $x \leq 2$ 的范围内自旋再取向温度 T_{sr} 随碳含量增加而增加, 当 $x > 2$ 时, T_{sr} 变化不大. 这些结果表明间隙碳原子加强了钕次晶格的磁晶各向异性, 并且在 $x \leq 2$ 的范围内碳原子的含量对各向异性影响较大, 当 $x > 2$ 时, 碳原子的含量对各向异性影响甚微.

3. ^{57}Fe 穆斯堡尔效应研究

图6是 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}$ 和 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{2.0}$ 在 $T=12\text{K}$ 下测得的 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱线(圆点)和最佳拟合曲线(实线). $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}$ 属于 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 型六角结构, 铁原子有4种不等价晶位, 用 Wyck-off 记号分别表示为 $4f$, $6g$, $12k$ 和 $12j$; $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{2.0}$ 属于 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型菱方结构, 铁原子有 $6c$, $9d$, $18h$ 和 $18f$ 4种不等价晶位. 由于低温时它们的易磁化方向均沿 c 轴, 因此总穆斯堡尔谱线可用4条次穆斯堡尔谱线来拟合. 拟合过程中, 每条次穆斯堡尔谱线都采用洛伦兹曲线的形式, 其面积正比于占据在相应晶位上的铁原子数目, 即为 $2:3:6:6$, 次谱线中6个峰的相对强度取为 $3:2:1:1:2:3$, 内、中、外峰的线宽取不同的数值.

各条次穆斯堡尔谱线用虚线示于图6. 根据次谱强度与晶位上铁原子数目的对应关系, 我们发现超精细场的排列顺序为: $4f > 12j$, $12k > 6g$, 对于 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}$; $6c > 18f$, $18h > 9d$, 对于 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{2.0}$. 一般地, 近邻铁原子数目多, 稀土原子数目少的晶位应该具有较大的超精细场, 据此我们通过分析晶位环境后得知, $12j$ ($18f$) 晶位的超精细场大于 $12k$ ($18h$) 晶位的超精细场.

最佳拟合的超精细场数值列于表2, 平均超精细场 \bar{H} 是考虑权重后计算得到的. 从表2可以看出, $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}$ 和 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{2.0}$ 中铁的平均超精细场 \bar{H} 相差不大. 在大多数稀土铁化合物中, 铁的超精细场与铁原子的磁矩成正比关系, 因此, ^{57}Fe 穆斯堡尔谱的拟合结果告诉我们碳原子对 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 的铁原子平均磁矩没有什么影响.

表2 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}$ 和 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{2.0}$ 在 $T=12\text{K}$ 下 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱拟合得到的各晶位的超精细场 H (kOe) 及平均超精细场 \bar{H} (kOe)

	$4f$	$12j$	$12k$	$6g$	\bar{H}
$\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}$	392.5	342.7	303.0	296.9	326.5
	$6c$	$18f$	$18h$	$9d$	\bar{H}
$\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{2.0}$	377.0	353.3	288.2	251.6	315.2

值得注意的是, $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}$ 和 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{2.0}$ 中各次谱的相对位置有一些变化, 尤其是 $6g$ ($9d$) 晶位的谱线. 与 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}$ 中 $6g$ 晶位的超精细场相比, $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{2.0}$ 中 $9d$ 晶位的超精细场明显小一些. 中子衍射表明, $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物中氮原子占据 $6h$ 或 $9e$ 晶位^[10]. 如果 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 化合物中碳原子也占据 $6h$ 或 $9e$ 晶位, 那么 $6g$ 或 $9d$ 晶位的近邻碳原子数目最多, 这可能是 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{2.0}$ 中 $9d$ 晶位的超精细场较小的原因.

四、小 结

快淬形成的 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ ($x > 1.5$) 属于 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 菱方结构, 不同于气相-固相反应得到的 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ ($\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 六角结构), 这可能是二者具有不同热稳定性的原因. 快淬 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 的

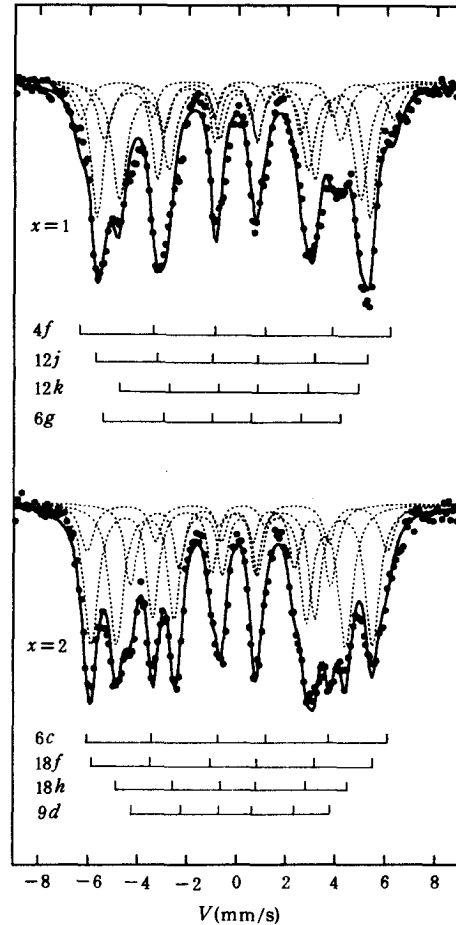


图6 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}$ 和 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{2.0}$ 在 $T=12\text{K}$ 下观测的和拟合的 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱线 各次谱的位置示于总谱下方

高稳定性,为制备高性能永磁体提供了保证. 间隙碳原子的引入,导致单胞体积膨胀,加强了 Fe-Fe 原子之间的交换作用,同时使稀土次晶格的磁晶各向异性明显增强. ^{57}Fe 穆斯堡尔谱的分析结果表明,哑铃对铁原子(4f 或 6c 晶位)的超精细场最大,6g(9d)晶位的超精细场最小,碳原子对平均超精细场影响不大.

- [1] J. M. D. Coey and H. Sun, *J. Magn. Magn. Mater.*, **87**(1990),L251.
- [2] M. Katter, J. Wecker, C. Kuhrt, L. Schultz and R. Grössinger, *J. Magn. Magn. Mater.*, **117**(1992),419.
- [3] J. M. D. Coey, H. Sun, Y. Otani and D. P. F. Hurley, *J. Magn. Magn. Mater.*, **98**(1991),76.
- [4] Lin-shu Kong, Lei Cao and Bao-gen Shen, *J. Magn. Magn. Mater.*, **115**(1992),L137.
- [5] Bao-gen Shen, Lin-shu Kong and Lei Cao, *Solid State Commun.*, **83**(1992),753.
- [6] Lei Cao, Lin-shu Kong and Bao-gen Shen, *J. Phys. : Condens. Matter*, **4**(1992),L515.
- [7] Bo-ping Hu and Gui-chuan liu, *Solid State Commun.*, **79**(1991),785.
- [8] K. H. J. Buschow, *Rep. Prog. Phys.*, **54**(1991),1123.
- [9] H. R. Kirchmary and C. A. Poldy, *J. Magn. Magn. Mater.*, **8**(1978),1.

- [10] S. S. Jaswal, W. B. Yelon, G. C. Hadjipanayis, Y. Z. Wang and D. J. Sellmyer, *Phys. Rev. Lett.*, **67** (1991), 644.

INFLUENCE OF INTERSTITIAL CARBON ATOMS ON STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ COMPOUNDS

KONG LIN-SHU SHEN BAO-GEN CAO LEI WANG FANG-WEI ZHAO JIAN-GAO ZHANG ZONG
State Key Laboratory of Magnetism, Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080

GONG HUA-YANG CHEN YI-LONG

Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072

(Received 9 February 1993)

ABSTRACT

The $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ compounds with high carbon contents have been prepared by melt-spinning. The structures, phase stability and intrinsic magnetic properties of $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ ($x=0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 2.8$ and 3.0) have been investigated in detail. The influence of interstitial carbon atoms on atomic moments, exchange interaction and anisotropy has been discussed. At the same time, the hyperfine fields on various Fe sites have also been analyzed by ^{57}Fe Mössbauer effect.

PACC: 7550B