

专题: 应用磁学

钐铁氮永磁材料的超强磁晶各向异性*

林中冲^{1)2)#} 叶宇城^{2)#} 查亮¹⁾ 梁栋¹⁾ 安琪³⁾ 刘文卿⁴⁾ 李田⁵⁾
凌浪生⁶⁾ 李志伟⁷⁾ 乔亮⁷⁾ 杨文云¹⁾ 罗昭初¹⁾
韩景智¹⁾ 刘恩克⁸⁾ 黄志高^{2)†} 杨金波^{1)9)‡}

1) (北京大学物理学院, 人工微结构和介观物理全国重点实验室, 北京 100871)

2) (福建师范大学物理与能源学院, 福建省量子调控与新能源材料重点实验室, 福州 350117)

3) (伦敦大学皇家霍洛威学院电子工程系, 埃格姆 TW20 0EX)

4) (利物浦大学电气工程与电子学系, 利物浦 L69 3GJ)

5) (浙江师范大学行知学院, 金华 321100)

6) (中国科学院强磁场科学中心, 合肥 230031)

7) (磁学与磁功能材料教育部重点实验室(兰州大学), 兰州 730000)

8) (中国科学院物理研究所, 磁学国家重点实验室, 北京 100190)

9) (北京大学长三角光电科学研究院, 南通 226010)

(2025年11月27日收到; 2025年12月27日收到修改稿)

开发兼具高最大磁能积与高居里温度的稀土永磁体, 已成为当前应用磁学领域的核心挑战与战略目标. Sm-Fe-N 理论磁能积与钕铁硼 (59 MGOe) 相当, 但具有更高的居里温度和更强的磁晶各向异性, 且不含重稀土和不受钕价格波动影响, 是具有高稳定性与高矫顽力潜力的一种新型稀土永磁材料. 本文系统研究了超强磁晶各向异性 Sm-Fe-N 中的氮含量/占位、磁结构/超精细场以及 Sm/Fe 自旋-轨道耦合. 通过特殊装样与吸收修正, 成功获得 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 及氮化物的高质量中子衍射图谱. 研究表明, N 原子择优占据 9e 间隙位, 形成了全氮化合物 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$. 结合 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱, 发现氮化显著提升了材料的居里温度和基态 Fe 磁矩, 从而增强了其室温磁性能. 稳态强磁场测量表明, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 室温各向异性场为 22.6 T, 2 K 时超过 50 T, 具有超强磁晶各向异性, 为实现高矫顽力提供了关键基础. 通过磁圆二色性技术, 确认 Sm 磁性以轨道磁矩的贡献为主, 其强自旋-轨道耦合效应是超强磁晶各向异性的物理根源. 相比之下, Fe 轨道磁矩发生淬灭, 使其总磁矩由自旋磁矩贡献. 本研究阐明了间隙氮含量/占位与磁晶各向异性的内在关系, 揭示了稀土 Sm/Fe 自旋-轨道耦合机制, 为设计高性能永磁材料提供了重要理论依据.

关键词: 钐铁氮, 稀土永磁, 磁晶各向异性, 磁性能**DOI:** 10.7498/aps.75.20251613**CSTR:** 32037.14.aps.75.20251613

* 国家重点研发计划 (批准号: 2023YFB3507000, 2021YFB3500300)、国家自然科学基金 (批准号: 52171167) 和福建省技术创新重点攻关及产业化项目 (校企联合类)(批准号: 2023XQ010) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: zghuang@fjnu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: jbyang@pku.edu.cn

1 引言

经过四十多年的发展, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的磁能积已接近理论值 (59 MGOe)^[1]. 进一步提升磁性能的空间有限. 相比之下, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 不仅具有与 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相当的饱和磁化强度, 更具备更高的磁晶各向异性 ($H_A > 14$ T) 和居里温度 ($T_C \approx 743$ K)^[2], 被视为是一种有前途的新型稀土永磁材料, 有望兼具高使用温度和高矫顽力^[3]. 近年来, 随着 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 用量的不断攀升及全球 Nd 资源供需紧张, Sm 元素出现相对过剩, 目前其价格仅为 Nd 的 15%, 显著降低了研究成本, 为 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 的研究和开发提供了新的契机.

开发高性能 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 永磁体的工作, 长期集中于粉体制备, 通常采用熔体快淬^[4,5]、机械合金化^[6,7]、氢化歧化^[8]、还原扩散^[9]等方法先制得 Sm-Fe 母合金, 再经破碎与氮化工序获得 Sm-Fe-N 粉. 人们在工艺优化层面开展了大量工作以提升其外禀磁性能^[10-18]. 但在内禀磁性上, 如各向异性场和基态磁矩等本征性质, 仍未被完全厘清^[19-22]. 以磁晶各向异性为例, Miraglia 等^[23]和 Katter 等^[24]分别基于强横磁场下和脉冲磁场技术, 推断 Sm-Fe-N 室温各向异性场 H_A 约为 14 T, 对应各向异性常数 K_1 约为 8.6 MJ/m³. 而 Iriyama 等^[25]采用磁场外推法得出室温 H_A 约 22 T, 高出了 50% 以上. 此外, 研究发现熔体甩带^[26]或薄膜^[27]进行氮化处理会导致 K_1 值显著降低, 表明氮原子含量、分布及配位数与结构有序度对各向异性均有影响. 遗憾的是, 由于 Sm 元素对中子的强吸收特性, 使得常规中子衍射技术难以精确测定氮原子占位含量并解析磁结构. 因此, 间隙氮含量与 H_A 之间的定量关系尚不明确, 磁晶各向异性的微观起源需依托高场磁测量、先进中子衍射及同步辐射等联合表征手段共同揭示.

本研究成功制备了 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 单相化合物, 通过改进的中子衍射实验确定 N 原子择优占据 9e 间隙晶位. 高场磁测量与 ⁵⁷Fe 穆斯堡尔谱分析表明, 氮化处理显著提高了材料的居里温度和 Fe 基态磁矩, 从而增强了室温磁化强度. 更重要的是, 氮化使材料的磁晶各向异性由面各向异性转为面外单轴各向异性, 其室温各向异性场高达 22.6 T, 在 2 K 时超过 50 T, 体现出超强磁晶各向异性.

这种超强磁晶各向异性源于 Sm 元素轨道磁矩的强自旋-轨道耦合效应. 相比之下, Fe 元素的轨道磁矩几乎淬灭, 其磁矩主要由自旋磁矩贡献. 本研究结果为理解氮化对磁晶各向异性的调控机制, 以及开发高矫顽力、高稳定性的新型稀土永磁材料提供了理论支撑.

2 实验方法

2.1 材料制备

将高纯度 Sm(99.9%) 和 Fe(99.9%) 原材料按化学计量比配料, 置于真空电弧熔炼炉中, 额外添加质量分数为 15% 的 Sm 以补偿熔炼过程中的 Sm 挥发损失^[28]. 在氩气保护下反复翻转熔炼 4 次以获得均匀的母合金. 随后, 通过甩带法制得 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 速凝薄带, 再在氩气氛围中手动研磨为粒径小于 50 μm 的粉末. 最后, 将粉末置于高纯氮气环境中, 在 733 K 下保温 24 h 进行气固相反应, 最终得到 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 化合物.

2.2 测试与表征

采用 X 射线衍射仪 (XRD, X'pert Pro MPD, Cu K_{α} , $\lambda = 1.5406$ Å) 表征样品的物相结构. 采用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES, Perkin Elmer Optima 8300) 和氧氮分析仪 (ON-3000) 进行化学成分分析, 并利用扫描电子显微镜 (SEM) 观察粉末形貌. 通过热重分析 (TG) 对材料的高温热稳定性进行分析, 确认材料的磁相变行为. 在中国原子能院中国先进研究堆的北大高强度粉末中子衍射谱仪 (PKU-HIPD, $\lambda = 1.4812$ Å) 上收集中子衍射数据^[29]. 通过 FullProf 程序并采用 Pseudo-Voigt 峰形函数对中子衍射数据进行拟合^[30, 31]. 在英国钻石光源 I10 和 I06 光束线站上开展 X 射线磁圆二色性 (XMCD) 测试. 利用总电子产率和总荧光产率收集 X 射线吸收谱 (XAS) 数据, 使用 100% 偏振度的左旋和右旋圆偏振 X 射线获得 XMCD 信号. 采用综合物性测量系统 (PPMS, Quantum Design) 进行 9 T 磁场内的磁性测试. 在中国科学院强磁场科学中心的稳态强磁场实验装置上开展高于 9 T 磁场的磁性测试. 采用 ⁵⁷Fe 穆斯堡尔谱技术分析材料中的超精细相互作用. 对于颗粒取向随机的粉末, 吸收谱线的面积比设定为 3:2:1:1:2:3 并采用洛伦兹线形函数进行数据拟合.

3 结果与讨论

3.1 相结构与磁性性能

图 1(a) 展示了 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 及其氮化物 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 的室温 XRD 精修图谱。化合物呈现 2:17 型菱方结构 (空间群 $R\bar{3}m$, No. 166)。其中, Sm 占据 6c 晶位, Fe 占据 6c, 9d, 18f 和 18h 四个晶位 (图 1(b))。氮化后衍射峰整体向低角度偏移, 表明氮化后晶格有所膨胀。通过 Rietveld 精修确定, 氮化后化合物的晶格参数 a , c 及晶胞体积 V 分别增大了 2.3%, 1.7% 和 6.1%。考虑到原子半径 $R_{\text{N}}(0.75 \text{ \AA}) < R_{\text{Fe}}(1.25 \text{ \AA}) < R_{\text{Sm}}(1.79 \text{ \AA})$, 可以推断 N 原子进

入晶格间隙位而非取代其他原子。如表 1 所列, ICP 确认氮化前后样品中 Sm:Fe 原子比均符合 2:17 化学计量比。此外, XRD 图谱中除了少量 $\alpha\text{-Fe}$ ($<3\%$) 外未见其他氧化物, 这与表 1 的氧氮分析结果一致。

为精确测定 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 的磁晶各向异性场, 将粒径约 $5 \mu\text{m}$ 的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 粉末与环氧树脂混合, 在 1.5 T 磁场中固化, 得到磁场取向样品, 其表面形貌如图 1(c) 插图所示。根据图 1(c) 的 XRD 图谱结果, 在垂直于磁场方向的样品平面上仅能观察到 (0 0 3), (0 0 6) 和 (0 0 9) 衍射峰, 表明颗粒已实现高度取向。由此可知, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 的易磁化方向为 c 轴, 晶格 ab 面平行于样品表面。而相同方

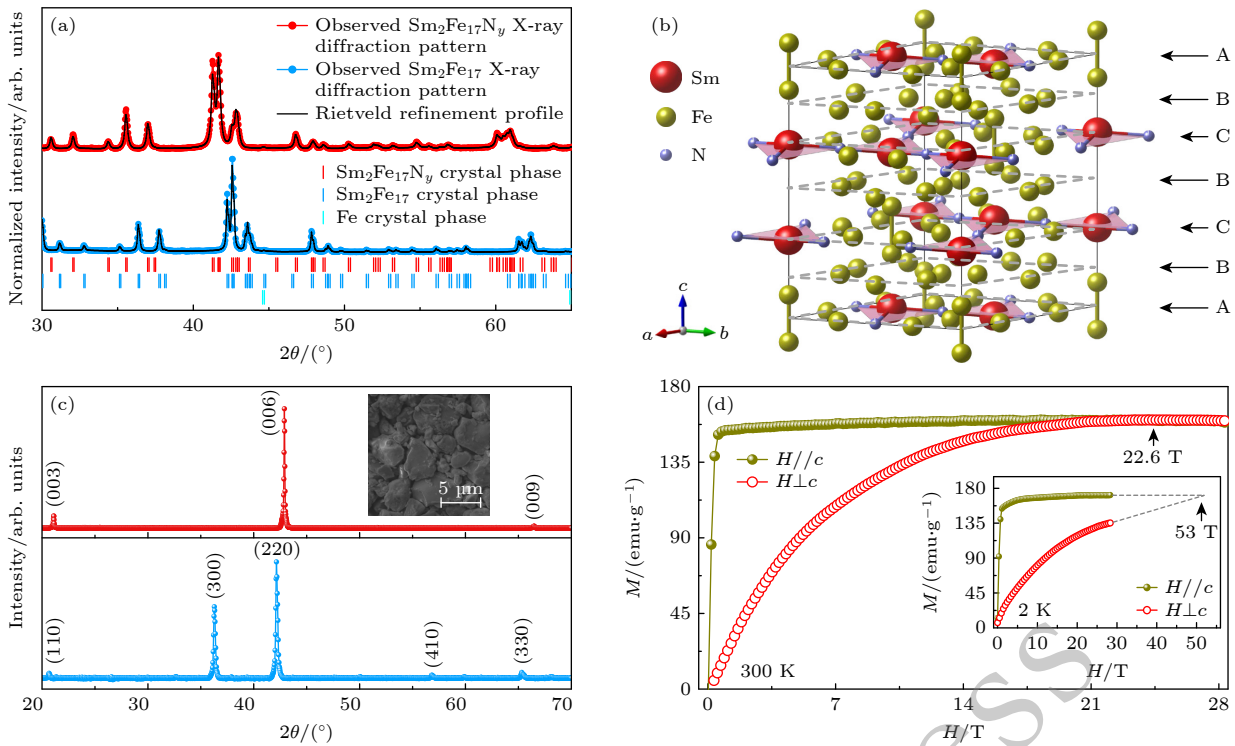


图 1 (a) $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 及其氮化物的室温 XRD 图谱; (b) 通过室温中子衍射拟合得到的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 晶体结构; (c) $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 和 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 磁场取向样品的 XRD 图谱, 插图为颗粒形貌图; (d) 2 K 和 300 K 下, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 的高场磁化曲线

Fig. 1. (a) Room-temperature XRD patterns of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ and its nitride $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$; (b) crystal structure of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ obtained from refined room-temperature neutron diffraction pattern; (c) XRD pattern of magnetic field-oriented $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ and $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ samples, the insert is the particle morphology of the oriented $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$; (d) magnetization curves of the oriented $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ with magnetic fields parallel and perpendicular to the c -axis at 300 K and 2 K.

表 1 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 和 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 化学组分 (ICP-OES 和氧氮分析仪测试) 和基本磁性性能的比较

Table 1. Comparison of chemical composition (measured by ICP-OES and oxygen/nitrogen analyzer) and magnetic properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ and $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$.

Compound	ICP-OES		ON analysis		Magnetic properties			
	Sm/%	Fe/%	N/%	O/%	M_s (at 300/2 K) / ($\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$)	m_{Fe} (at 300/4 K) / μ_B	T_C/K	H_A/T
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	20.81	78.88	0.02	0.29	113.2/151.4	1.45(24)/1.75(25)	389 ^[32]	2.7 (plane) ^[33]
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$	21.45	74.18	4.14	0.23	154.8/166.0	2.20(14)/2.66(31)	748	22.6 (c -axis)

法制备的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 取向样品仅出现 $(h k 0)$ 衍射峰, 表明易磁化方向在面内. 因此, 氮化使得 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 由面各向异性转变为单轴各向异性. 同时, 氮化还大幅度提高了 T_C 和饱和磁化强度 (M_S) (表 1 和附录图 A1). 随后, 我们在中国合肥强磁场中心对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 取向样品进行高场磁测量 (图 1(d)), 其测量场高达 28.5 T. 室温下 c 轴与垂直于 c 轴方向的磁化曲线在 22.6 T 处相交, 即为室温各向异性场, 远高于氮化前 2.7 T 的面各向异性场, 约为 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物 (~ 7.6 T) 的 3 倍, 具有超强磁晶各向异性^[34]. 此外, 如图 1(d) 插图所示, 当温度降低至 2 K 时, 氮化物的各向异性场超过 50 T. 根据近似关系 $K_1 = 1/2 M_S H_A$ ^[35], 并取氮化物密度 $\rho = 7.7 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, 可计算出 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 在 300 K 时一阶各向异性常数 K_1 为 13.5 MJ/m^3 . Fe 亚晶格的各向异性贡献较小, 各向异性常数 K_1^{Fe} 在 300 K 时约为 -1.1 MJ/m^3 ^[21,36]. 由此, 可得到 Sm 亚晶格的贡献 $K_1^{\text{Sm}} = K_1 - K_1^{\text{Fe}} = 14.6 \text{ MJ/m}^3$, 暗示材料极强的磁晶各向异性主要源于稀土 Sm 的 4f 电子的贡献^[37]. 附录图 A2 展示了施加等静水压得到氮化前后的磁性变化结果. 施加 1 GPa 压力时, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 室温 M_S 下降 14%, 而氮化物的室温 M_S 仅下降 1.2%, 证明氮化引进大的磁体积效应增强了铁磁交换相互作用, 使其在一定压力下仍能维持着正交换相互作用, 维持着较高的 M_S . 由于 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 不含重稀土且不受钕价格波动的影响, 具备成为新型高性能永磁体的潜力.

3.2 氮晶格占位、磁结构与超精细相互作用

为了建立氮占位-含量-磁各向异性之间的定量关系, 需先厘清氮原子的晶格占位与含量. 中子衍射技术能够有效辨别氮等轻元素并探测磁矩, 因此被用于解析氮化前后材料的晶体结构与磁结构. 然而, Sm 极高的中子吸收截面 (在中子能量 37.30 meV 时, 真实吸收截面为 194 cm^{-1})^[38,39] 对获取高质量的中子衍射图谱带来了挑战. 基于此, 我们将样品与 Al 粉按不同质量比混合, 在相同束流条件下监测中子计数率, 以寻找合理吸收和良好信号间的最佳平衡^[39]. 如图 2 所示, 当 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 和 Al 粉两者质量比为 1:2 时, 中子计数率达到最大. 因此, 本研究采用质量分数为 66.7% 的 Al 粉混合的样品进行后续变温中子衍射实验.

图 3 给出了质量分数 66.7% 的 Al 粉混合的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 与 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 的变温中子衍射精修图谱. 由于 Sm 元素具有强中子吸收性, 拟合时需要引入吸收修正因子 (A^*), 其可以描述为

$$A^* = \mu R, \quad (1)$$

$$\mu = \rho \frac{\sigma_A}{M N_A}, \quad (2)$$

其中, μ 为正常固体形态时的线性吸收系数, R 为样品盒半径, ρ 为样品密度, M 为摩尔质量, N_A 为阿伏伽德罗常数, σ_A 为实际吸收截面. 通常, 多晶样品的 σ_A 是真实吸收和散射损失之和, 强吸收化合物真实吸收远大于散射损失, 因此仅需考虑真实吸收. 考虑到样品填料通常留有空隙, 因此 R 值

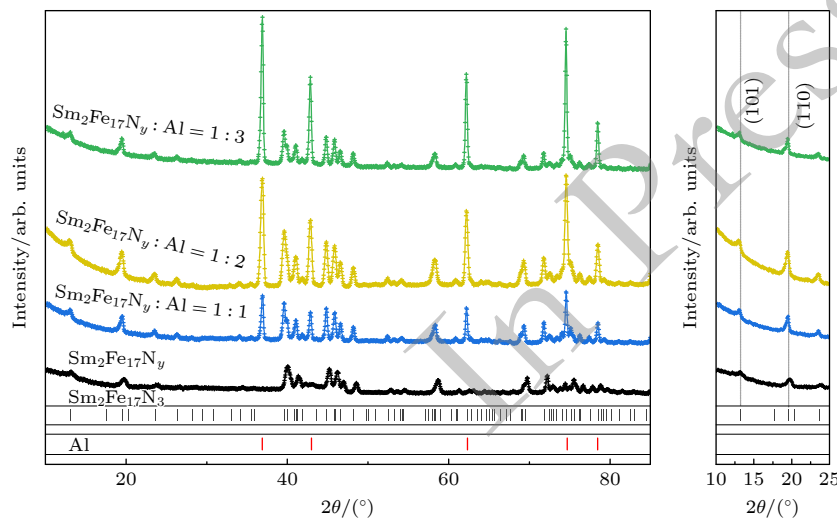


图 2 不同比例 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 和 Al 粉混合物的室温中子衍射图谱

Fig. 2. Room-temperature neutron diffraction patterns of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ and Al powder mixtures with different mass ratios.

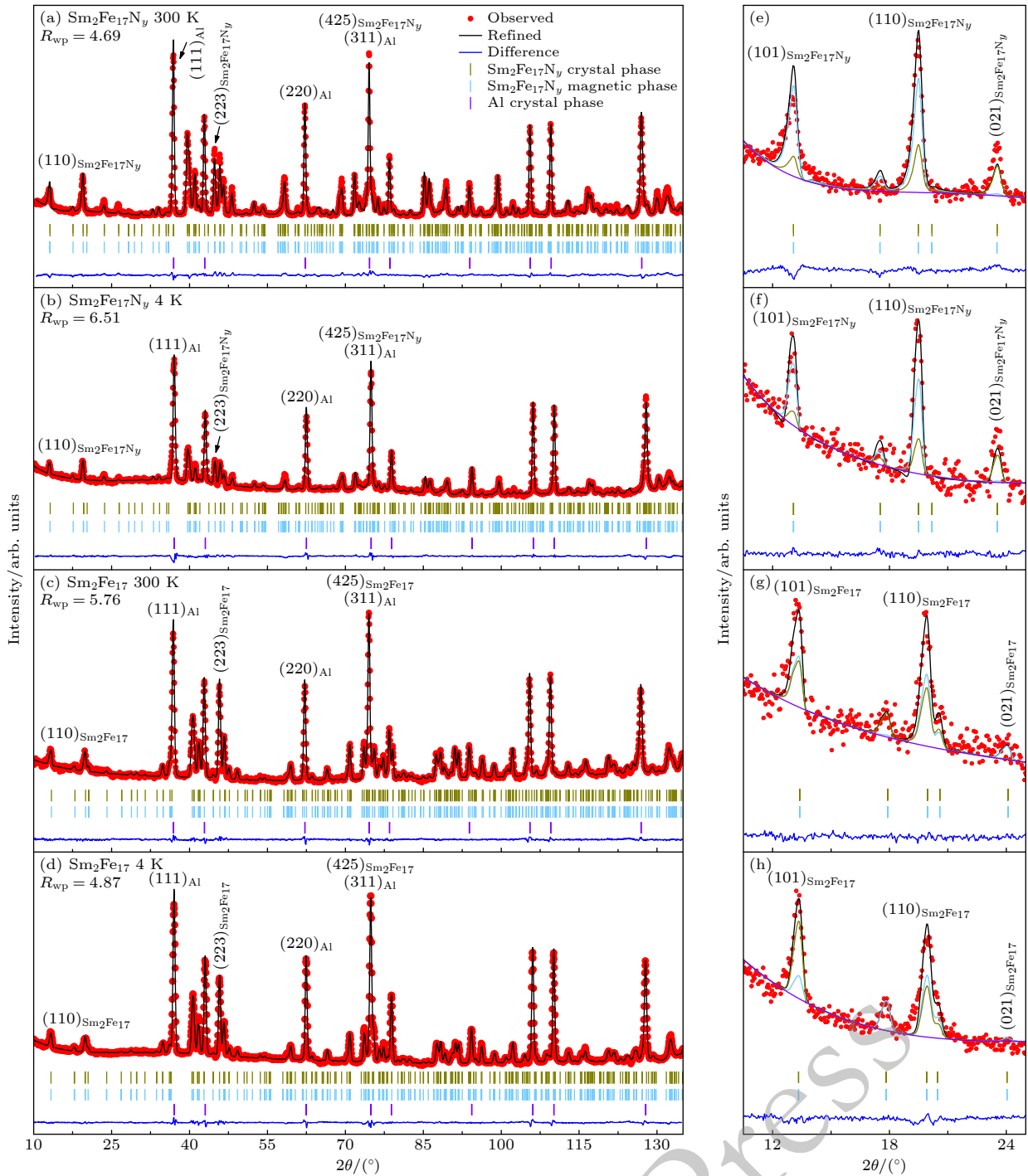


图3 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 和铝粉混合物(质量比为1:2)的300 K (a) 和4 K (b) 中子衍射图谱; $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 和铝粉混合物(质量比为1:2)的300 K (c) 和4 K (d) 中子衍射图谱; (e)—(h) 分别是图(a)—(d) 的局部放大图

Fig. 3. Neutron diffraction patterns of a mixture of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ and Al powder with a mass ratio of 1:2 at 300 K (a) and 4 K (b); neutron diffraction patterns of a mixture of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ and Al powder with a mass ratio of 1:2 at 300 K (c) and 4 K (d); Panel (e)—(h) are the enlarged figures of panel (a)—(d), respectively.

一般乘以 0.5—0.7. 由此, 根据 (1) 式、(2) 式得到未氮化样品的吸收因子 A^* 为 0.6460, 氮化样品吸收因子 A^* 为 0.6228. 拟合结果表明 N 原子仅占据 9e 间隙位, 氮含量 $y = 2.9(3)$. 该值接近 9e 晶位的 Wigner-Seitz 体积的上限值 3, 表明氮化反应充

分, 得到近全氮化合物. 由于材料磁峰与核峰重叠, 采用 $k = (0, 0, 0)$ 拟合磁结构. 结果表明, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 磁矩倾向于面内共线排列 (设定磁矩为 a 轴方向), 而氮化后磁矩沿着面外 c 方向共线排列, 与图 1(c) 的 XRD 结果一致. 由于磁峰与核峰

重叠及中子吸收限制, 我们主要关注 Fe 平均磁矩变化. 如表 1 结果所示, 室温 Fe 平均磁矩由氮化前 $1.45(24)\mu_B$ 提高至氮化后的 $2.20(14)\mu_B$. 与 4 K 相比, 室温下氮化前后晶胞 Fe 原子总磁矩提升约 9% ($\sim 2\mu_B/\text{f.u.}$). 这主要源于氮化后 T_C 的提升, 抑制了室温下的热涨落效应. 此外, 氮化后低温 Fe 磁矩的提升也证实了 Fe 基态磁矩的增强, 这与理论预测氮引进导致费米面能带窄化的作用相符^[40].

图 4 所示为 300 K 下氮化前后的 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱. 所有谱图均采用 4 套六线谱拟合, 分别对应 Fe 的 6c, 9d, 18f, 18h 四种晶位. 由图 4 可见, 氮化后的谱线显著加宽, 这表明氮化后 Fe 位超精细场 B_{hf} 大幅增强. 表 2 归纳了相应的超精细参数结果. 对于氮化前后的两类化合物, B_{hf} 大小顺序均为: $B_{\text{hf}}(6\text{c}) > B_{\text{hf}}(9\text{d}) > B_{\text{hf}}(18\text{f}) > B_{\text{hf}}(18\text{h})$, 与局部原子配位环境对应. Fe 6c 位大的 B_{hf} 是因为具有最大的近邻 Fe 配位数和最少的 Sm 配位数 ($n_{\text{Fe}} = 13, n_{\text{R}} = 1$). Fe 18f 和 Fe 18h 分别有 10 个和 9 个近

邻 Fe 配位数与 1 个和 3 个 Sm 配位数, 因此 $B_{\text{hf}}(18\text{f})$ 大于 $B_{\text{hf}}(18\text{h})$ 且小于 $B_{\text{hf}}(6\text{c})$. Fe 9d 位具有与 Fe 18f 位相同的近邻 Fe 配位数且最近邻 Fe 间距一样大, 但是 Fe 9d 位最近邻 Fe 配位数为 4, 而 Fe 18f 位最近邻 Fe 配位数为 2, 因此 Fe 9d 位的 B_{hf} 更大. 附录图 A3 和表 A1 展示了在 5 K 下的 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱及拟合结果. 显然, 低温下各 Fe 晶位超精细参数的相对关系与室温基本一致, 表明 Fe 周围原子环境基本不变. 随着温度降低, B_{hf} 将有所提高. 值得注意的是, 低温下氮化物的各 Fe 位的 B_{hf} 均相比于氮化前有所增强, 表明各个 Fe 位的基态磁矩在氮化后增强, 与中子衍射所得 Fe 平均磁矩增强一致. 结合表 2 可知, 氮化导致同质异能移 (IS) 向正值移动, 这表明了 Fe 核处 s 电子密度降低. 根据标准样品 $\alpha\text{-Fe}$ 的比例系数 $\delta\overline{\text{IS}}/\delta\ln V = 1.33 \text{ mm/s}$, 利用氮化前后晶胞体积变化可以估算出磁体积效应的贡献, 扣除磁体积的贡献后可以得到化学键效应的贡献. 以室温结果为例, 计算得到磁体积的贡献 $\delta\overline{\text{IS}}^{\text{V}} = 0.059 \text{ mm/s}$, 化学键效应贡献

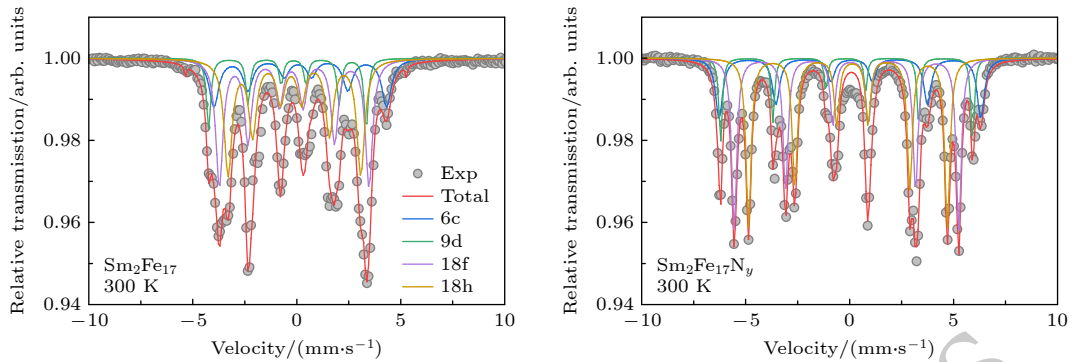


图 4 300 K 下, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 和 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 的 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱

Fig. 4. ^{57}Fe Mössbauer spectra of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ and $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ at 300 K.

表 2 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 和 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 的室温超精细参数, 其中近邻原子配位数及间距来源于中子衍射拟合的结果

Table 2. Room-temperature hyperfine parameters of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ and $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$. The coordination numbers and interatomic distances are derived from neutron diffraction results.

Sample	IS/(mm·s ⁻¹)	QS/(mm·s ⁻¹)	B_{hf}/T	Phase/ atom site	Atom environment ($<3.5 \text{ \AA}$)	Distance/ \AA
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ (300 K)	0.195(12)	0.137(22)	25.71(9)	6c	13 Fe, 1 Sm	$d_{\text{Fe}} = 2.546; d_{\text{Sm}} = 2.158$
	-0.224(7)	-0.295(18)	23.54(6)	9d	10 Fe, 2 Sm	$d_{\text{Fe}} = 2.446; d_{\text{Sm}} = 2.820$
	-0.12(6)	0.157(16)	22.40(6)	18f	10 Fe, 2 Sm	$d_{\text{Fe}} = 2.446; d_{\text{N}} = 3.130$
	-0.122(7)	0.141(13)	19.81(7)	18h	9 Fe, 1 Sm	$d_{\text{Fe}} = 2.462; d_{\text{Sm}} = 2.732$
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ (300 K)	0.067(6)	-0.095(12)	39.36(4)	6c	13 Fe, 1 Sm	$d_{\text{Fe}} = 2.442; d_{\text{Sm}} = 2.625$
	-0.157(4)	0.052(8)	37.71(3)	9d	10 Fe, 2 Sm, 4 N	$d_{\text{Fe}} = 2.477; d_{\text{Sm}} = 3.070; d_{\text{N}} = 3.293$
	-0.053(2)	-0.199(4)	33.60(2)	18f	10 Fe, 2 Sm, 1 N	$d_{\text{Fe}} = 2.465; d_{\text{Sm}} = 3.189; d_{\text{N}} = 1.911$
	0.022(2)	-0.211(4)	29.74(2)	18h	9 Fe, 1 Sm, 3 N	$d_{\text{Fe}} = 2.503; d_{\text{Sm}} = 2.931; d_{\text{N}} = 1.952$

$\delta\overline{IS}^C = 0.012 \text{ mm/s}$. 因此, 两者对 IS 均有贡献, 且以磁体积效应的贡献为主. 四极分裂 (QS) 在距离 N 最近的 Fe 18f 位由正变负且绝对值最大, 说明氮进入 9e 间隙位后对 2:17 结构对称性产生了影响, 并通过与最近邻的 Fe 18f 和 Fe 18h 原子的强烈相互作用, 极大地改变化合物的各向异性.

3.3 化合物的自旋-轨道耦合

为了阐明磁晶各向异性的微观来源, 利用 XAS 及 XMCD 技术以了解 Sm/Fe 的磁矩及其自旋-轨道耦合. 实验同时采用了荧光法 (TFY) 和电子产额法 (TEY) 两种模式, 先基于 TFY 模式下变场 XMCD 结果进行定性分析. 图 5 和图 6 分别是在 TFY 模式下, 3 K 时 Fe $L_{2,3}$ 边和 Sm $M_{4,5}$ 边的 XAS 及 XMCD 谱. XMCD 和 XAS 积分面积比 (即 XMCD 信号强度) 归纳于表 3, 以衡量元素磁性强度. 在 3 K, 10 T 外场下 (图 5(a), (b) 和图 6(a), (b)), $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 的 Fe[a/A] 主峰 XMCD 信号强度为 11.5%, 且 Fe[b/A] 信号与之同向. Sm 的 XMCD 信号较为复杂, 其 Sm[b/B] 与 Fe 同向, 强度达 43.9%, 而 Sm[a/A] 与 Fe 反向, 强度为 16.7%. 暗示 Sm 子晶格内部可能存在反平行分量. 氮化后, Sm 的 XMCD 信号强度有所减弱. 当外磁场从 10 T 降至 0 T 时, 氮化前后样品的剩磁行为

表现出显著差异. 对于 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, Fe 的 XMCD 信号强度急剧下降为 0, 而 Sm 的信号也低于 20%, 表明其长程磁有序在退磁场后已基本消失. 然而, 对于 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$, Fe 和 Sm 的 XMCD 信号仍保持 50% 左右, 显示出长程磁有序信号残留. 两者退磁信号差别与磁各向异性密切相关. 氮原子引入 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 极大地增强了材料的单轴磁晶各向异性, 显著提高了各向异性场和矫顽力. 因此, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 在退磁后仍能保持稳定的剩磁态, 维持了部分长程磁有序.

表 3 3 K 下, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 和 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 在 10 T 和 0 T 下的 XMCD 信号情况 (TFY 模式).

Table 3. At 3 K, XMCD signals of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ and $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ for 10 T and 0 T (TFY mode).

	$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$			$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$		
	10 T	0 T	Residue (10 T→0 T)	10 T	0 T	Residue (10 T→0 T)
Fe[a/A]	11.5	0	0%	9.8	4.5	45%
Fe[b/A]	5.5	-2.1	—	3.5	-0.8	—
Sm[a/A]	-16.7	-3.6	20%	-8	-4.8	60%
Sm[b/B]	43.9	6.3	15%	22.6	11.6	50%

图 7(a), (b) 为 TEY 测试模式下, 通过外加 5 T 磁场, 在 10 K 和 200 K 下测得 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 的 Sm $M_{4,5}$ 边 XAS 和 XMCD 谱. 根据求和规则^[41],

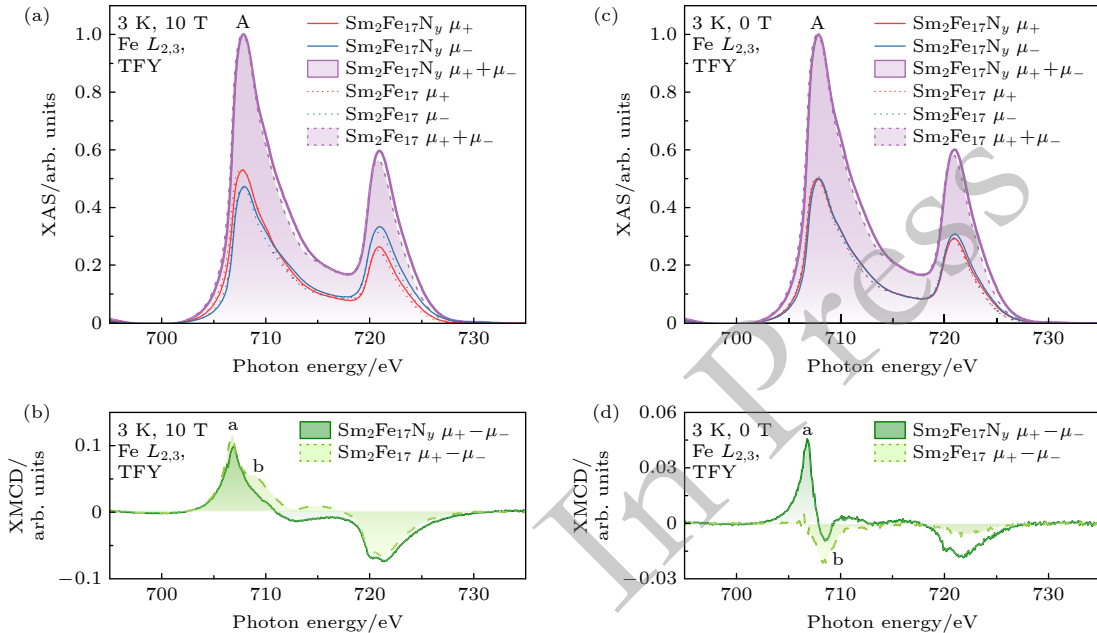


图 5 3 K, 10 T 下, Fe $L_{2,3}$ 边 XAS (a) 和 XMCD (b) 测试结果 (TFY 模式); 3 K, 10 T 下, Fe $L_{2,3}$ 边 XAS (c) 和 XMCD (d) 测试结果 (TFY 模式)

Fig. 5. Fe $L_{2,3}$ XAS (a) and XMCD (b) spectra measured under 10 T and 3 K (TFY mode); Fe $L_{2,3}$ XAS (c) and (d) XMCD spectra measured under 0 T and 3 K (TFY mode).

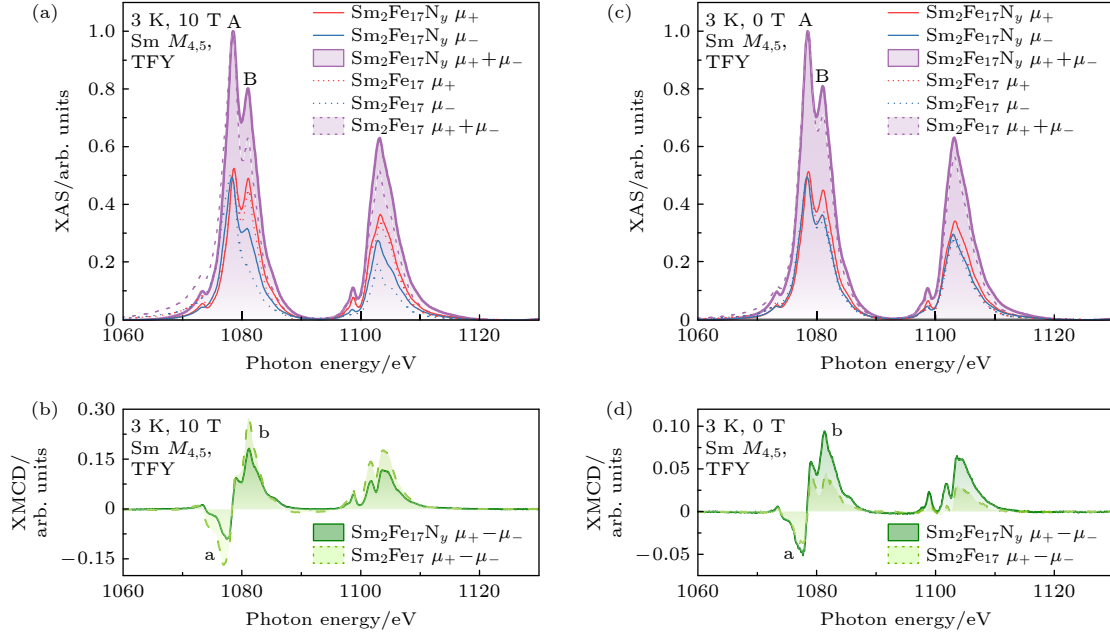


图6 3 K, 10 T下, Sm $M_{4,5}$ 边 XAS (a) 和 XMCD (b) 测试结果 (TFY 模式); 3 K, 10 T 下, Sm $M_{4,5}$ 边 XAS (c) 和 XMCD (d) 测试结果 (TFY 模式)

Fig. 6. Sm $M_{4,5}$ XAS (a) and XMCD (b) spectra measured under 10 T and 3 K (TFY mode); Sm $M_{4,5}$ XAS (c) and XMCD (d) spectra measured under 0 T and 3 K (TFY mode).

Sm 自旋磁矩 ($m_{\text{spin}}^{\text{Sm}}$) 和轨道磁矩 ($m_{\text{orb}}^{\text{Sm}}$) 可以由 (3) 式和 (4) 式确定:

$$m_{\text{spin}}^{\text{Sm}} = 2 \langle S_z \rangle = - \left(\frac{5p - 3q}{r} n_{4f} + 6 \langle T_z \rangle \right), \quad (3)$$

$$m_{\text{orb}}^{\text{Sm}} = \langle L_z \rangle = - \frac{2q}{r} n_{4f}, \quad (4)$$

其中, S_z 和 L_z 分别是自旋角动量和轨道角动量; p 和 q 分别是整个吸收边和 L_3/M_5 边的 XMCD 积分; r 为整个吸收边的 XAS 积分; n_{4f} 为 4f 轨道上的空穴数, $n_{4f} = 9$; T_z 是磁偶极子项, 较小可忽略. 由表 4 结果可见, 两个化合物中 Sm 的 $m_{\text{spin}}^{\text{Sm}}$ 和 $m_{\text{orb}}^{\text{Sm}}$ 始终相反, 符合轻稀土自旋-轨道角动量反平行耦合. 计算得到 $|m_{\text{orb}}^{\text{Sm}}/m_{\text{spin}}^{\text{Sm}}| > 3.5$, 且随着温度下降而提高, 表明了 Sm 磁矩主要来源于轨道磁矩, 直接决定化合物的磁晶各向异性. 与 3d 金属轨道角动量淬灭不同, Sm 的 4f 电子局域且强自旋-轨道耦合, 导致基态电子云呈现强高度各向异性. N 2p 与 Sm 4f 间强杂化改变晶场对称性, 使易磁化方向由面内转为 c 轴, 赋予 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 高于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的 K_1 值.

图 7(c), (d) 为 TEY 测试模式下, 通过外加 1.9 T 磁场, 在 10 K 和 300 K 下收集 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 的 Fe $L_{2,3}$ 边 XAS 和 XMCD 数据. 根据求和规则 [42],

Fe 自旋磁矩 ($m_{\text{spin}}^{\text{Fe}}$) 和轨道磁矩 ($m_{\text{orb}}^{\text{Fe}}$) 可由下式确定:

$$m_{\text{spin}}^{\text{Fe}} = \langle L_z \rangle = - \left(\frac{6p - 4q}{r} n_{3d} + 7 \langle T_z \rangle \right), \quad (5)$$

$$m_{\text{orb}}^{\text{Fe}} = 2 \langle S_z \rangle = - \frac{4q}{2r} n_{3d}, \quad (6)$$

其中, n_{3d} 为 3d 轨道上的空穴数, 取 3.4 [41,43]; T_z

表 4 5 T 下, 200/100 K 时 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 的 Sm $M_{4,5}$ XMCD 信号及磁矩结果 (TEY 模式), 以及 1.9 T 下, 300/10 K 时 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 的 Fe $L_{2,3}$ XMCD 信号及磁矩结果 (TEY 模式)

Table 4. XMCD signs and magnetic moments for Sm $M_{4,5}$ of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ at 200 K and 100 K under 5 T and Fe $L_{2,3}$ of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ at 300 K and 100 K under 1.9 T (TEY mode).

	$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ (5 T)		$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ (1.9 T)		
	T/K	200	100	T/K	300
Sm[a/A]	-2.5	-5.5	Fe[a/A]	5.8	13.5
Sm[b/B]	9.5	8.1	Fe[b/B]	3.9	12.8
$m_{\text{orb}}^{\text{Sm}}/\mu_B$	1.05(21)	0.87(17)	$m_{\text{orb}}^{\text{Fe}}(\mu_B)$	-0.11(3)	-0.13(3)
$m_{\text{spin}}^{\text{Sm}}/\mu_B$	-0.29(6)	-0.10(2)	$m_{\text{spin}}^{\text{Fe}}(\mu_B)$	0.68(13)	0.82(17)
$m_{\text{orb}}^{\text{Sm}}/m_{\text{spin}}^{\text{Sm}}$	-3.63	-8.6(2)	$m_{\text{spin}}^{\text{Fe}}/m_{\text{orb}}^{\text{Fe}}$	-6.18	-6.31
$m_{\text{total}}^{\text{Sm}}/\mu_B$	0.75(27)	0.77(19)	$m_{\text{total}}^{\text{Fe}}(\mu_B)$	0.57(10)	0.69(14)

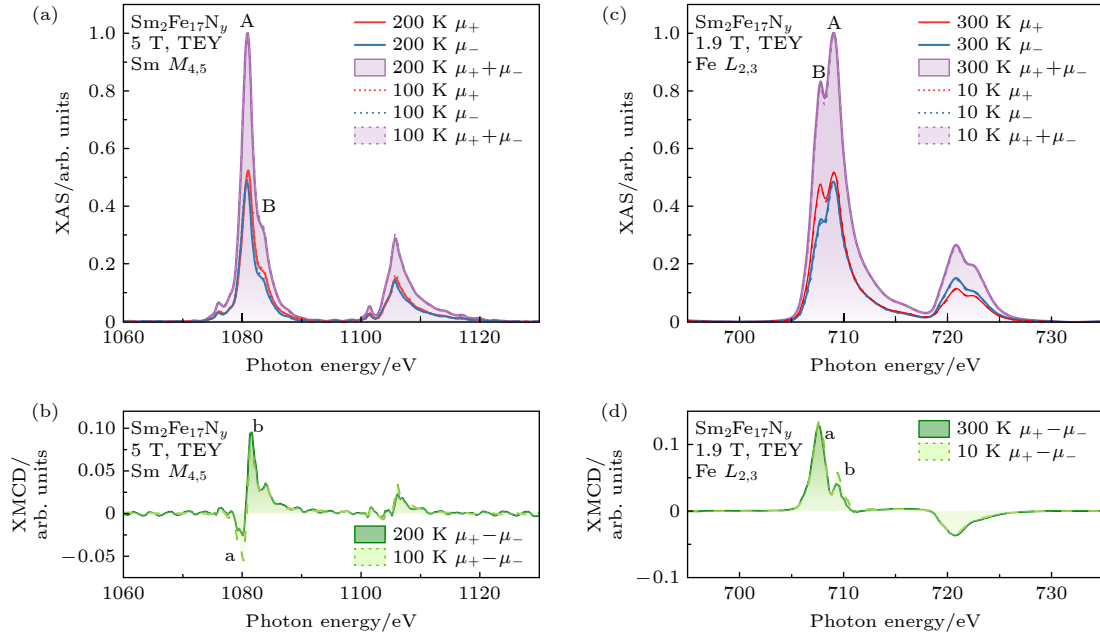


图 7 5 T 下, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 的变温 Sm $M_{4,5}$ 边 XAS (a) 和 XMCD (b) 测试结果 (TEY 模式); 1.9 T 下, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 的变温 Fe $L_{2,3}$ 边 XAS (c) 和 XMCD (d) 测试结果 (TEY 模式)

Fig. 7. Temperature-dependent Sm $M_{4,5}$ XAS (a) and XMCD (b) spectra of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ under 5 T; temperature-dependent Fe $L_{2,3}$ XAS (c) and XMCD (d) spectra of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ under 1.9 T.

较小, 暂不考虑. 计算结果如表 4 所列, 可以看出 Fe 的 $m_{\text{spin}}^{\text{Fe}}$ 和 $m_{\text{orb}}^{\text{Fe}}$ 方向相反, 且有 $|m_{\text{spin}}^{\text{Fe}}/m_{\text{orb}}^{\text{Fe}}| > 6$, 轨道磁矩极小, 符合 3d 过渡族轨道角动量冻结情况. 随着温度下降, Fe 磁矩有所增大.

4 结 论

本研究利用高场磁测量测定了 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 化合物的超强各向异性场. 同时, 结合中子衍射、穆斯堡尔谱和 XMCD 技术, 系统研究了氮含量及占位、磁结构与超精细场以及 Sm/Fe 自旋-轨道耦合, 为理解 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 化合物强磁晶各向异性, 推动其进一步开发和应用奠定理论基础. 主要结论如下:

1) 通过特殊装样和吸收修正, 获得了 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 的中子衍射拟合图谱, 确认 N 进入 9e 间隙位, 形成了 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 全氮化合物, 对应室温各向异性场为 22.6 T, 2 K 时超过 50 T, 具有超强磁晶各向异性.

2) 氮化前后的化合物总磁矩主要来源于 Fe 磁矩贡献, 各个晶位上 Fe 磁矩大小差异与近邻 Fe 原子距离和配位数目相关. 氮化后, 居里温度的提

高和 Fe 基态磁矩的增大, 使得化合物的室温磁化强度有所提升.

3) 氮化后化合物由面各向异性转为面外强单轴各向异性. Sm 具有强的自旋-轨道耦合, 且以轨道分量贡献为主 ($|m_{\text{orb}}^{\text{Sm}}/m_{\text{spin}}^{\text{Sm}}| > 3.5$), 是材料强磁晶各向异性的根源. Fe 磁矩是几乎来自自旋磁矩的贡献 ($|m_{\text{spin}}^{\text{Fe}}/m_{\text{orb}}^{\text{Fe}}| > 6$), 与 Sm 总磁矩同向, 均体现出一定的剩磁态, 但是 Sm 磁矩可能存在一定反平行分量, 有待进一步研究.

附录 A

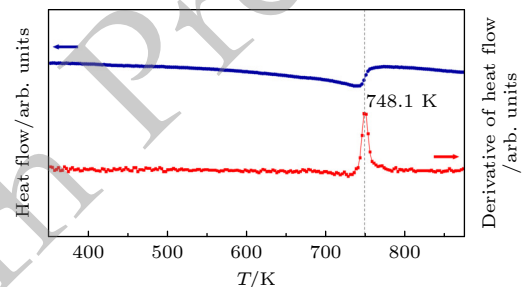


图 A1 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 样品的 TG 曲线
Fig. A1. TG curves of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$.

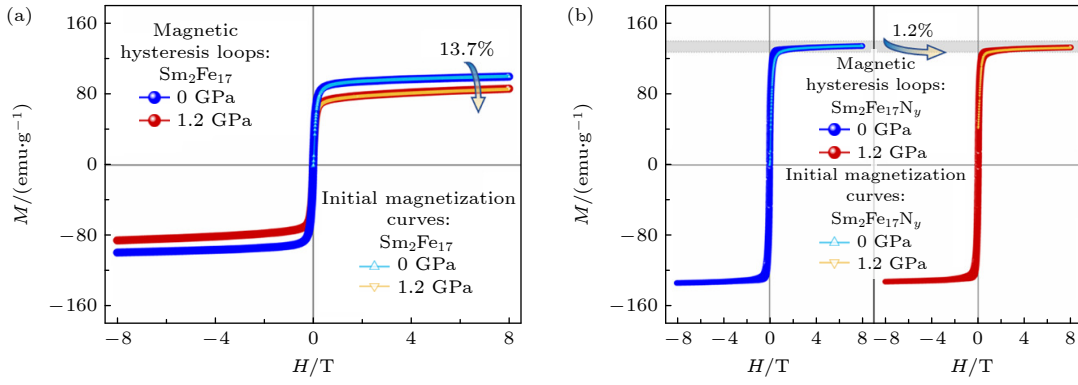


图 A2 室温下, 等静水压前后 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ (a) 和 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ (b) 的磁化曲线

Fig. A2. Measured magnetization curves of (a) $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ powder and (b) $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ powder under ambient and hydrostatic pressure at room temperature.

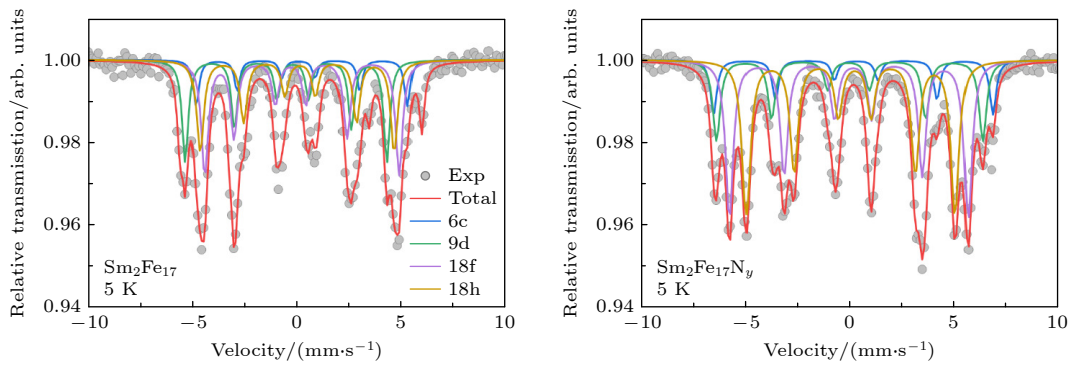


图 A3 在 5 K 下, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 和 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 的 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱

Fig. A3. ^{57}Fe Mössbauer spectra of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ and $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ at 5 K.

表 A1 在 5 K 下, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 和 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 的超精细参数, 其中, 近邻原子配位数及间距来源于中子衍射拟合的结果
Table A1. Hyperfine parameters of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ and $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ at 5 K. The coordination numbers and interatomic distances are derived from neutron diffraction results.

Sample	IS/(mm·s ⁻¹)	QS/(mm·s ⁻¹)	B_{hf} /T	Phase/ atom site	Atom environment (<3.5 Å)	Distance/Å
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ (5 K)	0.241(15)	0.155(19)	31.55(13)	6c	13 Fe, 1 Sm	$d_{\text{Fe}} = 2.568$; $d_{\text{Sm}} = 2.616$
	-0.267(9)	-0.317(19)	30.04(5)	9d	10 Fe, 2 Sm	$d_{\text{Fe}} = 2.451$; $d_{\text{Sm}} = 3.037$
	0.055(8)	0.552(18)	29.05(6)	18f	10 Fe, 2 Sm	$d_{\text{Fe}} = 2.451$; $d_{\text{Y}} = 3.053$
	0.170(10)	-0.138(24)	28.97(7)	18h	9 Fe, 1 Sm	$d_{\text{Fe}} = 2.454$; $d_{\text{Sm}} = 2.937$
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ (5 K)	0.250(19)	-0.142(19)	41.67(7)	6c	13 Fe, 1 Sm	$d_{\text{Fe}} = 2.424$; $d_{\text{Sm}} = 2.425$
	-0.022(8)	0.052(14)	39.70(5)	9d	10 Fe, 2 Sm, 4 N	$d_{\text{Fe}} = 2.478$; $d_{\text{Sm}} = 2.951$; $d_{\text{N}} = 3.289$
	0.070(3)	-0.206(7)	35.58(3)	18f	10 Fe, 2 Sm, 1 N	$d_{\text{Fe}} = 2.478$; $d_{\text{Y}} = 3.194$; $d_{\text{N}} = 1.871$
	0.151(3)	-0.191(7)	31.17(3)	18h	9 Fe, 1 Sm, 3 N	$d_{\text{Fe}} = 2.505$; $d_{\text{Sm}} = 2.820$; $d_{\text{N}} = 1.931$

参考文献

- 67 3197
- [1] Kaneko Y, Kuniyoshi F, Ishigaki N 2006 *J. Alloys Compd.* **408-412** 1344
 - [2] Coey J M D, Sun H 1990 *J. Magn. Magn. Mater.* **87** L251
 - [3] Qian H D, Wang F G, Liang D, Lin Z C, Han J Z, Yang J B 2023 *J. Chin. Soc. Rare Earths* **41** 439 (in Chinese) [千辉东, 王芳贵, 梁栋, 林中冲, 韩景智, 杨金波 2023 *中国稀土学报* **41** 439]
 - [4] Yoneyama T, Yamamoto T, Hidaka T 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 3197
 - [5] Hidaka T, Yamamoto T, Nakamura H, Fukuno A 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 6917
 - [6] Yamamoto H, Matsumoto S, Fukuno A 2001 *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.* **48** 184
 - [7] Yamamoto H, Mori T 2003 *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.* **50** 865
 - [8] Sakurada S T A, Arai T 2003 *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.* **50** 626
 - [9] Kawamoto A, Ishikawa T, Yasuda S, Takeya K, Ishizaka K,

- Iseki T, Ohmori K 1999 *IEEE Trans. Magn.* **35** 3322
- [10] Kolodkin D A, Popov A G, Protasov A V, Gaviko V S, Vasilenko D Y, Kavita S, Prabhu D, Gopalan R 2021 *J. Magn. Magn. Mater.* **518** 167416
- [11] Matsuura M, Yamamoto K, Tezuka N, Sugimoto S 2020 *J. Magn. Magn. Mater.* **510** 166943
- [12] Matsuura M, Yarimizu K, Osawa Y, Tezuka N, Sugimoto S, Ishikawa T, Yoneyama Y 2019 *J. Magn. Magn. Mater.* **471** 310
- [13] Coey J M D, Stamenov P, Porter S B, Venkatesan M, Zhang R, Iriyama T 2019 *J. Magn. Magn. Mater.* **480** 186
- [14] Xing M Y, Han J Z, Zhang Y F, Liu S Q, Chen Z X, Wang C S, Yang J B, Du H L, Yang Y C, Yue M 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 17A732
- [15] Yang Y C, Yang J B, Han J Z, Wang C S, Liu S Q, Du H L 2015 *IEEE Trans. Magn.* **51** 1
- [16] Ma X B, Li L Z, Liu S Q, Hu B Y, Han J Z, Wang C S, Du H L, Yang Y C, Yang J B 2014 *J. Alloys Compd.* **612** 110
- [17] Qian H D, Xing M Y, Han J Z, Liang D, Lin Z, Wang Y, Liu F, Zhang P, Zhu T, Tian G, Xu Q, Fang C, Liu S Q, Yang W, Niu E, Cai D, Rao X, Yang J B, Yang Y C 2025 *J. Alloys Compd.* **1011** 178352
- [18] Okada S, Node E, Takagi K, Hashimoto R 2023 *J. Alloys Compd.* **960** 170726
- [19] Katter M, Wecker J, Kuhlert C, Schultz L, Grössinger R 1992 *J. Magn. Magn. Mater.* **117** 419
- [20] Kou X, Qiang W, Kronmüller H, Schultz L 1993 *J. Appl. Phys.* **74** 6791
- [21] Sippel A, Jahn L, Loewenhaupt M, Eckert D, Kersch P, Handstein A, Müller K H, Wolf M, Kuz'min M D, Steinbeck L, Richter M, Teresiak A, Bewley R 2002 *Phys. Rev. B* **65** 064408
- [22] Hu J, Dragon T, Sartorelli M L, Kronmüller H 1993 *Phys. Status Solidi A* **136** 207
- [23] Miraglia S, Soubeyroux J L, Kolbeck C, Isnard O, Fruchart D, Guillot M 1991 *J. Less Common Met.* **171** 51
- [24] Katter M, Wecker J, Kuhlert C, Schultz L, Grössinger R 1992 *J. Magn. Magn. Mater.* **114** 35
- [25] Iriyama T, Kobayashi K, Imaoka N, Fukuda T, Kato H, Nakagawa Y 1992 *IEEE Trans. Magn.* **28** 2326
- [26] Katter M, Wecker J, Schultz L 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 3188
- [27] Kato H, Yamada M, Kido G, Nakagawa Y, Iriyama T, Kobayashi K 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 6931
- [28] Liu Z, Wu H C, Zhang C Y, Zhu C Q, Chen G X, Lu H M, Chen R J, Yan A R 2024 *Rare Met.* **43** 1724
- [29] Wang Y K, Lin Z C, Hu S X, Xu J P, Yin W, Zhu T, Zhang P Y, Li K W, Yang W Y, Wang F W, Wang C S, Luo Z C, Yang J B 2025 *Rare Met.* **44** 7763
- [30] Rodríguez-Carvajal J 1993 *Physica B* **192** 55
- [31] Rietveld H M 1967 *Acta Crystallogr.* **22** 151
- [32] Knyazev Y V, Kuz'min Y I, Kuchin A G, Lukoyanov A V, Nekrasov I A 2007 *J. Phys. : Condens. Matter* **19** 116215
- [33] Diop L V B, Kuz'min M D, Skokov K P, Karpenkov D Y, Gutfleisch O 2016 *Phys. Rev. B* **94** 144413
- [34] Grössinger R, Sun X, Eibler R, Buschow K, Kirchmayr H 1986 *J. Magn. Magn. Mater.* **58** 55
- [35] Sun J Z 2000 *Phys. Rev. B* **62** 570
- [36] Brennan S, Skomski R, Cugat O, Coey J M D 1995 *J. Magn. Magn. Mater.* **140–144** 971
- [37] Pandey T, Du M H, Parker D S 2018 *Phys. Rev. Appl.* **9** 034002
- [38] Bartoli T, Joubert J M, Provost K, Elkaim E, Paul-Boncour V, Monnier J, Moscovici J, Bessais L 2021 *Inorg. Chem.* **60** 1533
- [39] Schmitt D, Ouladdiaf B 1998 *J. Appl. Crystallogr.* **31** 620
- [40] Odkhuu D, Ochirkhuyag T, Hong S C 2020 *Phys. Rev. Appl.* **13** 054076
- [41] Wang J, Liang L, Zhang L T, Yano M, Terashima K, Kada H, Kato S, Kadono T, Imada S, Nakamura T, Hirano S 2016 *Intermetallics* **69** 42
- [42] van der Laan G, Figueroa A I 2014 *Coord. Chem. Rev.* **277–278** 95
- [43] Soares M M, Lamirand A D, Ramos A Y, De Santis M, Tolentino H C N 2014 *Phys. Rev. B* **90** 214403

SPECIAL TOPIC — Applied magnetism

Ultra-strong magnetocrystalline anisotropy of Sm-Fe-N permanent magnetic materials*

LIN Zhongchong^{1)2)#} YE Yucheng^{2)#} ZHA Liang¹⁾ LIANG Dong¹⁾
 AN Qi³⁾ LIU Wenqing⁴⁾ LI Tian⁵⁾ LING Langsheng⁶⁾ LI Zhiwei⁷⁾
 QIAO Liang⁷⁾ YANG Wenyun¹⁾ LUO Zhaochu¹⁾ HAN Jingzhi¹⁾
 LIU Enke⁸⁾ HUANG Zhigao^{2)†} YANG Jinbo^{1)9)‡}

1) (*State Key Laboratory for Artificial Microstructure & Mesoscopic Physics, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China*)

2) (*Fujian Provincial Key Laboratory of Quantum Manipulation and New Energy Materials, College of Physics and Energy, Fujian Normal University, Fuzhou 350117, China*)

3) (*Department of Electronic Engineering, Royal Holloway University of London, Egham, TW20 0EX, United Kingdom*)

4) (*Department of Electrical Engineering and Electronics, University of Liverpool, Brownlow Hill, Liverpool L69 3GJ, United Kingdom*)
 5) (*Xingzhi College, Zhejiang Normal University, Jinhua 321100, China*)

6) (*High Magnetic Field Laboratory, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*)

7) (*Key Laboratory of Magnetism and Magnetic Functional Materials (Lanzhou University), Ministry of Education, Lanzhou 730000, China*)

8) (*State Key Laboratory for Magnetism, Institute of Physics, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China*)

9) (*Yangtze Delta Institute of Optoelectronics, Peking University, Nantong 226010, China*)

(Received 27 November 2025; revised manuscript received 27 December 2025)

Abstract

The development of rare-earth permanent magnets that combine high maximum energy product with high Curie temperature has become a central challenge in the field of applied magnets. Sm-Fe-N magnets exhibit a theoretical maximum magnetic energy product comparable to Nd-Fe-B (~ 59 MGOe), as well as a higher Curie temperature and greater magnetocrystalline anisotropy. Furthermore, Sm-Fe-N magnets do not rely on scarce heavy rare-earth elements and are immune to price fluctuations of neodymium. These advantages position them as a highly promising rare-earth permanent magnet material, providing significant potential for achieving both high stability and coercivity. In this work, we use complementary neutron diffraction, ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, high-field magnetic measurements, and X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) to systematically investigate nitrogen content and site occupancy, magnetic structure, and hyperfine fields, as well as the Sm/Fe spin-orbit coupling in Sm-Fe-N. The specialized sample preparation and absorption correction methods enable the acquisition of high-quality neutron diffraction patterns for $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ and its nitrides. The result reveals that N atoms preferentially occupy the 9e interstitial sites, forming fully nitrated $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$. By combining these measurements with the ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy analysis, it is found that the nitridation reaction significantly enhances both the Curie temperature and the ground-state Fe magnetic moment, thereby

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant Nos. 2023YFB3507000, 2021YFB3500300), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52171167), and the Key Research and Industrialization Projects of Technological Innovation in Fujian Province, China (Grant No. 2023XQ010).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: zghuang@fjnu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: jbyang@pku.edu.cn

improving the room-temperature magnetic properties. Furthermore, high-field magnetic measurements reveal that the anisotropy field of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ reaches 22.6 T at room temperature and exceeds 50 T at 2 K. This confirms the ultra-strong magnetocrystalline anisotropy of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, demonstrating its significant potential for achieving high coercivity. XMCD measurements demonstrate that the magnetism of Sm is dominated by its orbital magnetic moment, establishing its strong spin-orbit coupling as the physical origin of the ultra-strong magnetocrystalline anisotropy. In contrast, the orbital magnetic moment of Fe is largely quenched, resulting in the magnetic moment mainly coming from spin. This work clarifies the intrinsic relationship between the content and site occupancy of interstitial nitrogen atoms and the magnetocrystalline anisotropy, and reveals the spin-orbit coupling mechanism involving rare-earth Sm and Fe. These findings provide an important theoretical basis for designing high-performance permanent magnet materials.

Keywords: Sm-Fe-N, rare-earth permanent magnet, magnetocrystalline anisotropy, magnetic properties

DOI: [10.7498/aps.75.20251613](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251613)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251613](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251613)

In Press