

$\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 的结构与磁性*

沈保根 孔麟书 曹 蕾 官华扬

王芳卫 詹文山 郭慧群 赵见高

中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 北京 100080

1993年2月4日收到

用快速急冷方法制备了 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 化合物, 研究了它们的形成、结构与磁性. 这些化合物在高温下是稳定的, 随 C 含量的增加, 晶体结构由六角 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 型转变为菱形 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型. 测量了 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 化合物在 1.5K 和室温下的饱和磁化强度, 得到每个 Fe 原子磁矩近似与 C 含量无关. C 原子的引入导致了单胞体积的膨胀和居里温度的增加, 利用分子场模型得到, 居里温度随 x 的增加而提高主要是由于间隙 C 原子的作用增强了 Fe-Fe 原子间的交换作用所致.

PACC: 7530C; 7550B; 6155H

一、引 言

已有的研究表明, 在 $R_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 化合物中, 当 C 含量 $x > 1.5$ 时, 用电弧熔炼方法不能得到单相化合物. 用气固相反应方法, 虽然可使 C 含量达到 $X = 2.5$, 但它们在高温时是不稳定的, 当温度高于 $600\text{--}700^\circ\text{C}$ 时, 便分解成稀土碳化物和 $\alpha\text{-Fe}$. 最近, 用快速急冷方法已成功地制备了高碳高稳定的 $R_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 化合物^[1-3], 当 R 为重稀土时, C 含量接近 $x = 3.0$, 当 R 为轻稀土时, C 含量也明显高于电弧熔炼制备的稀土碳化物中的 C 含量. 快速急冷方法制备的碳化物, 在 1000°C 以上的高温仍然是稳定的, 并且具有优异的内禀磁性, 居里温度和饱和磁化强度均与气固相反应制备的相应的碳化物或氮化物的磁性相当. 在文献[1]中已报道 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ ($x = 1.5, 2.0, 2.5$) 化合物形成和磁性的某些初步结果. 最近, 我们在 C 含量 $X \leq 3.0$ 的很宽成分范围成功地制备了单相的 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 化合物, 本文报道 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ ($x = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 2.8, 3.0$) 化合物的形成、结构与磁性.

二、实 验

$\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ ($0 \leq x \leq 3.0$) 合金是用真空电弧炉在高纯氩保护下熔炼而成的, 使用的原料为 99.9% 纯度的 Ho, Fe 和 FeC 合金, 每个合金锭熔炼 3—4 次以保证其均匀性. 炼好的合金再采用单辊急冷技术在高纯氩中制备成宽约为 1mm、厚度为 $20\text{--}30\mu\text{m}$ 的薄带, 辊子转速为 $\leq 35\text{ m/s}$.

* 国家自然科学基金资助的课题.

用 X 射线衍射分析了 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 化合物的晶体结构,并结合热磁测量检验了样品的单相性.用振动样品磁强计测量了样品的居里温度,测量场为 1kOe,用提拉样品磁强计测量了样品在 1.5 和 300K 时的磁化曲线,确定了低温和室温下的饱和磁化强度,测量场为 0—65kOe.

三、结果与讨论

1. 形成、晶体结构和稳定性

X 射线衍射实验证明,电弧熔炼的 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 合金,当 $x \leq 1.0$ 时为单相的,具有六角 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 型结构.当 $x = 1.5$ 时,熔炼的合金是由 2:17 和 $\alpha\text{-Fe}$ 两相组成的.当 $x > 1.5$ 时, $\alpha\text{-Fe}$ 相的比例随 C 含量的增加而显著增加,2:17 相的比例明显下降.当 $x \geq 2.5$ 时, $\alpha\text{-Fe}$ 作为主相并与稀土碳化物和 2:17 相共存.图 1 曲线 *a*—图 3 曲线 *a* 为某些 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 合金的 X 射线衍射谱.

当 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 合金被快速淬火以后,其相结构发生明显变化.快淬样品的相结构与辊子转速 v_s 有关,当 v_s 过高或过低时都不能获得单相样品.当 C 含量 $x \leq 2.5$ 时,形成 2:17 单相结构的最佳淬火速率为 $v_s = 10\text{--}20\text{m/s}$.作为例子,图 2 曲线 *a* 和曲线 *b* 比较了电弧熔炼的 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ ($x = 2.0$) 合金与相应的快淬样品的 X 射线衍射谱.当 $x \geq 2.8$ 时,改变不同的辊子转速,也很难得到单相的 2:17 化合物,然而,用较高的淬火速率,可使 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 合金成为非晶态,再在适当的温度下退火,可得到 2:17 单相样品.图 3 为 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ ($x = 3.0$) 的 X 射线衍射谱,由图 3 可见,电弧熔炼的合金是由多相组成的(图 3 曲线 *a*),当合金在 35m/s 的速率下淬火后,形成为非晶态合金(图 3 曲线 *b*),然后在 750℃ 退火 20min 后为较好的单相结构(图 3 曲线 *c*).

图 2 曲线 *c* 为快淬 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ ($x = 2.0$) 样品在 1100℃ 退火后的 X 射线衍射谱.对其余的 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 样品,退火后的 X 射线衍射谱与 $x = 2.0$ 时相似.比较图 2 曲线 *b* 和曲线 *c* 可见,高温退火的样品不发生结构的变化,仍保留淬火时的 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型结构.图 4 为 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ ($x = 2.0$) 化合物的磁化强度与温度的关系,由图 4 可见,升温至 1200K 以后的降温曲线与升温曲线重合. X 射线衍射和热磁测量的结果都证明, $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 化合物在高温时是稳定的,这与气固相反应方法制备的碳化物或氮化物明显不同.中子衍射的研究证明,气固相反应获得的 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 或 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物, C 或 N 原子进入 2:17 单胞的 9e 位,而用快淬方法制备的 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 化合物, C 原子占据 9e 和 3a 位^[4], C 原子进入 3a 位可能是引起这些碳化物高温稳定的原因.

从 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 的 X 射线衍射谱分析,当 $x \leq 1.0$ 时,熔炼的合金为六角 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 型结构,当 $x \geq 1.0$ 时,最佳淬火形成的 2:17 相为菱形 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型结构,这说明随 C 含量的增加, $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 化合物由 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 型结构转变为 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型结构.图 1 曲线 *b* 和曲线 *c* 比较了电弧熔炼的 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}$ 合金和相应的快淬样品的 X 射线衍射谱.由图 1 可见, $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}$ 合金具有 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 型结构,而它的快淬样品为 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型结构.这表明快淬 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 化合物的结构转变,不仅与 C 含量有关,而且也受淬火条件的影响.

表 1 列出 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 化合物的结构参数,晶格常数 a, c 和单胞体积 V 与 C 含量 x 的

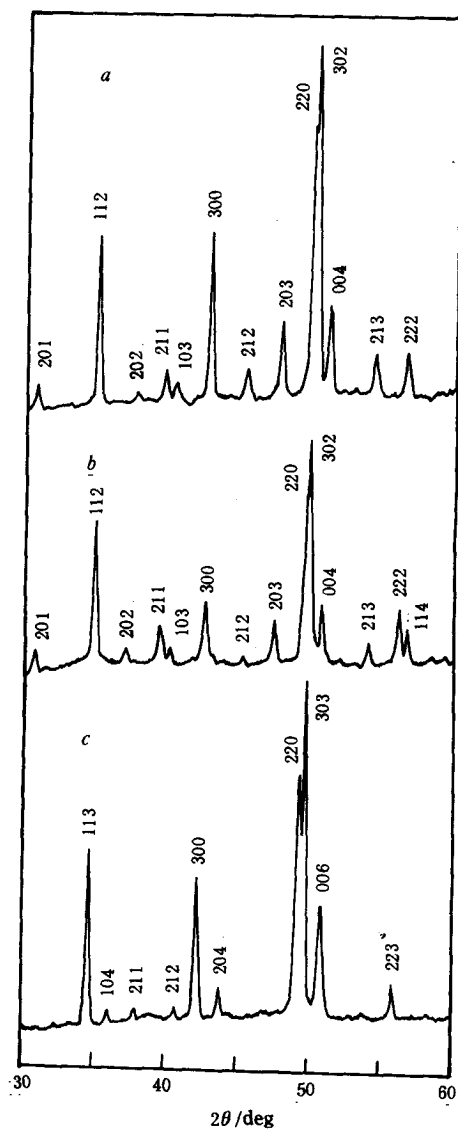


图1 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 的 Co 靶 X 射线衍射谱 曲线 a 为 $x=0$; 曲线 b 为 $x=1.0$; 曲线 c 为 $x=1.0$; $v_s=15\text{m/s}$

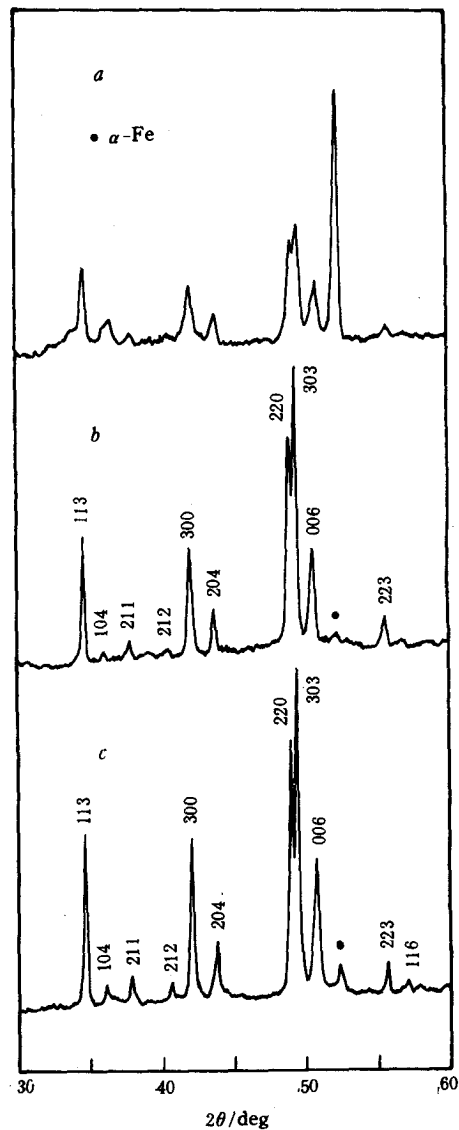


图2 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ ($x=2.0$) 的 Co 靶 X 射线衍射谱 曲线 a 为合金; 曲线 b 为 $v_s=10\text{m/s}$; 曲线 c 为 $v_s=10\text{m/s}$; 1100°C 退火 10min

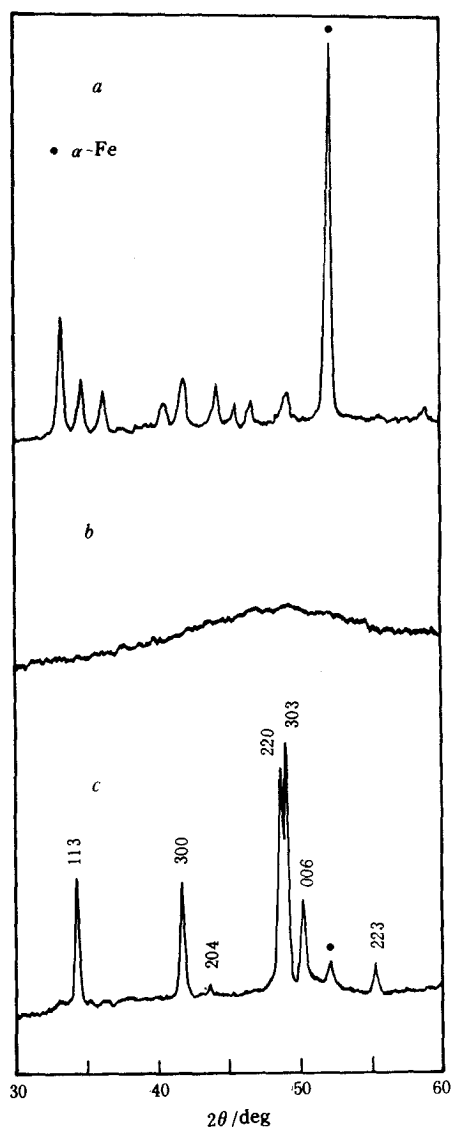


图3 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ ($x=3.0$) 的 Co 靶 X 射线衍射谱
曲线 *a* 为合金; 曲线 *b* 为 $v_s=35\text{m/s}$; 曲线 *c* 为 $v_s=35\text{m/s}$; 750°C 退火 20min

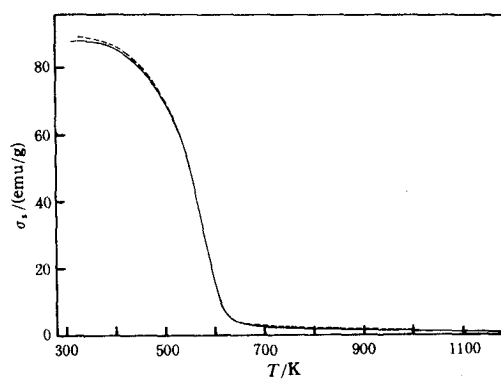


图4 在辊子转速 $v_s=10\text{m/s}$ 下制备的 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ ($x=2.0$) 化合物的磁化强度与温度的关系 —— 为升温曲线; ---- 为降温曲线

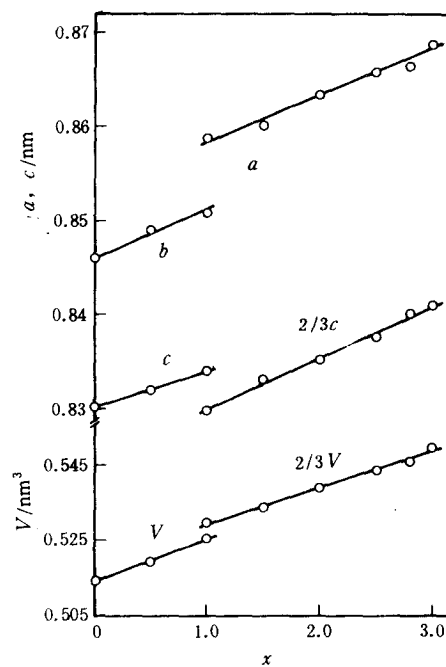


图5 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 化合物的晶格常数 a, c 和单胞体积 V 与 C 含量 x 的关系

表1 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 化合物的结构参数

$\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$	结构类型	a/nm	c/nm	V/nm^3	$(\Delta V/V)/\%$
$x=0$	$\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$	0.8459	0.8302	0.5144	
0.5	$\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$	0.8490	0.8320	0.5194	1.0
1.0	$\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$	0.8529	0.8340	0.5254	2.1
1.0	$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$	0.8587	1.2447	0.7948	3.0
1.5	$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$	0.8601	1.2500	0.8009	3.8
2.0	$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$	0.8633	1.2529	0.8086	4.8
2.5	$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$	0.8658	1.2564	0.8156	5.7
2.8	$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$	0.8664	1.2603	0.8193	6.2
3.0	$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$	0.8688	1.2615	0.8246	6.9

关系也示于图5. 由图5可见, 随C含量的增加, 晶格常数和单胞体积明显增加, 当样品的晶体结构由 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 转变到 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型时, 相应的晶格常数和单胞体也显示出一个明显突变, 在 $x \leq 1.0$ 和 $x \geq 1.0$ 时, a, c 和 V 随 x 的变化分别为近似地线性关系. 当 $x=3.0$ 时, 单胞体积比相应的不含C的 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物增加了6.9%, 这可与气固相反应制备的 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 化合物的单胞体积增加相比较.

2. 磁性

$\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 化合物的居里温度 T_c 列于表2. T_c 是由磁化强度与温度关系的曲线确定的, 这些热磁曲线的例子示于图6. 由表2可见, T_c 随C含量的增加而单调上升. 按照分子场模型, 稀土R和铁Fe所形成的化合物的居里温度是由Fe-Fe, R-Fe和R-R原子间的三种交换作用决定的. 一般而言, R-R交换作用要比Fe-Fe和R-Fe间的交换作用弱得多, 往往可以忽略. 因此, 居里温度可表达为

表2 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 化合物的磁性参数

x	T_c/K	$\sigma_s/(\text{emu/g})$		μ_s/μ_B	μ_{Fe}/μ_B	μ_{Ho}^3/μ_B	μ_{Ho}^4/μ_B
		$T=1.5\text{K}$	$T=300\text{K}$	$T=1.5\text{K}$			
0	329	70.1	68.6	16.1	2.12	9.49	10.34
0.5	432	74.5	83.7	17.1	2.18	8.94	9.79
1.0 ¹⁾	500	74.8	88.2	17.3	2.19	8.87	9.72
1.0 ²⁾	508	70.4	87.7	16.3	2.14	9.36	10.21
1.5	575	71.9	92.6	16.7	2.16	9.16	10.01
2.0	621	71.2	98.3	16.6	2.15	9.21	10.06
2.5	675	72.9	98.8	17.1	2.18	8.96	9.81
2.8	680	70.8	102.2	16.6	2.15	9.21	10.06
3.0	684	73.3	99.3	17.3	2.19	8.88	9.73

1) $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 型结构; 2) $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型结构; 3) 用 $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 化合物的 μ_{Fe} 值^[6]代入(4)式求出的 μ_{Ho} 值; 4) 用 $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 化合物的 μ_{Fe} 值^[1]代入(4)式求出的 μ_{Ho} 值

$$3kT_c = a_{\text{Fe-Fe}} + (a_{\text{Fe-Fe}}^2 + 4a_{\text{R-Fe}}a_{\text{Fe-R}})^{1/2}, \quad (1)$$

$$a_{\text{Fe-Fe}} = Z_{\text{Fe-Fe}} J_{\text{Fe-Fe}} S_{\text{Fe}} (S_{\text{Fe}} + 1), \quad (2)$$

$$a_{\text{R-Fe}}a_{\text{Fe-R}} = Z_{\text{R-Fe}} Z_{\text{Fe-R}} S_{\text{Fe}} (S_{\text{Fe}} + 1) (g-1)^2 J(J+1) J_{\text{R-Fe}}, \quad (3)$$

其中 $Z_{\text{Fe-Fe}}$ 为 Fe 原子的近邻原子平均数目, $Z_{\text{R-Fe}}$ 为 R 原子的 Fe 原子近邻数目, $Z_{\text{Fe-R}}$ 为 Fe

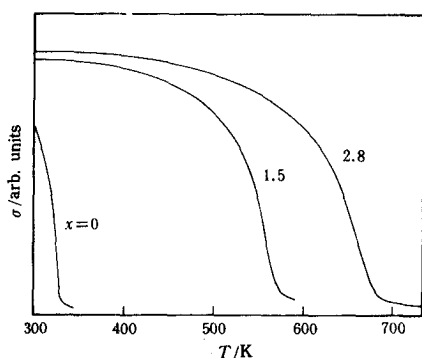


图6 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 化合物的磁化强度与温度的关系 测量场 $H=1\text{kOe}$

起的 Fe-Fe 交换作用的增强所致.

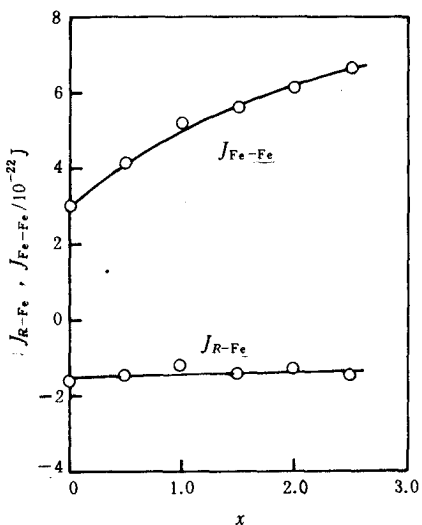


图7 交换耦合常数 $J_{\text{Fe-Fe}}$ 和 $J_{\text{R-Fe}}$ 与 C 含量 x 的关系

$\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物增加了 6.2%, 相应的居里温度增加了 350K. 对 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 和 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的研究证明, T_c 的增加主要与单胞体积的增加有关, 而与间隙原子的种类无关^[5], 这表明 Fe-Fe 交换作用的增加主要来自于体积的膨胀. 实际上, Fe-Fe 交换作用灵敏于 Fe-Fe 原子间的距离, C 作为间隙原子, 可使 Fe-Fe 原子间的距离增大, 原有的某些短间距的 Fe 原子对所产生的负交换作用变弱或变正, 引起 T_c 增加.

用提拉样品磁强计测量了 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 化合物在 1.5 和 300K 下的磁化曲线, 由此得到低温和室温的饱和磁化强度 σ_s , 数值列于表 2. 对重稀土-铁化合物, 每个分子的饱和磁矩 μ_s 可表示为

$$\mu_s = 17\mu_{\text{Fe}} - 2\mu_{\text{R}}, \quad (4)$$

其中 μ_{Fe} 和 μ_{R} 分别为 Fe 原子磁矩和 R 原子磁矩. 分子磁矩 μ_s 可由 1.5K 时的饱和磁化强

原子的 R 原子近邻数目, 对 2:17 型结构, 可取 $Z_{\text{Fe-Fe}} = 9$, $Z_{\text{R-Fe}} = 19$, $Z_{\text{Fe-R}} = 2$ ^[5]. 在 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 化合物中, Fe 磁矩不随 C 含量而变化, $\mu_{\text{Fe}} = 2.14 \pm 0.05\mu_{\text{B}}$, 因此, $S_{\text{Fe}} = 1.07$. 这样利用 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 和 $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 化合物的居里温度的数值^[1], 根据 (1) — (3) 式, 可计算出 Fe-Fe 和 R-Fe 原子间的耦合常数 $J_{\text{Fe-Fe}}$ 和 $J_{\text{R-Fe}}$. 图 7 为 $J_{\text{Fe-Fe}}$ 和 $J_{\text{R-Fe}}$ 与 C 含量 x 的关系. 由图 7 可见, 随 C 含量的增加, $J_{\text{Fe-Fe}}$ 单调增加, 而 $J_{\text{R-Fe}}$ 近似不变, 这说明间隙 C 原子主要提高了 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 化合物的 Fe-Fe 交换作用, 而对 R-Fe 交换作用的影响很小. 因此, 居里温度随 x 的增加主要是由于间隙 C 原子引

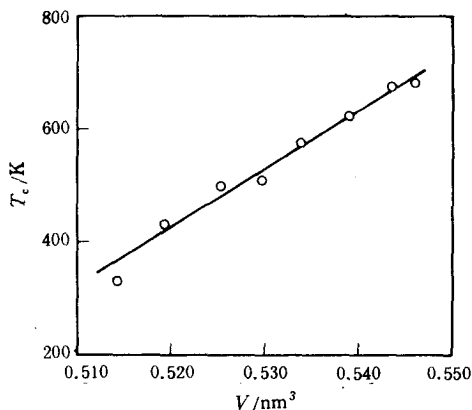


图8 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 化合物的居里温度 T_c 与单胞体积 V 的关系 对 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型结构取 $2/3V$

图 8 为 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 化合物的居里温度 T_c 与单胞体积 V 的关系. 居里温度随单胞体积的增加近似为线性关系. 当 $x=2.8$ 时, 单胞体积比不含 C 的

度求出,数值列于表2, μ_{Fe} 和 μ_{R} 的数值可用三种方法来确定:一是假定 μ_{R} 与 R^{3+} 离子磁矩的理论值 gJ 接近,用 gJ 值代替 M_{R} ,即 $\mu_{\text{Ho}}=10\mu_{\text{B}}$,代入(4)式得出每个Fe原子的平均磁矩 μ_{Fe} ;二是用 $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 化合物的 μ_{Fe} 值^[6]代替 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 的 μ_{Fe} ,再利用(4)式求出 μ_{Ho} 值;三是用 $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 化合物的 μ_{s} 值^[1],取 $\mu_{\text{Gd}}=7\mu_{\text{B}}$,求出 $R=\text{Gd}$ 时的 μ_{Fe} ,再用它代替 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 的 μ_{Fe} 值,根据(4)式求出 μ_{Ho} 值.用这三种方法求出的 μ_{Fe} 和 μ_{R} 的数值都在表2列出.由表2的结果看出,在 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 化合物中,每个Ho原子的磁矩近似为 Ho^{3+} 离子磁矩的理论值 gJ ,每个Fe原子的磁矩 $\mu_{\text{Fe}}=2.16\pm 0.04\mu_{\text{B}}$,并不随C含量的增加而变化,表明间隙C原子对Fe磁矩的影响很小.

由表2可见, $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ 化合物的室温饱和磁化强度首先随C含量 x 的增加而增加,当 $x=2.0$ 时, σ_{s} 比 $x=0$ 的样品提高了约40%.当C含量 $x>2.0$ 时, σ_{s} 随 x 基本不变化.低C含量时 σ_{s} 的增加是由于间隙C原子引起的居里温度的增加所致.

- [1] B. G. Shen, L. S. Kong and L. Cao, *Solid State Commun.*, **83**(1992), 753.
- [2] L. S. Kong, L. Cao and B. G. Shen, *J. Magn. Magn. Mater.*, **115**(1992), L137.
- [3] L. Cao, L. S. Kong and B. G. Shen, *J. Phys.: Condens. Matter*, **4**(1992), L515.
- [4] Q. W. Yan, P. L. Zhang, B. G. Shen *et al.*, to be published.
- [5] L. S. Kong, L. Cao and B. G. Shen, *J. Alloys and Compounds*, **191**(1993), 301.
- [6] H. Y. Gong, Y. L. Chen, L. S. Kong, B. G. Shen and L. Cao, *Solid State Commun.*, to be published.

STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$

SHEN BAO-GEN KONG LIN-SHU CAO LEI GONG HUA-YANG

WANG FANG-WEI ZHAN WEN-SHAN GUO HUI-QUN ZHAO JIAN-GAO

State Key Laboratory of Magnetism, Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080

(Received 4 February 1993)

ABSTRACT

Formation, structure and magnetic properties of $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ compounds prepared by melt-spinning were studied. These carbides are found to be stable at high temperature. Their crystal structure changes from the hexagonal $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ -type to rhombohedral $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ -type, as x increases. Saturation magnetization of $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ compounds at 1.5 and 300K were measured, and no dependence of Fe magnetic moment on carbon concentration was found. The introduction of carbon atoms results in the expansion of unit cell volumes and the rising of Curie temperature. According to the molecular field model, we suggest that the rising of Curie temperature with x is mainly due to the enhancement of Fe-Fe exchange interactions by introduction of interstitial carbon atoms.

PACC: 7530C; 7550B; 6155H