

纳米晶永磁材料晶间交换耦合作用的模拟计算研究^{*}

荣传兵 张宏伟 陈仁杰 贺淑莉 张绍英 沈保根

(中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室 北京 100080)

(2004 年 5 月 31 日收到, 2004 年 8 月 23 日收到修改稿)

利用微磁学有限元法, 模拟计算了单相和复相各向同性纳米晶磁体的起始磁化曲线、退磁曲线和回复曲线, 验证了用 $\delta m(H)$ 曲线的正峰值来衡量纳米晶磁体晶间交换耦合作用的有效性. 计算结果表明, 纳米晶单相和复相磁体的晶间交换耦合作用都随晶粒尺寸的增加而降低. 当晶粒尺寸过大时复相磁体表现出两相行为, 其 $\delta m(H)$ 曲线出现了两个正峰值. 分析表明, 外场较小的正峰值是软磁相与硬磁相晶粒之间交换耦合作用的结果, 而外场较大的正峰值是硬磁相晶粒之间交换耦合作用的结果.

关键词: 纳米晶永磁, 晶间交换耦合, $\delta m(H)$ 曲线

PACC: 7560E, 7550V

1. 引言

由于纳米晶复相磁体中的硬磁相具有高各向异性场和高矫顽力 H_c , 软磁相具有高饱和磁化强度 J_s , 因而结合两者的优点可以获得很好的磁性能. 自从 Skomski 等^[1]预言纳米晶复相磁体的最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 可以达到 1090 kJ/m^3 以来, 研究工作者们在纳米晶永磁领域开展了大量的工作^[2-6], 但是由于传统的制备工艺(如熔体快淬或高能球磨)很难获得各向异性的纳米复相磁体, 实验获得的 $(BH)_{\max}$ 值与理论值相差甚远. 因而对各向同性纳米晶磁体磁化行为的研究可以对实验提供更有意义的指导.

由 Stoner-Wohlfarth 模型可知, 由无相互作用的均匀单畴颗粒组成的各向同性磁体, 其剩磁 $J_r = J_s/2$ ^[7] ($(BH)_{\max}$ 值为 $J_s^2/(16\mu_0)$), 仅为各向异性磁体 $(BH)_{\max}$ 值的 1/4. 因而要提高各向同性磁体的磁能积, 可以通过以下方法来获得: (1) 添加软磁相, 增大磁体的饱和磁化强度和剩磁; (2) 增加磁体内部晶间交换耦合作用的强度, 从而使得剩磁比 $m_r = J_r/J_s > 1/2$. 大量的实验研究发现^[2-4], 纳米晶磁体晶粒尺寸的降低能够引起晶间交换耦合作用的增强, 从而提高了材料的 m_r , 因此研究者通常用 m_r 来衡量纳米晶磁体内部的交换耦合作用. 但是, 我们对纳米

晶单相磁体中晶间交换耦合作用的研究发现^[8], m_r 的提高不仅可以通过提高晶粒边界的交换常数获得, 也可以通过降低晶粒边界的各向异性常数获得, 这说明用 m_r 不能有效地衡量纳米晶磁体内部晶间交换耦合作用的强弱.

Wohlfarth^[9]对无交换相互作用各向同性体系的研究表明, $J_d(H)$ 和 $J_r(H)$ 之间存在如下简单关系:

$$J_d(H) = J_r(\infty) - 2J_r(H). \quad (1)$$

这里, $J_r(H)$ 是热退磁样品在外磁场 H 作用下的剩磁, $J_d(H)$ 是样品饱和磁化后在退磁场 H 作用下的剩磁. 为了方便, 通常将饱和剩磁 $J_r(\infty)$ 用 J_r 代替. 但是对于晶间交换耦合作用很强的纳米晶磁体, (1) 式不再适用. Henkel^[10]首先指出, 对于多相非均匀合金系统, $J_d(H)$ 与 $J_r(H)$ 的关系通常会出现偏差. 1989 年, Kelly 等^[11]采用剩磁曲线来估算薄膜样品中晶粒之间的相互作用, 即 $\delta m(H)$ 曲线(也称为 Henkel 曲线), 其表达式为

$$\delta m(H) = [J_d(H) - J_r + 2J_r(H)]/J_r. \quad (2)$$

此后, $\delta m(H)$ 曲线经常用来衡量纳米晶磁体中的晶间交换耦合作用的强弱^[12-14]. 本工作的目的就是用微磁学有限元方法来验证用 $\delta m(H)$ 曲线衡量各向同性纳米晶磁体中晶间交换耦合作用强弱的有效性.

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10274102)资助的课题.

2. 晶间交换耦合作用与 $\delta m(H)$ 曲线的关系

通常认为 $\delta m(H)$ 曲线的正峰值是由体系的晶间交换耦合作用引起的,晶间交换耦合作用越强, $\delta m(H)$ 曲线的正峰值越高.而负峰值是由偶极相互作用造成的.

为了方便阐述 $\delta m(H)$ 曲线中正峰值出现的原因,可以考虑包含两个晶粒的磁性体系.假设两晶粒的磁性参数完全相同,易轴方向都与外场方向平行.如果两晶粒之间不存在交换耦合作用,磁矩发生反转的临界场为 H_0 .但是在纳米晶永磁材料中,交换耦合作用总是倾向于使磁矩平行排列.因而如果两晶粒中的磁矩方向相反,与外场方向相反的磁矩发生磁化反转的临界场 H_{ap} 应小于 H_0 ,即 $H_{ap} < H_0$;反之,如果两晶粒中的磁矩方向相同,其磁化反转场应等于 H_0 .

对于各向同性磁体,可以进一步假设热退磁状态时,两晶粒中磁矩的方向相反.图 1 给出了这一简单磁性体系的 $\delta m(H)$ 曲线出现正峰值的示意图.

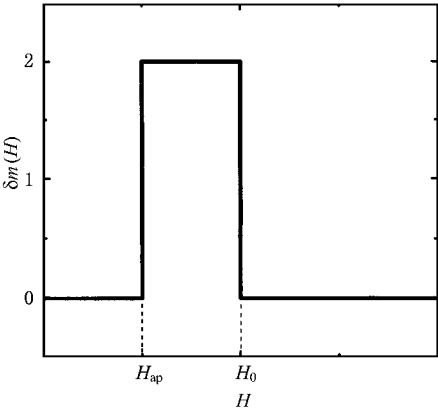


图 1 包含两晶粒磁性体系的 $\delta m(H)$ 曲线出现正峰值的示意图

只有当外场 $H \geq H_{ap}$ 时,与外场方向相反的磁矩才能转到外场的方向,这时 $J_c(H) = J_s$.当磁体饱和磁化后,所有磁矩的方向都与外场平行,因而 $J_c(\infty) = J_s$.当反向外场 $H < H_0$,晶间交换耦合作用使得两晶粒中的磁矩都不能反转,此时 $J_d(H) = J_s$,只有当 $H \geq H_0$ 时,两晶粒中磁矩才开始反转,此时 $J_d(H) = -J_s$.由上述分析可知,当外场满足 $H_{ap} < H < H_0$ 条件时 $\delta m(H) = 2$;而当 $H < H_{ap}$ 或 $H > H_0$ 时, $\delta m(H) = 0$.在实际各向同性纳米晶磁体中,虽然晶

粒的易轴通常与外场方向存在一定的交角 θ ,但是它们的磁化和反磁化行为基本与图 1 类似,不同的是发生磁化反转临界场与 θ 有关^[15].因而实际纳米晶磁体的 $\delta m(H)$ 曲线是大量晶粒之间交换耦合作用的结果.

3. 模拟方法

磁滞回线的计算采用了微磁学有限元法.外磁场 H 作用下样品内部磁矩 J_s 的分布可以通过求解体系 Gibbs 自由能 G 的极小值来获得.其中 G 是交换能 Φ_{ex} 、磁晶各向异性能 Φ_K 、杂散场能 Φ_s 以及静磁能 Φ_H 的总和^[16-20],

$$G = \Phi_{ex} + \Phi_K + \Phi_s + \Phi_H$$
$$= \int_V \left\{ A((\nabla \theta)^2 + (\nabla \varphi)^2 \sin^2 \theta) + (K_1 \sin^2 \alpha + K_2 \sin^4 \alpha) - \frac{1}{2\mu_0}(\nabla \times \mathbf{P} - \mathbf{J}_s)^2 - \mathbf{J}_s \cdot \mathbf{H} \right\} dV, \quad (3)$$

式中 A 是交换常数, K_1 和 K_2 是各向异性常数, θ 和 φ 分别是 J_s 的极角和方位角,而 α 则是 J_s 与晶粒易磁化轴的夹角.为了计算杂散场能,引入矢势 \mathbf{P} 并利用空间变化将样品外的无限空间映射为样品外部一个有限厚度的六面体壳层.具体计算方法详见文献 [17, 19, 20].

图 2 给出了计算中采用的复相样品的微结构,其中软磁相含量为 28%.

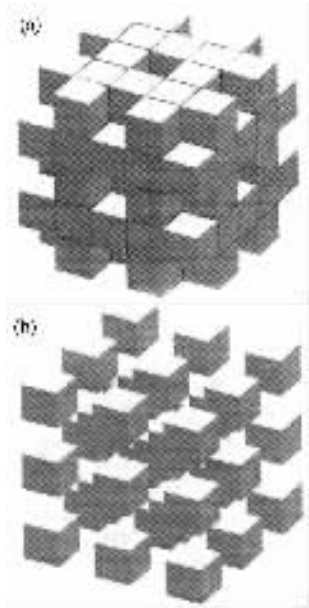


图 2 模拟计算采用的复相磁体的微结构 (a) 为硬磁相 (b) 为软磁相



模拟计算采用的样品包括 125 个立方体晶粒 , 其易磁化轴的方向随机分布. 选择的晶粒尺寸(晶粒的边长) D 分别为 10 和 20 nm, 软磁相含量 v_s 分别为 0% 和 28% . 计算选取的硬磁相为 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, 其室温下的磁性参量为 : $J_s^h = 1.569 \text{ T}$, $A^h = 7.7 \times 10^{-12} \text{ J/m}$, $K_1^h = 5.567 \text{ MJ/m}^3$, 选取的软磁相为 $\alpha\text{-Fe}$, 其磁性参量为 : $J_s^s = 2.15 \text{ T}$, $A^s = 2.5 \times 10^{-11} \text{ J/m}$, $K_1^s = 0.046 \text{ MJ/m}^3$.

4. 结果及讨论

图 3 和图 4 分别给出了晶粒尺寸 D 为 10 和 20 nm 的纳米晶复相磁体的起始磁化曲线、退磁曲线、回复曲线以及退磁曲线的磁化率曲线 $\chi(H)$. 从图 3、图 4 的退磁曲线可以看出 , $D = 10 \text{ nm}$ 的复相样品表现出单相行为 , 而 $D = 20 \text{ nm}$ 的复相样品则表现出两相行为. Kneller 等^[21]对纳米晶复相磁体的一维模型的研究表明 : 当软磁相晶粒小到某一临界尺寸

(对于 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 样品约为 10 nm) 时 , 复相磁体的退磁曲线将表现出单一硬磁相的磁化行为 , 而当软磁相晶粒大于临界尺寸时 , 复相磁体表现出两相行为 , 这一结论在图 3 和图 4 中得到了证实. 对于纳米晶复相磁体 , 可以定义软磁相发生磁化反转的外场为 H_{ex} , 而硬磁相发生不可逆磁化反转的外场为 H_{irr} . 当 H_{ex} 与 H_{irr} 接近时 , 复相磁体表现出单相行为 (如图 3 所示) , 而当 H_{ex} 与 H_{irr} 相差较大时 , 复相磁体表现出两相行为 (如图 4 所示) , 因而用 H_{ex} 和 H_{irr} 可以比矫顽力 H_c 更好地表征纳米复相磁体的反磁化行为.

表 1 给出了不同 D 和 v_s 的各向同性 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 纳米晶磁体的计算磁性能. 从表 1 可以看出 , 单相和复相磁体的 m_r 和 $(BH)_{\text{max}}$ 都随晶粒尺寸的减小而增加 , 而对于 D 分别为 10 和 20 nm 的样品 , 复相磁体的 m_r 都高于单相磁体的剩磁比 , 这一规律与实验结果一致^[24] . Kneller 等^[21]的一维模型指出 , 对于各向同性的纳米晶磁体 , 当软磁相晶粒小于临

表 1 各向同性 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 纳米晶磁体计算的磁性能

D/nm	$v_s/\%$	J_r/T	m_r	$\mu_0 H_c/\text{T}$	$\mu_0 H_{\text{ex}}/\text{T}$	$\mu_0 H_{\text{irr}}/\text{T}$	$(BH)_{\text{max}}/\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$
10	0	1.02	0.65	2.30	—	2.45	182.5
10	28	1.20	0.69	1.31	1.38	1.74	206.0
20	0	0.90	0.58	2.58	—	3.34	138.8
20	28	1.06	0.61	0.96	0.80	3.12	138.9

界尺寸时 , 其矫顽力为各向异性场 H_a 的一半 , 即 4.5 T. 这一值远高于 $D = 10 \text{ nm}$ 复相样品的计算值 ($\mu_0 H_c = 1.31 \text{ T}$) , 说明 Kneller 等虽然正确地提出了通过晶间交换耦合作用使软磁相硬化的理论 , 但是由于模型过于简单和理想化 , 使得他们对矫顽力的定量估计不足.

图 5 给出了不同 D 的纳米晶单相磁体的 $\delta m(H)$ 曲线 , 其中 $\delta m(H)$ 计算值是从图 3 中的回复曲线获得的. 从图 5 可以看出 , 晶粒尺寸为 10 nm 的样品 $\delta m(H)$ 曲线的正峰值高于 20 nm 样品曲线的正峰值 , 这说明在晶粒尺寸较小的磁体中 , 晶间交换耦合作用较强 , 使得 $D = 10 \text{ nm}$ 样品的剩磁比 ($m_r = 0.65$) 高于 $D = 20 \text{ nm}$ 的样品 ($m_r = 0.58$) , 从而证实了用 $\delta m(H)$ 曲线来衡量纳米晶磁体中的晶间交换耦合作用的有效性. 图 5 还给出了晶粒尺寸为 20 nm 的 $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ 纳米晶单相磁体的 $\delta m(H)$ 实验值^[22] . 对比 $D = 20 \text{ nm}$ 样品的 $\delta m(H)$ 实验和计算曲线 , 发现

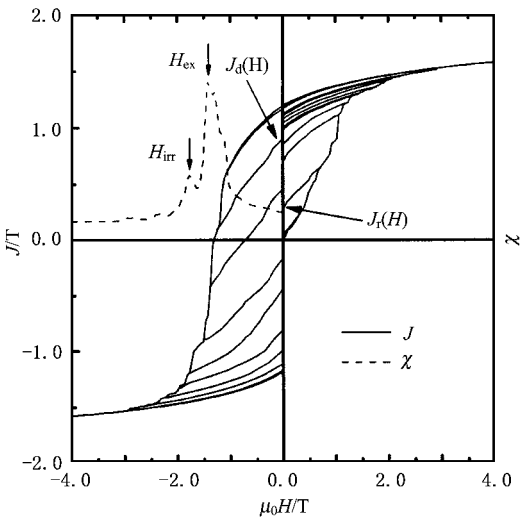


图 3 $D = 10 \text{ nm}$ 的复相磁体的起始磁化曲线、退磁曲线、回复曲线和退磁曲线的磁化率曲线

它们的正峰值基本相等 , 这证实了用微磁学有限元方法来模拟实际纳米晶磁体内部晶间交换耦合作用

的正确性.

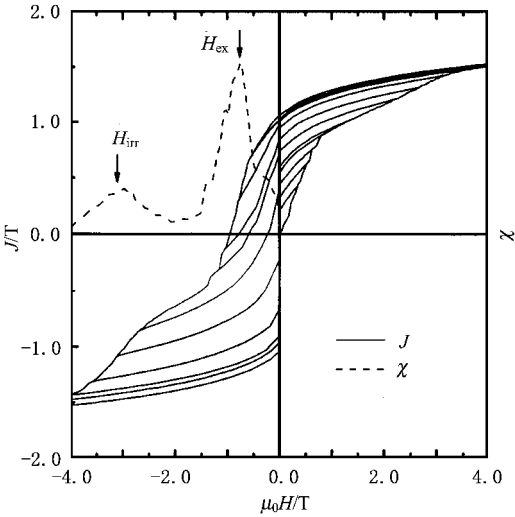


图 4 $D = 20\text{ nm}$ 的复相磁体的起始磁化曲线、退磁曲线、回复曲线和退磁曲线的磁化率曲线

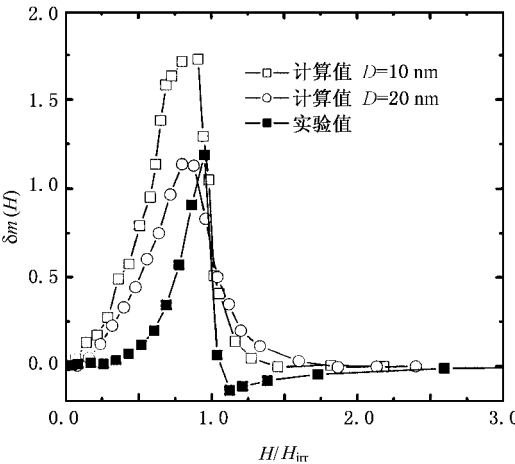


图 5 纳米晶单相磁体的 $\delta m(H)$ 曲线 其中 $\delta m(H)$ 计算值是从回复曲线获得的. 实验采用的 $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ 纳米晶单相样品的晶粒尺寸为 20 nm

图 6 给出了从不同晶粒尺寸纳米晶复相磁体的 $\delta m(H)$ 曲线. 其中 $\delta m(H)$ 计算值是从图 4 中的回复曲线获得的. 从图 6 可以看出, 复相样品 $\delta m(H)$ 曲线的正峰值也是随晶粒尺寸的减小而增大, 说明样品中的晶间交换耦合作用随晶粒尺寸的减小而增强. 然而, $D = 20\text{ nm}$ 复相样品的 $\delta m(H)$ 计算曲线的正峰值高于 $\text{Pr}_8\text{Fe}_{87}\text{B}_5$ 纳米晶复相磁体(软磁相含量为 28%, 硬磁相和软磁相的平均晶粒尺寸分别为 26 nm 和 16 nm)的实验值^[22]. 这主要是由于我们计算采用的样品尺寸(边长为 100 nm)远小于实际磁体, 因而计算中杂散能在总 Gibbs 自由能中所占的比例小于

实际值, 使得偶极相互作用在磁体的磁化和反磁化过程中产生的作用降低. 由于软磁相的各向异性场 H_a 远小于硬磁相, 偶极相互作用对纳米晶复相磁体的影响高于其对单相磁体的影响, 因而单相磁体的 $\delta m(H)$ 计算值接近实际情况, 而复相磁体的 $\delta m(H)$ 计算值则高于实际值. 此外, 实验中通常能够在纳米晶复相磁体的 $\delta m(H)$ 曲线中观察到较大的负峰值, 但是在计算中并没有观察到这种负峰值, 其原因可能也是由于计算采用的样品尺寸较小.

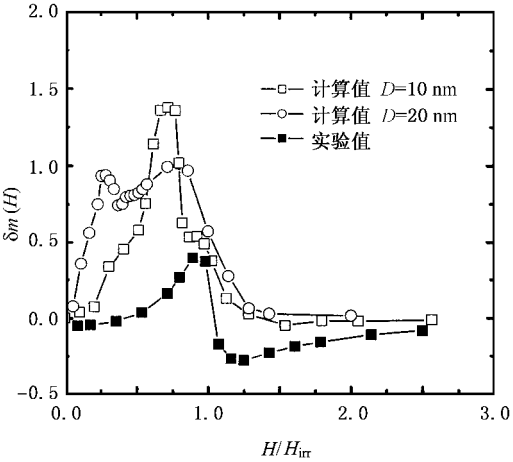


图 6 纳米晶复相磁体的 $\delta m(H)$ 曲线 其中 $\delta m(H)$ 计算值是从回复曲线获得的. 实验采用的 $\text{Pr}_8\text{Fe}_{87}\text{B}_5$ 纳米晶复相样品的硬磁相和软磁相的平均晶粒尺寸分别为 26 和 16 nm

值得注意的是, 纳米晶复相磁体的 $\delta m(H)$ 曲线中出现了两个正峰值, 当晶粒尺寸较小时, 两个峰基本重叠(如图 6 中 $D = 10\text{ nm}$ 样品的 $\delta m(H)$ 曲线), 随着晶粒尺寸的增大, 两个峰的分离逐渐明显(如图 6 中 $D = 20\text{ nm}$ 样品的 $\delta m(H)$ 曲线). 这是由于纳米复相磁体中存在两种交换耦合作用, 一种是硬磁相晶粒之间的晶间交换耦合作用, 这种交换耦合作用与纳米晶单相磁体中的晶间交换耦合作用一样, 将使得 $\delta m(H)$ 曲线在外场接近 H_{irr} 时出现正峰值; 与单相磁体不同的是, 纳米晶复相磁体中还存在硬磁相晶粒与软磁相晶粒之间的交换耦合作用, 类似于硬磁相晶粒之间的交换耦合作用, $\delta m(H)$ 曲线将在较小外场(接近 H_{ex})出现正峰值. 由于软磁相能够被硬磁相交换硬化, H_{ex} 通常大于软磁相的各向异性场. 随着两相之间交换耦合作用的增强, H_{ex} 逐渐增大, 而 H_{irr} 则逐渐下降. 当软磁相晶粒尺寸较小时, 交换耦合作用较强, H_{ex} 和 H_{irr} 很接近, 因而其 $\delta m(H)$ 曲线中没有出现明显的两峰, 而当软磁相晶

粒尺寸较大时,软磁相不能被硬磁相完全硬化, H_{ex} 和 H_{ir} 相差较大,因而使得图 6 中 $D = 20 \text{ nm}$ 复相样品的 $\delta m(H)$ 曲线出现了两个正峰值.

5. 结 论

通过对纳米晶永磁材料晶间交换耦合作用的研究,可以得出以下结论:

1)用 $\delta m(H)$ 曲线正峰值的大小可以衡量纳米晶单相和复相磁体内部晶间交换耦合作用的强弱.

2)纳米晶复相磁体中存在两种交换耦合作用,一种是硬磁相晶粒之间的交换耦合作用,另一种是软磁相晶粒与硬磁相晶粒之间的交换耦合作用.

3)偶极相互作用在纳米晶复相磁体的磁化和反磁化过程中起到了非常重要的作用.

[1] Skomski R , Coey J M D 1993 *Phys. Rev. B* **48** 15812

[2] Goll D , Seeger M , Kronmuller H 1998 *J. Magn. Magn. Mater.* **185** 49

[3] Zhang H W , Zhang S Y , Shen B G *et al* 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 4660

[4] Zhang J , Zhang S Y , Zhang H W *et al* 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 5601

[5] Rong C B , Zhang H W , Zhang J *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 708 [in Chinese] [荣传兵、张宏伟、张 健等 2003 物理学报 **52** 708]

[6] Zhang H W , Rong C B , Zhang J *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 722 [in Chinese] [张宏伟、荣传兵、张 健等 2003 物理学报 **52** 722]

[7] Stoner E C , Wohlfarth E P 1948 *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **240** 599

[8] Zhang H W , Rong C B , Du X B *et al* 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 4098

[9] Wohlfarth E P 1959 *J. Appl. Phys.* **29** 595

[10] Henkel O 1964 *Phys. Stat. Sol.* **7** 919

[11] Kelly P E , O 'Grady K , Mayo P I *et al* 1989 *IEEE Trans. Magn.* **25** 3881

[12] Jin Z Q , Okumura H , Zhang Y *et al* 2002 *J. Magn. Magn. Mater.* **248** 216

[13] Zhang H W , Zhao T Y , Rong C B *et al* 2003 *J. Magn. Magn. Mater.* **267** 224

[14] Rong C B , Zhang J , Du X B *et al* 2004 *Chin. Phys.* **13** 1144

[15] Schrefl T , Schmidts H F , Fidler J *et al* 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 6510

[16] Brown W F Jr 1963 *Micromagnetics* (New York :Wiley-Interscience)

[17] Schrefl T , Fidler J , Kronmuller H 1994 *J. Magn. Magn. Mater.* **138** 15

[18] Zhang H W , Rong C B , Zhang J *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 718 [in Chinese] [张宏伟、荣传兵、张 健等 2003 物理学报 **52** 718]

[19] Rong C B , Zhang H W , Zhang J *et al* 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 1351

[20] Rong C B , Zhang H W , Du X B *et al* 2004 *J. Magn. Magn. Mater.* **277** 221

[21] Kneller E F , Hawig R 1991 *IEEE Trans. Magn.* **27** 3588

[22] Du X B , Zhang H W , Rong C B *et al* 2004 *Chin. Phys.* **13** 552

Investigation of intergrain exchange coupling interaction of nanocrystalline permanent magnets by numerical simulation *

Rong Chuan-Bing Zhang Hong-Wei Chen Ren-Jie He Shu-Li Zhang Shao-Ying Shen Bao-Gen

(*State Key Laboratory of Magnetism , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China*)

(Received 31 May 2004 ; revised manuscript received 23 August 2004)

Abstract

The initial curves , demagnetization curves and recoil curves of $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ and $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ nanocrystalline permanent magnets have been calculated by micromagnetic finite-element method. The validity of $\delta m(H)$ curves , which can be used to determine the strength of intergrain exchange coupling interaction(IGECEC) , is approved by the calculated results. It is found that IGECEC weakens with increasing grain size D for single-phase nanocrystalline and nanocomposite permanent magnets. Thus , the demagnetization curve shows a two-phase behavior and the $\delta m(H)$ curve shows two peaks for the nanocomposite sample with $D = 20$ nm. The peak at small field can be attributed to the exchange interaction between the magnetic hard and soft grains , while the peak at large field may be due to the IGECEC among hard grains.

Keywords : nanocomposite permanent magnet , intergrain exchange coupling interaction , $\delta m(H)$ curves

PACC : 7560E , 7550V

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 10274102).