

NdFe₁₀M₂ (M=Mo,Cr) 渗 C(N) 化合物的 结构和内禀磁性研究

祁守仁 秦家银 王广君

华中师范大学物理系, 武汉 430070

饶晓雷 刘贵川 胡伯平

中国科学院三环公司研究实验室, 北京 100080

1992年12月15日收到

本文采用气-固反应, 将 C、N 原子渗入到 NdFe₁₀M₂ 结构中的间隙位, 不改变它们的 ThMn₁₂ 型结构, 进而研究了 NdFe₁₀M₂Z_x (Z = C, N) 的内禀磁性。C、N 原子对它们的磁性影响不尽相同, 其中 NdFe₁₀Mo₂C_x 有单轴各向异性, 磁晶各向异性场 $H_a = 116.0 \text{ kOe}$ 。最后对样品进行了穆斯堡尔谱测量, 研究了它们的超精细场特性。

PACC: 7550B

一、引言

新型富 Fe 稀土永磁材料的研究是当前国内外的热点。ThMn₁₂ 型四方结构 (1:12) 有许多优良磁性质, 倍受研究工作者的重视。近年来已有文献报道 RFe₁₀M₂ (M 为过渡金属) 的渗 N 的研究结果^[1,2], 渗 C 研究未见报道。本文采用气-固反应制备了 ThMn₁₂ 型的 NdFe₁₀M₂Z_x (M = Mo, Cr, Z = C, N) 样品。对其晶体结构和内禀磁性进行了分析和研究。C、N 原子进入到间隙位, 不改变它们的 ThMn₁₂ 型结构, 然而间隙原子使它们的晶体参数和内禀磁性质发生变化, 不同的间隙原子对磁性质影响不尽相同。通过 Mössbauer 谱实验对其微观机制进行了初步探讨。这一工作对进一步系统研究稀土永磁材料和开发新一代实用稀土永磁体具有一定的价值。

二、实验方法

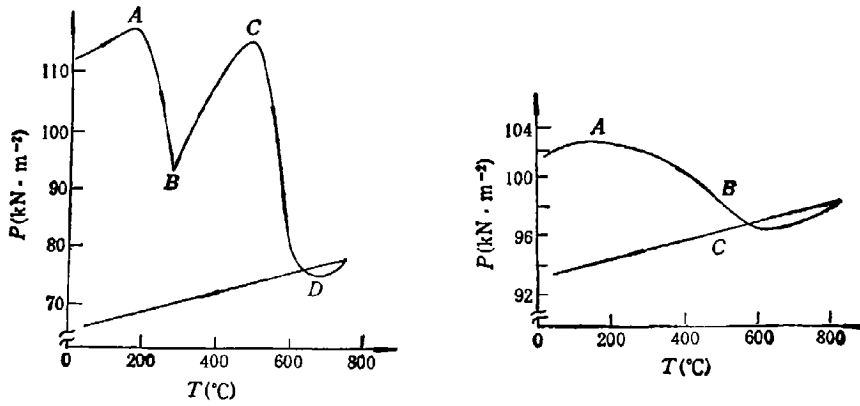
1. 样品的制备

母体样品的制备方法是将纯度为 99.8% 的 Nd, Fe, Mo, Cr 原料按 NdFe₁₀Mo₂ 和 NdFe₁₀Cr₂ 的化学剂量进行配比, 放入电弧炉中冶炼。然后在 900°C 的条件下真空退火 96h, 经 X 射线衍射确认为 ThMn₁₂ 型结构后, 再作渗 N, 渗 C 处理。

渗 N 样品 NdFe₁₀M₂N_x (M = Cr, Mo) 制备如下: 将 NdFe₁₀M₂ 研磨成细的粉末

($\phi < 25 \mu\text{m}$), 取粉末 90mg 装入渗 N 专用装置 (Thermopiezic Analyser, 简称 TPA) 的样品管中^[3], 渗 N 的温度为 580—590°C, 渗 N 时间为 2h。由于在自然界不存在纯 C 气体, 一般渗 C 用气态烷烃或乙炔 (C_2H_2), 但它们与稀土金属间化合物混合加热时, 很容易分解为 C, H_2 , 因此样品在吸 C 过程中, 很难避免吸 H, 为了在渗 C 过程中, 尽可能少的吸 H, 我们作了 $\text{NdFe}_{11}\text{Mo}_2$ 在纯 H 和乙炔气氛下的热扫描曲线, 如图 1 所示。

由图 1(a) 可知, 在纯 H_2 的条件下, $\text{NdFe}_{11}\text{Mo}_2$ 吸 H 从温度为 180°C 左右开始到 280°C 左右为止, 接着在温度约为 280—480°C 的范围内它又释放 H_2 , 温度高于 600°C 时, 样品中的稀土金属与 H_2 形成氢化物, 致使 H_2 气压降低, 使 $\alpha\text{-Fe}$ 析出, 破坏了原来的 1:12 结构。



(a) 在 H_2 中

(b) 在 C_2H_2 中

图 1 $\text{NdFe}_{11}\text{M}_2$ 的热扫描曲线

由图 1(b) 可知, 乙炔气体在 $\text{NdFe}_{11}\text{M}_2$ ($M = \text{Mo}, \text{Cr}$) 中, 大约在 200°C 开始分解为 H_2 和 C, 温度从 200°C 到 600°C (图 1 中 A—C 段) 为吸 C 过程, 结合图 1(a) 考虑, 渗 C 的最佳温度应选取在放 H 最快而吸 C 量大的温度点上, 即渗 C 最佳温度值 $\text{NdFe}_{11}\text{Mo}_2$ 约为 500°C 附近 (图 1 中 B 点)。类似地, 可确定 $\text{NdFe}_{11}\text{Cr}_2$ 的最优吸 C 温度约为 580°C。

取向样品的制备是取适量的 $\text{NdFe}_{11}\text{M}_2\text{Z}_x$, 加适量淀粉为填充料, 用环氧树脂调匀, 放入 1.2T 的均匀磁场中, 搁置 4h 使其固化, 样品的截面与磁场方向垂直。

2. 测试方法

晶体结构的确定采用 X 射线衍射与标准样品 X 射线衍射图对比, 并结合热磁分析检验样品的单相性; 用振动样品磁强计在弱磁场中 (40mT) 测量样品的居里温度; 用提拉法测量了低温下的饱和磁化强度, 磁场的变化由 0 到 7T; 对于磁晶各向异性, 采用奇点探测 (SPD) 技术, 在脉冲强磁场中测量取向样品的磁晶各向异性场 H_u 。样品的穆斯堡尔谱测量, 放射源为 50mCi 的 $^{57}\text{Co}/\text{Pd}$, 速度定标采用激光测速标定, 温度变化范围为 15—306K。

三、实验结果与讨论

1. 晶体结构及其晶胞参数的变化

$\text{NdFe}_{10}\text{M}_2$ ($M = \text{Mo}, \text{Cr}$) 的晶体结构是 ThMn_{12} 型四方结构, 空间群为 I_4/mmm 。X射线衍射结果表明, $\text{NdFe}_{10}\text{M}_2$ 吸 C(N) 之后, 它们的晶体结构不变, 但晶格常数增大, 因而晶胞体积增大, 其变化如表 1。从 X 射线衍射结果可知, 经渗 C(N) 处理之后, $\alpha\text{-Fe}$ 相含量增加。

C, N 原子的体积小于 $\text{NdFe}_{10}\text{M}_2$ 中的任何一种原子的体积, 若 C, N 是取代 Nd, Fe, M 原子晶位, 则它们渗 C(N) 之后, 体积将会变小, 由此可以推断 C(N) 原子是进入到晶体的间隙位置^[4,7]。

表 1 $\text{NdFe}_{10}\text{M}_2$ 吸 C(N) 前后的晶格常数

样 品	$a(\text{nm})$	$c(\text{nm})$	$v(\text{nm}^3)$	$\Delta v/v(\%)$
$\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$	0.8580	0.4788	0.352475	/
$\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2\text{C}_{0.8}$	0.8676	0.4817	0.362590	2.87
$\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2\text{N}_{0.4}$	0.8659	0.4830	0.362145	2.74
$\text{NdFe}_{10}\text{Cr}_2$	0.8500	0.4749	0.343115	/
$\text{NdFe}_{10}\text{Cr}_2\text{C}_{0.4}$	0.8538	0.4766	0.347458	1.27
$\text{NdFe}_{10}\text{Cr}_2\text{N}_{0.3}$	0.8552	0.4807	0.351568	2.46

通过热磁分析进一步检验了相的热稳定性。图 2 是在 1.2T 的外磁场中测得 $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2\text{C}_{0.8}$ 在不同温度的相对磁通数 $\phi = \phi(T)$ 。由图可知, $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2\text{C}_{0.8}$ 及其母体在空气中当温度为 560°C 左右时, 1:12 相开始分解。

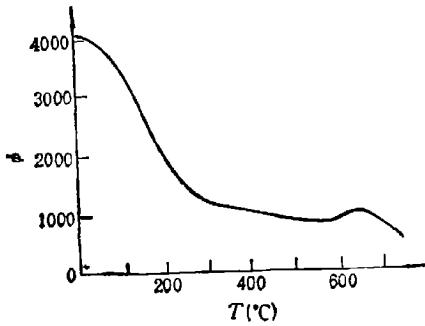


图 2 $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2\text{C}_{0.8}$ 的热磁分析结果

2. 居里温度与饱和磁化强度

表 2 给出了 $\text{NdFe}_{10}\text{M}_2\text{Z}_x$ 的居里温度和饱和磁化强度的实验数据。

由表 2 可知, 间隙原子使得 $\text{NdFe}_{10}\text{M}_2$ 的居里温度提高。渗 C 样品相对母体居里温度分别提高 60 和 110K, 而渗 N 样品相对母体

表 2 低温 (4.5K) 下样品的内禀磁性

样 品	$T_c(\text{K})$	$M_s(\text{emu/g})$	$\mu_s(\mu_B/\text{f.u.})$
$\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$	405	93.6	15.0
$\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2\text{C}_{0.8}$	517	81.1	13.1
$\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2\text{N}_{0.4}$	565	85.7	13.9
$\text{NdFe}_{10}\text{Cr}_2$	470	117.0	16.9
$\text{NdFe}_{10}\text{Cr}_2\text{C}_{0.4}$	529	114.6	16.6
$\text{NdFe}_{10}\text{Cr}_2\text{N}_{0.3}$	570	103.1	15.1

分别提高 100 和 150K, 即渗 N 样品的居里温度高于渗 C 样品。根据交换相互作用理论, 稀土过渡金属间化合物的居里温度 T_c 可表示为^[6]

$$T_c = \frac{1}{2} [T_M + T_R + \sqrt{(T_M - T_R)^2 - 4T_{RM}^2}]$$

其中 $T_M = n_{MM}C_M$, $T_R = v^2 n_{RR}C_R$, $T_{RM} = v^2 u_{RM}C_R C_M$, 系数 $v = \frac{2(g-1)}{g}$, 而 C_M , C_R 分别为过渡金属和稀土金属的有效居里常数, n_{MM} , n_{RM} 和 n_{RR} 分别为 M-M, R-M 和 R-R 的相互作用系数。由此可见, T_c 主要由交换场系数决定。实验结果表明, 在 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 中, 渗 C, N 样品居里温度相对于母体分别提高 200 和 400K^[3,7], 根据分子场计算, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 和 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的交换系数 n_{R-Fe} 和 n_{Fe-Fe} 分别为 $221\mu_B$, $181\mu_B$ 和 $208\mu_B$, $515\mu_B$, 而 R-R 之间的交换作用很弱, 可以忽略, 因此渗 N(C) 后, 主要增加了它们的 Fe-Fe 交换作用, 因而使其 T_c 增加。在 $\text{NdFe}_{10}\text{M}_2\text{Z}_x$ 系列中, 相对母体 T_c 的变化不大, 即 C, N 等原子进入 2b 间隙位后, 对交换相互作用 n_{Fe-Fe} 的提高不多。Fe-Fe 之间的交换作用直接与它们之间的距离有关。根据分子场理论计算, Fe-Fe 原子之间的距离 $d_{Fe-Fe} < 0.24\text{nm}$ 时, 其交换作用是负的; $d_{Fe-Fe} > 0.24\text{nm}$ 时, 其交换相互作用是正的。在 $\text{NdFe}_{10}\text{M}_2$ 系列中, C(N) 原子进入间隙位 2b, 使 Fe-Fe 原子的距离增加, 使一些 Fe 原子之间的负交换作用变弱或变为正的, 即 Fe-Fe 原子间的交换作用加强, 这可能是 $\text{NdFe}_{10}\text{M}_2$ 渗 C(N) 后居里温度增大的主要原因。不同间隙原子, 它们对居里温度提高的贡献不同, 与它们本身的大小有关。N 原子的体积大于 C 原子, N 原子进入 2b 位使 Fe-Fe 原子距离变化大于 C 原子引起的变化, 因而 $\text{NdFe}_{10}\text{M}_2\text{N}_x$ 比 $\text{NdFe}_{10}\text{M}_2\text{C}_x$ 的居里温度高。

由表 2 可知, 在低温下 $\text{NdFe}_{10}\text{M}_2$ (M = Mo, Cr) 渗 C, 渗 N 后其饱和磁化强度反而减小。据文献[1]报道, 在低温下 $\text{DyFe}_{10}\text{Mo}_2$ 渗 N 后也出现这一反常现象, 但 R 为其它稀土元素时, $\text{RFe}_{10}\text{Mo}_2$ 渗 N 后的 M_s 增大。这种反常现象目前还没有很好地解释, 有待进一步研究。

3. 易磁化方向和各向异性场

$\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2\text{C}_{0.8}$ 的取向样品的 X 射线衍射结果如图 3 所示。衍射峰 (002) 加强, 而 (310), (330), (420) 峰消失, 说明 $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2\text{C}_{0.8}$ 具有单轴各向异性, 且易磁化方向是 c 轴。而 $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$ 的易磁化方向不是 c 轴。室温下用提拉法测得 $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$ 及 $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2\text{C}_{0.8}$ 的垂直取向样品磁化曲线如图 4 所示。由此可以推出 $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2$ 的 $H_s = 11.4\text{kOe}$, $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2\text{C}_{0.8}$ 的 $H_s = 116.0\text{kOe}$ (即渗 C 后 H_s 提高了约 100kOe); $\text{NdFe}_{10}\text{Mo}_2\text{N}_{0.8}$ 的 $H_s = 72.5\text{kOe}$ ^[10]。

在 $\text{NdFe}_{10}\text{M}_2$ 中, Fe 次晶格易磁化方向是沿 c 轴的, 稀土 (Nd) 次晶格的易磁化方向决定于晶场参数 (A_2^0) 的符号和 Steven 系数 α_1 的符号^[8]。 A_2^0 由次晶格结构而定, 与环境有关; α_1 由稀土 (Nd) 的 4f 电子组态决定。母体 $\text{NdFe}_{10}\text{M}_2$ 的 α_1 是负的, 易磁化方向垂直于 c 轴, 即易基面, 而渗 C 样品的易磁化方向变为 c 轴, 这说明 C 进入间隙位, 它与稀土 Nd 形成哑铃状, 改变晶场相互作用, 因而使 A_2^0 由负变为正; 而渗 N (N 进入间隙

位)没有足够的影响 $4f$ 电子的分布。 $\text{NdFe}_{11}\text{M}_2$ 渗 C, 渗 N 后, C, N 原子使稀土次晶格的各向异性从易平面变为易轴, 而 Fe 的次晶格的各向异性基本不变 (仍为易轴), 从而使 $\text{NdFe}_{11}\text{Mo}_2\text{Z}_x$ 的 H_c 大大增加, 特别是 $\text{NdFe}_{11}\text{Mo}_2\text{C}_{x.5}$ 的 H_c 已达到稀土永磁材料 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的 H_c 的近 1.5 倍。因此, $\text{NdFe}_{11}\text{Mo}_2\text{C}_{x.5}$ 具备了研制高矫顽力永磁体的内禀磁性。

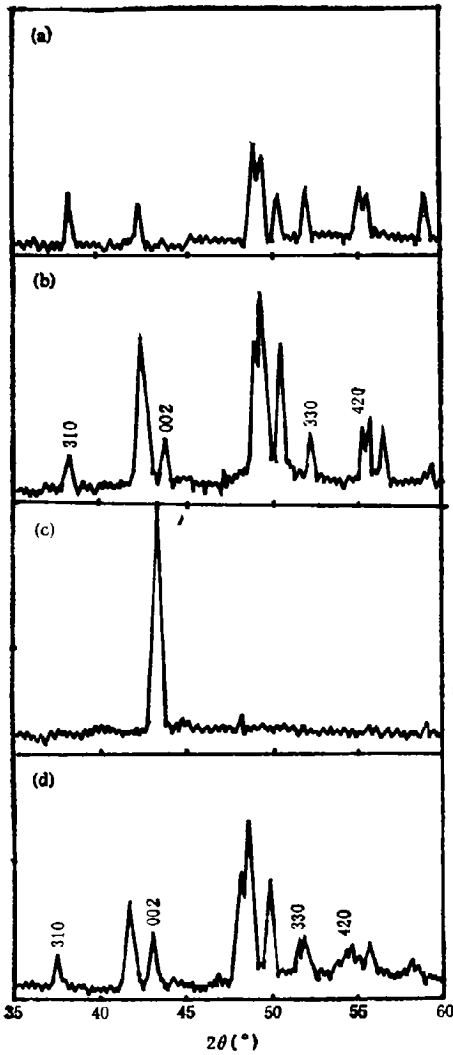
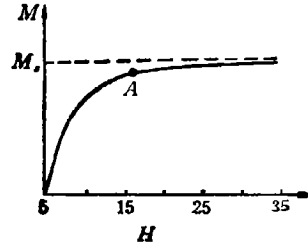
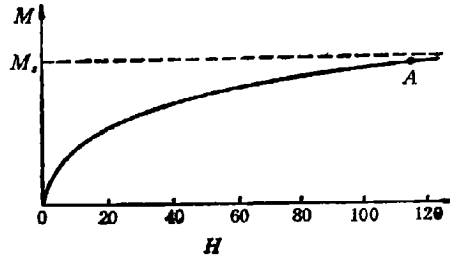


图3 X射线衍射图 (Co-K α)
 (a) $\text{NdFe}_{11}\text{Mo}_2$ 的取向样品 (b) $\text{NdFe}_{11}\text{Mo}_2$ 的非取向样品
 (c) $\text{NdFe}_{11}\text{Mo}_2\text{C}_{x.5}$ 的取向样品 (d) $\text{NdFe}_{11}\text{Mo}_2\text{C}_{x.5}$ 的非取向样品



(a) $\text{NdFe}_{11}\text{Mo}_2$



(b) $\text{NdFe}_{11}\text{Mo}_2\text{C}_{x.5}$

图4 垂直取向样品的磁化曲线

4. Mössbauer 谱测量

$\text{NdFe}_{11}\text{M}_2\text{Z}_x$ 为 ThMn_{12} 型结构, Nd 占据 $2a$ 位, M 原子优先占据 $8i$ 位, Fe 原子占据 $8i, 8j, 8f$ 位, C(N) 原子占据 $2b$ 间隙位。在 $\text{NdFe}_{11}\text{M}_2$ 中, 由于 M 原子在 $8i$ 晶位的随机占据, 使得各晶位的近邻和次近邻 Fe 原子数有一个随机分布, 结果导致超精细场有一个随机分布, 使谱线加宽。图 5 和表 3 分别给出了 $\text{NdFe}_{11}\text{M}_2\text{C}_{x.5}$ 及其母体在低温 (15K) 和

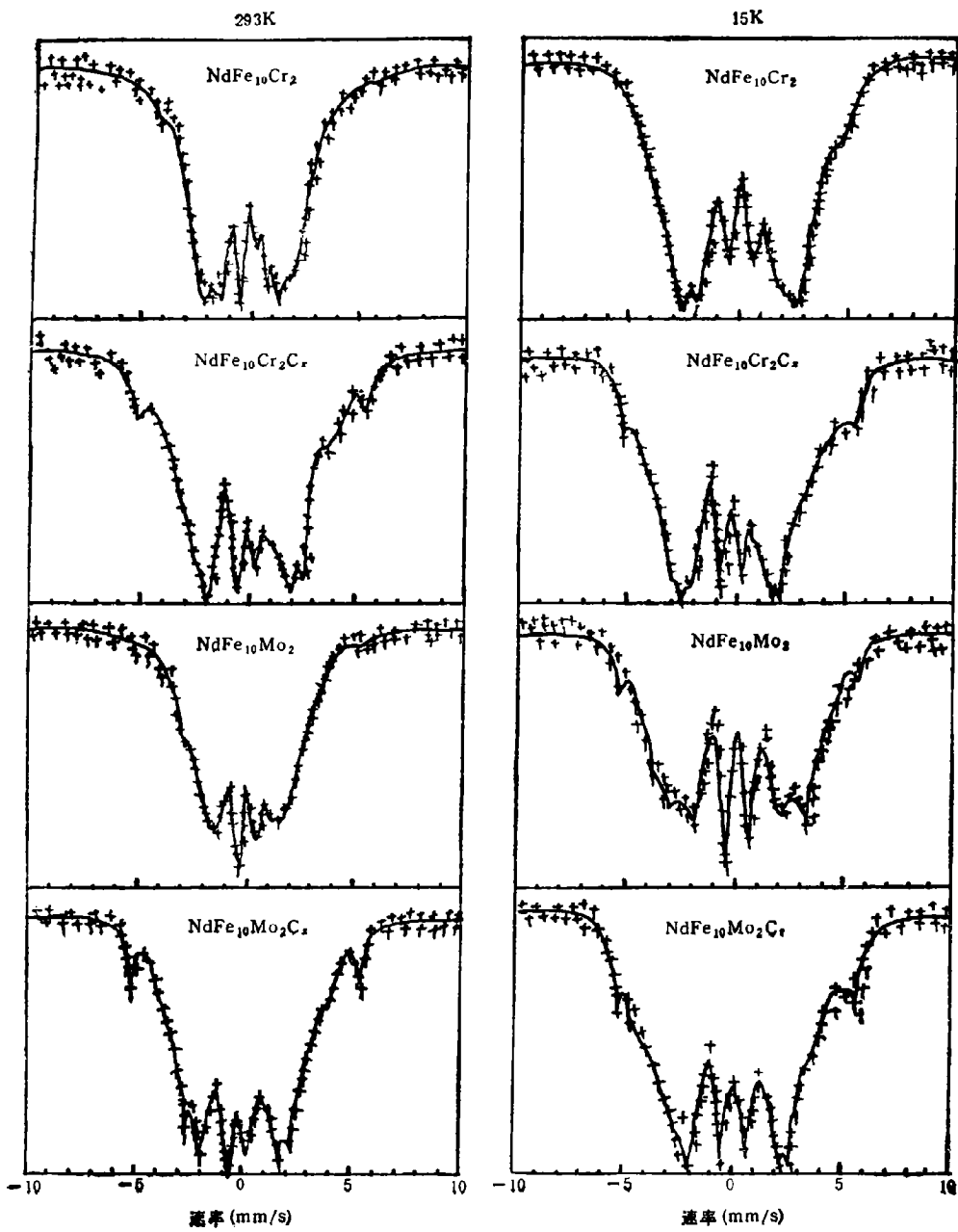


图5 $\text{NdFe}_{10}\text{M}_2\text{C}_2$ 及其母体的 Mössbauer 谱

室温 (293K) 下的 Mössbauer 谱和拟合结果。在拟合谱线时, 由于每个晶位的 Fe 原子有两种不同的邻位, 每个晶位引入两套亚谱。为了使拟合结果有合理的物理意义, 还假定

表3 Mössbauer 谱的拟合值

样 品	温度 (K)	$B_{hf}(T)$			$\bar{B}_{hf}(T)$	$\bar{\mu}_{Fe}(\mu_B)$
		8f	8i	8j		
NdFe ₁₀ Mo ₂	293	12.02	18.81	17.52	15.78	1.01
	15	16.12	27.71	20.91	20.93	1.34
NdFe ₁₀ Mo ₂ C _{0.8}	293	10.30	27.00	20.57	17.75	1.14
	15	12.49	27.44	21.41	19.05	1.22
NdFe ₁₀ Cr ₂	293	12.73	24.58	15.51	16.58	1.06
	15	16.04	26.81	20.34	20.21	1.30
NdFe ₁₀ Cr ₂ C _{0.8}	293	12.11	26.36	19.57	18.28	1.17
	15	13.31	26.72	20.22	19.07	1.22

每个晶位两套亚谱的 Q_i 和 I_i 相等。拟合采用最小二乘法。

通过拟合 Mössbauer 谱,得到了样品的 $8i$, $8j$ 和 $8f$ 晶位的超精细场以及平均超精细场,并采用 $RFe_{11}T_i$ 中 B_{hf} 与 μ_{Fe} 之间的转换因子 $(15.6T/\mu_B)^{[9]}$,算出了Fe原子的平均磁矩(表3)。结果表明,低温下渗C样品的平均Fe原子磁矩下降,这与NdFe₁₀M₂渗C后在低温下饱和磁化强度降低(表2)的实验结果一致,另外,NdFe₁₀M₂C_{0.8}及其母体中Fe的平均超精细场小于 α -Fe的值(约33T),对不同晶位的Fe次晶格满足 $B_i > B_j > B_f$ 。

四、结 论

NdFe₁₀Mo₂,NdFe₁₀Cr₂ 渗C,渗N不改变母体的晶体结构,C,N进入ThMn₁₂型结构的2b间隙位,使晶胞体积相对于母体膨胀2%—3%,居里温度提高100—160K,但其饱和磁化强度相对于母体变小。另外,NdFe₁₀Mo₂的易磁化方向是易平面的,且磁晶各向异性场只有11.4kOe左右,渗C后,NdFe₁₀Mo₂C_{0.8}的磁晶各向异性场提高到116kOe,其易磁化方向是c轴,具备了研制高矫顽力永磁体的内禀磁性。

- [1] M. Anagnostou *et al.*, *Solid State Comm.*, **78**, (1991), 681.
 [2] 祁守仁等,华中师范大学学报,**26**(1992),160.
 [3] J. M. D. Coey Hong, Sun Yoshichika Otani, Proc. 11th International Workshop on Rare Earth Magnets and their Application, Vol. 2, (Pittsburgh, 1990), p. 36.
 [4] 杨应昌等,物理学报,**40**, (1991), 1186.
 [5] 杨应昌等,中国科学(B),**34**(2), (1991), 113.
 [6] E. Belorizky *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **61**, (1987), 3971.
 [7] Hong Sun *et al.*, *J. Phys.*, **CM2** (1990), 6465.
 [8] R. Coehoorn, *Phys. Rev.*, **B41** (1990), 11790.
 [9] Bo-ping Hu, Hong-shuo Li, and J. M. D. Coey, *Hyperfine interactions*, **45** (1989), 233.
 [10] Y. Z. Wang *et al.*, Magnetic Properties of NdFe₁₀Mo₂ Nitrides, Proceedings of the 2nd International symposium on Physics of Magnetic Materials, Beijing 1992, p. 649.

STRUCTURE AND INTRINSIC MAGNETIC PROPERTIES OF $\text{NdFe}_{10}\text{M}_2$ ($M = \text{Mo}, \text{Cr}$) CARBIDES AND NITRIDES

QI SHOU-REN QIN JIA-YIN WANG GUANG-JUN

Department of Physics, Central China Normal University, Wuhan 430070

RAO XIAO-LEI LIU GUI-CHUAN HU BO-PING

San Huan Research Laboratory, Academia Sinica Beijing 100080

(Received 15 December 1992)

ABSTRACT

The intermetallic compound $\text{NdFe}_{10}\text{M}_2\text{Z}_x$ ($M = \text{Mo}, \text{Cr}$, $Z = \text{C}, \text{N}$) were prepared by gas-solid reaction of fine powder of parent alloys in purified C_2H_2 or N_2 gas. Then the structure and intrinsic magnetic properties were studied. The contribution of different interstitial atoms is different for magnetic properties of $\text{NdFe}_{10}\text{M}_2$ materials. $\text{NdFe}_{10}\text{M}_2\text{Z}_x$ exhibits uniaxial anisotropy. The Mössbauer effect is also studied.

PACC: 7550B