



论文

稀土 Fe 基 3:29 和 1:12 型化合物的磁性研究

郁芳婧, 孟振华, 刘汉源, 梅简, 郭永权*

华北电力大学能源动力与机械工程学院, 北京 102206

*联系人, E-mail: yqguo100@yahoo.com.cn

收稿日期: 2012-05-28; 接受日期: 2012-08-20; 网络出版日期: 2012-11-27

国家自然科学基金资助项目(批准号: 51141006, 11274110)

摘要 稀土 Fe 基 3:29 和 1:12 型磁性合金化合物显示硬磁性特征, 具有发展成为新型永磁材料的可能性. 研究其磁性机理有助于理解其磁性的本质. 本文发展了传统的磁价模型, 并将其适用性由强磁合金拓展到亚铁磁性的弱磁性合金. 利用发展的磁价模型系统研究 $RFe_{12-x}M_x$, $R_3Fe_{29-x}M_x$ 和 $R_2Fe_{17-x}M_x$ (R =稀土元素, M =第三掺杂金属元素)稀土合金化合物及其渗碳和吸氮化合物的磁性. 理论与实验相符. 研究表明: 稀土 Fe 基 3:29 和 1:12 型合金化合物的磁性与稀土磁矩相关. 合金的弱磁性源于合金内部存在的亚铁磁性. 渗碳或吸氮处理, 导致合金内部亚铁性-铁磁性转变. 导带中的 sp 电子对于磁性的贡献与重稀土的极化、碳和氮原子的俘获密切相关. 发展的磁价模型甚至可以根据稀土化合物的结构式对其磁性进行预测.

关键词 磁价模型, 亚铁磁性, 稀土合金化合物

PACS: 75.10.Hk, 75.20.En, 75.50.Gg

doi: 10.1360/132012-496

稀土原子核外电子排列特殊, 其中 $4f$ 电子层未填满, 且被外层的 $5s$ 和 $5d$ 电子层所屏蔽, 可以产生较大的电子自旋磁矩和轨道磁矩, 因此具有较优异的磁性能. 与此同时, 稀土元素与其他元素形成的稀土合金化合物呈现出多种物理性能. 在这些化合物中, 由稀土元素与 $3d$ 磁性过渡族元素及金属形成的 $R-T-M$ (R 为稀土元素; T 为过渡族金属; M 为第三掺杂元素)磁性化合物较为突出^[1–3]. 这些稀土合金包括: 稀土永磁材料, 如 $SmCo_5$, Sm_2Co_{17} , $Nd_2Fe_{14}B$, $Nd(Fe, Ti)_{12}N_x$, $Sm_2(Fe, Ti)_{17}C_x$, 高温永磁合金 $TbCu_7$; 稀土磁致伸缩合金: $TbFe_2$, $(Tb, Dy)Fe_2$; 磁制冷合金:

$Gd_5Si_2Ge_2$, $La(Fe, Si)_{13}$; 其他磁性合金: 如储氢材料 $LaNi_5$, La_2Ni_7 , Ce_5Ni_{19} 以及发光材料; 催化材料等. 这些材料被广泛应用于国防、航空航天、汽车、通讯、计算机、新能源以及石油化工和仪器仪表等各领域^[4,5].

稀土过渡族金属合金化合物的磁性机理研究有助于认识和理解其磁性产生的本质. 磁性理论研究方面: 1907 年外斯提出了分子场理论, 解释铁磁性形成的微观机理; 1928 年, 海森伯利用量子力学理论研究磁性物理机制, 阐明磁性的本质是由电子磁矩之间的静电性交换作用. 分子场理论属于一种唯象理

引用格式: 郁芳婧, 孟振华, 刘汉源, 等. 稀土 Fe 基 3:29 和 1:12 型化合物的磁性研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2013, 43: 31–38
Yu F J, Meng Z H, Liu H Y, et al. Magnetisms of $R_3(Fe, M)_{29}$ and $R(Fe, M)_{12}$ pseudobinary intermetallics (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2013, 43: 31–38, doi: 10.1360/132012-496

论, 可以精确计算 3d 磁性金属及合金化合物的磁矩, 但其需要引入较多的计算拟合系数, 计算过程复杂^[6,7]. 第一性原理从量子理论出发, 系统地研究磁性金属合金的磁性, 但是计算量庞大, 对于计算机性能的要求高. 计算模型需要作近似处理, 在计算复杂多原子体系受限^[8,9].

1958 年, Friedel Terakura 提出了磁价模型. 该模型物理思想简单, 认为磁性主要源于合金中的 3d 磁性金属. 合金化合物的磁性只与结构式中的各原子数有关, 与晶体结构无关. 它主要用于非晶合金的计算. 1983 年, Williams 和 Malozemoff 等人^[10]通过对磁价模型的修正和完善, 将其应用于拓展至计算三元合金化合物的磁性能. 1991 年, Li 和 Coey 应用其研究计算了 Y(T,M) 1:12 (T=Fe,Co) 型的磁性合金化合物的磁性^[11], 发现 YFe 基 1:12 型化合物的磁性与实验值偏差较大, 将其归类为弱磁性化合物. 1996 年, Rao 应用该模型计算了稀土 Fe, Co 基 1:13 类型的强磁合金^[12].

磁价模型虽然适用于强磁性合金, 但是在研究重稀土合金化合物及亚铁磁性合金化合物的磁性时与实验存在很大差距. 这表明: 原有的磁价模型不适用于重稀土及亚铁磁性金属合金化合物. 磁价模型需要进一步修正. 我们已对于磁价模型进行了修正, 并成功地研究一些稀土磁性合金化合物的磁性^[13].

本文应用修正的磁价模型 $\langle Z_m \rangle = \pm x_R Z_m^R + x_T^{\uparrow} Z_m^T - x_T^{\downarrow} Z_m^T + 2N_{sp}^{\uparrow} \sum_i x_i$ 研究了一系列稀土磁性和亚铁磁性化合物的磁性. 理论与实验相符. 同时, 尝试预测了磁性化合物的磁性能.

1 理论模型

1.1 磁价模型的特点

相对于分子场理论以及第一性原理而言, 磁价模型理论简单, 避免了复杂的计算. 但由于这个模型只考虑了强铁磁性原子的作用而忽略了结晶环境的影响, 因此, 用该模型计算的磁性合金化合物的磁矩只与其电子总数及化学组成相关. 然而, 在计算重稀土合金化合物的磁矩以及亚铁磁性合金化合物的磁矩时存在局限性. 因此我们对原始磁价模型进行了必要的修正.

1.2 磁价模型

Williams 和 Malozemoff 提出, 在强铁磁性的前提下和忽略结晶环境的情况下可以使用磁价模型. 此时化合物的磁矩只与其组元的磁价及原子数总和有关. 原子的磁价由 Z_m^i 表示, 对于 3d 过渡族金属中的 Fe, Co, Ni, 磁价分别为 2, 1, 0; 其余为 0. 而对于稀土元素和类金属如 B, C, Al, Si, Z 的磁价, 即为其化合价的负值. 合金化合物的磁矩 Z_m 通过以下公式给出:

$$\langle Z_m \rangle = \sum x_i Z_m^i + 2N_{sp}^{\uparrow} \sum_i x_i, \quad (1)$$

Z_m^i 和 x_i 分别代表了合金中第 i 个元素的磁价以及含量. $N_{sp}^{\uparrow}$ 为未被极化的 sp 导带电子, 取值范围为 0–0.4. (1) 式除了可以计算 Co-Cr 和 Co-V 二元体系合金化合物的磁矩外, 还可以计算中具有 ThMn_{12} 类型晶体结构的 YFe_{11}M , $\text{Y(Fe,Co)}_{11}\text{M}$, $\text{Y(Fe,Co)}_{11}\text{X}$, $\text{Lu(Fe,Co)}_{11}\text{X}$ (M 为过渡族金属元素如 Ti, Cr, V 和 Mo 等, X 为类金属元素如 B 和 C) 以及 $\text{RT}_{13-x}\text{M}_x$ (R=La, Pr, Nd; T=Fe, Co; M=Si, Al) 稀土金属间化合物的磁矩. 然而, 在计算重稀土–3d 过渡族合金化合物的磁矩时, 有问题. 以 RFe_{11}Ti (R=Gd, Tb, Dy, Ho, Er) 为例, 计算值为 22.8–25.4 $\mu_B/\text{f.u.}$, 实验值为 10.6–12.5 $\mu_B/\text{f.u.}$ ^[12]. 最小的计算值要远大于最大实验值. 这个问题在 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (R 为重稀土元素) 中也同样存在, 计算值在 27.2–30.6 $\mu_B/\text{f.u.}$ 之间. 而实验值为 29.4–37.7 $\mu_B/\text{f.u.}$ ^[14]. 研究发现, 公式(1)适用于计算 YFe_{11}M , $\text{Y(Fe,Co)}_{11}\text{M}$, $\text{Y(Fe,Co)}_{11}\text{X}$ 以及 $\text{Lu(Fe,Co)}_{11}\text{X}$ 型金属间化合物的磁矩, 这可能是由于 Y 元素和 Lu 元素的特殊的 4f 电子结构(Y 的 4f 轨道全空而 Lu 原子的全满). 因此, 4f 电子对于磁矩无贡献. 由此可见, 磁价模型对于含有 4f 电子的稀土过渡族化合物的磁性计算受到了限制. 鉴于这种情况, 我们针对存在稀土 4f 电子的情况进行修正^[13]. 由于稀土族元素的自旋轨道以及自旋角动量等遵循 Hund 规则, 含有 4f 层电子的稀土元素在磁性无序态与磁性有序态下的理论磁矩分别为 $g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}$ 及 $g_J \mu_B J$. 我们假设, 在稀土的磁矩与其所在的磁子晶格的排列有关, 当与其他磁子晶格的 3d 电子自旋排列平行时, 磁矩为 $g_J \mu_B J$. 反平行排列的情况下取值为 $-g_J \mu_B J$. 因此将 4f 型稀土族元素对磁性能的影响修正为 $\pm g_J \mu_B J$. 而非磁性元

素对磁矩无贡献, 取值为 0.

1.3 修正的磁价模型

根据上述修改, 稀土磁性化合物的磁矩计算模型如下:

$$\langle Z_m \rangle = \pm x_R Z_m^R + x_T^\uparrow Z_m^T - x_T^\downarrow Z_m^T + 2N_{sp}^\uparrow \sum_i x_i, \quad (2)$$

式中 x_R 代表稀土族元素的原子数, $x_T^\uparrow$ 和 $x_T^\downarrow$ 分别代表 3d 磁性金属电子自旋向上和向下的原子数. 该项反映合金内部磁性部分相消的亚铁磁性特征. Z_m^i ($i=R, T$), 分别为 4f 稀土和 3d 过渡族元素的磁价. 对于 4f 稀土元素而言, 其磁价为 $Z_m^i = g_i J \mu_B$. 其正负号的选取取决于 4f 电子自旋方向是否与铁磁金属 3d 电子自旋方向一致. 若一致则取+, 若相反则取-; 非磁性元素及非金属元素的 Z_m^i 取值为 0, 对于磁性的削弱在于其稀释作用. 非磁性原子的加入, 将降低磁性原子的含量, 进而减少合金的磁矩; $N_{sp}^\uparrow$ 对于磁矩的作用是导带电子动态产生的轨道磁矩, 与导带的 sp 电子数密切相关.

2 计算结果与分析

我们应用修正的磁价模型已经系统研究了稀土过渡簇磁性合金化合物 RCO_5 , R_2Co_{17} , $R_2Fe_{14}B$ 和 $R(Co,T)_7$ ($T=Cu, Zr, Hf, Ga, Si, Ag, Cr, Zn$) 的磁性, 理论与实验一致^[15]. 轻稀土合金化合物的磁矩随稀土磁矩的增加而增加. 对于重稀土合金化合物而言, 由于稀土原子 4f 电子的自旋排列与 Co 磁子晶格的反平行, 磁矩大幅缩减. 在 $N_{sp}^\uparrow$ 值中也有体现, 其中轻稀土的 $N_{sp}^\uparrow$ 值较小, 范围在 0.15–0.2, 对于重稀土合金化合物而言, 其取值明显增加, 取值范围在 0.3–0.4. 这与以导带电子作为媒介引发的 Co 的 3d 电子与稀土 4f 电子之间强的磁交换作用相关. 稀土的 f 电子是局域的, 导带中的 s 电子是游动的. f 电子与 s 电子发生交换作用, 使 s 电子发生极化. 这个极化了的 s 电子的自旋对 f 电子自旋取向有影响, 结果形成以游动的 s 电子为媒介, 使磁性原子中局域的 4f 电子自旋与其近邻磁性原子的 3d 电子自旋产生交换作用. $N_{sp}^\uparrow$ 的增加源于其被极化后, 增加的磁矩值.

本文将着重研究稀土 Fe 基 $R(Fe,M)_{12}$, 2:17 和

3:29 及其吸碳和渗氮后的磁性能. 理论与实验相符. 该模型甚至能够在已知稀土化合物的结构式的基础上预测其磁性.

2.1 稀土 Fe 基 $R(Fe,M)_{12}$ 型合金的磁性

分子场理论研究 $R(Fe,M)_{12}$ 型稀土合金化合物的磁性是成功的, 通过分子场系数的调整, 获得与实验相符的计算结果, 但是其计算复杂. Li 和 Coey 等尝试应用计算简单的磁价模型研究 $R(Fe,M)_{12}$ 家族中的 $R(T,M)_{1:12}$ ($R=Y, Lu; T=Fe, Co$) 型的永磁合金化合物的磁性, 发现 YFe 基 1:12 型化合物的磁性与实验值偏差较大. 将其解释为 1:12 型化合物为弱磁性化合物^[11]. 我们对原有的磁价模型进行修正, 并利用修正后的磁价模型研究一些稀土 Fe 基 $R(Fe,M)_{12}$ 型稀土合金化合物的磁性. 研究结果如表 1 所示. 图 1 展示随稀土元素变化的磁矩曲线. 可见理论与实验较好吻合. 对于轻稀土: $N_{sp}^\uparrow$ 值为 0, 重稀土: $N_{sp}^\uparrow$ 值为 0.1. 合金化合物呈现亚铁磁性特征, 亚铁磁性源于 Fe 磁子晶格存在 1–2 对反平行的亚铁磁对 $Fe^\uparrow-Fe^\downarrow$, 磁矩被缩减. 这也证实了 Li 认为 1:12 型稀土铁基化合物是弱磁性的推断.

2.2 $R_3(Fe,M)_{29}$ 型稀土合金化合物及其氮化合物的磁性

$R_3(Fe, M)_{29}$ 型稀土合金化合物以及其吸氮化合

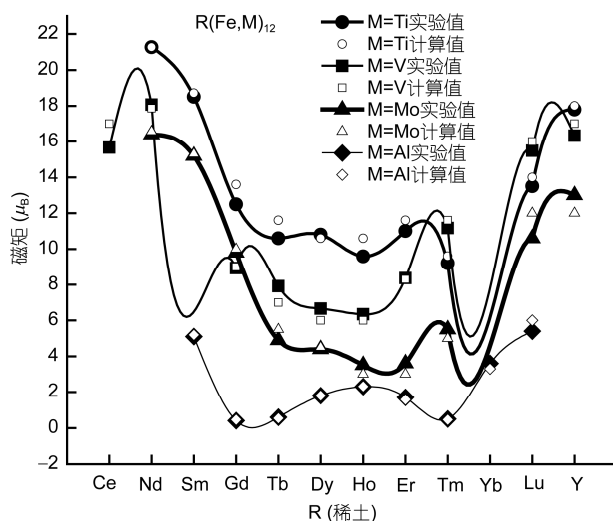


图 1 $R(Fe,M)_{12}$ 磁性合金随稀土元素变化的磁矩曲线
Figure 1 magnetic moments dependence on rare earth elements for $R(Fe,M)_{12}$ magnetic alloys.

表 1 Fe 基 $R(Fe,M)_{12}$ 型化合物的磁性Table 1 Magnetisms of Fe based $R(Fe,M)_{12}$ intermetallic compounds

结构式	实验值(μ_B) ^[15]	计算值(μ_B)	误差(%)	$N_{sp}^{\uparrow}$	$x_{Fe}^{\uparrow}$	$x_{Fe}^{\downarrow}$
NdFe ₁₁ Ti	21.27–16.8	21.27	0	0	10	1
SmFe ₁₁ Ti	20.09–16.97	18.714	0	0	10	1
GdFe ₁₁ Ti	12.46–12.5	13.6	9.0	0.1	10	1
TbFe ₁₁ Ti	9.7–10.6	11.6	14.3	0.1	10	1
DyFe ₁₁ Ti	9.7–11.3	10.6	6	0.1	10	1
HoFe ₁₁ Ti	9.58	10.6	10.6	0.1	10	1
ErFe ₁₁ Ti	9.2–12.4	11.6	7.4	0.1	10	1
TmFe ₁₁ Ti	9.2	9.6	4.3	0.1	9	2
LuFe ₁₁ Ti	9.2–15.7	14	12.4	0	9	2
YFe ₁₁ Ti	19.0–16.6	18	1.1	0	10	1
Er _{0.5} Sm _{0.5} Fe ₁₁ Ti	14.5–14.8	16	9.2	0.1	10	1
CeFe _{10.5} V _{1.5}	15.67	17	8.5	0	10	1
NdFe ₁₀ V ₂	18.07	17.87	1.1	0.10	8	2
GdFe ₁₀ V ₂	8.93	9	0.8	0	9	1
TbFe ₁₀ V ₂	7.92	7	11.6	0	9	1
DyFe ₁₀ V ₂	6.66	6	9.9	0	9	1
HoFe ₁₀ V ₂	6.35	6	5.5	0	9	1
Er Fe ₁₀ V ₂	8.37	8.3	0.8	0.05	9	1
TmFe ₁₀ V ₂	11.17	11.6	3.8	0.1	9	1
Lu Fe ₁₀ V ₂	15.49	16	3.2	0	9	1
YFe _{10.5} V _{1.5}	16.33	17	4.1	0	9.5	1
NdFe ₁₀ Mo ₂	16.4	16.57	1.0	0.05	8	2
SmFe ₁₀ Mo ₂	15.2	15.31	0.6	0.10	8	2
GdFe ₁₀ Mo ₂	9.79	10	2.1	0.2	8	2
TbFe ₁₀ Mo ₂	4.9	5.5	12.2	0.1	8	2
DyFe ₁₀ Mo ₂	4.4	4.5	2.2	0.1	8	2
HoFe ₁₀ Mo ₂	3.5	3	14.2	0	8	2
ErFe ₁₀ Mo ₂	3.6	3	16.6	0	8	2
TmFe ₁₀ Mo ₂	5.5	5	9.0	0	8	2
Lu Fe ₁₀ Mo ₂	10.6	12	13.2	0	8	2
YFe _{10.5} Mo ₂	13.0	12	7.7	0	8	2
SmFe ₅ Al ₇	5.1	5.2	1.9	0.1	3	2
GdFe ₅ Al ₇	0.4	0.46	15	0.21	3	2
TbFe ₅ Al ₇	0.6	0.54	10	0.29	3	2
DyFe ₅ Al ₇	1.8	1.8	0	0.30	3	2
HoFe ₅ Al ₇	2.3	2.32	0.8	0.32	3	2
ErFe ₅ Al ₇	1.7	1.58	7.1	0.33	3	2
TmFe ₅ Al ₇	0.5	0.46	8.0	0.21	3	2
YbFe ₅ Al ₇	3.6	3.3	8.3	0.05	4	1
LuFe ₅ Al ₇	5.4	6	11	0	4	1

物 $R_3(Fe,M)_{29}N_4$ 的磁性的研究表明: 其结构内部亚铁磁性的形成物理机制不同. 轻稀土 3:29 型合金化合物的亚铁磁性源于其晶胞内部分 Fe 子晶格的电子自旋反平行排列, 形成 Fe-Fe 自旋反平行对($Fe^{\uparrow}-Fe^{\downarrow}$). 而在重稀土的情况发生变化, 主要是由于重稀土 4f 电子自旋与 Fe 子晶格的反平行排列, 形成 R-Fe 反平行对($R^{\downarrow}-Fe^{\uparrow}$). 这些反平行对的出现, 导致合金存在

部分亚铁磁性. 削弱了合金的磁性, 导带电子对于磁矩几乎没有贡献. 3:29 型合金在吸氮后, 由于晶格膨胀诱发了部分 Fe 子晶格的电子自旋发生反转, 并与其他子晶格的 Fe 的自旋成平行排列, 导致亚铁磁性电子对的破对和消失. 合金的磁矩明显增加. 表 2 列出计算的结果. 图 2 显示了磁矩随稀土元素的变化趋势.

表 2 Fe 基 $R_3(Fe, M)_{29}$ 型稀土合金化合物及其氮化物的磁性

Table 2 Magnetisms of Fe based $R_3(Fe, M)_{29}$ intermetallic compounds and their nitrides

结构式	实验值(μ_B) ^[16]	计算值(μ_B)	误差(%)	$N_{sp}^\uparrow$	$x_{Fe}^\uparrow$	$x_{Fe}^\downarrow$
$Y_3Fe_{27.4}V_{1.6}$	38.6–49.6	38.8	12	0	23.4	4
$Ce_3Fe_{27.5}V_{1.5}$	32.8–50.5	45.42	9.1	0	23.5	4
$Nd_3Fe_{27.0}V_{2.0}$	46.8–54.7	47.82	4.6	0	23	4
$Sm_3Fe_{26.7}V_{2.3}$	33.8–42.7	39.54	3.3	0	22.7	4
$Gd_3Fe_{28.4}V_{0.6}$	34.7–33.6	35.8	4.8	0	28.4	0
$Tb_3Fe_{28.0}V_{1.0}$	26.7–25.2	29	11.9	0	28	0
$Dy_3Fe_{27.7}V_{1.3}$	24.7–22.7	25.4	1.4	0	27.7	0
$Y_3Fe_{27.4}V_{1.6}N_4$	50.0–50.9	50.8	0.7	0	26.4	1
$Ce_3Fe_{27.5}V_{1.5}N_4$	55.6–57.9	56.82	0.1	0	26.5	1
$Nd_3Fe_{27.0}V_{2.0}N_4$	62.0–61.0	59.82	2.7	0	26	1
$Sm_3Fe_{26.7}V_{2.3}N_4$	51.4–44.7	51.54	7.3	0	25.7	1
$Gd_3Fe_{28.4}V_{0.6}N_4$	47.8–43.3	46.6	2.3	0.15	28.4	0
$Tb_3Fe_{28.0}V_{1.0}N_4$	48.9–34.4	39.8	4.4	0.15	28	0
$Dy_3Fe_{27.7}V_{1.3}N_4$	49.7–31.8	36.2	11.2	0.15	27.7	0

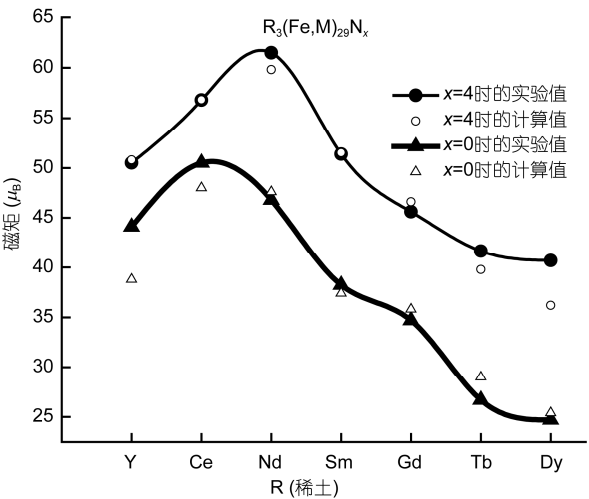


图 2 $R_3(Fe, M)_{29}$ 磁性合金随稀土元素变化的磁矩曲线
Figure 2 magnetic moments dependence on rare earth elements for $R_3(Fe, M)_{29}$ magnetic alloys.

2.3 $R_2(Fe, M)_{17}$ 型稀土合金化合物及其吸氮和渗碳后的磁性

$R_2(Fe, M)_{17}$ 型稀土合金化合物的磁性研究表明: Fe 子晶格排列中存在亚铁磁性的 $Fe^\uparrow-Fe^\downarrow$ 电子自旋反平行对, 对磁矩有削减作用, 对于重稀土 2:17 型合金而言, 还存在 $R^\downarrow-Fe^\uparrow$ 电子自旋反平行对, 进一步削弱了磁性. 导带的 sp 电子对于磁矩的贡献较小, $N_{sp}^\uparrow$ 的取值在 0.1–0.15. 对于化合物进行渗碳处理后, Fe 子晶格的 $Fe^\uparrow-Fe^\downarrow$ 电子自旋反平行亚铁磁对, 受到晶格膨胀作用的影响, $Fe^\downarrow$ 的自旋态发生转变, 变成 $Fe^\uparrow$ 的

自旋态, 使得原有的排列 $Fe^\uparrow-Fe^\downarrow$ 对破对, 形成自旋平行排列的铁磁对 $Fe^\uparrow-Fe^\uparrow$, 合金的磁矩明显增加. 由于 C 是非金属元素, 对于导带电子有俘获力, 俘获的电子成为价电子, 对于磁性无贡献. 所以 $N_{sp}^\uparrow$ 的取值减少到 0–0.1. 对稀土 Fe 基 2:17 型合金作氮化处理, 磁性理论研究显示, 其磁矩较渗碳处理的合金进一步增加. 同样是源于 $Fe^\uparrow-Fe^\downarrow$ 电子自旋反平行排列对的破对, 引发磁性由亚铁磁性向铁磁性转变. N 原子的极化作用对于束缚导带 sp 电子的效果较 C 的更明显, 导致 $N_{sp}^\uparrow$ 几乎归零. 对于重稀土合金而言, 存在稀土与 Fe 原子之间强磁交换效应与 N 的极化作用的竞争, $N_{sp}^\uparrow$ 的取值在 0.15–0.35 之间波动.

表 3–5 分别列出修正的磁价理论计算结果. 图 3 展示稀土 Fe 基 2:17 型合金化合物及其渗碳和吸氮的化合物的磁矩随稀土变化的曲线. 2:17 型稀土化合物均表现为亚铁磁性, 渗 C 后磁性明显加强, 除 $Ce_2Fe_{17}C$ 和 $Pr_2Fe_{17}C$ 外均表现为强磁性, 经过吸氮后的 Fe 基 $Ce_2Fe_{17}N$ 和 $Pr_2Fe_{17}N$ 化合物磁性得到进一步提高.

稀土 Fe 基 $R(Fe, M)_{1:12}$, 2:17 和 3:29 化合物的磁性理论揭示: 这些弱磁性合金化合物的磁性与其内部存在的不同 Fe 子晶格之间形成的 $Fe^\uparrow-Fe^\downarrow$ 自旋反平行排列对及稀土与 Fe 子晶格之间的 4f-3d 电子自旋反平行 $R^\downarrow-Fe^\uparrow$ 排列对相关. 表 6 列出 $Fe^\uparrow-Fe^\downarrow$ 自旋反平行排列对.

导带 sp 电子对于磁性的贡献与 N 和 C 的俘获作用密切相关, 由于两种非金属元素的俘获, 电子被局

表 3 Fe 基 R_2Fe_{17} 型化合物的磁性

Table 3 Magnetisms of Fe based $R_2(Fe,M)_{17}$ intermetallic compounds

结构式	实验值(μ_B) ^[17]	计算值(μ_B)	误差(%)	$N_{sp}^\uparrow$	$x_{Fe}^\uparrow$	$x_{Fe}^\downarrow$
Ce ₂ Fe ₁₇	28.8–30.6	29.48	0.7	0.1	14	3
Pr ₂ Fe ₁₇	30.6	32.2	5.2	0.1	14	3
Nd ₂ Fe ₁₇	30.0	32.34	7.8	0.1	14	3
Gd ₂ Fe ₁₇	21–21.5	21.7	2.1	0.15	16	1
Tb ₂ Fe ₁₇	17–18.8	17.7	1.1	0.15	16	1
Dy ₂ Fe ₁₇	15.4–17.0	15.7	3.1	0.15	16	1
Ho ₂ Fe ₁₇	14.8	15.7	6.1	0.15	16	1
Er ₂ Fe ₁₇	16.2–18	17.7	3.5	0.15	16	1
Yb ₂ Fe ₁₇	25.6	25.8	0.8	0.1	16	1
Lu ₂ Fe ₁₇	33.8–34.7	33.8	1.3	0.1	16	1
Y ₂ Fe ₁₇	30.0–34.7	33.8	4.5	0.1	16	1

表 4 Fe 基 $R_2Fe_{17}C$ 型化合物的磁性

Table 4 Magnetisms of Fe based $R_2Fe_{17}C$ intermetallic compounds

结构式	实验值(μ_B) ^[18]	计算值(μ_B)	误差(%)	$N_{sp}^\uparrow$	$x_{Fe}^\uparrow$	$x_{Fe}^\downarrow$
Ce ₂ Fe ₁₇ C	32.8	30.28	7.7	0	15	2
Pr ₂ Fe ₁₇ C	32.8	32.4	1.2	0	15	2
Nd ₂ Fe ₁₇ C	40.6	40.55	1.2	0	17	0
Sm ₂ Fe ₁₇ C	34.0	35.43	4.2	0	17	0
Sm ₂ Fe ₁₇ C _{2.2}	34.0	35.43	4.2	0	17	0
Gd ₂ Fe ₁₇ C	23.6	24	1.7	0.1	17	0
Tb ₂ Fe ₁₇ C	19.0	20	5.3	0.1	17	0
Dy ₂ Fe ₁₇ C	17.0	18	5.9	0.1	17	0
Ho ₂ Fe ₁₇ C	17.4	18	3.4	0.1	17	0
Er ₂ Fe ₁₇ C	18.8	20	6.4	0.1	17	0
Tm ₂ Fe ₁₇ C	24.4	24	1.6	0.1	17	0
Lu ₂ Fe ₁₇ C	35.2	34	3.4	0	17	0
Y ₂ Fe ₁₇ C	35.5	34	4.2	0	17	0

表 5 Fe 基 $R_2Fe_{17}N_x$ 型化合物的磁性

Table 5 Magnetisms of Fe based $R_2Fe_{17}N_x$ intermetallic compounds

结构式	实验值(μ_B) ^[18]	计算值(μ_B)	误差(%)	$N_{sp}^\uparrow$	$x_{Fe}^\uparrow$	$x_{Fe}^\downarrow$
Ce ₂ Fe ₁₇ N _{2.8}	36.4	34.28	5.8	0	16	1
Pr ₂ Fe ₁₇ N _{2.5}	37.9	36.4	4.0	0	16	1
Nd ₂ Fe ₁₇ N _{2.3}	40.5	40.51	0.2	0	17	0
Sm ₂ Fe ₁₇ N _{2.3}	31.9	35.43	11.1	0	17	0
Gd ₂ Fe ₁₇ N _{2.4}	26.7	26.42	1.0	0.15	17	0
Tb ₂ Fe ₁₇ N _{2.3}	22.3	22.39	0.4	0.15	17	0
Dy ₂ Fe ₁₇ N _{2.8}	27.1	27.08	0.7	0.3	17	0
Ho ₂ Fe ₁₇ N _{3.0}	27.2	27.2	0	0.3	17	0
Er ₂ Fe ₁₇ N _{2.7}	31.7	31.19	1.6	0.35	17	0
Tm ₂ Fe ₁₇ N _{2.7}	32.5	33.02	1.6	0.3	17	0
Lu ₂ Fe ₁₇ N _{2.7}	35.2	34	3.4	0	17	0
Y ₂ Fe ₁₇ N _{2.6}	34.2	34	5.8	0	17	0
Y ₂ Fe ₁₇ CN _{1.4}	34.0	34	0	0	17	0
Sm ₂ Fe ₁₇ C _{1.1} N	35.4	34	4.0	0	17	0

表 6 亚铁磁性: 反向平行的电子对数

Table 6 Ferrimagnetisms: anti-parallel pairs of electrons

	1:5	1:7	R ₂ Fe ₁₄ B	2:17	2:17 渗碳	2:17 吸氮	3:29	3:29 渗氮	1:12
轻稀土	0	0	0	0	2/0	1/0	4	1	1
重稀土	0	0	0	0	0	0	0	0	1/2

表 7 $N_{sp}^{\uparrow}$ 在不同稀土类型中的分布情况

Table 7 Distributions of $N_{sp}^{\uparrow}$ in various rare earths

	1:5	1:7	R ₂ Fe ₁₄ B	2:17	2:17 渗碳	2:17 吸氮	3:29	3:29 渗氮	1:12
轻稀土	0.15–0.2	0.15	0.1	0.1–0.25	0	0	0	0	0
重稀土	0.2–0.4	0.35	0.1	0.25–0.3	0.1	0.1–0.3	0	0.15	0.1

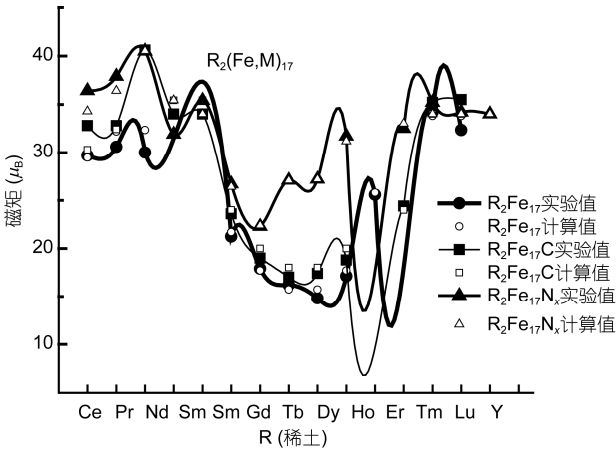


图 3 R_2Fe_{17} 磁性合金随稀土元素变化的磁矩曲线

Figure 3 magnetic moments dependence on rare earth elements for $R_2(Fe,M)_{17}$ magnetic alloys.

域化. 对于磁矩的贡献大幅降低. 表 7 列出导带电子对于三类稀土合金化合物的作用.

4 结论

本文对传统的磁价模型进行修正, 拓展其应用

性. 其适用性由强磁合金发展到亚铁磁性的弱磁性合金. 利用修正后的磁价模型研究 $RFe_{12-x}M_x$, $R_3Fe_{29-x}M_x$ 和 $R_2Fe_{17-x}M_x$ (R =稀土元素, M =第三掺杂金属元素)稀土合金化合物及其渗碳和吸氮化合物的磁性.理论与实验相符. 研究表明: 这些稀土合金化合物的磁性与稀土的磁矩相关. 其弱磁性源于其内部存在的不同 Fe 子晶格之间形成的 $Fe^{\uparrow}-Fe^{\downarrow}$ 自旋反平行排列对以及稀土与 Fe 子晶格之间的 4f-3d 自旋反平行排列对 $R^{\downarrow}-Fe^{\uparrow}$, 明显地削弱了合金化合物的磁矩. 渗碳或吸氮处理, 导致合金内部 Fe 子晶格的 $Fe^{\downarrow}$ 自旋的反转, 并与其他 Fe 形成 $Fe^{\uparrow}-Fe^{\uparrow}$ 平行排列, 导致亚铁磁性对的破对和消失. 诱发合金磁性由亚铁磁性向铁磁性转变, 因而, 合金的磁矩明显增加. 导带 sp 电子对于磁性的贡献与稀土原子电子自旋排列相关, 在反平行排列时, 导带电子易被极化, 并参与 Fe 的 3d 电子与稀土的 4f 电子之间形成强的交换作用. 在渗碳和吸氮处理后, 又与 N 和 C 的俘获作用密切相关, 由于两种非金属元素的俘获, 电子被局域化. 对于磁矩的贡献大幅降低.

参考文献

1 David J S. Transition-metal and rare-earth ions in beta-alumia type materials. J Phys Chem Solids, 1991, 52(1): 175–184
2 Makridis S S, Konstantakou M, Steriotis T A, et al. Structure and magnetic properties of rare earth-transition metal compounds for hydrogen material. J Alloys Compd, 2005, 404-406: 216–219
3 Drechsler S L, Shulga S V, Muller K H, et al. Superconducting rare earth transition metal borocarbides. Phys C-Supercond, 1999, 317-318: 117–126
4 Czesław K. NMR spectropy of rare earth-3d transition metal alloys. J Alloys Compd, 1998, 275-277: 161–169
5 Kuhrt C. Processing of permanent magnet materials based on rare earth-transition metal intermetallics. Intermetallics, 1995, 3(4): 255–263
6 Manivel M R, Narayanasamy A, Voiron J, et al. Molecular field theory analysis of (Er,Y)2Fe14B compounds. J Magn Magn Mater, 1998, 184(2): 227–230
7 Zhang Z W, Zhang X M, Ren S W, et al. Molecular field theory analysis of $R_2Fe_{17}C$ ($R=Pr,Nd,Gd,Tb,Dy,Ho,Er$). J Magn Magn Mater, 2002,

- 248(2): 158–163
- 8 Ching W Y, Xu Y N. Magnetic structure and Fe moment distribution in rare-earth iron intermetallic compounds by first-principles calculations. *J Magn Magn Mater*, 2000, 209(1-3): 28–32
 - 9 Ching W Y, Huang M Z, Hu Z, et al. Magnetic structure and Fe moment distribution in $\text{Nd}_3\text{Fe}_{28}\text{Ti}$ and $\text{Nd}_3\text{Fe}_{29}$ compounds. *J Appl Phys*, 1997, 81(8): 5618–5620
 - 10 Malozemoff A P, Williams A R, Terakura K, et al. Magnetism of amorphous metal-metal alloys. *J Magn Magn Mater*, 1983, 35(1-3): 192–198
 - 11 Buschow K H J. *Handbook of Ferromagnetic Materials*. New York: Elsevier, 1991. Vol. 6, 9–40
 - 12 Buschow K H J. *Handbook of Ferromagnetic Materials*. New York: Elsevier, 1991. Vol. 6, 14
 - 13 Guo Y Q, Feng W C, Li W. Magnetism and phase stability of $\text{R}(\text{Co},\text{M})_7$ pseudobinary intermetallics with TbCu_7 -type structure. *J Appl Phys*, 2007, 101(2): 023919
 - 14 Herbst J F. $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ materials: Intrinsic properties and technological aspects. *Rev Mod Phys*, 1991, 63(4): 819–898
 - 15 Buschow K H J. *Handbook of Ferromagnetic Materials*. New York: Elsevier, 1991. Vol. 6, 8
 - 16 Xiu F H, Fu M Y, Chan S L, et al. Crystallographic and magnetic properties of $\text{R}_3\text{Fe}_{29-x}\text{V}_x\text{N}_4$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{and Dy}$). *J Phys*, 1998, 10(1): 151–163
 - 17 Buschow K H J. *Handbook of Ferromagnetic Materials*. New York: Elsevier, 1991. Vol. 1, Chap. 4, 388–389
 - 18 Buschow K H J. *Handbook of Ferromagnetic Materials*. New York: Elsevier, 1991. Vol. 6, Chap. 1, 48

Magnetisms of $\text{R}_3(\text{Fe},\text{M})_{29}$ and $\text{R}(\text{Fe},\text{M})_{12}$ pseudobinary intermetallics

YU FangJing, MENG ZhenHua, LIU HanYuan, MEI Jian & GUO YongQuan^{*}

School of Energy Power and Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China

The rare earth-iron based 3:29 and 1:12 type intermetallic compounds have the potential application as novel permanent magnetic materials due to their hard magnetic properties at room temperature. The study on the magnetism of these intermetallic compounds is beneficial for the research and development of their applications as novel rare earth permanent magnetic materials. In this study, the traditional magnetic valence model has been developed for extending its application from the strong magnetic alloys and intermetallic compounds to the weak magnetic systems with ferrimagnetic order. The developed magnetic valence model has been used to investigate the magnetisms of $\text{RFe}_{12-x}\text{M}_x$, $\text{R}_3\text{Fe}_{29-x}\text{M}_x$ and $\text{R}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$ ($\text{R}=\text{rare earth}$; $\text{M}=\text{the doped metals such as Ti, Mo, V, etc}$) and their carbonates and nitrides. The theoretical calculations agree with the experiments well. The study shows that the magnetic moments of these kinds of rare earth iron based intermetallic compounds are related to the magnetisms of the rare earths in these intermetallic compounds. The weak magnetism in these intermetallics originates from the existence of some ferrimagnetic order pairs in the unit cell. The nitrogenation and carbonation process might induce the ferrimagnetic order pairs transiting to the ferromagnetic order pairs, and increase their moments. The contributions to the magnetic moments of the electrons in conducting band are related to the polarization of heavy rare earth and the capture abilities of carbon and nitrogen atoms to electrons. The developed magnetic valence model can predict the magnetic moments as long as the structural formula is known.

magnetic valence model, ferromagnetic order, rare earth intermetallics

PACS: 75.10.Hk, 75.20.En, 75.50.Gg

doi: 10.1360/132012-496