

晶粒易轴取向度对纳米晶永磁 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁性的影响^{*}

贺淑莉^{1,2)} 张宏伟²⁾ 荣传兵²⁾ 陈仁杰²⁾ 孙继荣²⁾ 沈保根²⁾

¹⁾ 首都师范大学物理系, 北京 100037)

²⁾ 中国科学院物理所磁学国家重点实验室, 北京 100080)

(2004 年 12 月 16 日收到, 2005 年 1 月 20 日收到修改稿)

构造了立方和不规则形状晶粒的各向异性纳米晶单相 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁体. 利用微磁学的有限元法, 模拟计算了样品的磁滞回线. 计算结果表明, 随着磁体晶粒易轴取向度的变差, 磁体的剩磁、矫顽力均随之下降. 不同晶粒尺寸的纳米晶单相 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁体, 其磁性能随取向度的变化快慢不同, 原因在于磁体中的晶间交换作用 (IGEC) 的强弱不同. 随着晶粒取向度的提高, 纳米晶单相磁体的矫顽力逐渐增加, 这完全不同于烧结磁体.

关键词: 纳米晶磁体, 矫顽力, 剩磁

PACC: 7560E, 7550V

1. 引言

晶粒取向对烧结磁体 $R\text{-Fe-B}$ 的磁性能有着非常重要的影响. 研究表明^[1,2], 相邻晶粒易磁化轴间的角度影响磁体的矫顽力, 晶粒取向度的提高将带来烧结磁体矫顽力的下降. Schrefl 等^[3-6]从微磁学计算的角度也表明, 理想取向磁体中晶粒间的长程磁弹性作用将会降低磁体的矫顽力, 同时他们还计算了 Nd-Fe-B 磁体中晶粒平均取向误差与矫顽力的关系. 总之, 人们在烧结磁体的晶粒取向方面进行了大量的实验和理论研究, 以期获得高性能的磁体. 目前工业生产的烧结 Nd-Fe-B 磁体均为各向异性, 其最大磁能积已达到 414kJ/m^3 .

纳米晶永磁材料作为一种新型的稀土永磁材料, 由于其较低的稀土含量、高剩磁、高磁能积、相对较高的矫顽力以及较好的化学稳定性, 使得人们对它展开了广泛的研究^[7-13]. 快淬工艺是制备纳米晶永磁材料的一个重要手段, 但通常用它制备的材料是各向同性的. 近年来, 人们在利用快淬工艺制备各向异性稀土永磁方面进行了一些探索. Lee^[14]和 Gabay^[15]将快淬后的 $R\text{-Fe-B}$ 条带研磨成粉后, 用热

压和热形变的方法制成致密的 $R\text{-Fe-B/Fe}$ 各向异性纳米复合磁体, 并研究了稀土的含量对磁体织构的影响.

微磁学有限元法是近年来发展起来的一种模拟纳米晶磁体的磁化和反磁化过程的数值方法, 它能定量地处理微结构和磁性能的关系. 微磁学有限元法在磁体设计方面取得了很大成功. 近几年, 该方法在纳米晶永磁的磁滞回线的计算方面取得了一定的进展^[16-19]. 我们的模拟计算显示^[20], 硬磁相织构能显著提高纳米复合磁体的磁性能, 织构对纳米晶磁体矫顽力的影响与烧结磁体不同^[1,2]. 为了研究晶粒易轴的取向度对纳米晶磁体磁性能的影响, 本文选择单一硬磁相 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁体为研究对象, 采用微磁学有限元法研究纳米晶永磁晶粒易磁化轴的取向对磁体磁性能的影响.

2. 模拟方法

对于微磁学有限元法, 为了获得外磁场作用下样品中磁矩 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. 体系的自由能为

$$G = E_H + E_D + E_K + E_{ex}, \quad (1)$$

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10274102)资助的课题.

[†] 通讯联系人.

其中, E_H 为 Zeeman 能, E_D 为磁偶极相互作用能, E_K 为磁晶各向异性能, E_{ex} 为交换作用能. 在 E_D 的计算中引入了磁矢势^[21], 用线性共轭梯度法求解体系能量极小. 在此计算中不考虑热激活的影响.

模拟计算的样品是由 216 个立方形状和不规则形状的晶粒构成的立方体, 晶粒尺寸分别为 10nm, 20nm 和 30nm, 图 1 给出了样品的微结构. 在构造样品时, 定义磁体的平均易轴方向 $\bar{\theta}$ 为 Z 轴的方向, 与内磁场 H_{ext} 的方向平行, 也就是 $\bar{\theta} = 0$. 当磁体为理想取向时, 磁体中所有晶粒的易轴方向均为 Z 轴方向. 为了描述晶体各个晶粒易轴取向的程度, 我们

引入了标准偏差 σ .

$$\sigma = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=1}^N (\theta_i - \bar{\theta})^2}, \quad (2)$$

$\bar{\theta}$ 为磁体中各个晶粒易轴与 Z 轴夹角的平均值, θ_i 为晶粒的易轴与 Z 轴的夹角. 从实验研究得知, 取向磁体易轴的分布服从高斯分布,

$$f_{\text{Gauss}}(\theta) \sim e^{-\frac{\theta^2}{2\sigma^2}}. \quad (3)$$

注意, 这里的参数 σ' 与通常高斯分布的标准偏差 σ 有区别, 原因在于它不包括那些 θ_i 大于 90° 的分布情况.

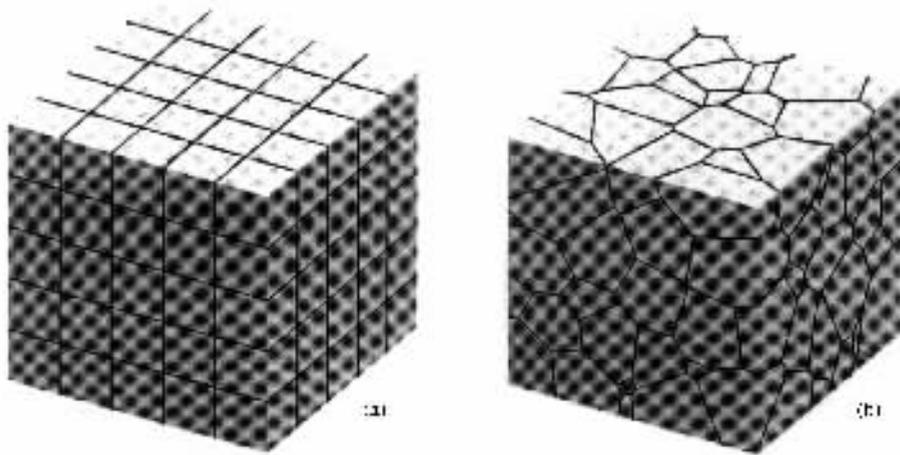


图 1 计算采用的由 (a) 216 个不规则形状晶粒 (b) 立方形状晶粒构成的样品

选取的 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁性相室温下的磁性参量为饱和磁极化强度 $J_s^h = 1.569\text{T}$ 、交换作用参数 $A^h = 7.7 \times 10^{-12}\text{J/m}$ 、磁晶各向异性常数 $K^h = 5.567\text{MJ/m}^3$. 晶界具有与晶内相同的参数. 为了保证计算结果的有效性和正确性, 我们选择 70000—90000 个有限元.

3. 结果与讨论

3.1 剩磁

图 2 为计算的剩磁比 m_r 与晶粒易轴取向分布的标准偏差 σ 的关系. 从图 2 可看出, 当 $\sigma = 0$ 时, m_r 为 1.0, 这是由于我们计算的退磁曲线是从完全饱和状态开始的, 所以剩磁状态时没有不可逆磁化反转发生, 当 $\sigma = 0$ 时, 剩磁态时, 磁体中的所有磁矩都应该沿外磁场方向排列, 即 $m_r = 1.0$. 图 2 示明, 随着磁体易轴取向度的下降, m_r 单调减小, 这是因为 σ 的增加将会导致剩磁态磁体中偏离外场方

向的磁矩增多, 从而引起剩磁下降. 图 2(a) 给出了无相互作用体系中, 单纯由取向度的变化引起的剩磁比变化情况, 可以看出, 对于无相互作用的磁体, 其剩磁比随 σ 的增加下降的速度要大于纳米晶体系. 对于晶粒直径 d 不同的纳米晶磁体, m_r 下降的速度也不同. d 为 10nm 的磁体, 随 σ 的增加, m_r 下降的速度最慢, d 为 30nm 的磁体, 随 σ 的增加, m_r 下降的速度最快. 因为在纳米晶磁体中, 存在较强的晶间交换耦合作用 (IGEC), IGEC 使得相邻晶粒边界处的磁矩有向相同方向排列的趋势, 从而引起了沿外场方向排列的磁矩增多, 导致剩磁增强. 图 2 中计算磁体的剩磁增强来自于两方面的贡献, 一方面是晶粒易轴取向的贡献, 另一方面是 IGEC 的贡献. 前者不受 d 的影响, 而后者强烈地受 d 的影响, 晶粒越小, IGEC 越强, 剩磁增强效应越明显, 所以导致了晶粒越小, m_r 下降的趋势越缓慢. 与各向同性的纳米晶单相 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁体相比^[22], 各向异性的纳米晶单相 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁体具有更强的剩磁增强效应.

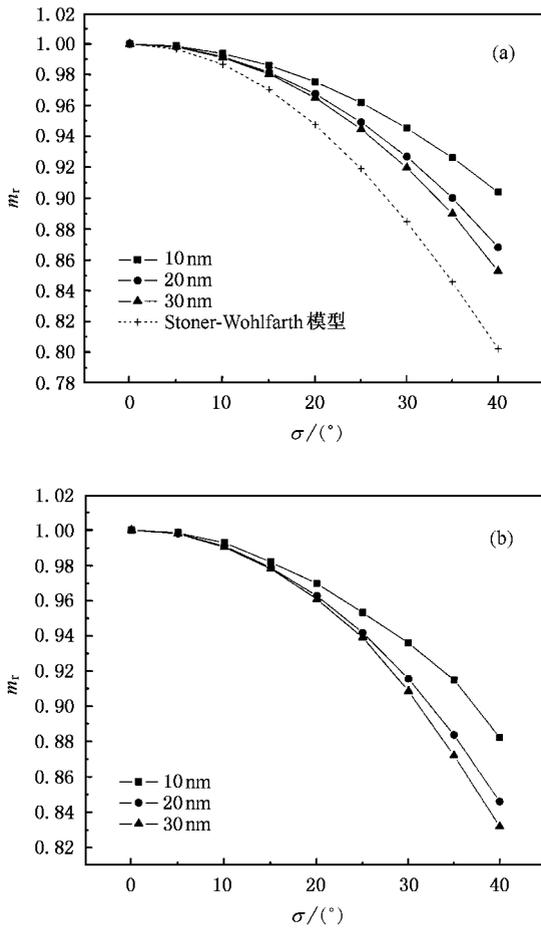


图 2 纳米晶磁体的剩磁比 m_r 随 σ 的变化曲线 (a)不规则形状晶粒 (b)立方形状晶粒

3.2. 矫顽力

图 3 给出了磁体的矫顽力 H_c 与 σ 的关系. 对于纳米晶磁体, 矫顽力的经验公式表示为

$$H_c = \alpha_k \alpha_\varphi \alpha_{ex} H_N - N_{eff} M_s, \quad (4)$$

这里 N_{eff} 为与非磁性杂质和晶粒不规则形状有关的等效退磁因子, α_k 依赖于发生形核或钉扎的缺陷区域的形状和尺寸, 由于我们计算的磁体其晶界具有和晶内相同的参数, 故 $\alpha_k = 1$. α_{ex} 是用来描述 IGEC 对矫顽力降低作用强弱的参量, α_φ 考虑了磁体中晶粒的取向性, 当磁体中各晶粒的易轴方向不变时, α_φ 为常数. 当 $\sigma = 0$ 时, $\alpha_\varphi = 1$. 随着 σ 的增加, α_φ 逐渐减小, 对各向同性磁体, $\alpha_\varphi = 1/2$. 最近, 考虑到晶粒小到纳米量级后晶间交换耦合作用显著增强, 在上述公式中引入了晶粒尺寸效应^[23, 24], 即

$$H_c = \frac{\alpha_k \alpha_\varphi}{1 + 6\beta_k l_{ex}/d} \frac{2K}{J_s} - \frac{N_{eff}}{1 + 6\beta_s l_{ex}/d} \frac{J_s}{\mu_0}, \quad (5)$$

其中, $l_{ex} (= (A^h/K^h)^{-1/2} = 2.0\text{nm})$ 为交换作用长度, d 为晶粒尺寸, β_k 和 β_s 分别为与磁晶各向异性和磁偶极作用有关的晶间交换耦合作用参数. (5) 式表明, 当晶粒尺寸不变时, 随着晶粒取向度的降低, 即 α_φ 的减小, 磁体的矫顽力逐渐下降, 图 3 计算的结果也表明了这一点.

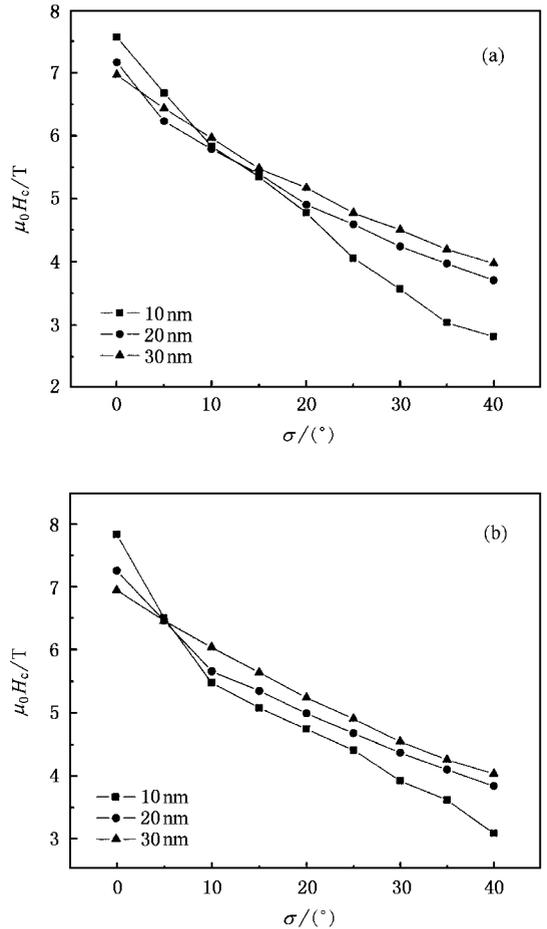


图 3 纳米晶磁体的矫顽力 H_c 随 σ 的变化曲线 (a)不规则形状晶粒 (b)立方形状晶粒

在各向同性的纳米晶磁体中, IGEC 不仅可以引起剩磁增强, 同时由于在晶粒边界区域, 磁晶各向异性和晶间交换作用的竞争使得它们的磁矩偏离了晶粒的易轴方向, 这些区域的磁矩在外磁场的作用下较晶粒内部的区域更易反转, 导致磁体矫顽力下降. 对于各向同性的纳米晶磁体, 晶粒直径越小, 磁体的矫顽力越低. 而图 3 却表明, 对于各向异性的纳米晶单相磁体, 当 $\sigma = 0$ 时, $d = 10\text{nm}$ 的磁体矫顽力最高, $d = 30\text{nm}$ 的磁体矫顽力最低. 这是因为当 $\sigma = 0$ 时, 晶粒的易轴均平行于外场方向, IGEC 也使所有晶粒的磁矩平行于外场方向, 此时 IGEC 对矫顽力

的贡献是积极的.晶粒直径越小,IGEC 越强,因此磁体的矫顽力越高.需要补充说明的是,纳米晶磁体不同于无相互作用体系的颗粒聚合体,由于较强的 IGEC 的作用,使相邻晶粒关联起来,即使晶粒尺寸很小,磁体也不会出现超顺磁行为,Zeng 等人^[25]的实验结果也表明了这一点.从图 3 还可看出,对于完整磁体(不考虑晶界和缺陷),当 $\sigma = 0$ 时,磁体的 H_c 低于各向异性场(8.9T),这主要是由于由晶粒不规则形状带来的等效退磁因子影响的结果.在纳米晶磁体中由于 IGEC 较强,偶极作用比较弱,通常 N_{eff} 比较小($N_{\text{eff}} < 1$).

对于各向异性的纳米晶单相磁体,其矫顽力可以表示为

$$H_c = H_{\text{ex}} + H_{\alpha\varphi}, \quad (6)$$

其中 $H_{\alpha\varphi}$ 为晶粒易轴取向度对矫顽力的贡献,这里可以借助 Stoner-Wohlfarth 模型解释取向度对矫顽力的贡献.图 4 为 Stoner-Wohlfarth 模型中形核场 H_N 随磁场取向角 φ 的变化关系,由图 4 可以看出,当 $\varphi < 40^\circ$ 时,随着磁体取向度的提高,即 φ 的减小(4)式中 H_N 的增大,导致磁体的矫顽力增大,晶粒易轴取向度对矫顽力的贡献始终保持正值. H_{ex} 为 IGEC 对矫顽力的贡献,它受晶粒易轴取向度的影响,它的数值可正可负.当 $\sigma = 0$ 时, H_{ex} 为正值,随着 σ 的增加, H_{ex} 逐渐变为负值.当 d 不同时, H_{ex} 随 σ 变化的快慢不同, d 越小, H_{ex} 随 σ 变化的速度越快.从图 3(a)可推出,对于不规则形状晶粒的异性磁体,当 $\sigma = 10 \sim 15$ 时, d 为 10nm、20nm、30nm 的磁体中 H_{ex} 接近于零,表现为磁体的矫顽力主要取决于 σ 的大小,而对 d 不敏感.对于立方形状晶粒的异性纳米

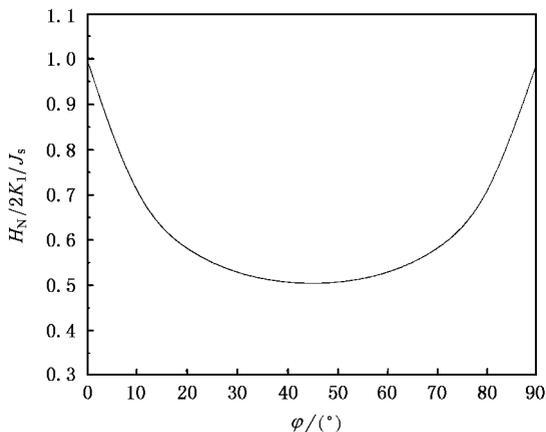


图 4 Stoner-Wohlfarth 模型中形核场 H_N 随磁场取向角 φ 的变化关系

晶磁体(图 3(b))当 $\sigma = 5$ 时,磁体的矫顽力对 d 不敏感.随着 σ 的增加,当 H_{ex} 变为负值时,此时 IGEC 对矫顽力的贡献类同于同性纳米晶磁体中的情况,所以就出现了晶粒尺寸越小,矫顽力也越低的现象.对于烧结磁体,由于晶粒尺寸比较大,IGEC 非常弱,磁体中的偶极作用比较强(4)和(5)式中的 N_{eff} 比较大,通常烧结磁体中的 $N_{\text{eff}} > 1$ ^[26].随着晶粒取向度的提高,烧结磁体中的偶极作用不断增强(4)和(5)式中的 N_{eff} 逐渐增大,致使磁体矫顽力下降.

3.3. 最大磁能积

图 5 为纳米晶磁体 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的最大磁能积 $(BH)_{\text{max}}$ 与 σ 的关系,对比图 2 可以看出 $(BH)_{\text{max}}$ 随 σ 的变化趋势与 m_r 随 σ 的变化雷同.这是由于,对于单相纳米晶永磁体来讲,退磁曲线的矫顽力均满足 $\mu_0 H_c \geq J_r/2$,所以的 $(BH)_{\text{max}}$ 大小主要由剩磁的高低来决定.从磁体的退磁曲线可以看到,对于晶粒尺寸较小($D = 10\text{nm}$)的磁体,当 σ 较大时,退磁曲线仍

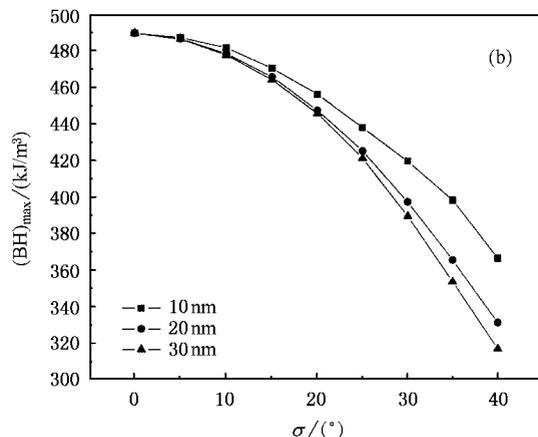
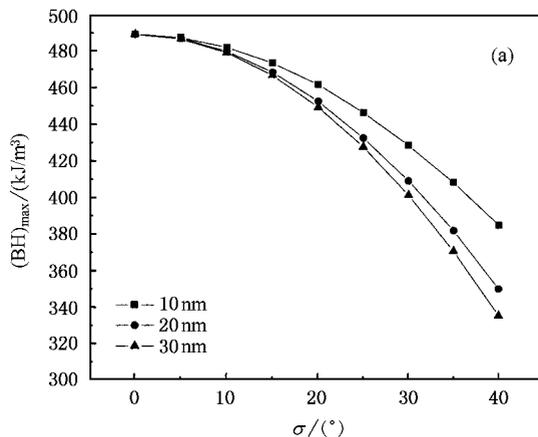


图 5 纳米晶磁体的最大磁能积 $(BH)_{\text{max}}$ 随 σ 的变化曲线 (a) 不规则形状晶粒 (b) 立方形状晶粒

能保持较好的方形度,而晶粒尺寸较大时($D = 30\text{nm}$)随着 σ 的增加,退磁曲线的方形度恶化得较快.这仍然与磁体中的 IGEC 有关,当晶粒尺寸较小时,IGEC 较强,IGEC 使得一部分磁矩平行于外场排列,相当于增强了晶体易轴的取向度,从而使退磁曲线保持较好的方形度.

4. 结 论

1. 当磁体的易轴取向度较好时($\sigma \leq 5$),由于 IGEC 的影响,晶粒尺寸对磁体的剩磁、最大磁能积

的影响很小.

2. 理想取向的磁体,其矫顽力随着晶粒尺寸的减小而增加,晶粒尺寸越小,矫顽力越高.

3. 随着晶粒易轴取向度的变差,磁体的剩磁、矫顽力、最大磁能积随之降低的速度与晶粒尺寸有关,晶粒尺寸越小,剩磁和最大磁能积下降的趋势越缓慢,而矫顽力下降的速度越快.

4. 对于纳米晶磁体,随着晶粒易轴取向度的提高,矫顽力逐渐增大,这完全不同于烧结磁体,这是因为在纳米晶磁体中,IGEC 比较强,而在烧结磁体中,偶极作用比较强.

-
- [1] Jahn L, Hirotsawa S, Cristoph V and Elk K 1991 *Japan. J. Appl. Phys.* **30** 489
- [2] Miyajima H, Yamamoto T and Otani Y 1992 *J. Magn. Magn. Mater.* **104-107** 1117
- [3] Schrefl T and Fidler J 1992 *J. Magn. Magn. Mater.* **111** 105
- [4] Schrefl T, Fischer R, Fidler J and Kronmuller H 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 6510
- [5] Schrefl T, Schmidts H F, Fiedler J and Kronmuller H 1993 *J. Magn. Magn. Mater.* **124** 251
- [6] Fidler J and Schrefl T 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 5029
- [7] Croat J J, Herbst J F, Lee R W and Pinkerton F E 1984 *J. Appl. Phys.* **55** 2078
- [8] Koon N C and Das B N 1984 *J. Appl. Phys.* **55** 2063
- [9] Hadjipanayis G C and Gong W 1988 *J. Appl. Phys.* **64** 5559
- [10] Manaf A, Buckley R A, Davies H A and Leonowicz M 1991 *J. Magn. Magn. Mater.* **101** 360
- [11] Manaf A, Leonowicz M, Davies H A and Buckley R A 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 6366
- [12] Ding J, McCormick P G and Street R 1993 *J. Magn. Magn. Mater.* **124** L1
- [13] Ding J, Street R and McCormick P G 1995 *J. Magn. Magn. Mater.* **140-144** 1071
- [14] Lee D, Hilton J S, Liu S, Zhang Y, Hadjipanayis G C and Chen C H 2003 *IEEE Trans. Magn.* **39** 2947
- [15] Gabay A M, Zhang Y and Hadjipanayis G C 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 446
- [16] Kronmuller H, Fischer R, Bachmann M and Leineweber T 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **203** 12
- [17] Zhao S F, Jin H M, Wang X F and Yan Y 2001 *Chin. Phys.* **10** 1157
- [18] Rong C B, Zhang H W, Du X B, Zhang J, Zhang S Y and Shen B G 2004 *J. Magn. Magn. Mater.* **277** 221
- [19] Zhang H W, Rong C B, Zhang J, Zhang S Y and Shen B G 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 718 [张宏伟、荣传兵、张健、张绍英、沈保根 2003 物理学报 **52** 718]
- [20] Zhang H W, Rong C B, Zhang S Y and Shen B G 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 4347 (in Chinese) [张宏伟、荣传兵、张绍英、沈保根 2004 物理学报 **53** 4347]
- [21] Fischer R and Kronmuller H 1996 *Phys. Rev. B*, **54** 7284
- [22] Zhang H W, Rong C B, Du X B, Zhang S Y and Shen B G 2004 *J. Magn. Magn. Mater.* **278** 127
- [23] Zhang H W, Sun Z G, Zhang S Y, Han B S, Shen B G, Tung I C and Chin T S 1999 *Phys. Rev. B* **60** 64
- [24] Zhang H W, Rong C B, Zhang J, Zhang S Y and Shen B G 2002 *Phys. Rev. B* **66** 184436
- [25] Zeng H, Li J, Liu J P, Wang Z L and Sun S H 2002 *Nature* **420** 395
- [26] Buschow K H J 1991 *Rep. Prog. Phys.* **54** 1123

Influence of grain alignment degree on the magnetic properties for single-phase nanocrystalline $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ magnets *

He Shu-Li^{1,2)} Zhang Hong-Wei^{2)†} Rong Chuan-Bing²⁾ Chen Ren-Jie²⁾ Sun Ji-Rong²⁾ Shen Bao-Gen²⁾

¹⁾*Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100037, China*

²⁾*State Key Laboratory of Magnetism, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*

(Received 16 December 2004; revised manuscript received 20 January 2005)

Abstract

The single-phase nanocrystalline $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ magnets composed of cubic-shaped and irregular-shaped grains is built. The magnetic hysteresis loops are simulated by micromagnetism finite element method. The remanence, coercivity and maximum energy product decrease with deteriorated grain alignment. Attributed to strong intergrain exchange coupling (IGEC), the variation of magnetic properties with alignment degree is significantly affected by the average grain size in nanocrystalline magnets. The investigation shows the increase of coercivity with improved grain alignment in nanocrystalline magnets, which is completely different from the phenomena in sintered magnets.

Keywords : nanocrystalline magnets, coercivity, remanence

PACC : 7560E, 7550V

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

† Correspondence author.