

快淬 $(\text{Er}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$ 化合物的 结构与磁性*

沈保根 孔麟书 曹 蕾

中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 北京 100080

1992年8月21日收到

用快速急冷方法制备了 $(\text{Er}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$ ($x \leq 0.8, 1.5 \leq y \leq 2.5$) 化合物, 它们具有菱方 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型结构, 并且在高温是稳定的。与相应的不含 C 的 $(\text{Er}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Fe}_{17}$ 化合物比较, 当 C 含量 $y=2.5$ 时, 引起单胞体积增加 $\sim 6.3\%$, 居里温度增加约 $330-360\text{K}$, 并使室温饱和磁化强度显著提高。当 $y \geq 1.5$ 时, 含 Sm 样品在室温时均显示出轴各向异性, $(\text{Er}_{0.2}\text{Sm}_{0.8})_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{1.5}$ 化合物的室温各向异性场 $H_a=8\text{T}$ 。

PACC: 7550B; 7530G; 6110F

一、引 言

二元 R_2Fe_{17} (R 表示稀土元素) 金属间化合物由于其居里温度低, 并且不具有单轴各向异性, 因此不可能用来制成永磁体。1988年, de Mooij 等^[1]发现 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ 在高温时可分解成 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$ 化合物, C 原子进入 R_2Fe_{17} 的间隙位置, 使这些化合物的结构和磁性有了改变。 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$ 化合物中, 当 $x=1$ 时, 其单胞体积比相应的 R_2Fe_{17} 化合物增加了约 3% , 居里温度增加了约 200K ^[2]。以前的研究表明, 通过电弧熔炼后退火而成的 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$ 化合物, 其 C 含量一般较低, 当 R 为轻稀土元素时, $y \leq 1$; 当 R 为重稀土元素时, $y \leq 1.5$, 当 C 含量高于这一比例时, 就不能形成 $2:17$ 单相结构。后来, Coey 等人^[3-5]通过气固相反应方法, 获得了 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 化合物, N 含量 $y \approx 2.6$, N 的引入使 R_2Fe_{17} 化合物的单胞体积增加了 $6\%-7\%$, 居里温度增加了约 400K , 而室温饱和磁化强度有明显提高。对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 化合物, 居里温度 $T_c=743\text{K}$, 且具有单轴各向异性, 各向异性场 $H_a=14\text{T}$ ^[6]。Coey 等人^[7]还发现, 通过气固相反应也能制备成 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$ 化合物, C 含量 $y \approx 2$ 。Liao 等人^[8]用同样方法将 C 含量提高到 $y \approx 2.5$, 获得 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{2.5}$ 的居里温度 $T_c=760\text{K}$, 室温各向异性场 $H_a=(15 \pm 0.5)\text{T}$, 这些值均明显优于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的 $T_c(588\text{K})$ 和 $H_a(8\text{T})$ 。然而, 用气固相反应获得的这类氮化物或碳化物是亚稳态的, 在一定温度下将发生分解, 例如, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$ ($y \approx 2$) 化合物在加热到 700°C 时, 将分解成 SmC 和 $\alpha\text{-Fe}$ ^[9]。这类化合物的不稳定性, 给制备永磁体带来了困难, 至少不能采用常规的烧结工艺来制备 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 氮化物或碳化物永磁体。最近, 我们^[10-12]采用快速急冷工艺成功地制备了 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$ 化合物, C 含量接近 $y=3$, 这样制备的高碳化合物具有菱形 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型结构, 并且在高温是稳定的。我们又用同样的方法制备

* 国家自然科学基金资助的课题。

了 $(\text{Er}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$ 化合物,本文报道这些化合物的结构和磁性.

二、实 验

纯度为99.9%的Fe和99.99%的C在真空中感应熔炼成成分为Fe-4.85wt% C合金,再添加适量的Fe和99.9%以上纯度的Er和Sm元素,用电弧炉在高纯氩中熔炼成成分为 $(\text{Er}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$ ($x \leq 0.8, 1.5 \leq y \leq 2.5$)合金,每个合金锭熔炼四次以保证其均匀性.炼好的合金再采用单辊急冷技术在高纯氩中制备成薄带,辊子转速为0—47m/s,制成的带子宽度约为1mm,厚度为20—30 μm .

用X射线衍射分析了样品的晶体结构,并结合热磁分析方法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,测量磁场为1kOe,温度范围从室温到1000K.用提拉样品磁强计测量了样品的室温磁化曲线,以确定磁化强度,测量采用了超导磁场,磁场强度为65kOe.为研究磁晶各向异性,将样品磨成粉末,再加粘合剂在10kOe的磁场中取向,然后作取向样品的X射线衍射测试,以确定样品的易磁化方向.

三、结果与讨论

1. 2:17相的形成、结构与稳定性

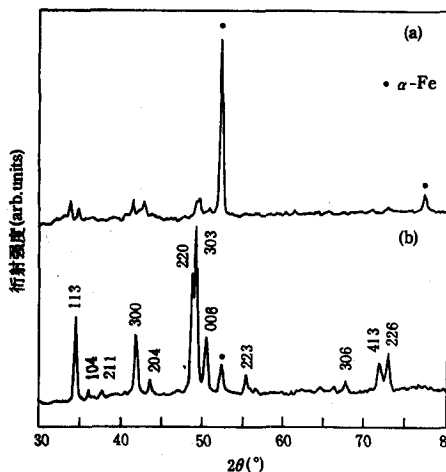


图1 电弧熔炼的 $(\text{Er}_{0.7}\text{Sm}_{0.3})_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{2.5}$ 合金
(a)与相应的快淬样品($v_c=12\text{m/s}$)
(b)的X射线衍射谱

X射线衍射的测量结果证明,电弧熔炼的 $(\text{Er}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$ ($x \leq 0.8, 1.5 \leq y \leq 2.5$)合金是由 $\alpha\text{-Fe}$,少量稀土碳化物及2:17相组成的, $\alpha\text{-Fe}$ 作为主相并随C含量的增加而增加.当合金被快速淬火以后,相结构发生显著变化.快淬样品的相结构与淬火速率 v_c 有关,当 v_c 较低时, $\alpha\text{-Fe}$ 相的比例较高,当 v_c 较高时,将导致非晶相的形成,适当的淬火速度可形成2:17相.作为例子,图1比较了电弧熔炼的 $(\text{Er}_{0.7}\text{Sm}_{0.3})_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{2.5}$ 合金与相应的快淬样品的X射线衍射谱.从图1可见,当合金在12m/s的速率下淬火后,形成为近似2:17的单相结构,与合金的衍射线比较,2:17相的衍射线明显向低角度偏移,说明在淬火过程中,C原子进入到2:17晶格.

已有的研究显示,通过合金熔炼而形成的 $R_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$ 化合物,随稀土的不同,最大C含量 $y=1-1.5$.然而,通过快淬方法可显著提高 $R_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$ 中C的含量^[10-12].对 $(\text{Er}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$ 化合物,随着Sm含量 x 的增加,能够进入2:17晶体的C含量减少,当 $x=0.3$ 时,最大C含量 $y=2.5$,这与用气固相反应制备的氮化物(N含量 $y \approx 2.6$)或碳化物($y \approx 2.5$)中N或C的含量相当.

从 $(\text{Er}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$ 的X射线衍射谱分析,当 $y \geq 1.5$ 时,最佳淬火形成的2:17相为

菱形 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型结构, 而 $(\text{Er}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Fe}_{17}$ 化合物, 在 $x \leq 0.3$ 时为六角的 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 型结构, 与 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}$ 结构相同. 这说明当 $x \leq 0.3$ 时, 随 C 含量的增加, $(\text{Er}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$ 化合物由六角的 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 转变到菱方的 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型结构. 我们计算了 $(\text{Er}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$ 化合物的晶格常数 a, c 和单胞体积 V , 数值列于表1. 由表1可见, 随 C 含量的增加, 晶格常数增加, 当 $y = 2.5$ 时, 单胞体积比相应的不含 C 的化合物增加了约 6.3%. $\Delta V/V$ 的值也在表1列出.

表1 $(\text{Er}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$ 化合物的结构参数

$(\text{Er}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$	结构类型	$a(\text{nm})$	$c(\text{nm})$	$V(\text{nm}^3)$	$\Delta V/V(\%)$
$x=0, y=0$	$\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$	0.842 ^[4]	0.827 ^[4]	0.5077 ^[4]	
$x=0, y=2.5$	$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$	0.8644	1.2612	0.8161	7.2
$x=0.2, y=0$	$\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$	0.8460	0.8304	0.5147	
$x=0.2, y=2.5$	$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$	0.8667	1.2574	0.8180	6.0
$x=0.3, y=1.5$	$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$	0.8625	1.2504	0.8056	4.3
$x=0.3, y=2.0$	$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$	0.8653	1.2567	0.8149	5.5
$x=0.3, y=2.5$	$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$	0.8677	1.2580	0.8202	6.2
$x=0.4, y=1.5$	$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$	0.8635	1.2510	0.8077	

由于 C 的离子半径小于 Fe、Er 和 Sm 的离子半径, 而 C 的加入膨胀了晶胞体积, 这表明 C 原子进入晶体的间隙位置, 并没有占据 Fe 或稀土晶位.

为了研究 $(\text{Er}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$ 化合物的结构稳定性, 将最佳淬火速率下制备的样品在 1000°C 时进行退火, 再测量其 X 射线衍射谱, 发现它们仍保留了 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型结构, 说明这些化合物在高温是稳定的. 图2给出退火样品的 X 射线衍射谱. 类似的结果已在 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$ 化合物中观察到^[10-12]. 由于用气固相反应制备的氮化物或碳化物在高温是不稳定的, 因此, 用快淬方法制备 R_2Fe_{17} 碳化物, 可能是获得稳定的 2:17 型永磁合金的一种新途径.

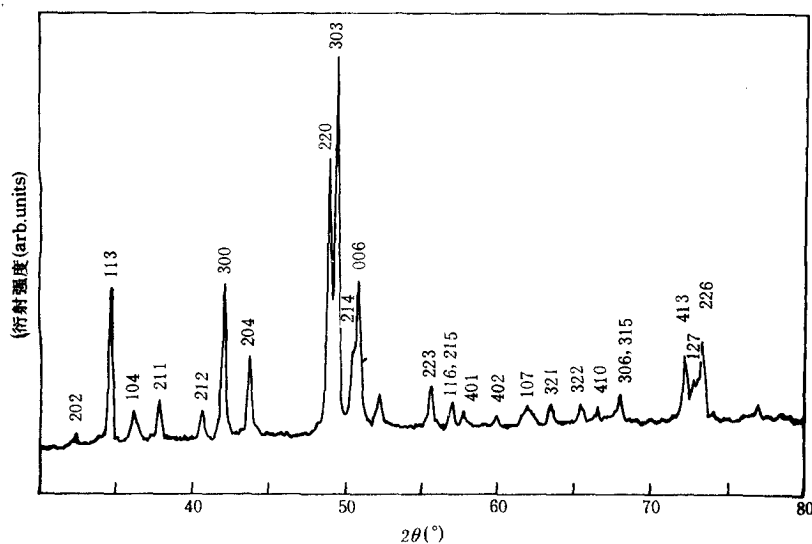


图2 最佳淬火速率下制备的 $(\text{Er}_{0.7}\text{Sm}_{0.3})_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{1.5}$ 化合物在 1000°C 退火后的 X 射线衍射谱

2. 居里温度与饱和磁化强度

对最佳淬火的样品,测量了1kOe 磁场下的磁化强度与温度的关系,这些测量曲线的例子示于图3,由热磁曲线确定的 $(\text{Er}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$ 化合物的居里温度 T_c 列于表2. 当 $y = 2.5$ 时,样品的居里温度比相应的不含 C 化合物的 T_c 提高了约330—360K,这可与用气固相反应制备的相应碳化物或氮化物的 T_c 相比较. 一般而言,稀土元素与 Fe 所形成化合物的居里温度是由 Fe-Fe, R-Fe 与 R-R 之间的交换作用来决定,这三种交换作用中, Fe-Fe 间的交换作用最强, R-Fe 次之, R-R 最弱可以忽略. 用分子场理论对 $R_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$ 化合物交换作用的分析表明^[13], 间隙 C 原子引起了 Fe-Fe 交换作用的显著增加,而对 R-Fe 交换作用影响很小,因此,居里温度主要由 Fe-Fe 交换作用决定. $(\text{Er}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$ 化合物中,居里温度随 C 含量的增加而明显提高,主要是由于 C 原子的加入提高了 Fe-Fe 交换作用所致. 图4为 $(\text{Er}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$ ($y \geq 1.5$) 化合物的居里温度与单胞体积 V 的关系,结果显示, T_c 与 V 之间近似为线性关系,而与 Er 和 Sm 含量的比例多少无关,这表明 Fe-Fe 交换作用的增加主要是间隙 C 原子引起的体积膨胀的作用.

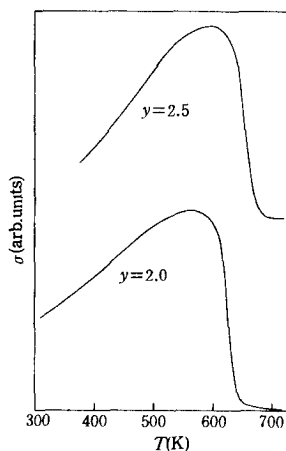


图3 磁化强度 σ 与温度 T 的关系

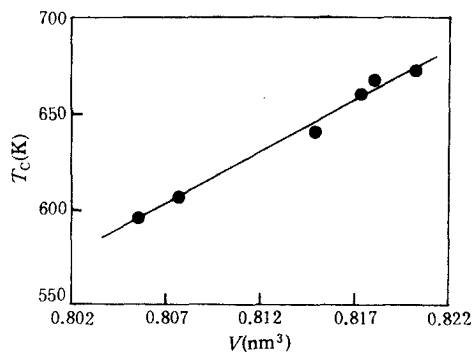


图4 $(\text{Er}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$ 化合物的居里温度 T_c 与单胞体积 V 之间的关系

用提拉样品磁强计测量了 $(\text{Er}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$ 化合物在1.5K 和室温下的磁化曲线, 获得了饱和磁化强度 σ_s 与成分的关系, 数值列于表2. 由1.5K 时的饱和磁化强度计算出的每分子磁矩 μ_s 也在表2给出, 对重稀土 Fe 化合物, 每分子磁矩 $\mu_s = 17\mu_{\text{Fe}} - 2\mu_{\text{R}}$. $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}$ 的 $\mu_s = 18.0\mu_{\text{B}}$ ^[14], 如果取 μ_{Er} 为 Er^{3+} 离子磁矩的理论值 $gJ(9.0\mu_{\text{B}})$, 则得到 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物的 $\mu_{\text{Fe}} = 2.12\mu_{\text{B}}$, 同样可得到 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{2.5}$ 化合物的 $\mu_{\text{Fe}} = 2.2\mu_{\text{B}}$, 这表明间隙 C 原子的引入基本不提高 Fe 原子的平均磁矩. 对另外的 $R_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$ 化合物的研究也得出相同的结论^[2,11]. 然而, 正如表2所示, 室温饱和磁化强度随 C 含量的增加而增加, 这主要是由于间隙中 C 引起的 T_c 增加导致热磁曲线偏向高温的结果. 从表2还可看到, 室温饱和磁化强度 $\sigma_s(300\text{K})$ 大于 $\sigma_s(1.5\text{K})$. 由于 Sm 的磁矩很小, 对 σ_s 影响不大, 而 Er 磁矩 $\mu_{\text{Er}} = 9\mu_{\text{B}}$, 且与 Fe 磁矩仅平行耦合, 当 Fe 次晶格的磁矩随温度的变化要比 Er 次晶格的磁矩随温度

变化小时,即 Fe 与 Er 磁矩的抵消在低温要比高温大时,会导致化合物总的磁矩随温度的升高而增加,加上 C 原子的作用对 Fe 磁矩的影响又较小,因此,产生了 $\sigma_s(300\text{K})$ 大于 $\sigma_s(1.5\text{K})$ 。

表2 $(\text{Er}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$ 化合物的磁性参数

$(\text{Er}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$	T_C (K)	$\sigma_s(\text{emu/g})$		$\mu_s(\mu_B)$ $T=1.5\text{K}$	室温 各向异性
		$T=300\text{K}$	$T=1.5\text{K}$		
$x=0, y=0$	296 ^[4]	32 ^[4]		18.0 ^[4]	平面
$x=0, y=2.5$	662	113.1	83.7	19.7	平面
$x=0.2, y=0$	337	84.7	82.1	18.8	平面
$x=0.2, y=2.5$	668	119.4	84.3	19.7	c 轴
$x=0.3, y=1.5$	595	118.0	93.5	21.6	c 轴
$x=0.3, y=2.0$	640	120.6	93.3	21.7	c 轴
$x=0.3, y=2.5$	672	125.3	95.6	22.3	c 轴
$x=0.4, y=1.5$	605	118.0			c 轴

3. 磁晶各向异性

图5为 $(\text{Er}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{1.5}$ ($x=0.3, 0.8$) 化合物粉末取向样品的 X 射线衍射谱, 实验中样品的取向方向与衍射平面垂直。由图2, 图5可见, 与淬态样品比较, 取向样品的 $(0, 0, 6)$ 峰显著增强, 其余峰消失, 这说明样品的易磁化方向沿 c 轴。我们的测量表明, 当 $y \geq 1.5$ 时, 含 Sm 样品都在室温显示出轴各向异性。 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{D}_{2.5}$ 样品在低温出现自旋再取向现象, 随温度降低, $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{2.5}$ 的易磁化方向在 $T_{sr}=136\text{K}$ 处从垂直于 C 轴的基面内转向 C 轴。已有的研究表明, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 和 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物均为面各向异性, 这是由于 Sm 次晶格和 Er 次晶格的轴各向异性太弱, 克服不了 Fe 次晶格的各向异性, 而 $(\text{Er}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$ 在室温是轴各向异性的, 表明 C 原子的加入使 Sm 次晶格的各向异性显著增强。对 $(\text{Er}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{1.5}$ 化合物的取向样品, 通过测量磁场平行和垂直取向面方向的磁化曲线, 得出了各向异性场 H_a 与 Sm 含量 x 的关系, 发现 H_a 从 $x=0.3$ 时的 3.5T 增加到 $x=0.8$ 时的 8T, 后者与 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁体的各向异性场 ($H_a=8\text{T}$) 相当。

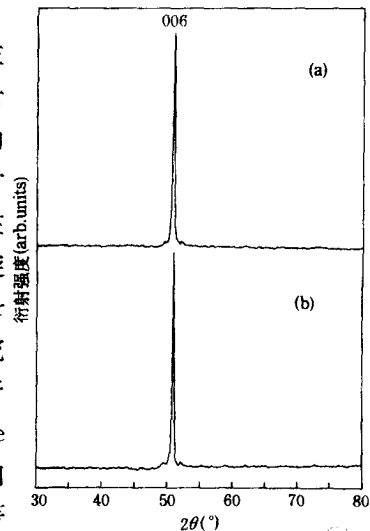


图5 $(\text{Er}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{1.5}$ 粉末取向样品的 X 射线衍射谱
(a) $x=0.3$; (b) $x=0.8$

- [1] D. B. de Mooij and K. H. J. Buschow, *J. Less-Common. Metals*, **142**(1988), 349.
- [2] X. P. Zhong, R. J. Radwanski, F. R. de Boer, T. H. Jacobs and K. H. J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater.*, **86**(1990), 333.
- [3] J. M. D. Coey and H. Sun, *J. Magn. Magn. Mater.*, **87**(1990), L251.
- [4] H. Sun, J. M. D. Coey, Y. Otani and D. P. F. Hurley, *J. Phys. :Condens. Matter.*, **2**(1990), 6465.
- [5] J. M. D. Coey, H. Sun and D. P. F. Hurley, *J. Magn. Magn. Mater.*, **101**(1991), 310.
- [6] M. Katter, J. Wecker, L. Schultz and R. Grössinger, *J. Magn. Magn. Mater.*, **92**(1990), L14.

-
- [7] J. M. D. Coey, H. Sun, Y. Otani and D. P. F. Hurley, *J. Magn. Magn. Mater.*, **98**(1991),76.
 - [8] L. X. Liao, X. Chen, Z. Altounian and D. H. Ryan, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992),129.
 - [9] C. Kuhrt, M. Katter, J. Wecker, K. Schnitzke and L. Schultz, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992),2029.
 - [10] Bao-gen Shen, Lin-shu Kong and Lei Cao, *Solid State Commun.*, **83**(1992),753.
 - [11] Lin-Shu Kong, Lei Cao and Bao-gen Shen, *J. Magn. Magn. Mater.*, **115**(1992),L137.
 - [12] Lei Cao, Lin-shu Kong and Bao-gen Shen, *J. phys. :Condens. Matter*, **4**(1992),L515.
 - [13] Lin-shu Kong, Lei Cao and Bao-gen Shen, *J. Alloys and Compounds*, **191**(1993),301.
 - [14] W.E. Wallace, *Rare Earth Intermetallics* (Academic Press, New York and London, 1973),p. 181.

STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF RAPIDLY QUENCHED $(\text{Er}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$

SHEN BAO-GEN KONG LIN-SHU CAO LEI

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

(Received 21 August 1992)

ABSTRACT

We have prepared $(\text{Er}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$ ($x \leq 0.8, 1.5 \leq y \leq 2.5$) Compounds with a rhombohedral $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ -type structure by melt-spinning. These carbides are found to be stable at high temperature. The $(\text{Er}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$ carbides with $y=2.5$ have unit cell volumes about 6.3% larger and Curie temperatures about 330–360K higher than those of the 2:17 parent compounds. Room-temperature saturation magnetizations increase with increasing C content. It is found that the carbides containing Sm exhibit easy c-axis anisotropy at room temperature. The anisotropy field of $(\text{Er}_{0.2}\text{Sm}_{0.8})_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{1.5}$ at room temperature is 8T.

PACC: 7550B; 7530G; 6110F