

纳米复合永磁材料的交换耦合作用和有效各向异性 *

刘丽妹¹⁾ 史艳晶²⁾ 聂莉莹¹⁾ 李爱君¹⁾ 胡金江¹⁾ 陈伟¹⁾

1) 河北师范大学物理学院, 石家庄 050016

2) 河北科技大学理学院, 石家庄 050018

摘要 以 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 为例, 对纳米双相永磁材料软、硬磁性相晶粒间的交换耦合作用和有效各向异性进行了模型化计算, 得到软、硬磁性相晶粒间的有效各向异性常数随晶粒尺寸和软磁性相比例的变化关系曲线。结果表明, 交换耦合部分采用 6 种不同函数计算, 得到的有效各向异性随晶粒尺寸的变化曲线几乎重合。有效各向异性常数随晶粒尺寸的减小逐渐减小, 随软磁性相比例的减小逐渐增大。

关键词 Nd-Fe-B/ α -Fe, 纳米复合材料, 凝固物理, 交换耦合作用, 有效各向异性

中图分类号 TB383, O469

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2005)03-0317-04

EXCHANGE-COUPLING INTERACTION AND EFFECTIVE ANISOTROPY IN NANOCOMPOSITE PERMANENT MATERIALS

LIU Limei¹⁾, SHI Yanjing²⁾, NIE Liying¹⁾, LI Aijun¹⁾, HU Jinjiang¹⁾, CHEN Wei¹⁾

1) College of Physics, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016

2) Institute of Science, Hebei Science and Technology University, Shijiazhuang 050018

Correspondent: CHEN Wei, professor, Tel: (0311)6269979, Fax: (0311)6268314,

E-mail: chen07308@mail.hebtu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.10074013), Natural Science

Foundation of Hebei Educational Office (Nos.Z2001231 and B2004518) and Science

Foundation of Hebei Normal University (Nos.L200203 and L2003B09)

Manuscript received 2004-04-22, in revised form 2004-09-22

ABSTRACT The exchange-coupling interaction between magnetically soft and hard grains in nanocomposite $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ and their effects on the effective anisotropy of materials have been investigated. By testing six different functions, series of curves of effective anisotropy constant versus grain size and volume fraction of the soft phase were obtained. The calculated results show that the effective anisotropy constant decreases with the reduction of grain size and increases with the decrease of the volume fraction of the soft phase. The calculated curves resemble the experimental results.

KEY WORDS Nd-Fe-B/ α -Fe, nanocomposite, exchange-coupling interaction, effective anisotropy

纳米复合永磁材料中, 晶粒间存在两种相互作用: 长程静磁(偶极)相互作用和近邻晶粒间的交换耦合作用。其中交换耦合作用是一种短程作用, 其影响范围与晶粒畴壁厚度相当, 一般为纳米数量级。随着晶粒尺寸的减小, 交换耦合相互作用对材料磁性能的影响越来越大。纳米磁性材料中的晶粒间交换耦合相互作用远超过静磁相互作用, 致

使晶粒尺寸减小到纳米量级(1—100 nm)时, 材料的磁性能发生显著的改变。

Herzer^[1]的研究指出: 当 Fe 基非晶薄带经适当退火处理具有纳米晶结构时, 材料的各向异性和矫顽力明显下降而具有更为优异的软磁性能。通常成分的纳米硬磁性晶粒间的交换耦合作用同样使永磁体的剩磁增加、矫顽力下降, 剩磁和矫顽力相反的变化趋势不会使硬磁性能有明显改善。但是, 对于纳米复合永磁材料, 例如由硬磁性的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒和软磁性的 $\alpha\text{-Fe}$ 或 Fe_3B 晶粒构成的纳米双相永磁材料, Kneller 等人^[2]的一维简化模型理论分析指出: 当晶粒尺寸接近 10—20 nm 时, 由于软、硬两相晶粒间的交换耦合作用, 具有强各向异性的硬磁性晶粒可有效阻止软磁性晶粒反磁化核的形成及扩张, 使材料同时具

* 国家自然科学基金 10074013, 河北省教育厅自然科学研究计划 Z2001231、B2004518 以及河北师范大学自然科学基金 L200203、L2003B09 资助项目

收到初稿日期: 2004-04-22, 收到修改稿日期: 2004-09-22

作者简介: 刘丽妹, 女, 1978 年生, 助教, 硕士

有软磁性相的高饱和磁化强度和硬磁性相的高矫顽力, 从而具有高磁能积. 但实验研究 [3,4] 表明: 虽然纳米复合磁体的剩磁有很大提高, 但是矫顽力下降太多, 致使这类磁体的磁能积远低于理论预期值. 矫顽力成为制约纳米复合永磁材料性能的关键因素. 而影响纳米复合材料矫顽力的主要因素之一是材料的各向异性. 对于纳米复合材料, Sun 等人 [5] 提出应采用有效各向异性常数 K_{eff} 来描述其各向异性.

本工作利用部分交换耦合模型, 计算了纳米双相永磁材料中软、硬磁性晶粒间有效各向异性常数随晶粒尺寸和软磁性相比比例的变化关系, 并与采用其它方法得到的矫顽力随晶粒尺寸和软磁性相比比例的变化趋势进行了比较, 为研究这类磁体的矫顽力机制提供参考.

1 纳米单相磁性材料的交换耦合相互作用与有效各向异性

Herzer^[1] 的随机各向异性 (random anisotropy) 模型指出: 纳米软磁材料晶粒之间交换耦合相互作用的影响范围 (即铁磁交换长度 L_{ex}) 可表示为

$$L_{\text{ex}} = (A/\langle K \rangle)^{1/2} \quad (1)$$

式中, A 为交换积分; $\langle K \rangle$ 为铁磁交换长度内各晶粒的各向异性常数平均值 (即有效 (或随机) 各向异性常数), $\langle K \rangle$ 的数值与晶粒尺寸相对于铁磁交换长度的比值有关.

$$\langle K \rangle = K_1(D/L_{\text{ex}})^{3/2} \quad (2)$$

式中, K_1 为材料的第一磁晶各向异性常数, D 为晶粒直径. 当 $D < L_{\text{ex}}$ 时, 晶粒间存在充分的交换耦合, 可由式 (1, 2) 经过迭代计算 $\langle K \rangle$ 值, 即

$$\langle K \rangle = K_1^4 D^6 / A^3 \quad (3)$$

对于纳米单相永磁材料, 文献 [6] 用永磁材料的畴壁厚度表示铁磁交换长度 L_{ex} , 当 $D > L_{\text{ex}}$ 时, 晶粒界面间也存在交换耦合作用 (部分交换耦合). 晶粒的各向异性应分为两部分考虑: 晶粒内部无交换耦合作用的部分和晶粒表面发生交换耦合的部分. 他们假设晶粒为规则的球体, 晶粒内部无交换耦合作用部分的各向异性常数仍然为原有值 K_1 ; 在晶粒界面处各向异性常数 $K'_1(r)$ 随晶粒表面的深度 r 而变化. 交换耦合部分 (球壳) 的厚度为 $L_{\text{ex}}/2$. 关于 $K'_1(r)$ 的变化规律, 文献 [6] 采用了 4 种函数关系. 交换耦合部分 (球壳) 的平均各向异性常数 $\langle K'_1 \rangle$ 可以由 $K'_1(r)$ 对球壳体积积分的平均值得到, 整个晶粒的有效各向异性用有、无交换耦合作用部分的体积分数与相应的各向异性常数的乘积之和来计算.

2 纳米双相磁性材料软、硬磁性晶粒间的交换耦合相互作用与有效各向异性

对于纳米双相永磁材料, Gao 等人 [7] 取交换耦合

作用的临界尺寸 $L_{\text{crit}}=21.5 \text{ nm}$, 根据 Herzer 的随机各向异性模型, 计算出当晶粒尺寸 $D < L_{\text{crit}}$ 时, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 与 $\alpha\text{-Fe}$ 之间的有效各向异性常数 K_{eff} 随晶粒尺寸 D 的变化. 而实验中制备的纳米复合材料的晶粒尺寸通常在 20 nm 以上. 但在 $20 \text{ nm} < D < 100 \text{ nm}$ 范围内有关软、硬磁性晶粒间的有效各向异性的计算未见报道.

本文作者认为, 当 D 值较大时, 晶粒界面区 $L_{\text{ex}}/2$ 尺度内存在部分交换耦合作用. 晶粒的各向异性应分为两部分考虑, 即晶粒内部无交换耦合作用的部分和晶粒表面发生交换耦合的部分. 取 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 $\alpha\text{-Fe}$ 之间的交换积分 $A = 10 \times 10^{-12} \text{ J/m}$ [8], 将 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 $\alpha\text{-Fe}$ 各向异性常数的平均值 $\langle K \rangle = (K_h + K_s)/2$ 作为其软、硬磁性晶粒界面处的平均各向异性常数 (其中, $K_h=4.3 \text{ MJ/m}^3$ 和 $K_s=0.046 \text{ MJ/m}^3$ 分别为 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 $\alpha\text{-Fe}$ 的各向异性常数 [9]), 计算交换耦合的作用长度

$$L_{\text{ex}} = \pi(A/\langle K \rangle)^{1/2} \quad (4)$$

经过计算得到 $L_{\text{ex}} \approx 6.736 \text{ nm}$.

假设晶粒为规则的球体, 且软、硬磁性晶粒的大小相同、并相互接触, 如图 1 所示. 软磁性晶粒内部无交换耦合作用部分 ($-D/2 \sim -L_{\text{ex}}/2$) 的各向异性常数仍然为原有值 K_s , 硬磁性晶粒内部 ($L_{\text{ex}}/2 \sim D/2$) 的各向异性常数 K_h 不变, 接触面交换耦合部分 ($-L_{\text{ex}}/2 \sim L_{\text{ex}}/2$) 的各向异性常数由 K_s 连续增至 K_h . 本工作采用以下 6 种不同函数形式, 分别示出 $K'(r)$ 的变化规律

$$K'(r)_1 = K_h - (K_h - K_s) \left[\frac{(L_{\text{ex}}/2) - r}{L_{\text{ex}}} \right]^{1/2} \quad (5)$$

$$K'(r)_2 = K_h - (K_h - K_s) \left[\frac{(L_{\text{ex}}/2) - r}{L_{\text{ex}}} \right] \quad (6)$$

$$K'(r)_3 = K_h - (K_h - K_s) \left[\frac{(L_{\text{ex}}/2) - r}{L_{\text{ex}}} \right]^{3/2} \quad (7)$$

$$K'(r)_4 = K_h - (K_h - K_s) \left[\frac{(L_{\text{ex}}/2) - r}{L_{\text{ex}}} \right]^2 \quad (8)$$

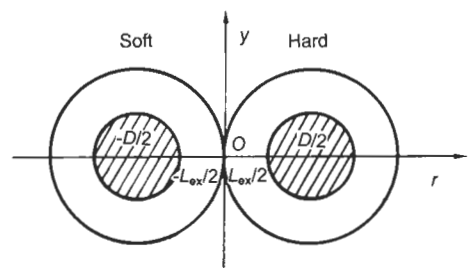


图 1 部分交换耦合作用模型

Fig.1 Partial exchange coupling model (no exchange coupling in dark zones)

$$K'(r)_5 = K_h - \frac{e(K_h - K_s)}{(e - 1)} \times \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{(L_{ex}/2) - r}{L_{ex}}\right] \right\} \quad (9)$$

$$K'(r)_6 = K_h - \frac{e(K_h - K_s)}{(e - 1)} \times \left\{ 1 - \exp\left[-\left(\frac{(L_{ex}/2) - r}{L_{ex}}\right)^2\right] \right\} \quad (10)$$

式(5—10)中, $e = 2.71828$; r 为图 1 中的坐标, 取值范围在 $(-L_{ex}/2 - L_{ex}/2)$ 。

软、硬磁性晶粒的平均各向异性常数 $\langle K_s \rangle$ 和 $\langle K_h \rangle$ 可用下式分别求得^[10]

$$\langle K \rangle = \frac{1}{V} \left[K(V - V') + \int_{V'} K'(r) dV' \right] \quad (11)$$

式中, V 为晶粒的总体积, V' 为耦合部分的体积。

软、硬磁性晶粒间的有效各向异性常数 K_{eff} 由下式计算

$$K_{eff} = \varphi_s \langle K_s \rangle + \varphi_h \langle K_h \rangle \quad (12)$$

式中, φ_s 和 φ_h 分别为软、硬磁性相的体积分数。

3 实验结果与讨论

图 2 为采用不同函数形式(式(5—10))计算得到的软磁性相比例为 30% 时材料的有效各向异性 K_{eff} 随晶粒尺寸 D 的变化关系曲线。由图可见, 虽然采用了不同的函数形式, 但用部分交换耦合模型计算得到的曲线几乎重合, 且随着晶粒尺寸的增大, 软、硬磁性晶粒间的有效各向异性常数逐渐增大。

因图 2 中的几条曲线几乎完全重合, 本文作者以式(7)为代表, 计算了不同软磁性相含量的有效各向异性常数随晶粒尺寸的变化曲线, 结果如图 3 所示。对于不同

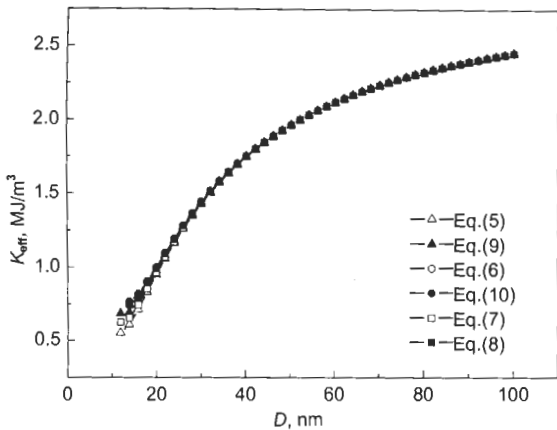


图 2 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha-Fe$ (软磁性相比例为 30%) 的有效各向异性常数 K_{eff} 随晶粒尺寸 D 的变化

Fig.2 Dependences of the effective anisotropy constant K_{eff} on the grain size D calculated by Eqs.(5—10) respectively for $Nd_2Fe_{14}B/30\%(\alpha-Fe)$

的软磁性相含量, 软、硬磁性晶粒间的有效各向异性常数随晶粒尺寸的减小都表现出逐渐减小的趋势; 软磁性含量越小, 有效各向异性常数的下降越明显; 当晶粒尺寸一定时, 随着软磁性含量的增加, 晶粒间的有效各向异性常数逐渐减小。图 4 为 Sun 等人^[5] 用计算机模拟得到的不同软、硬磁性相比例的 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha-Fe$ 材料的矫顽力随晶粒尺寸的变化规律, 与本工作计算得到的 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha-Fe$ 材料有效各向异性常数随晶粒尺寸的变化曲线(图 3) 具有相似的变化趋势, 这说明了本模型的合理性, 也说明纳米复合永磁材料的有效各向异性是影响这类磁体矫顽力的决定性因素。

图 5 中的两条曲线分别为: 本工作计算的平均晶粒尺寸为 20 nm 时, 晶粒间有效各向异性常数 K_{eff} 随软磁性含量的变化关系(图中 $\bullet-\bullet$); 及 Fischer 等人^[11] 用

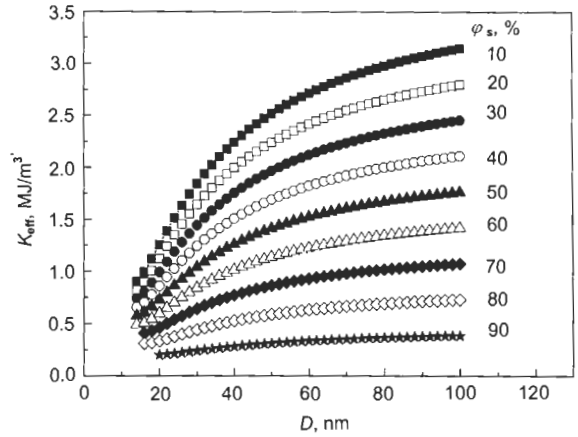


图 3 不同软磁性相含量的 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha-Fe$ 的有效各向异性常数 K_{eff} 随晶粒尺寸 D 的变化规律

Fig.3 Dependences of the effective anisotropy constant K_{eff} for $Nd_2Fe_{14}B/\alpha-Fe$ with different soft phase volume fractions (φ_s) on the grain size D , using Eq.(7) in calculation

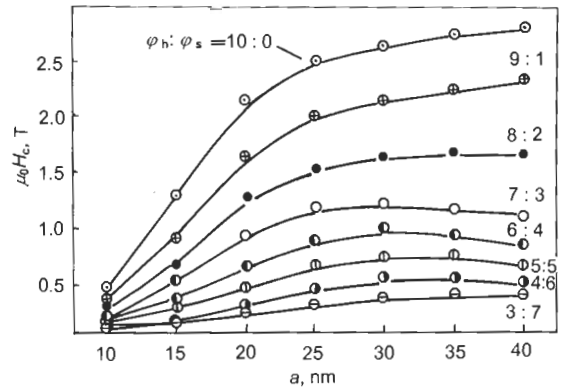


图 4 计算机模拟得到的不同软、硬磁性相比例的 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha-Fe$ 材料的矫顽力随晶粒尺寸的变化规律^[5]

Fig.4 Simulated dependences of coercivity on the grain size for $Nd_2Fe_{14}B/\alpha-Fe$ with different composition ratios of hard and soft magnetic phases ($\varphi_h : \varphi_s$)^[5]

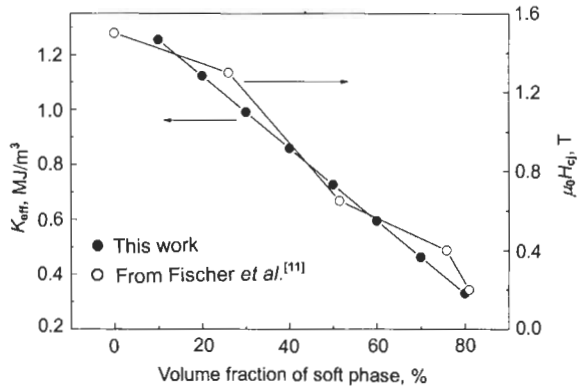


图5 晶粒尺寸 D 为 20 nm 时, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 的有效各向异性常数 K_{eff} (本工作) 和矫顽力 [11] 随软磁性相含量的变化关系

Fig.5 Curves of the effective anisotropy constant K_{eff} (from this work) and the coercivity (from Ref.[11]) vs soft phase volume fraction for $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ with the grain size $D=20$ nm

有限元方法, 采用微磁学理论模拟计算得到的双相永磁材料 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 材料的矫顽力随软磁性相含量的关系 (图中 —o—). 从图可见, 两者的变化趋势非常相似.

4 结论

利用部分交换耦合作用模型计算了纳米复合永磁材料软、硬磁性晶粒间的有效各向异性常数随晶粒尺寸和软

磁性相比例的变化规律.

对于交换耦合部分采用 6 种不同的函数形式计算, 得到的有效各向异性常数随晶粒尺寸的变化曲线几乎重合, 且随着晶粒尺寸的增大有效各向异性常数逐渐增大. 当晶粒尺寸一定时, 计算得到的有效各向异性常数随软磁性相含量的增加呈现出线性下降的趋势.

参考文献

- [1] Herzer G. *IEEE Trans Magn*, 1990; 26: 1397
- [2] Kneller E F, Hawig R. *IEEE Trans Magn*, 1991; 27: 3588
- [3] Chen Z M, Okumura H, Hadjipanayis G C, Chen Q. *J Appl Phys*, 2001; 89: 2299
- [4] Chen W, Gao R W, Liu L M, Zhu M G, Han G B, Liu H Q, Li W. *Mater Sci Eng*, 2004; B110: 107
- [5] Sun X Y, Zhang J, Chu Y L, Lin W, Cai B Z, Zhang Z D. *Appl Phys Lett*, 1999; 74: 1740
- [6] Han G B, Gao R W, Feng W C, Liu H Q, Wang B, Zhang P, Chen W, Li W, Guo Y Q. *Sci Chin*, 2003; 46G: 398
- [7] Gao R W, Feng W C, Chen W, Wang B, Han G B, Zhang B. *Chin Sci Bull*, 2002; 47: 1166
- [8] Gao Y H, Zhu J H, Wen Y Q. *Appl Phys Lett*, 1999; 74: 1749
- [9] Kronmüller H, Fischer R, Seeger M, Zern A. *J Phys D: Appl Phys*, 1996; 29: 2274
- [10] Skomski R, Coey J M. *Phys Rev*, 1993; 48B: 15812
- [11] Fischer R, Schrefl T, Kronmüller H, Fidler J. *J Magn Mater*, 1995; 150: 329