

铁基纳米晶合金的介观阻抗率及应用^{*}

杨全民^{1)†} 许启明¹⁾ 杨 2) 方允樟¹⁾

1) 西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 西安 710055)

2) 华中科技大学文华学院电子与信息工程系, 武汉 430074)

3) 连云港师范高等专科学校物理系, 连云港 222006)

(2007 年 3 月 30 日收到, 2007 年 6 月 19 日收到修改稿)

提出了铁基纳米晶合金介观阻抗率的物理概念, 用 Maxwell 方程组求得其计算公式 $\rho = -\mu \frac{\partial A}{\partial t} / \nabla \times \mathbf{H}$, 该式表明铁基纳米晶合金的介观阻抗率与材料内部的介观磁场强度 $\mathbf{H}$ 、介观磁矢势 A 和介观磁导率 μ 有关, 磁矢势 A 是由介观结构引起的量子力学效应, 是由合金的微观结构决定的. 这个理论很好地解释了铁基纳米晶粉末、粉芯磁阻抗的磁致频移特性和铁基纳米晶复合结构微丝巨磁阻抗的频致磁移特性.

关键词: Fe 基纳米晶合金, 介观阻抗率

PACC: 6146

1. 引言

巨磁阻抗(GMI)效应是铁磁性材料的交流阻抗在外加直流磁场作用下发生显著变化的现象. 对于匀质铁磁薄膜、薄带、丝的 GMI 效应已有很好的理论解释^[1], 对于三明治复合结构薄膜^[2]、同轴电缆复合结构细丝^[3,4]以及粉末^[5], 特别是复合结构微丝^[6-8]中的 GMI 效应还没有理想的理论解释, 主要原因是目前关于 GMI 效应的物理本质还不是非常清楚^[9], 因此, 各种理论模型的计算结果与实验结果总有一些差距^[1-9]. 为了进一步探讨影响 GMI 效应的物理本质, 本文从介观上首次提出铁基纳米晶合金介观阻抗率的概念, 求得其计算公式, 并用量子力学论述了它们的物理意义. 这个理论从介观体系上说明了铁基纳米晶 GMI 效应是一种量子力学效应, 这与目前计算 GMI 效应的各种模型^[1-4, 6-9]所用的理论不同, 为认识 GMI 效应的物理本质提供了一个全新的思路. 利用该理论成功地解释了铁基纳米晶粉末、粉芯的磁致频移特性和铁基纳米晶复合结构微丝的频致磁移特性.

2. 铁基纳米晶合金的阻抗率

假设纳米晶合金均匀, 各向同性, 磁导率 μ 为常数, 电导率为 σ . 当体电荷密度 $\rho_f = 0$ ^[5], 合金中传导电流密度 $\mathbf{j}_f$ 远大于位移电流密度 $\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}$ (因纳米晶合金的 σ 大^[1]) 时, 纳米晶合金里的 Maxwell 方程组为

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j}_f, \quad (1)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0, \quad (3)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (4)$$

$$\mathbf{j}_f = \frac{\mathbf{E}}{\rho}, \quad (5)$$

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} = \mu_0 \mu_r \mathbf{H}. \quad (6)$$

式中 $\mathbf{H}$, $\mathbf{E}$, $\mathbf{D}$, $\mathbf{B}$ 分别是合金里的磁场强度、电场强度、电位移矢量和磁感强度, μ_0 为真空中的磁导率, ρ , μ_r 分别为合金的阻抗率、相对磁导率.

由(5)式得铁磁性材料的阻抗率

$$\rho = \frac{E}{\mathbf{j}_f}. \quad (7)$$

引入磁矢势 A 在 μ_r 为常数时, 由(4)式可得

^{*} 陕西省教育厅科学技术研究计划(批准号: 07JC08)和江苏省连云港市工业研究开发计划(批准号: GY200403)资助的课题.

[†] E-mail: yqm616@126.com

$$\mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{A}, \quad (8)$$

再结合(2)式则有

$$\mathbf{E} = -\mu \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad (9)$$

由(2)(9)式得

$$\mathbf{j}_f = -\frac{\mu}{\rho} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad (10)$$

由(1)(8)(10)式得铁磁性材料的阻抗率为

$$\rho = -\frac{\mu \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}}{\mathbf{j}_f} = -\frac{\mu \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}}{\nabla \times \mathbf{H}} = -\frac{\mu \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}}{\nabla \times \nabla \times \mathbf{A}}. \quad (11)$$

由(11)式可见,铁基纳米晶的阻抗率与材料内的磁场强度、磁矢势和磁导率有关。因为前面假设了铁磁性材料内部均匀、各向同性,所以这个阻抗率可以作为铁基纳米晶的宏观阻抗率。可是磁矢势 $\mathbf{A}$ 在宏观上没有现实的物理意义,仅是一个辅助量,因此(11)式不能作为宏观阻抗率的定义式,但可作为宏观阻抗率的一种表达式和宏观磁阻抗的计算公式。

如果从介观上看铁磁性材料仍然是均匀、各向同性的,且磁矢势 $\mathbf{A}$ 有物理意义,则(11)式就可认为是介观阻抗率。由于磁矢势 $\mathbf{A}$ 在量子意义上可作为描述磁场的物理量,在介观上具有现实的物理意义,因此(11)式可以作为铁基纳米晶合金介观上的阻抗率。

3. 铁基纳米晶合金的介观阻抗率

铁基纳米晶属于介观体系,在尺寸上是宏观的,纳米晶的介观磁场强度 $\mathbf{H}$ 就可用宏观电磁理论求得,但由于电子运动的相干性,纳米晶会表现出许多与量子力学相位相联系的干涉现象,这又与微观体系相似。即纳米晶具有宏观和微观上的双重特性。在量子意义上描述磁场的物理量有磁感强度 $\mathbf{B}$ 和磁矢势 $\mathbf{A}$ 。磁矢势 $\mathbf{A}$ 与磁通量 Φ 的关系为

$$\Phi = \int_S \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} = \oint_L \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l}, \quad (12)$$

可见(11)式中的磁矢势 $\mathbf{A}$ 是由于介观结构引起的量子力学效应,是由合金的微观因素决定的。因此,为了研究铁基纳米晶合金的介观阻抗率就必须考虑铁基纳米晶的介观结构。然而(11)式要作为铁基纳米晶合金的介观阻抗率,则合金从介观上看应该是均匀、各向同性的。这里就产生了矛盾。解决这个矛盾的可能在于,从介观上看合金可近似认为是均匀、各向同性的。如果我们采用 Herzer 的思想,忽略非晶

相因素,主要考虑纳米晶因素,从近介观(即介观与宏观之间,但较接近介观)上来看纳米晶合金,问题就基本解决了。而且实验研究表明,铁基纳米晶 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 粉在 600°C 退火时具有最大巨磁阻抗比率,且纳米晶相占总体积的 90% ^[10];其他铁基纳米晶在最大巨磁阻抗比率时纳米晶相所占体积分数也接近于 1 ^[5,11,12]。因此,从近介观上把铁基纳米晶近似看成是均匀、各向同性的,对于粗略求解本问题是可行的。这样作的好处是(11)式可以把铁基纳米晶合金的宏观阻抗率与介观阻抗率的计算联系起来,把用(11)式求得的介观阻抗率直接作为宏观阻抗率来计算合金的阻抗。

综上所述(11)式可以作为铁基纳米晶合金介观阻抗率的定义式和计算公式。铁基纳米晶合金的介观阻抗率 ρ 取决于材料内部的介观磁场强度 $\mathbf{H}$ 、介观磁矢势 $\mathbf{A}$ 和介观磁导率 μ 。

由于在 600°C 退火时铁基纳米晶粉具有最大巨磁阻抗比率,纳米晶相占总体积的 90% ^[10,11],因此,纳米晶对粉末磁场的贡献占主导地位。据此,可以近似认为纳米晶粒产生的平均磁场就是粉末磁场。由于纳米晶粒在合金中的空间分布基本上均匀,在单磁畴里总的磁化场等于各个纳米晶粒产生的磁化场的矢量和,即

$$\mathbf{H}_2 = \sum_{i=1}^N \mathbf{H}_{i2}, \quad (13)$$

式中 $\mathbf{H}_2$ 为单磁畴里总磁化场, $\mathbf{H}_{i2}$ 为第 i 个纳米晶粒产生的磁化场, N 为单磁畴里纳米晶粒的总数。

只有交变磁场或交变磁场和静磁场共同作用时第 i 个纳米晶粒球在非晶相介质中产生的磁化场为^[5,13]

$$H_{i2r} = H_0 \frac{R^3 D}{r^3} \cos\theta \cdot e^{-i\omega t}, \quad (14a)$$

$$H_{i2\theta} = H_0 \frac{R^3 D H_0}{r^3} \sin\theta \cdot e^{-i\omega t}. \quad (14b)$$

式中 H_{i2r} 为 $\mathbf{H}_{i2}$ 的径向分量, $H_{i2\theta}$ 为 $\mathbf{H}_{i2}$ 的法向分量, H_0 为外加交变磁场的幅值, ω 为外加交变磁场的角频率, R 为纳米晶粒球的半径,

$$D = \frac{2\mu^* [\sin v - v \cos v] - \mu_0 [v \cos v - \sin v + v^2 \sin v]}{2\mu^* [\sin v - v \cos v] + 2\mu_0 [v \cos v - \sin v + v^2 \sin v]}, \quad (15a)$$

$$v = kR = \sqrt{i\mu^* \sigma^* \omega R}, \quad (15b)$$

μ^* 、 σ^* 分别为纳米晶粒球的磁导率、电导率。(14a)(14b)(15a)(15b)式中 μ^* 可代表只有交变

磁场或交变磁场和静磁场作用时纳米晶粒球的磁导率.则在单磁畴里总的磁化场

$$H_{2r} = \sum H_0 \frac{R^3 D}{r^3} \cos\theta \cdot e^{-i\omega t}, \tag{16a}$$

$$H_{2\theta} = \sum H_0 \frac{R^3 DH_0}{r^3} \sin\theta \cdot e^{-i\omega t}. \tag{16b}$$

式中 H_{2r} 为 H_2 的径向分量, $H_{2\theta}$ 为 H_2 的法向分量. 在离磁偶极子极远处, r 很大, 在小范围内, θ 变化很小 (16a) (16b) 式可近似写为

$$H_{2r} = NH_0 \frac{R^3 D}{r^3} \cos\theta \cdot e^{-i\omega t}, \tag{17a}$$

$$H_{2\theta} = NH_0 \frac{R^3 DH_0}{r^3} \sin\theta \cdot e^{-i\omega t}. \tag{17b}$$

(17a) (17b) 式说明在单磁畴里总的磁化场与单个纳米晶粒产生的磁化场成正比.

综上所述 (11) 式可写为

$$\rho = \rho(H_{i2}), \tag{18}$$

(18) 式中的 H_{i2} 为单个纳米晶粒产生的磁化场, 这与利用单磁畴里总的磁化场在效果上是一样的, 而且减少了许多繁杂的计算. (18) 式说明, 铁基纳米晶的介观阻抗率是纳米晶粒球产生磁化场的函数. 再由 (14a) (14b) (15a) (15b) 式可知 (15a) 式是决定 (14a) (14b) 式的主要因素, 而 (15b) 式又是决定 (15a) 式的主要因素. 因此

$$\rho = \rho(H_{i2}(\mu^*, \nu)). \tag{19}$$

(19) 式也是铁基纳米晶合金介观阻抗率的一种表现形式. 仿照文献 [1] 的方法, 由 (19) 式可计算出合金的阻抗表达式.

4. 介观阻抗率的应用

4.1. GMI 效应与纳米晶粒的磁导率和电导率有关

由 (15b) (19) 式可知, 影响铁基纳米晶磁阻抗的因素是 $v = \sqrt{i\mu^* \sigma^* \omega R}$, 而 $\mu^*, \sigma^*, \omega, R$ 这些因素又是彼此独立的物理量, 它们对磁阻抗的影响表现出乘积性和整体性, 它们间的关系是相互影响、相互竞争、相互制约的. 利用这个特性可解释不同温度退火的 $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ 合金粉末的纵向驱动阻抗效应变化的大小不仅与其磁性能有关, 与电性能也密切相关^[10, 11] 的实验发现.

4.2. ν 对 $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ 合金粉末磁致频移特性的影响

文献 [14] 在研究 $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ 合金粉末 GMI 效应时发现了阻抗的共振频率随外加直流磁场的增加向高频端移动的规律 (这种频移特性称为磁致频移特性) 并用电磁学理论作了初步解释, 如图 1 所示. 曲线 a 是并联了电容 10 pF 后的 LC 并联阻抗频谱曲线 (线圈空心), 在 $f_0 = 26.365$ MHz 处出现了一个峰; 曲线 b 是插入微晶粉芯但未加外磁场的阻抗频谱曲线, 峰位在 $f_{01} = 23.695$ MHz; c 曲线是插入微晶粉芯加磁场 $H_{ex} = 212.8$ kA/m 时的阻抗频谱, 共振频率 $f_{02} = 26.000$ MHz. 由 (15b) (19) 式可知, ν 不变, $v = \sqrt{i\mu^* \sigma^* \omega R}$ 不变, 对于给定的合金在只有交变磁场或交变磁场和静磁场作用时, R, σ^* 可认为不变, 则有 $v \propto \mu^* \omega$, 在 ν 不变时, $i\mu^*$ 减小, ω 增大. 合金在只有交变磁场作用下, $i\mu^*$ 为复数, 因外加直流磁场为 0 kA/m, $i\mu^*$ 的有效值很大, 而当均匀谐变磁场和最大外加直流磁场共同作用时, $i\mu^*$ 的有效值明显变小^[15]. 这就解释了 $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ 合金粉末的磁致频移特性.

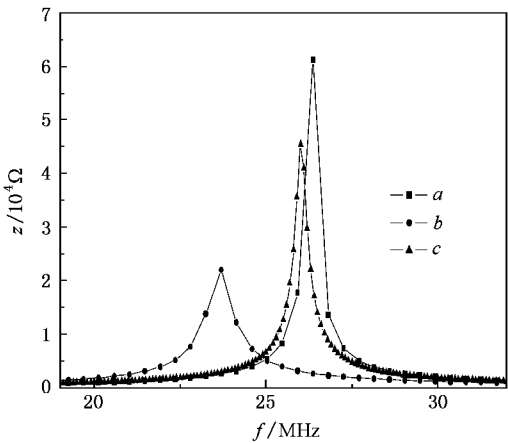


图 1 LC 并联电路中有、无 $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ 合金粉末阻抗率曲线

4.3. ν 对铁基纳米晶复合结构微丝频致磁移特性的影响

文献 [12] 在研究纳米晶 $Fe_{73.0}Cu_{1.0}Nb_{1.5}V_{2.0}Si_{13.5}B_{9.0}$ 复合结构微丝的 GMI 效应时发现, 直径为 5 μm 的金属丝外包裹厚度为 1 μm 的 $Fe_{73.0}Cu_{1.0}Nb_{1.5}V_{2.0}Si_{13.5}B_{9.0}$ 非晶合金, 取 30 cm 长一段在 N_2 保护下 570 $^\circ C$ 退火

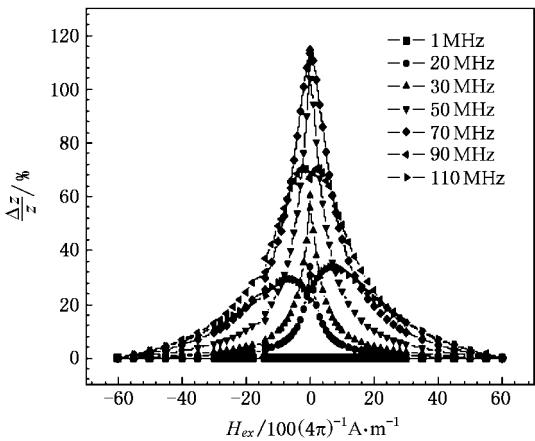


图2 纳米晶 $\text{Fe}_{73.0}\text{Cu}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{V}_{2.0}\text{Si}_{13.5}\text{B}_{9.0}$ 复合结构微丝 MI 比率
磁场曲线

30 min,当交变电流的频率 $f > 70\text{ MHz}$ 时,MI 比率峰随着频率的增加明显向高磁场运动,如图2所示.为了与磁致频移对比我们称这种现象为频致磁移特性.这个现象用本文4.2的方法也可解释.

在复合结构微丝 CuBe/NiFeB 中加上绝缘薄膜可以增强 GMI 效应^[16],Buznikov 等^[8]对其给出了理论解释,但由于他们假定复合结构微丝增加绝缘层以后 $\text{CuBe}/\text{Insulator}/\text{NiFeB}$ 丝的磁结构不发生变化,因而理论分析与实验结果^[16]不一致.我们认为 Buznikov 等的理论与实验结果^[16]产生差异的原因还应该包括介观因素.因为 $\text{CuBe}/\text{Insulator}/\text{NiFeB}$ 丝的 GMI 比率的最大值是 CuBe/NiFeB 的10倍多.可见加绝缘薄膜后,由于电流分布的变化,直接影响到复合微丝中电场、磁场分布的变化,这样,微丝中介观结构引起的量子力学效应就必须考虑了.同时,纳米晶 $\text{Fe}_{73.0}\text{Cu}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{V}_{2.0}\text{Si}_{13.5}\text{B}_{9.0}$ 复合结构微丝 570°C 退火后在交变电流频率 $f = 70\text{ MHz}$ 时,最大 MI 比率达114%,而未退火的非晶丝在同样条件下的最大 MI 比率仅有19%.可见,适当的退火对于优化复合结构微丝的软磁性能、提高 GMI 效应具有决定性的作

用.在纳米晶 $\text{Fe}_{73.0}\text{Cu}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{V}_{2.0}\text{Si}_{13.5}\text{B}_{9.0}$ 复合结构微丝外加上不同厚度的铜层薄膜,也会影响丝的 GMI 效应^[12].

最近,在玻璃包裹 $\text{Fe}_{89}\text{B}_1\text{Si}_3\text{C}_3\text{Mn}_4$ 微丝 ($\Phi = 5\text{ }\mu\text{m}$) 中^[17]也发现了明显的 GMI 效应,GMI 曲线对外加磁场具有非常明显的频致磁移现象,如图3所示.这些现象也可用(11)(19)式解释.

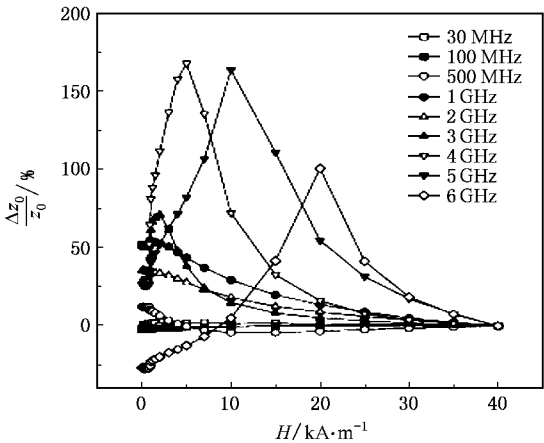


图3 玻璃包裹 $\text{Fe}_{89}\text{B}_1\text{Si}_3\text{C}_3\text{Mn}_4$ 微丝 ($\Phi = 5\text{ }\mu\text{m}$) MI 比率磁场曲线

5. 结 语

首次从介观上提出了铁基纳米晶合金介观阻抗率的概念,并在近似条件下求得了介观阻抗率的计算公式 $\rho = -\mu \frac{\partial A}{\partial t} / \nabla \times H$,利用量子力学理论对其具有的物理意义分析表明, A 是介观结构引起的量子力学效应,是由合金的微观因素决定的.利用这个理论求得公式 $\rho = \rho(H_2(\mu^*, \nu))$ 对铁基纳米晶粉末、粉芯 GMI 效应的磁致频移特性和铁基纳米晶复合结构微丝 GMI 效应的频致磁移特性进行了很好地解释.

[1] Bao B H , Song X F , Ren N F 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3698 (in Chinese) [鲍丙豪、宋雪丰、任乃飞 2006 物理学报 **55** 3698]

[2] Zhong Z Y , Lan Z W , Zhang H W , Liu Y L , Wang H C 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1610 (in Chinese) [钟智勇、兰中文、张怀武、刘颖力、王豪才 2001 物理学报 **50** 1610]

[3] Liu J T , Zhou Y S , Wang A g H W , Zheng W 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2859 (in Chinese) [刘江涛、周云松、王艾玲、姜宏伟、郑 鹞 2003 物理学报 **52** 2859]

[4] Wang A L , Liu J T , Zhou Y S , Jiang H W , Zheng W 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 905 (in Chinese) [王艾玲、刘江涛、周云松、姜宏伟、郑 鹞 2004 物理学报 **53** 905]

[5] Yang Q M , Xu Q M 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3366 (in Chinese)

- [杨全民、许启明 2007 物理学报 **56** 3366]
- [6] Liu L P , Zhao Z J , Huang C X 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2014 (in Chinese) [刘龙平、赵振杰、黄灿星 2006 物理学报 **55** 2014]
- [7] Buznikov N A , Antonov A S , Granovsky A B *et al* 2006 *J. Magn. Magn. Mater.* **296** 77
- [8] Buznikov N A , Antonov A S , Granovsky A B *et al* 2006 *J. Magn. Magn. Mater.* **300** e63
- [9] Yang Q M , Wang L L , Sun D C 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5730 (in Chinese) [杨全民、王玲玲、孙德成 2005 物理学报 **54** 5730]
- [10] Zhao Z J , Bendjaballah F 2001 *Chin. Sci. Bull.* **46** 1420
- [11] Zhao Z J , Bendjaballah F , Yang X L , Yang D P 2002 *J. Magn. Magn. Mater.* **246** 62
- [12] Wang R L , Zhao Z J , Liu L P , Yuan W Z , Yang X L 2005 *J. Magn. Magn. Mater.* **285** 55
- [13] Yang Q M , Wang L L 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4256 (in Chinese) [杨全民、王玲玲 2005 物理学报 **54** 4256]
- [14] Zhao Z J , Fang Y Z , Ruan J Z , Yang X L 2004 *J. Magn. Magn. Mater.* **278** 82
- [15] Liu Y H , Chen C 1997 *Chin. Sci. Bull.* **42** 1062
- [16] Wang X Z , Yuan W Z , Li X D 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **308** 269
- [17] Coisson M , Tiberto P , Vinai F 2004 *J. Phys.* **16** 6279

Mesoscopic impedivity of Fe-based nanocrystalline alloy and its application^{*}

Yang Quan-Min^{1,†} Xu Qi-Ming¹ Yang Yi² Fang Yun-Zhang¹

¹ College of Material Science & Engineering , Xi 'an University of Architecture & Technology , Xi 'an 710055 , China)

² Department of Electronics and Information , Huazhong University of Science and Technology Wenhua College , Wuhan 430074 , China)

³ Department of Physics , Lianyungang Teachers College , Lianyungang 222006 , China)

(Received 30 March 2007 ; revised manuscript received 19 June 2007)

Abstract

We put forward an physical concep for the mesoscopic impedivity of Fe-based nanocrystalline alloy for the first time , and its formula $\rho = -\mu \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} / \nabla \times \mathbf{H}$ is obtained by using Maxwell system of equations. The formula shows that the mesoscopic impedivity ρ of Fe-based nanocrystalline alloy depends on the mesoscopic magnetic field intensity $\mathbf{H}$, mesoscopic magnetic vector potential $\mathbf{A}$, and mesoscopic permeability μ . The mesoscopic magnetic vector potential $\mathbf{A}$ is caused by the effect of quantum mechanics with the mesoscopic structure in the studied material , and is determined by the microcosmic structure of the studied material. Magneto-resonance frequency shift of nanocrystalline Fe_{73.5} Cu₁ Nb₃ Si_{13.5} B₉ powder for its giant magneto-impedance (GMI) effect and frequency resonance magnetic field intensity shift of nanocrystalline Fe_{73.0} Cu_{1.0} Nb_{1.5} V_{2.0} Si_{13.5} B_{9.0} microwire with the multilayer structure for its GMI effect are explained successfully by the formula.

Keywords : Fe-based nanocrystalline alloys , mesoscopic impedivity

PACC : 6146

^{*} Project supported by the Research Plan of Science and Technology for Education Bureau of Shaanxi Province , China (Grant No. 07JC08) and the Industrial Research Development Program of Lianyungang , China (Grant No. GY200403).

[†] E-mail : yqm616@126.com