

# 氮元素与磁性

刘英烈

(中国科学院北京三环新材料高技术公司,北京 100080)

介绍了  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  和  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  发现的经过,说明了N元素在磁学中的重要性。在所有的磁性材料中,  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  具有最高的饱和磁化强度,  $\mu_0 M_s = 2.9\text{T}$ ;  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  具有作为永磁材料的优秀的内禀磁性。  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  和  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  的发现无论是在磁性物理方面还是在磁性材料方面都具有重要意义。

## Abstract

The discovery of  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  and  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  is reviewed. It is emphasised that nitrogen plays a major role in the magnetization.  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  has the highest saturation magnetization  $\mu_0 M_s = 2.9\text{T}$  of all magnetic materials and  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  has excellent intrinsic magnetic properties for permanent magnet applications. Their discovery is of great importance not only to the study of magnetism but also to the development of magnetic materials.

人类对物质磁性的研究和对磁性材料的研究已经有一百多年的历史了。尽管在公元前七世纪以前,人类就利用永磁体具有指向性做成了指南车,但是真正对磁性和磁性材料进行研究大约是从1870年开始的。最初研究的对象是3d过渡族金属Fe,Co,Ni及其合金,并开发了Fe-Ni合金、Fe-Si合金和Al-Ni-Co永磁等实用的磁性材料。大约在1970年前后,人们研究的兴趣逐渐地转向了稀土元素(4f金属元素),并先后开发出 $\text{SmCo}_5$ 和 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 等稀土永磁材料。近年来开始注意到N,B,C,P等元素对磁性材料的重要性。特别是N元素,几乎在整个磁性和磁性材料研究历史上一一直被看成是对磁性材料有害的杂质元素,曾被人们用种种方法从磁性材料中除去。直到最近几年才彻底改变了这种状态。1989年,日本杉田领导的研究组用分子束外延的方法制成 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ 单

晶膜,确认 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ 在全部磁性材料中具有最大的饱和磁化强度2.9T。1990年初爱尔兰科伊领导的研究组发现了 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-8}$ 。具有作为永磁材料必备的优秀的内禀磁性,其居里温度和各向异性场都大大地优于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 。这两个重要的发现,使从事磁性物理的和磁性材料的研究人员对N元素产生了极大的兴趣。目前有关的研究工作正在中国、欧洲、日本和美国的一些实验室积极地进行着。

回顾磁性材料发展的历史,按人们兴趣集中的元素来分,大致可分为三个时期:3d金属时期(Fe,Co,Ni...),4f金属时期(稀土元素)和N,B,C,P...新时期。新时期的开始是以 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ 和 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-8}$ 的发现为标志的。

本文将向读者介绍 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ 和 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-8}$ 这两个重要发现的有关情况和意义。

- [1] 邢定钰、刘 娟,物理学进展,10(1990),470.  
[2] P. B. Allen, in Physical Properties of High Temperature Superconductors, ed. D. M. Ginzberg, World Scientific Publishing Company, vol. 1(1989), 213.

- [3] N. P. Ong, *ibid.*, vol. 2(1990), 459.  
[4] B. Batlogg, in High Temperature Superconductivity, Proceedings, ed. K. S. Bedell et al, Addison-Wesley Publishing Company, (1990), 46.

## 一、高饱和磁化强度氮化物 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$

在发现  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  以前, 关于以 Fe 为基的各种合金系列已经积累了相当丰富的知识. 实验指出, 除 Fe-Co 合金外, 其他所有的铁基合金系列的饱和磁化强度都比纯 Fe 的饱和磁化强度低. 纯 Fe 在室温下的饱和磁化强度  $\mu_0 M_s = 2.1\text{T}$ . 每个 Fe 原子具有  $2.22\mu_B$  (玻尔磁子) 的磁矩. 行为比较特殊的是 Fe-Co 合金, Fe-Co 合金开始时随着 Co 含量的增加其饱和磁化强度逐渐增加, 当含量约为 40% 时, 饱和磁化强度达到最大值, 即  $\mu_0 M_s = 2.4\text{T}$ . 实验指出, 在饱和磁化强度最大的 Fe-40% Co 合金中加入任何其他元素, 饱和磁化强度都减小. 这意味

着, 在  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  发现以前, 在所有的磁性材料中 Fe-40% Co 合金具有最高的饱和磁化强度.

图 1 给出有名的 Slater-Pauling 曲线 (这里纵坐标已换算为  $\mu_0 M_s$ ). Slater-Pauling 曲线给出各种磁性合金系的饱和磁化强度和原子电子数 (合金浓度) 的关系. 由图 1 可以看到, 从原子序数为 24 的 Cr 到原子序数为 29 的 Cu, 在这些元素中加入任何其他元素所得合金的饱和磁化强度一定落在以 Fe-40% Co 合金饱和磁化强度  $\mu_0 M_s = 2.4\text{T}$  为顶点的三角形内部, 无一例外. 实际上, Slater-Pauling 曲线一直被看成是一条饱和磁化强度的临界曲线. 过去这一规律被认为是磁性物理中不可改变的法则.

1972 年日本高桥等人研究 Ni 膜磁性与蒸

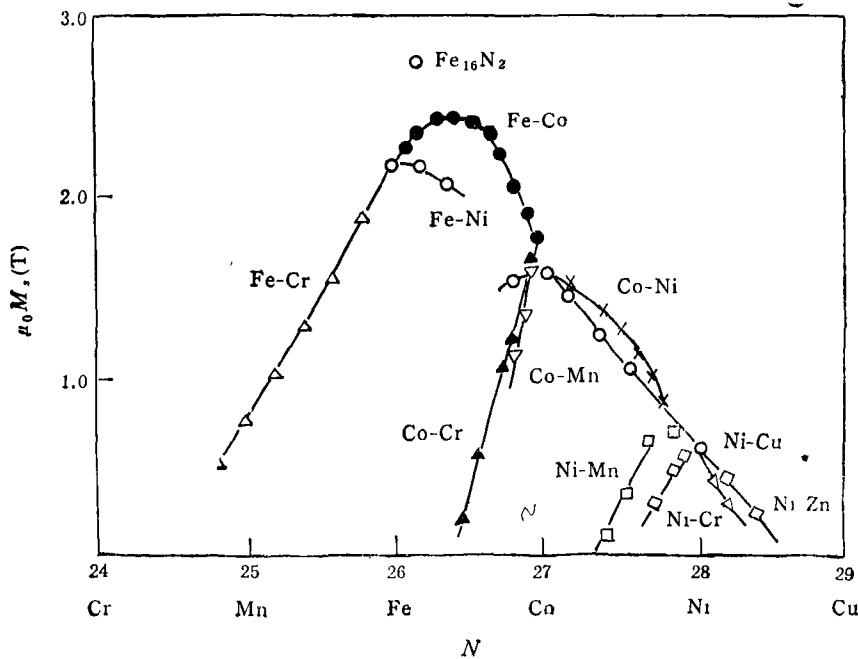


图 1 Slater-Pauling 曲线 ( $N$  为每个原子电子数)

镀膜时真空度的关系<sup>[1]</sup>. 实验指出 Ni 膜的饱和磁化强度随真空度的降低而减小, 这是由 Ni 膜被氧化引起的. 高桥等人在实验中意外地发现, 在蒸镀 Ni 膜的真空度为  $2 \times 10^{-3}\text{Torr}$  时, 饱和磁化强度达到最小值, 然后随着真空度的降低, 饱和磁化强度逐渐增大. 在当时这是

一个无法解释的异常现象. 在分析这一问题时, 有人提出, 在空气中  $\text{N}_2$  是  $\text{O}_2$  的三倍多, 为什么只考虑  $\text{O}_2$  对膜的影响, 而不考虑  $\text{N}_2$  的影响. 这一简单的提示恰恰指出了问题的关键. 后来的结构分析结果指出, 在饱和磁化强度达到极小值附近的膜中有  $\text{Ni}_3\text{N}$  生成. 这一结果

暗示  $\text{Ni}_3\text{N}$  的生成可能就是饱和磁化强度随真空度降低而又升高的原因。

接着对 Fe 膜作完全相同的实验,得到了更加惊人的奇异的结果。由图 2 可看到,开始与 Ni 膜一样,Fe 膜的饱和磁化强度随真空度的降低而下降。在真空度为  $10^{-4}$ Torr 附近,Fe 膜的饱和磁化强度变为随真空度的降低而增大,然后达到一个最大值,这个最大值竟超过了纯 Fe 的饱和磁化强度,而接近 Fe-40%Co 合金的饱和磁化强度值。把空气气氛换为  $\text{N}_2$  气氛,对 Fe 膜作同样的实验。结果指出,在  $10^{-4}$ — $10^{-2}$ Torr 之间,Fe 膜的饱和磁化强度也出现一个最大值  $\mu_0 M_s = 2.58\text{T}$ 。这一最大值比 Fe-40%Co 合金的饱和磁化强度 (2.4T) 还要高。这一结果完全是不可理解的。无论是研究磁性物理的还是研究磁性材料的,从来没有看到过或听说过材料的饱和磁化强度会超出 Slater-Pauling 曲线。

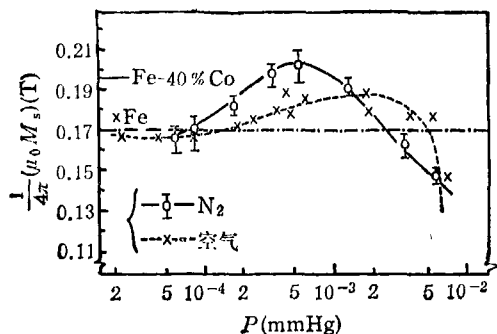


图 2 Fe 膜饱和磁化强度随蒸镀膜时真空度  $P$  的变化

电子显微镜分析的结果指出,在  $3.5 \times 10^{-4}$ Torr  $\text{N}_2$  气氛下蒸镀的 Fe 膜中(膜厚 55nm)除 Fe 外还有  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相存在。结构分析给出  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相的晶体结构为 bct 结构(即体心四方结构),晶格常数  $a = 0.572\text{nm}$ ,  $c = 0.629\text{nm}$ 。 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  的 bct 结构可看成是由  $2 \times 2 \times 2$  个 bcc Fe 原胞组成,而 N 原子有序地进入变了形的八面体位置。根据膜的平均饱和磁化强度值和  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相在膜中所占的体积率,推算出  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  的饱和磁化强度  $\mu_0 M_s = 2.83\text{T}$ 。平均每个 Fe 原子具有  $2.9\mu_B$  的磁矩。Mössbauer 谱

测量给出  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  中平均每个 Fe 原子的磁矩为  $2.8\mu_B$ ,这与上述由宏观测量推算的结果是一致的。

上述测量和分析的结果使高桥等人相信他们是发现了一种具有高饱和磁化强度的新材料  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ ,并于 1972 年在日本召开的第五次国际磁膜会议上发表了关于发现  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  的结果。从此以后不少研究单位进行制备 Fe-N 膜的研究,使用了多种方法,但一直没有做出具有高饱和磁化强度的 Fe-N 薄膜。这样,  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  是否真正具有高饱和磁化强度,一直是个“疑案”,没有被同行确认。

经过了近 20 年,于 1989 年日本日立研究所的杉田等人用分子束外延的方法在  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$  单晶基片上(001)成功地做出了  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  单晶膜(厚度为 47nm)<sup>[2,3]</sup>,其饱和磁化强度  $\mu_0 M_s = 2.9\text{T}$ ,这与高桥等人 1972 年测量的值 2.83T 是一致的。这样,  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  具有高饱和磁化强度这一事实才最后被确认。

具有高饱和磁化强度的  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  的发现和最后确认,无论是在磁性物理学上还是在磁性材料科学上都具有重要意义。磁性研究历史,长达一个世纪以上,在各个磁学领域工作的众多的研究人员中,谁也没想到 N 元素,会对提高饱和磁化强度起这样大的作用。为什么 N 和 Fe 的组合会显示这样大的磁矩? 揭示其物理原因,将为磁性理论工作者和实验工作者提供一个开拓新领域的启示。近年来关于 Fe-N 膜研究的论文数急剧地增长。

今后研究的课题将集中在:(1)从理论上和实验上研究  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  化合物中 Fe 具有很大磁矩的机理,探索 Fe-N 系以外如 Fe-C 系等具有高饱和磁化强度的可能性;(2)对  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  的磁晶各向异性、磁致伸缩、磁阻效应、磁光效应等基本磁性进行详细的研究和测量,这些研究很可能导致磁性物理和应用方面的新发展;(3)开发制备  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  膜和含  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  高的 Fe-N 膜的方法,特别是含  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  高的 Fe-N 多晶膜在实用方面是重要的。

总之,在磁学新的发展时期里,关于 N, B, C

等元素对磁性影响的深入研究将导致磁学新的发展和磁性材料的出现。

## 二、新型永磁材料 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$

1983年  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  的发现,激发了各国的磁学工作者寻找新的高性能永磁材料的热情。高性能永磁材料从其内禀特性来说,必须具备三个条件:高饱和磁化强度,高的单轴磁晶各向异性和居里温度远高于室温。1983年以来,曾先后有人发现了一些比较有趣的新的金属间化合物,如具有  $\text{ThMn}_{12}$ 结构的  $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$  等。但是,这些金属间化合物的上述三个内禀特性,与  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  比较起来仍不够理想。1990年初,爱尔兰三一学院(Trinity College)科伊教授领导的研究组,发现一种新的金属间化合物  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$ <sup>[4]</sup>,它的上述三个内禀特性都很高:饱和磁化强度  $\mu_0 M_s = 1.54\text{T}$ ,略低于  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ;居里温度  $T_c = 476^\circ\text{C}$ ,比  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  约高  $170^\circ\text{C}$ ;单轴磁晶各向异性场  $\mu_0 H_A = 14\text{T}$ ,约是  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  的二倍。表1给出各种稀土永磁材料内禀特性的比较。这种新的金属间化合物  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$  的发现,引起磁学界极大的兴趣,因为很有希望由此而开发出一种新的高性能的永磁材料。

表1 各种稀土永磁材料内禀特性的比较

	$\mu_0 M_s(\text{T})$	$\mu_0 H_A(\text{T})$	$T_c(^{\circ}\text{C})$
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$	1.54	14	476
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	1.61	9.1	312
$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	1.25	6.5	920
$\text{SmCo}_5$	1.14	28	727

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$  的发现是从研究  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  系列金属间化合物吸  $\text{N}_2$  特性开始的。稀土金属间化合物可以大量吸  $\text{H}_2$  并改变其磁性,这是很早就熟知的事实,同时在1989年  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  被确认具有最高的饱和磁化强度。在这些事实的启发下,科伊等人开始研究  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  系列的吸  $\text{N}_2$  特

物理

性,他们希望发现新的稀土-铁氮化物。

在稀土和 Fe 二元化合物中,2:17 结构是很稳定的,而且从 Ce 到 Lu 所有的稀土元素都可生成  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  型的化合物。 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  的结构是  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  结构(菱方结构)或  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  结构(六方结构)。但是,这些化合物在室温下没有一个具有单轴磁晶各向异性,并且居里温度相当低(240—480K),因而  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  不具备做成高性能永磁材料的三个必要条件。

科伊等人在实验中发现,  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  (R 代表 Ce, Pr, Nd, Sm 等)化合物在高于  $300^\circ\text{C}$  的温度通过气相-固相反应不可逆地吸收大量  $\text{N}_2$ , 生成一组新的化合物  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$  ( $\delta = 0.3-0.6$ )。结构分析指出,  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$  的结构仍保持  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  原结构不变,只是晶格常数  $a$  和  $c$  都变大,从而使整个单胞体积增大 6—7%。N 原子进入晶胞的间隙位置——八面体位置。

N 原子进入  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  金属间化合物引起的最惊人的效果是绝大多数  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  氮化物的居里温度  $T_c$  增加约一倍,  $T_c$  的平均绝对增加量大约是 400K,如图3所示。另一显著的效果是饱和磁化强度都有较大幅度的增加,如图4所示。

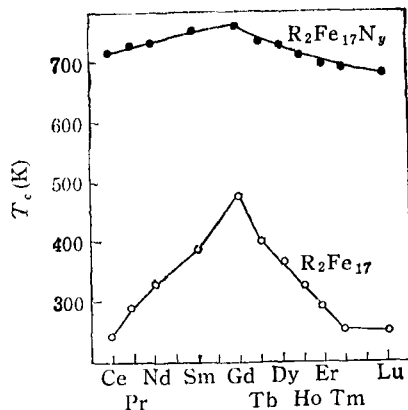


图3  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  和  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$  的居里温度

如前所述,在室温下所有的  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  系列的化合物的易磁化方向都在垂直于  $c$  轴的平面内(即具有易磁化面)。N 原子进入  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  的间隙位置后,只有  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  的磁晶各向异性发生

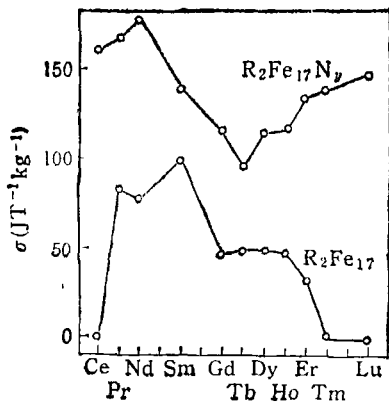


图4  $R_2Fe_{17}$  和  $R_2Fe_{17}N_y$  在室温下的饱和磁化强度

了根本的变化,即  $Sm_2Fe_{17}N_{3-8}$  在室温下的易磁化方向在  $c$  轴方向,且其单轴磁晶各向异性场相当高,  $\mu_0H_A = 14T$ 。其他  $R_2Fe_{17}N_{3-8}$  化合物在室温下的易磁化方向仍在垂直于  $c$  轴的平面内。

综上所述,用气相-固相反应的方法,使 N 原子进入  $R_2Fe_{17}$  结构中的间隙位置,导致了  $R_2Fe_{17}$  的磁性发生巨大的变化,其中  $Sm_2Fe_{17}N_{3-8}$  的内禀磁性相当好地满足了作为永磁材料的三个必要条件。可以说,  $Sm_2Fe_{17}N_{3-8}$  的发现是 1983 年  $Nd_2Fe_{14}B$  出现后在磁学领域又一引人注目的新成就。具有高矫顽力的近代永磁体都是以化合物为基础的,发现高性能的优秀化合物是开发新型永磁体的第一步。

### 三、应用前景

$Fe_{16}N_2$  具有饱和磁化强度高、硬度大、抗腐蚀性等优点。经进一步开发后,  $Fe_{16}N_2$  膜有希望用于磁头、磁记录材料等方面。

$Sm_2Fe_{17}N_{3-8}$  是当前研究的热门课题,从磁性材料方面的研究来说,主要目标是开发一种

适合于  $Sm_2Fe_{17}N_{3-8}$  化合物的工艺过程,制出高性能的永磁体。实现这一目标需要有技术上的突破。

由于  $Sm_2Fe_{17}N_{3-8}$  化合物在高于  $600^\circ C$  以上的温度就分解,这给永磁体制造工艺造成很大的限制,即整个工艺过程不允许温度超过  $600^\circ C$ 。因此,目前集中力量开发  $Sm_2Fe_{17}N_{3-8}$  粘结磁体。

科伊等人用 Zn 作粘结剂已制出  $\mu_0H_c = 0.6T$ ,  $(BH)_{max} = 83.6kJ/m^3$  (10.5MGOe) 的  $Sm_2Fe_{17}N_{3-8}$  粘结磁体。中国科学院北京三环新材料高技术公司和中国科学院物理研究所磁学开放实验室,最近研制成功  $\mu_0H_c = 1.08T$ ,  $(BH)_{max} = 71.6kJ/m^3$  (9MGOe),用环氧树脂作为粘结剂的实用型  $Sm_2Fe_{17}N_{3-8}$  粘结磁体<sup>[1]</sup>。目前,一些公司和研究单位正在努力开发磁能积为  $119-159 kJ/m^3$  (15-20 MGOe) 的  $Sm_2Fe_{17}N_{3-8}$  粘结磁体。

现在对  $Sm_2Fe_{17}N_{3-8}$  粘结磁体做出全面的评价尚为时过早。一种新的永磁体开发出来以后能否在市场上存在下去,最终还要看它在评价永磁体的四个重要指标方面与现有的永磁体比较是否占有综合优势。这四个重要指标是:磁性,稳定性,形状自由度和成本。

技术的发展有时会创造奇迹,也许将来会开发出用烧结法  $Sm_2Fe_{17}N_{3-8}$  也不分解的工艺。技术上的重大突破将给氮化物磁体创造更美好的前景。

- [1] 高桥 实,日本应用磁气学会誌,15-3(1991),659.
- [2] 杉田 恒等,日本应用磁气学会誌,15-3(1991),667.
- [3] 小園裕三等日本应用磁气学会誌,15-1(1991),59.
- [4] Sun Hong et al., J. Phys.: Condens. Mater., 2 (1990), 6465.
- [5] 刘英烈等,科学通报,36-24(1991),1850.