

$R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 的晶体学特性和内禀磁性

潘洪革¹⁾²⁾ 王新华¹⁾ 韩秀峰²⁾ 杨伏明²⁾ 陈长聘¹⁾

1)(浙江大学材料科学与工程学系, 杭州 310027)

2)(中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 北京 100080)

(1997 年 1 月 13 日收到; 1997 年 3 月 24 日收到修改稿)

研究了 $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}$ ($R = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}$) 氮化物的晶体学特性和内禀磁性. 主要研究内容为: 氮化对 $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}$ 金属间化合物的点阵参数、居里温度 T_C 、饱和磁化强度 σ_s 和各向异性场 B_a 的影响.

PACC: 7550B; 7530C; 7530G

1 引 言

自从 Coey、杨应昌等^[1,2]先后在 $R_2\text{Fe}_{17}$ 和 $R(\text{Fe}, \text{M})_{12}$ 化合物中吸氮使 $R_2\text{Fe}_{17}$ 和 $R(\text{Fe}, \text{M})_{12}$ 化合物的磁性得到大幅度改善以来, $R_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 与 $R(\text{Fe}, \text{M})_{12}\text{N}_x$ 的结构、磁性、N 在化合物中的作用等得到了广泛的研究^[3-15].

本文主要讨论吸氮条件对 $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 成相的影响和 $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 的内禀磁性等.

2 实验方法

实验中所有原材料的纯度均高于 99.5%. 合金使用电弧炉熔炼. 按化学计量比称取的过渡族及稀土金属放入电弧炉水冷铜坩埚中, 一般最低层放稀土, 中间放 Fe, Mo 在最上层, 以确保 Mo 的全部熔化. 在熔炼 Sm 的合金时, 先将称取的 Fe, Mo 化成铁钼合金, 再加入稀土 Sm 熔炼. 熔炼前, 使用机械泵抽真空到 5×10^{-1} Pa, 用高纯氩气清洗一次, 再抽真空到 2×10^{-1} Pa, 灌入氩气后开始熔炼. 整个熔炼过程用流动氩气保护样品. 熔炼电流为 300 A, 铸锭反复熔炼 5 遍.

将熔炼后获得的铸锭放入石英舟中, 再推入约 1 m 长石英管中央, 抽真空到 5×10^{-3} Pa, 用氩气清洗一遍, 再抽真空到 2×10^{-4} Pa, 灌入约 100 kPa 氩气, 然后将石英管放入管式炉中按设定温度退火. 炉内温度由铂铑-铂热电偶监测, 由 Dwk-702 型精密温度控制仪控温, 温度偏差为 ± 1 K. 样品经 1353 K, 72 h 均匀化退火后, 快速淬入室温水, 以抑制杂相的析出.

氮化处理是将退火处理后的样品研磨, 过 800 目的标准分样筛(小于 $10 \mu\text{m}$), 放入石英舟, 再推入石英管中, 抽真空至 5×10^{-3} Pa, 用高纯氩气清洗一遍, 再抽真空到 1×10^{-4} Pa,

通入约 100 kPa 的氮气后放入管式炉中氮化, 氮化温度一般为 500—550 $^{\circ}\text{C}$, 时间为 2—3 h.

化合物的相组成和晶体学参数由 X 射线衍射谱确定. 本文所有的 X 射线衍射实验均在中国科学院物理研究所的理学-2000(Cu 靶)X 射线衍射仪上进行.

σ -T 曲线由振动样品磁强计在低场下 (0.04 T) 获得. 居里温度 T_C 由已获得的 σ -T 曲线作 σ^2 -T 曲线, 并由 σ^2 -T 曲线的线性部分外推 σ^2 至零求得; 样品的 σ -B 磁化曲线由超导量子磁强计测量; 测得样品的 σ -B 曲线后, 由易向 (平行于磁场取向方向) 的 σ 和 B 的实验值作 σ -1/B 曲线, 将曲线线性部分外推到 $1/B=0$ ($B \rightarrow \infty$) 时对应的 σ 值即为饱和磁化强度 σ_s ; 外推易向的线性部分与难向的线性部分的交点即为各向异性场 B_a .

3 结果与讨论

3.1 $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物的晶体学特性

$R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}$ 化合物吸氮以后的晶胞参数列于表 1 中, 括号中的数值为相应母相 $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}$ 化合物的晶胞参数. $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}$ 化合物吸氮后的晶胞参数 a , b , c 都有不同程度的增大, 导致单胞体积增大. 表 1 中的 $\Delta V/V$ 为吸氮所导致的单胞体积膨胀百分数. 在 $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物中, 由于 Ce 变价, 其单胞体积变化最大, 为 6.6%, $\text{Dy}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 及 $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物的单胞体积膨胀较小. 与母相化合物相同, $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物也符合 La 系收缩原则, 随着 R 原子的原子序数的增加, 其所形成的化合物 $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 的晶胞体积减小. $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物的单胞体积膨胀率高于 $R(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}\text{N}_x$ 化合物^[2], 而低于 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ^[16,17]. R_2Fe_{17} , $R(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}$ 以及 $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}$ 化合物吸氮后, 由于氮原子占据化合物中的某些位置, 晶格发生畸变, 氮原子的数量决定了其晶格膨胀率的大小. 因此, 下式可用来估计 $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物中 x 的数值:

$$\frac{(\Delta V/V)_{\text{phase1}}}{(\Delta V/V)_{\text{phase2}}} \approx \frac{N_{\text{phase1}}/V_{\text{cell, phase1}}}{N_{\text{phase2}}/V_{\text{cell, phase2}}}. \quad (1)$$

其中 $(\Delta V/V)_{\text{phase1}}$ 为 $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物中的单胞体积膨胀率; $(\Delta V/V)_{\text{phase2}}$ 为 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ (R), $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ (H), $R(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}\text{N}_x$ 的单胞体积膨胀率; N_{phase1} , N_{phase2} 分别为 $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物和 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ (R), $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ (H), $R(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}\text{N}_x$ 中每个单胞中含 N 原子数; $V_{\text{cell, phase1}}$, $V_{\text{cell, phase2}}$ 分别为 $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物和 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ (R), $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ (H), $R(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}\text{N}_x$ 化合物的单胞体积.

1:12 化合物吸氮后体积膨胀率通常为 3.3%^[15], 而 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ (R) 与 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ (H) 分别为 6.2%^[16] 和 6.3%^[17]. $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物的体积膨胀率为各 $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ ($R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}$) 化合物单胞膨胀率的平均值. 利用表 2 中列出的一些条件可求出 $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物每个单胞中的氮原子数, 所得结果也列于表 2. 由 1:12, 2:17(H), 2:17(R) 化合物推导出每个 3:29 化合物单胞中含 7.95, 8.33, 8.47 个 N 原子,

也就是每个分子式的 $3:29$ 化合物中约含有 4 个 N 原子, 即 $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_4$.

表 1 $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 氮化物的晶胞参数和单胞体积(括号中的数值为相应母相化合物的晶胞参数和单胞体积)

化合物	a/nm	b/nm	c/nm	$\beta/(^{\circ})$	V/nm ³	$\Delta V: V/\%$
$\text{Ce}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$	1.0791	0.8701	0.9887	96.92	0.92157	6.6
	(1.0555)	(0.8512)	(0.9686)	(96.78)	(0.86419)	
$\text{Nd}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$	1.0856	0.8753	0.9924	96.72	0.93644	5.9
	(1.0638)	(0.8582)	(0.9748)	(96.86)	(0.88400)	
$\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$	1.0805	0.8703	0.9870	97.07	0.92109	4.7
	(1.0622)	(0.8568)	(0.9738)	(96.83)	(0.87992)	
$\text{Gd}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$	1.0778	0.8687	0.9869	96.70	0.91735	5.5
	(1.0585)	(0.8531)	(0.9696)	(96.85)	(0.86933)	
$\text{Tb}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$	1.0746	0.8670	0.9846	96.70	0.91092	5.5
	(1.0582)	(0.8519)	(0.9675)	(96.88)	(0.86312)	
$\text{Dy}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$	1.0728	0.8655	0.9843	96.75	0.90760	4.6
	(1.0574)	(0.8492)	(0.9670)	(96.96)	(867.68)	
$\text{Y}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$	1.0713	0.8666	0.9839	96.57	0.90740	5.3
	(1.0568)	(0.8505)	(0.9672)	(96.89)	(0.86186)	

表 2 利用(1)式计算 $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物每个单胞中的氮原子数的计算条件和计算结果

V_{phase2}	N_{phase2}	V_{phase1}	$V_{\text{phase1}}/V_{\text{phase2}}$	$\Delta V/V_{\text{phase2}}$	$\Delta V/V_{\text{phase1}}$	N_{phase1}
$V_{1:12} = 4 V_{1:5}$	2	$V_{3:29} = 10 V_{1:5}$	5/2	3.3 %	5.25 %	7.95
$V_{2:17\text{H}} = 6 V_{1:5}$	6		5/3	6.3 %		8.33
$V_{2:17\text{K}} = 9 V_{1:5}$	9		10/9	6.2 %		8.47

3.2 $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物的内禀磁性

$R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}$ 化合物吸氮后内禀磁性变化的趋势与 $R_2\text{Fe}_{17}$ 和 $R(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}$ 化合物吸氮后的内禀磁性变化的趋势基本相同, 居里温度 T_C 和饱和磁化强度 σ_s 都明显升高和增大. 表 3 是 $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 的内禀磁性, 括号内为相应的母相化合物 $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}$ 的内禀磁性. 在 $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物中, $\text{Ce}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物的居里温度 T_C 提高最大, 为 361 K, 增加了 120 %, 提高最小的为 $\text{Gd}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物, 约为 45 %, 整个化合物的居里温度提高约 71 %. $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 居里点的提高幅度 ΔT_C 低于 $R_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的提高幅度^[18], 而高于 $R(\text{Fe}, \text{M})_{12}\text{N}_x$ 化合物的提高幅度^[2], 相比之下, 4.2 K 时 $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物的饱和磁化强度的提高比例要低于居里温度的提高比例, 其中 $\text{Ce}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物的饱和磁化强度提高最大, 约 24 %, $\text{Y}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物的饱和磁化强度提高 10 %, $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物的饱和磁化强度提高约 13 %. 一方面由于零温度时的 $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物磁矩的大幅度升高; 另一方面 $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物的居里温度大幅度提高导致 300 K 时化合物的饱和磁化强度 σ_s 也以很大的幅

度提高,其中提高幅度最大的化合物为 $\text{Ce}_3(\text{Fe, Mo})_{29}\text{N}_x$, 提高约 72%, 最小的为 $\text{Nd}_3(\text{Fe, Mo})_{29}\text{N}_x$, 提高约 24%, 整个 $R_3(\text{Fe, Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物的平均提高幅度为 35%.

表 3 $R_3(\text{Fe, Mo})_{29}\text{N}_x$ 的内禀磁性(括号内为相应的母相化合物 $R_3(\text{Fe, Mo})_{29}$ 的内禀磁性)

化合物	T_C/K	$\Delta T/\text{K}$	$\sigma_s/\text{Am}^2\cdot\text{kg}^{-1}$		B_a/T	
			4.2 K	300 K	4.2 K	300 K
$\text{Ce}_3(\text{Fe, Mo})_{29}\text{N}_x$	661.0 (300.0)	361.0	155.4 (129.0)	139.2 (81.0)	—	—
$\text{Nd}_3(\text{Fe, Mo})_{29}\text{N}_x$	675.0 (395.0)	280.0	161.0 (151.0)	143.5 (116.0)	—	—
$\text{Sm}_3(\text{Fe, Mo})_{29}\text{N}_x$	704.0 (445.0)	259.0	152.0 (135.0)	137.0 (107.0)	20.5	14.6
$\text{Gd}_3(\text{Fe, Mo})_{29}\text{N}_x$	718.0 (494.0)	224.0	110.9 (94.0)	100.5 (81.0)	—	—
$\text{Y}_3(\text{Fe, Mo})_{29}\text{N}_x$	659.0 (376.0)	283.0	162.1 (147.0)	143.3 (106.5)	—	—
$\text{Tb}_3(\text{Fe, Mo})_{29}\text{N}_x$	690.0 (437.0)	262.0	94.5 (77.5)	90.0 (70.4)	—	—
$\text{Dy}_3(\text{Fe, Mo})_{29}\text{N}_x$	675.0 (408.0)	285.0	92.0 (74.5)	87.0 (65.2)	—	—

图 1(a), (b)分别为 $R_3(\text{Fe, Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物的居里温度 T_C 和饱和磁化强度 σ_s (4.2 K 时)与相应的 $R_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ^[18] 及 $R(\text{Fe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5})\text{N}_x$ ^[21] 的 T_C 和 σ_s 的比较. $R_3(\text{Fe, Mo})_{29}\text{N}_x$ 的居里温度高于相应的 $R(\text{Fe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5})\text{N}_x$ 的居里温度, 但低于相应的 $R_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物的居里温度. 这一变化规律与母相化合物的居里温度变化规律相反. 在母合金情况下, $R_3(\text{Fe, Mo})_{29}$ 化合物的居里温度高于 $R_2\text{Fe}_{17}$ 化合物的居里温度而低于 $R(\text{Fe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5})$ 化合物的居里温度. 由此看来, 氮化处理对 $R_2\text{Fe}_{17}$ 的居里温度贡献最大, 而对 $R(\text{Fe, Mo})_{12}$ 化合物的居里温度贡献最小, $R_3(\text{Fe, Mo})_{29}$ 化合物介于两者之间. 氮化处理以后的 $R_3(\text{Fe, Mo})_{29}\text{N}_x$, $R_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 以及 $R(\text{Fe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5})\text{N}_x$ 的 σ_s 之间的关系与母相之间的关系基本类似. $R_3(\text{Fe, Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物的饱和磁化强度小于相应的 $R_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物的饱和磁化强度, 而大于 $R(\text{Fe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5})\text{N}_x$ 化合物的饱和磁化强度.

$R_3(\text{Fe, Mo})_{29}$ 化合物吸氮以后饱和磁化强度 σ_s 提高的主要原因是次晶格 Fe 磁矩的提高. 由表 3 中 $\text{Y}_3(\text{Fe, Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物的有关数据可计算出 $R_3(\text{Fe, Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物中 Fe 次晶格的平均磁矩, 其值为 $2.04\mu_B$, 大于母相中 Fe 次晶格的平均磁矩 $1.80\mu_B$. N 对 Fe 次晶格磁矩的影响主要分为两种类型的作用: 一方面, 它导致与 N 近邻的 Fe 原子磁矩的降低; 另一方面, 它增加非 N 近邻 Fe 原子的磁矩. 但是, 总体仍表现为平均 Fe 次晶格磁矩的提高^[8,9,19].

图 2 为 $R_3(\text{Fe, Mo})_{29}\text{N}_x$ ($R = \text{Nd, Sm, Y}$) 化合物的变温 σ -B 磁化曲线. 由图 2 明显可以看出: 随着温度的升高, 饱和磁化强度 σ_s 以及各向异性场 B_a 都降低. 温度对 $\text{Y}_3(\text{Fe, Mo})_{29}\text{N}_x$ 以及 $\text{Nd}_3(\text{Fe, Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物的饱和磁化强度 σ_s 及各向异性场 B_a 的影响

要大于对 $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物的 σ_s 和 B_a 的影响. 随着温度的升高, $\text{Y}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物的易向和难向 σ -B 曲线非常明显地向低 σ 值方向移动; $\text{Nd}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物的易向 σ -B 曲线明显地向低 σ 值方向移动, 而难向的 σ -B 曲线向高 σ 值方向移动, 即随着温度的升高, 饱和磁化强度 σ_s 和各向异性场 B_a 都明显下降; 而 $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 的易向 σ -B 曲线的 σ 值下降不大, 难向的 σ 值几乎不随温度的变化而变化, 说明 $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物的 σ_s 及 B_a 热稳定性要高于 $\text{Nd}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 和 $\text{Y}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物.

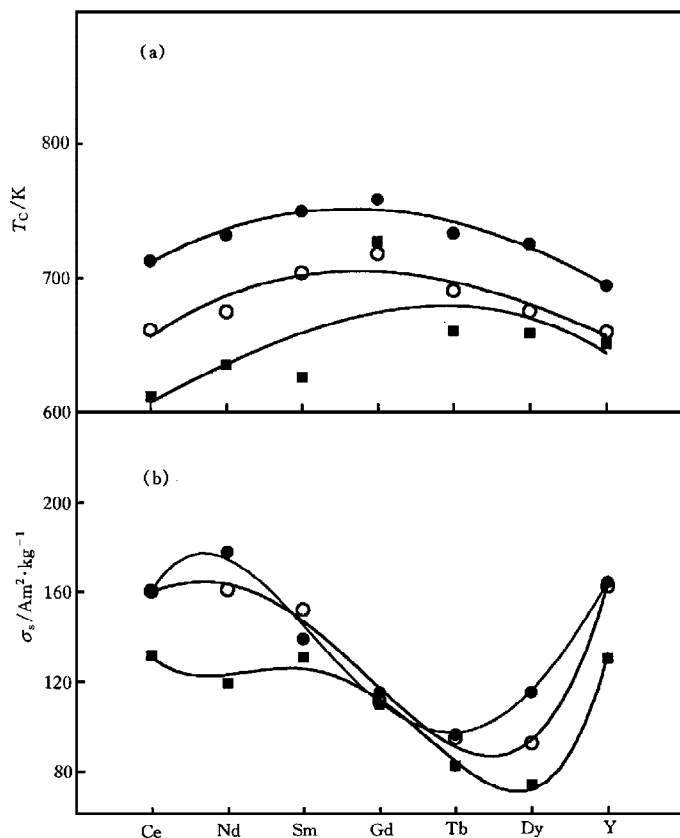


图 1 $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 的居里温度 T_C (a)和饱和磁化强度 σ_s (4.2 K 时)(b)与相应的 $R_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ^[18]及 $R(\text{Fe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5})\text{N}_x$ ^[2]的 T_C 和 σ_s 的比较 —●— 为 $R_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, —○— 为 $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$, —■— 为 $R\text{Fe}_{10.7}\text{Mo}_{1.5}\text{N}_x$

由图 2 的 $\text{Y}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 的饱和磁化强度可求出 $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 的平均 Fe 原子磁矩随温度变化情况. 随温度的升高, Fe 次晶格的平均原子磁矩下降, 每升高 50 K, 下降约 $0.04 \mu_B$, 至于吸氮以后导致 $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}$ 化合物的居里温度升高, 主要存在以下两方面的原因: 第一, 由于吸氮以后晶格膨胀, Fe—Fe 之间距离增大, 导致了 $J_{\text{Fe—Fe}}$ 增加, 居里温度升高; 第二, 根据自旋涨落理论 (theory of spin fluctuation)^[20], 居里温度 T_C 与 0 K 时磁矩的平方 M_0^2 成正比, 与增强磁化率 χ_0 (enhanced susceptibility) 成反比, 即

$$T_C \propto M_0^2 / \chi_0, \quad (2)$$

而 χ_0 又可表示为

$$\chi_0^{-1} = \frac{[1/2 N_{\uparrow}(E_F) + 1/2 N_{\downarrow}(E_F) - I]}{2 \mu_B^2}. \quad (3)$$

其中 $N_{\uparrow}(E_F)$ 和 $N_{\downarrow}(E_F)$ 分别为费密面附近的自旋向上和自旋向下的态密度, I 为 Stoner 参数. N 原子的加入, 使费密面附近的态密度下降, χ_0 降低, 导致 T_C 升高^[21], 另外, 磁矩 M_0 的增加, 也使 T_C 升高.

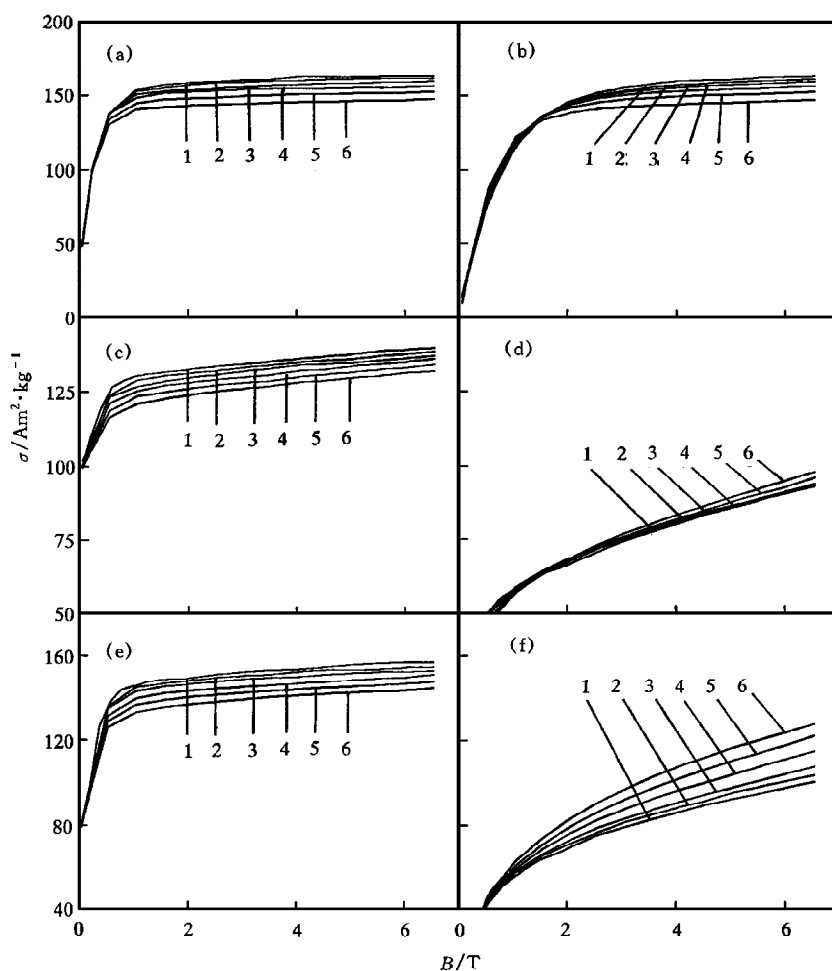


图2 $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ ($R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Y}$) 的变温 σ - B 曲线 (a) 和 (b) 为 $\text{Y}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$, (c) 和 (d) 为 $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$, (e) 和 (f) 为 $\text{Nd}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$. (a), (c), (e) 为平行于磁场取向方向, (b), (d), (f) 为垂直于磁场取向方向. 曲线 1, 2, 3, 4, 5, 6 分别代表温度为 5, 50, 100, 150, 200 和 250 K 时的磁化曲线

N 原子对 $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}$ 化合物的磁晶各向异性也具有很大的影响, 图 3 是几种典型

的 $R_3(\text{Fe, Mo})_{29}\text{N}_x$ 室温磁场取向 X 射线衍射谱. 图 3(a), (c) 和母相 $\text{Ce}_3(\text{Fe, Mo})_{29}$, $\text{Y}_3(\text{Fe, Mo})_{29}$ 化合物的室温取向 X 射线衍射谱非常相似, 只是强度上有些差别, $\text{Y}_3(\text{Fe, Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物的面各向异性表明 $R_3(\text{Fe, Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物中 Fe 次晶格为面各向异

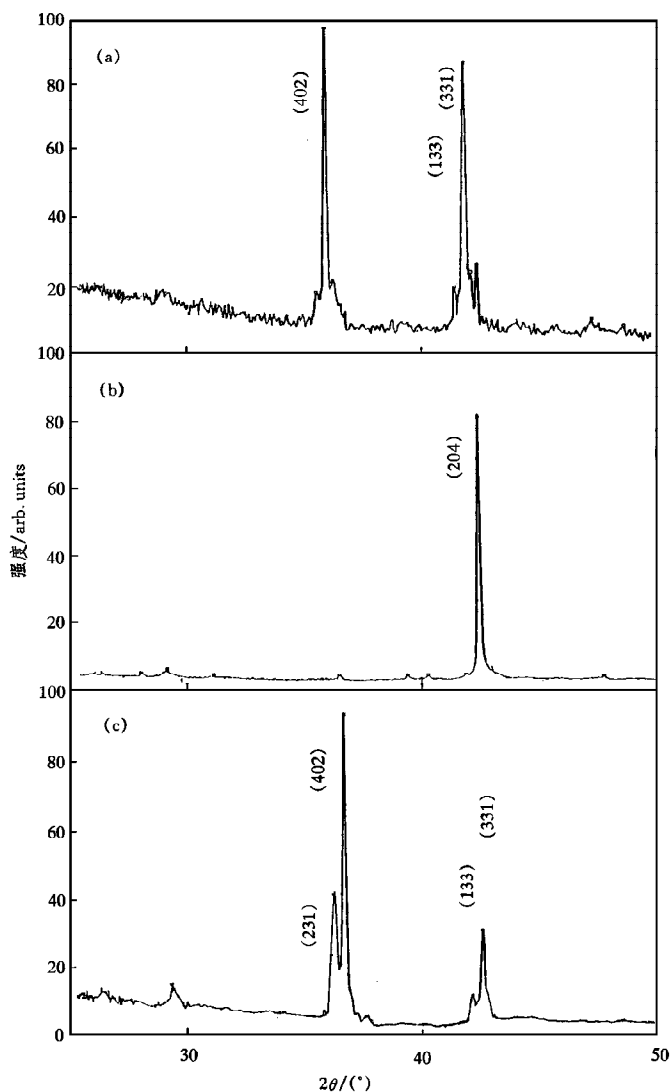


图 3 $R_3(\text{Fe, Mo})_{29}\text{N}_x$ ($R = \text{Ce, Sm, Y}$) 的室温磁场取向 X 射线衍射谱 (a) 为 $\text{Ce}_3(\text{Fe, Mo})_{29}\text{N}_x$, (b) 为 $\text{Sm}_3(\text{Fe, Mo})_{29}\text{N}_x$, (c) 为 $\text{Y}_3(\text{Fe, Mo})_{29}\text{N}_x$

性. 其他的 $\text{Nd}_3(\text{Fe, Mo})_{29}\text{N}_x$, $\text{Gd}_3(\text{Fe, Mo})_{29}\text{N}_x$, $\text{Tb}_3(\text{Fe, Mo})_{29}\text{N}_x$, $\text{Dy}_3(\text{Fe, Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物的室温取向 X 射线衍射谱也大致类似于 $\text{Ce}_3(\text{Fe, Mo})_{29}\text{N}_x$ 和 $\text{Y}_3(\text{Fe, Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物. $\text{Sm}_3(\text{Fe, Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物的室温取向 X 射线衍射谱却与它们大相径庭, 只出现 (204)

峰, 表明 $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物在室温下为单轴各向异性, 且单轴为 $[102]$ 方向. 4.2—1000 K 的 σ - T 曲线没有迹象表明 $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物存在自旋重取向现象. 这类似于 $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Ti})_{29}\text{N}_x$ 化合物的磁晶各向异性, $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Ti})_{29}\text{N}_x$ 化合物也为单轴各向异性, 其单轴亦为 $[102]$ 方向^[22]. 这些结果表明: 在 $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物中, 只有 $\alpha_j > 0$ 的稀土元素 $R(\text{Sm})$ 所形成的 $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物才表现为单轴各向异性; 而 $\alpha_j < 0$ 的稀土元素 $R(\text{Ce}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy})$ 所形成的 $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物具有面各向异性.

$\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物所表现出来的这种磁晶各向异性现象可能与 N 原子的电负性有关. N 原子具有较大的电负性(约 3.0 eV), 而稀土元素 Sm 的电负性一般为 1.1 eV, 所以它们之间的键合表现出较强的离子特性. 这必然要强烈影响 Sm^{3+} 周围电子电荷的重新分布, 结果表现为 $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物磁晶各向异性与 $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}$ 化合物磁晶各向异性的不同.

4 结 论

本文详细研究了 $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}$ 化合物吸氮后所形成的 $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物的晶体学特性和内禀磁性, 得出以下结论:

1. $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}$ 化合物吸氮后不改变其母相化合物的晶体学结构, 但导致晶格体积膨胀, 其平均膨胀率为 5.25%, 高于 $R(\text{Fe}, \text{Mo})_{12}\text{N}_x$ 化合物的膨胀率, 低于 $R_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的膨胀率.

2. $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}$ 化合物吸氮后可显著提高其居里温度 T_C 及饱和磁化强度 σ_s , 提高率分别为 71% 和 24%; $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物中 Fe 次晶格的平均磁矩由 $1.80 \mu_B$ 提高到 $2.04 \mu_B$.

3. 在 $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物中 Fe 次晶格为面各向异性.

4. 在 $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物中, $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物为单轴各向异性, 其易磁化方向为 $[102]$, 其余均为面各向异性.

5. $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物的居里温度 $T_C = 704$ K, 在 4.2 K 时的饱和磁化强度 σ_s 为 $152.0 \text{ Am}^2/\text{kg}$, 各向异性场 B_a 为 20.5 T; 在 300 K 时的饱和磁化强度 σ_s 为 $137.0 \text{ Am}^2/\text{kg}$, 各向异性场 B_a 为 14.6 T. 这些优异的内禀永磁特性使 $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}\text{N}_x$ 化合物成为一种可能的新型永磁材料.

- [1] J.M.D.Coey, Hong Sun, *J. Magn. Magn. Mater.*, **87**(1990), L251.
- [2] Y.C.Yang, X.D.Zhang, S.I.Ge *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **70**(1991), 6001.
- [3] H.H.Vchika, H.Uchida, T.Ynsiswa *et al.*, *J. Alloys and Compounds*, **196**(1993), 71.
- [4] C.N.Chnisfodoulou, N.Komada, *J. Alloys and Compounds*, **206**(1994), 1.
- [5] R.Skomski, M.D.Kuzmin, J.M.D.Coey, *J. Appl. Phys.*, **73**(1993), 6934.
- [6] J.M.D.Coey, J.F.Lawlei, Hong Sun *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **69**(1991), 3007.
- [7] C.C.Colucci, S.Gaman, L.C.Labaki *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.*, **125**(1993), 161.

- [8] S.S.Jaswal, W.B.Yelon, G.C.Hadjipanagis *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **67**(1991),644.
- [9] Qinan Qi, Hong Sun, R.Skonski *et al.*, *Phys. Rev.*, **B45**(1992),12278.
- [10] Yingchang Yang, Proceeding of the Third International Symposium on Physics of Magnetic Materials (ISPM95) (Seoul, Korea, 1995).
- [11] Boping Hu, Kaiying Wang, Yizhong Wang *et al.*, *Phys. Rev.*, **B51**(1995),2905.
- [12] J.M.D.Coey, R.Skonski, S.Wirth, *IEEE Trans. Magn.*, **28**(1992),2332.
- [13] K.H.J.Buschow, *Rep. Prog. Phys.*, **54**(1991),1123.
- [14] D.H.Ryan, J.M.Cadogan, A.Margarian *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **76**(1994),6150.
- [15] V.Psycharis, M.Anagnostou, C.Christdes *et al.*, *J Appl. Phys.*, **70**(1991),6122.
- [16] Hong Sun, J. M.D.Coey, D.P.F.Hnrled, *J. Phys. C*, **2**(1990),6465.
- [17] M.Katter, J.Wecker, C.Kuhr *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.*, **117**(1992),419.
- [18] Hong Sun, Ph. D. Thesis (University of Dublin, Trinity College, 1992).
- [19] K.H.J.Buschow, R.Coehoorn. D.B.D.Mooij *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.*, **92**(1990),L35.
- [20] P.Mohn, P.Wohlfarth, *J. Phys. F*, **17**(1987),2421.
- [21] J.P.Woods, B.M. Patterson, A.S.Fernando *et al.*, *Phys. Rev.*, **B51**(1995),1064.
- [22] Yang Fuming, B.Nasunjilegal, Wang Jianli *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter*, **7**(1995),1679.

STRUCTURAL CHARACTERIZATION AND INTRINSIC MAGNETIC PROPERTIES OF THE $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}$ NITRIDES

PAN HONG-GE^{1,2)} WANG XIN-HUA¹⁾ HAN XIU-FENG²⁾

YANG FU-MING²⁾ CHEN CHANG-PIN¹⁾

1)(Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

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

(Received 13 January 1997; revised manuscript received 24 March 1997)

ABSTRACT

The structural characterization and intrinsic magnetic properties of the $R_3(\text{Fe}, \text{Mo})_{29}$ ($R = \text{Ce}$, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy and Y) nitrides have been investigated in great detail, including the lattice parameters, Curie temperature T_C , saturation magnetization σ_s and anisotropy field B_a .

PACC: 7550B; 7530C; 7530G