

# Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17-x</sub>Mo<sub>x</sub>C 化合物的内禀磁性和 Mössbauer 谱研究\*

邢峰 何文望

北京大学物理系, 北京 100871

孙吉军 杨春力 李发伸

兰州大学物理系, 兰州 730001

1993年3月1日收到; 1993年7月3日收到修改稿

对 Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17-x</sub>Mo<sub>x</sub>C 化合物的磁性和 Mössbauer 效应进行了系统的研究。少量 Mo 对 Fe 的有序替代, 导致化合物的居里温度稍有增加, 磁晶各向异性和内禀矫顽力明显增强, 并且都在 Mo 浓度在  $x = 0.6$  附近出现峰值。Mössbauer 谱分析表明, 化合物内禀性质的变化与 Mo 原子择优占据结构中的 18h 晶位有关。

PACC: 7550B; 7530; 3340

## 一、引言

富 Fe 的 R-Fe 金属间化合物作为潜在的磁性材料多年来一直是人们注意的对象。继 R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 之后, R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>C 和具有 ThMn<sub>12</sub> 四方结构的 R(FeTi)<sub>12</sub> 先后出现, 这些化合物都具有相当优良的内禀磁性。近年来, 通过气相反应而得到的 2:17 型吸 N 体 R<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3-8</sub> 以及渗 C 的 R<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>C<sub>3-8</sub><sup>[1-3]</sup>, 使这一研究领域显得更加丰富多采。在 R<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>Z<sub>3-8</sub> (Z = N, C) 化合物中, N 和 C 作为间隙原子而存在, 它们都占据 9e(Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>) 或 6h(Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub>) 间隙位置<sup>[2-3]</sup>。N, C 原子的这种间隙状态对化合物的磁性产生了一些很有意义的效果, 比如, 使化合物的居里温度和饱和磁化强度显著提高, 尤其居里温度提高的幅度更大。此外, Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>C<sub>3-8</sub> 和 Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3-8</sub> 都表现出单轴磁晶各向异性, 其各向异性场可与 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相比拟。以它们为基构成新的永磁材料系列, 看来并非是不可期待的。

相比而言, 制备渗 C 的 Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>C<sub>3-8</sub> 化合物要比 Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3-8</sub> 具有较大的灵活性; 同处间隙状态的 C 和 N, 对环境温度的敏感程度, 前者似乎也要比后者优越些。因此, 尽管碳化物的某些性能比氮化物稍逊一些(例如, 氮化物的 T<sub>c</sub> 比碳化物高近 100K<sup>[6-9]</sup>), 碳化物作为可能的新型永磁材料仍然有很强的竞争力。为了进一步改善 Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>C<sub>3-8</sub> 的内禀性质, 以满足制备永磁材料的需要, 杨应昌等人曾经研究了在 Sm<sub>2</sub>(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>17</sub>C 中以 Co 替代 Fe 的置换效应, 发现可以显著地提高居里温度, 而且在  $x = 0.3$  附近, 饱和磁化强

\* 中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室基金资助的课题。

度达到极大值,但其各向异性变坏<sup>[10]</sup>。至于用其它元素替代 Fe 的工作,迄今未见报道。本文将系统地研究  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x\text{C}$  的晶格结构和内禀磁性,并利用 Mössbauer 方法分析各 Fe 晶位上的超精细场和各相应晶位子谱的相对强度变化,确定替代原子在晶格中的择优占位,从微观角度解释在化合物的结构和磁性方面所观察到的现象。

## 二、样品的制备及实验方法

组分为  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x\text{C}$  ( $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) 的样品于氩气保护下用电弧炉熔炼 3 次,然后将其封入真空度约为  $10^{-5}$  Torr 的石英管中,在  $1100^\circ\text{C}$  下退化 20h。所用原料的纯度高于 99.5%。考虑到 Sm 在熔炼和热处理过程中的损失,配料时多加了 15wt% 的量。经 X 射线粉末衍射分析证明,所有样品基本上都是  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  型结构的单相,仅在  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{16}\text{MoC}$  的谱线中观察到强度很弱的另相。为了进一步证明样品的单相性,用振动样品磁强计在弱场下测量了样品的  $\sigma$ - $T$  曲线,发现除了极少量的  $\alpha$ -Fe 外,样品仅有一个居里温度。

将铸态合金研磨成颗粒度小于  $30\mu\text{m}$  的粉末。粉末取向样品的饱和磁化强度和磁晶各向异性场是用提拉法装置测量磁化曲线确定的,相应的内禀矫顽力  $iH_c$  由退磁曲线得到。该装置在 1.5—300 K 的范围内可提供高达 70kOe 的超导磁场,测量精度优于  $5 \times 10^{-4}\text{emu}$ 。

$^{57}\text{Fe}$  Mössbauer 谱的测量是在常规的等加速 FH1913 型谱仪上进行的,采用透射方式。室温和低温测量的放射源分别为 28mCi 的  $^{57}\text{Co}(\text{Pd})$  和 50mCi 的  $^{57}\text{Co}(\text{Pd})$ 。谱仪的速度用室温  $\alpha$ -Fe 的谱线校准。所有谱线均采用最小二乘法拟合。

## 三、实验结果和讨论

所研究样品的晶格常数和某些内禀性质列于表 1。  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}$  的  $a$  和  $c$  之值与文献 [11] 报道的结果相一致。随着 Mo 含量的增加,化合物的晶格常数增大,是由于 Mo 原子半径比 Fe 原子半径大所致。图 1 显示了  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x\text{C}$  系列的饱和磁化强度和居里温度对 Mo 浓度的依赖关系。随着 Mo 原子浓度的增大,化合物的  $\sigma_s$  单调减少,显然是以非磁性原子 Mo 取代磁性原子 Fe 造成的;但是,它们的  $T_c$  却显示出少许增加,并且在  $x = 0.6$  附近出现一个浅的峰值。

图 2 展示的是  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}$  和  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{16.4}\text{Mo}_{0.6}\text{C}$  二个样品的二组典型的磁化曲线。可以看出,Mo 的渗入能显著地加强化合物的单轴各向异性,其各向异性场随 Mo 含量的增加而增大,并且在  $x = 0.6$  附近达到极大值(见表 1)。对照表 1 给出的内禀矫顽力和各向异性场的数据,不难看出,二者随 Mo 含量的增加而引起的变化趋势是相当一致的。然而二者变化的幅度相差颇大, $iH_c$  随 Mo 含量增加而增大的最大幅度达 3 倍,而  $H_A$  的增加不到一倍,这显然与化合物的微结构有关。涉及  $iH_c$  的微结构机制问题,尚需进一步研究。

上面给出的结果表明,Mo 对 Fe 的部分替代引发了化合物内禀性质出现一些奇特

的变化,这很可能是 Mo 原子的择优占位所造成的。

综合分析 Mo 的渗入对化合物的晶格常数、饱和磁化强度、居里温度以及磁晶各向异性的影响,可以初步这样推想, Mo 原子不会优先进入哑铃位置,也不会处于某种间隙状态,更不会成为稀土原子的代位式原子。那么它们究竟优先占居哪些 Fe 位置呢?

为了回答这个问题,我们对这些化合物进行了 Mössbauer 效应研究。图 3 便是几个样品在不同温度下的 Mössbauer 谱。在拟合这些谱线时,我们做了如下的处理:

在具有  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  结构的  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x\text{C}$  化合物中, Fe 原子有  $6c$ ,  $9d$ ,  $18f$  和  $18h$  四个不等价晶位。C 原子作为间隙原子占据  $9e$  位置。每一个  $18f$  和  $18h$  都有一个间隙  $9e$  位置作为最近邻,彼此间的距离都小于  $0.2\text{nm}$ ,因而晶格中的 C 原子对  $18f$  和  $18h$  位置上的 Fe 原子会有强烈的影响。拟合时,我们将对应于  $18f$  和  $18h$  晶位的子谱均劈裂

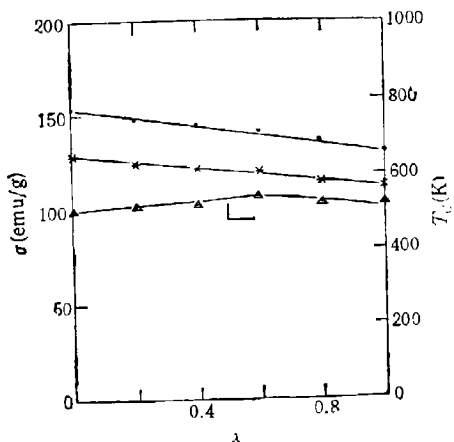


图 1  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x\text{C}$  的饱和磁化强度与  $T_c$  对 Mo 含量  $x$  的依赖关系  
● 为  $\sigma(T=1.5\text{K})$ ; ■ 为  $\sigma(T=293\text{K})$

上的 Fe 原子会有强烈的影响。拟合时,我们将对应于  $18f$  和  $18h$  晶位的子谱均劈裂

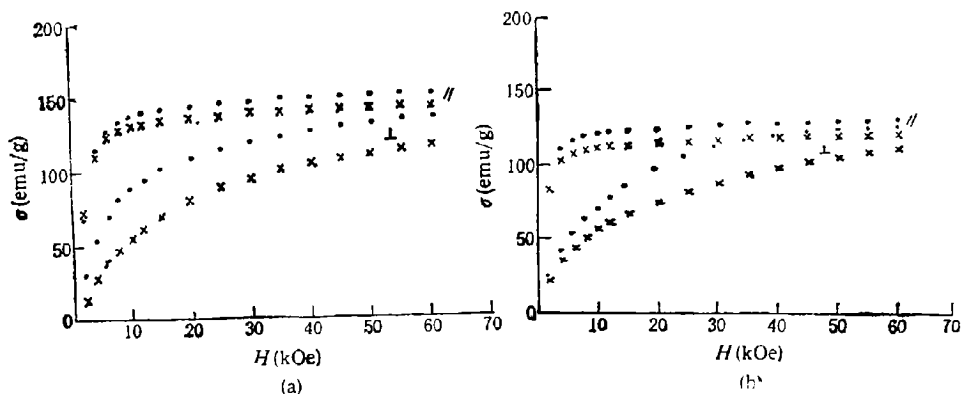


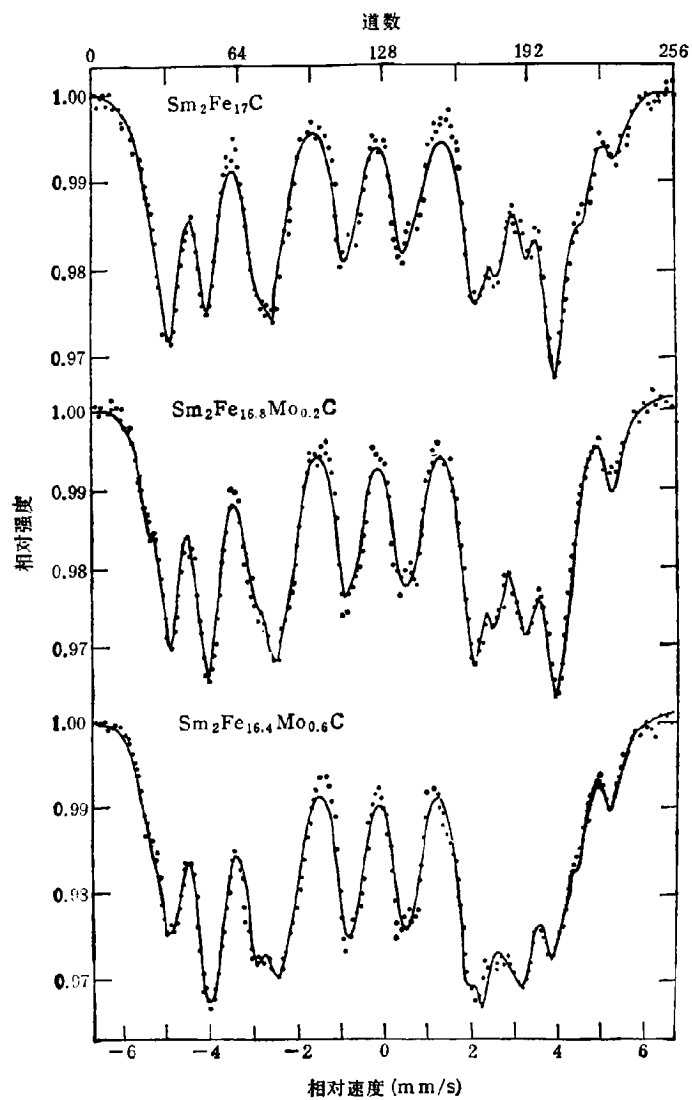
图 2  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}$ (...) 和  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{16.4}\text{Mo}_{0.6}\text{C}$ ( $\times\times\times$ )在  $T=1.5\text{K}$ (●) 和  $293\text{K}$ (○) 的磁化曲线  
符号“//”和“⊥”分别表示测量沿平行和垂直于粉末样品取向场的方向进行

表 1  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x\text{C}$  化合物的晶格常数和内禀性质

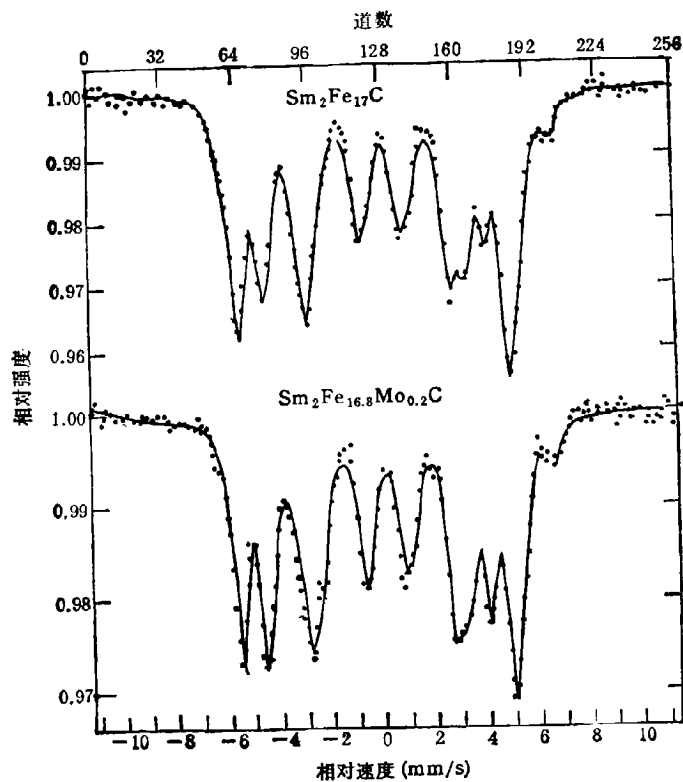
样品含量 $x$	$a(\text{nm})$	$c(\text{nm})$	$H_A(\text{kOe})$		$iH_c(\text{kOe})$		$T_c(\text{K})$
			1.5K	293K	1.5K	293K	
0	0.8629	1.2463	95.3	53.5	1.12	0.36	510
0.2	0.8632	1.2477	100.0	59.2	2.16	0.53	515
0.4	0.8638	1.2504	103.8	69.4	2.70	0.65	520
0.6	0.8650	1.2506	116.5	80.8	3.50	0.74	540
0.8	0.8662	1.2513	105.4	75.4	2.75	0.69	518
1.0	0.8681	1.2508	91.5	65.0	2.02	0.52	520

成 2 套, 相应于  $9e$  位置上存在或不存在 C 原子; 而对于  $6c$  和  $9d$  晶位上的 Fe 原子, 由于它们与  $9e$  位置的距离大于  $0.3\text{nm}$ , 故这两个晶位仍仅计及一个子谱。也就是说, 我们采用 6 套子谱来拟合这些化合物的 Mössbauer 谱。此外, 考虑到 Mo 原子对 Fe 原子的少量替代, 使 Fe 在四个晶位上的强度比不再满足  $6:9:18:18$ , 所以拟合时每个子谱的强度分配并不加以限制。

另外, 我们知道,  $6c, 9d, 18f$  和  $18h$  晶位的近邻组态分别为  $(1, 3, 6, 3, 1)$ ,  $(2, 0, 4, 4, 2)$ ,  $(2, 2, 2, 4, 2)$  和  $(1, 2, 4, 2, 3)$ , 括号内依次为近邻  $6c, 9d, 18f, 18h$  和  $6c$  ( $R$  位置) 的数



(a) 室温



(b) 77K

图3  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x\text{C}$  的 Mössbauer 谱,图中实线为拟合结果

目<sup>[9]</sup>。通常认为有较多的 Fe 近邻和较少的 R 近邻的 Fe 晶位,应当具有较大的超精细场;另一方面,某一晶位上超精细场的大小,还与各近邻原子与此晶位的距离有关。因而,对各个晶位上超精细场的大小顺序,我们采取与文献[9]相一致的指定,即  $H_{hf}(6c) > H_{hf}(9d) > H_{hf}(18f) > H_{hf}(18h)$ 。

图3中的实线代表了对实验数据的拟合结果。相应的 Mössbauer 参数及各晶位子谱的相对强度分别列于表2和表3。同质异能位移  $IS$  的数值是相对于室温  $\alpha\text{-Fe}$  得到的。Mo 的介入使不同温度下的平均同质异能位移  $\overline{IS}$  都表现出减少的趋势,意味着 Mo 对 Fe 的替代导致  $^{57}\text{Fe}$  核位置上的 S 电子平均密度的增加。对于  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}$ , 77K 和室温下的平均超精细场  $\overline{H}_{hf}$  分别为 31.6T 和 27.3T。利用超精细场与磁矩之间的近似转换因子  $14.8\text{T}/\mu_B$ <sup>[12]</sup>, 得相应的平均磁矩分别为  $2.14\mu_B/\text{Fe}$  和  $1.84\mu_B/\text{Fe}$ , 与 Ding 等人的结果相当一致<sup>[13]</sup>。随着 Mo 含量的增加,  $\overline{H}_{hf}$  逐渐降低显然是某些特定的 Fe 晶位上磁矩的变化及周围 Fe 近邻数目减少造成的。从不同晶位上  $H_{hf}$  的变化看, Mo 对 Fe 的部分替代, 9d, 18f 和 18h 晶位的  $H_{hf}$  降低较为明显;而子谱的相对强度,降低较大的是 18h 晶位所对应的子谱,其次为 9d(当  $x = 0.2$  时,只有 18h 子谱的相对强度急剧减少), 18f 子谱

表 2  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x\text{C}$  化合物的 Mössbauer 参数

样 品	$T(\text{K})$	$H_{\text{hf}}(T)$				$\bar{H}_{\text{hf}}(T)$	$\bar{\text{IS}}(\text{mm/s})$				$\bar{\text{IS}}(\text{mm/s})$
		6c	9d	18f	18h		6c	9d	18f	18h	
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}$	77	39.5	34.5	32.6	28.5	31.6	0.27	0.07	0.00	0.06	0.06
	295	33.6	30.2	27.8	24.0	27.3	0.17	-0.09	-0.11	-0.06	-0.06
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{16.4}\text{Mo}_{0.6}\text{C}$	77	38.7	32.5	31.8	27.1	30.7	0.03	-0.19	0.10	0.05	0.06
	295	33.1	28.8	26.2	22.5	26.4	0.08	-0.17	-0.07	-0.07	-0.07
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{16.4}\text{Mo}_{0.6}\text{C}$	295	33.2	28.9	26.1	22.3	26.1	0.09	0.04	-0.08	-0.17	-0.08

表 3  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x\text{C}$  不同晶位上 Mössbauer 谱的相对强度

样 品	$T(\text{K})$	$I(\%)$			
		6c	9d	18f	18h
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}$	77	7.38	10.63	40.18	41.81
	295	10.03	15.77	34.58	39.62
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{16.4}\text{Mo}_{0.6}\text{C}$	77	7.84	12.88	42.23	37.05
	295	12.98	17.05	39.03	30.94
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{16.4}\text{Mo}_{0.6}\text{C}$	295	12.57	14.35	37.27	35.81

的相对强度并未降低。据此我们认为, Mo 原子对 Fe 原子作有序替代时, 将优先进入 18h 晶位, 在 Mo 浓度较大时, 不排除部分 Mo 原子进入 9d 晶位。Coey 等人曾经对  $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_3$  中各个 Fe 位置上的原子磁矩做过计算, 得 4f, 6g, 12j 和 12k 上的磁矩分别为  $2.94\mu_B$ ,  $2.52\mu_B$ ,  $2.08\mu_B$  和  $1.74\mu_B$ <sup>[9]</sup>。由于  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}$  与这个化合物有相同的晶格结构, 根据上述结果和前面对  $H_{\text{hf}}$  大小顺序的指定, 可以推知 18h 晶位有最小的 Fe 磁矩。因而 Mo 原子优先进入 18h 位置, 尽管  $H_{\text{hf}}(18h)$  下降很多, 但  $\bar{H}_{\text{hf}}$  总体下降的幅度不很大, 是可以理解的。至于  $x = 0.2$  时,  $\bar{H}_{\text{hf}}$  下降幅度较大, 而  $x = 0.6$  时下降幅度较少, 与  $M_s$  随  $x$  增大下降的趋势不甚一致, 其原因目前尚不清楚。Mo 原子在晶格中对 Fe 原子晶位的这种择优占居, 能够合理地解释在  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x\text{C}$  上所观察到的内禀性质的一系列变化。

通常认为, 稀土和 Fe 所形成的金属间化合物, 其居里温度主要由 Fe-Fe 之间的交换作用和 Fe 原子周围的最近邻数目所决定, 而磁晶各向异性则主要来自于 R 次格子的贡献。在  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x\text{C}$  化合物中, 18h 晶位以 9 个 Fe 原子和 3 个 R 原子作为最近邻, 其中 18h-9d 和 18h-18h Fe 原子间距<sup>[9]</sup>都小于能引起反铁磁性耦合的临界距离  $0.25\text{nm}$ <sup>[10]</sup>, 因而这些 Fe 原子对的交换作用系数  $J_{\text{Fe-Fe}}$  是负的。Mo 原子优先占居 18h 位置, 一方面有利于减少系统中由反铁磁性耦合带来的负交换能, 从而可以提高化合物的居里温度, 然而, 由于 Mo 的引入使晶格常数变大, 很可能导致原来正的交换作用部分亦相应减少, 同时也使 Fe-Fe 原子对的数目减少, 使得居里温度虽有升高, 但增幅不大; 另一方面, 由于 18h 最近邻 R 原子数最多, 该晶位上原子种类的变化, 对 R 次格子的影响也最大。从 Mo 对 Fe 的有序替代明显地加强化合物的磁晶各向异性看, Mo 原子对 R 次格子产生的影响是积极的。

- [1] S. Luo, Z. -K. Liu, G. -W. Zhang, X. -D. Pei, W. Jiang and W. -W. Ho, *IEEE Trans. Magn.*, **23** (1987), 3095.
- [2] D. B. de Mooij and K. H. J. Buschow, *J. Less-Common Metals*, **142** (1988), 349.
- [3] H. Sun, J. M. D. Coey, Y. Otani and D. P. F. Hurley, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2** (1990), 6465.
- [4] R. B. Helmholtz, K. H. J. Buschow, *J. Less-Common Metals*, **155** (1989), 15.
- [5] Y. Otani, D. P. F. Hurley, H. Sun and J. M. D. Coey, *J. Appl. Phys.*, **69** (1991), 5584.
- [6] M. Katter, J. Wecker, L. Schültz and R. Grössinger, *J. Magn. Magn. Mat.*, **92** (1990), L14.
- [7] J. M. D. Coey, H. Sun, Y. Otani and D. P. F. Hurley, *J. Magn. Magn. Mat.*, **98** (1991), 76.
- [8] B. -P. Hu and G. -C. Liu, *Solid State Commun.*, **79** (1991), 785.
- [9] Q. -N. Qi, H. Sun, R. Skomski and J. M. D. Coey, *Phys. Rev.*, **B 45** (1992), 12278.
- [10] L. -S. Kong, J. -B. Yao, M. -H. Zhang and Y. -C. Yang, *J. Appl. Phys.*, **70** (1991), 6154.
- [11] X. C. Kou, R. Grossinger, T. H. Jacobs and K. H. J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mat.*, **88** (1990), 1.
- [12] H. M. van Noort, D. B. de Mooij and K. H. J. Buschow, *J. Appl. Phys.*, **57** (1985), 5414.
- [13] J. Ding and M. Rosenberg, *J. Less-Common Metals*, **168** (1991), 335.
- [14] D. Givord, H. S. Li and J. M. Moreau, *Solid State Commun.*, **50** (1984), 497.

## MAGNETIC PROPERTIES AND MÖSSBAUER STUDY OF THE $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x\text{C}$ COMPOUNDS

XING FENG HE WEN-WANG

*Department of Physics, Peking University, Beijing 100871*

SUN JI-JUN YANG CHUN-LI LI FA-SHEN

*Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730001*

(Received 1 March 1993; Revised manuscript received 3 July 1993)

### ABSTRACT

Intrinsic properties and Mossbauer effects of the compounds in  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mo}_x\text{C}$  system were investigated. The substitution of Mo for Fe led to an increase of  $T_c$ ,  $H_A$  and  $1H_c$  with a maximum at about  $x = 0.6$ . Mössbauer analysis showed that the Mo atoms preferentially occupied the  $18h$  sites in the  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  structure.

**PACC:** 7550B; 7530; 3340