

非晶 $\text{Nd}_3\text{Fe}_{81}\text{B}_{16}$ 合金的晶化及其 对磁性和 Mössbauer 谱的影响

顾 本 喜 翟 宏 如

南京大学固体微结构实验室

沈 保 根

中国科学院物理研究所

S. Methfessel

西德 Bochum Ruhr 大学第四实验物理研究所

1989 年 1 月 15 日收到

本文报道利用单辊方法制备的非晶 $\text{Nd}_3\text{Fe}_{81}\text{B}_{16}$ 合金的晶化及其对磁性和 Mössbauer 谱的影响。发现在非晶 $\text{Fe}_{81}\text{B}_{19}$ 合金中用 3 at% Nd 取代 B, 使非晶 $\text{Fe}_{81}\text{B}_{19}$ 合金的晶化温度提高 88°C。在适当的退火条件下晶化后样品在室温下的磁性是: $\sigma_s = 189 \text{ emu/g}$, $\sigma_s/\sigma_s = 0.7$, $H_c = 2.15 \text{ kOe}$, $B_r \approx 12 \text{ kG}$, $H_c = 2 \text{ kOe}$, $(BH)_{\max} \approx 8 \text{ MGOe}$ 。与目前广泛使用的六角铁氧体相比, H_c 相近, 但 B_r 和 $(BH)_{\max}$ 远比六角铁氧体高。这种材料仅含有少量的 Nd, 因此可能开发为一种新的廉价永磁材料。本文对少量 Nd 的添加对非晶 FeB 合金的晶化温度, 磁性和 Mössbauer 谱的影响进行了讨论。初步探讨了高矫顽力的来源, 认为它的磁化和反磁化过程可以用畴壁钉扎理论解释。

一、引 言

非晶 FeB 合金由于它具有好的软磁性能而得到广泛的研究和应用。为了改善它的磁性和温度稳定性, 人们进行了各种原子取代工作^[1,2]。Potocký 等人^[3,4]用少量 (<5 at%) 稀土 (Sm, Er, Ho, Ce, Pr, La) 取代 $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ 中的 Fe, 研究了稀土对磁性和晶化温度的影响。发现稀土原子可以提高非晶 FeB 合金的晶化温度, 特别是 4 at% Ho 的取代可使晶化温度升高 36°C。但 Nd 对非晶 FeB 合金的磁性和稳定性的影响未见有系统研究。我们制备了非晶 $\text{Nd}_x\text{Fe}_{81}\text{B}_{19-x}$ 合金, 进行了较系统的研究^[5]。发现 Nd 可使非晶 FeB 合金的晶化温度线性增加, 从 $\text{Fe}_{81}\text{B}_{19}$ 的 435°C 提高到 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}$ 的 623°C。而且含有 3—4 at% Nd 的非晶 FeB 合金在适当的退火条件下, 晶化后具有高的矫顽力 (约 2.2 kOe) 和高的磁能积 (约 8 MGOe)。X 射线衍射和 Mössbauer 谱分析指出, 在这两种方法的精度之内样品仅含有 Fe_3B 相和 $\alpha\text{-Fe}$, 没有发现硬磁的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相或其它 NdFe 相。这种材料很有希望成为一种新的低 Nd 廉价永磁材料。本文报道这种新合金 $\text{Nd}_3\text{Fe}_{81}\text{B}_{16}$ 的晶化, 磁性和 Mössbauer 谱。初步讨论了高矫顽力的来源。

二、实 验

纯度为 99.98% 的 Fe 和 99.8% 的 B 在真空 (10^{-5} mbar) 中感应熔炼成成份为 $\text{Fe}_{81}\text{B}_{19}$ 的合金。将此合金和所需的纯度为 99.9% 的 Nd 一起放在水冷的铜坩埚中在 Ar 保护下多次感应熔炼成成份为 $\text{Nd}_3\text{Fe}_{81}\text{B}_{16}$ 均匀合金。采用单辊急冷技术在高纯 Ar 中制备成宽为 0.8 mm, 厚为 0.02 mm 的非晶薄带。

样品在 500°C 至 900°C 不同温度下退火 10 min, 然后急冷到室温。为了防止样品在退火过程中氧化, 先将放置样品的石英管抽真空至 10^{-5} mbar, 然后通以从液 He 罐中蒸发得到的流动 He。

利用 X 射线衍射 (CoK α) 确定了样品的结构和相组成。用计算机计算它的晶格常数。用提拉法测量低温下的饱和磁化强度。用振动样品磁强计测量室温磁滞回线。用四探针法在 Ar + 10% H₂ 中测量非晶样品的电阻随温度的变化关系, 加热速率为 17 K/min, 并由此得出非晶样品的晶化温度。用 Mössbauer 谱仪测量样品的室温 Mössbauer 谱, Mössbauer 源为以 Rh 为基体的 ⁵⁷Co, 数据在计算机上以最小二乘法按洛伦兹曲线拟合。

三、结果和讨论

1. 晶化温度

图 1 是非晶 $\text{Nd}_3\text{Fe}_{81}\text{B}_{16}$ 合金的电阻随温度的变化关系。为了比较, 在图 1 中也给出

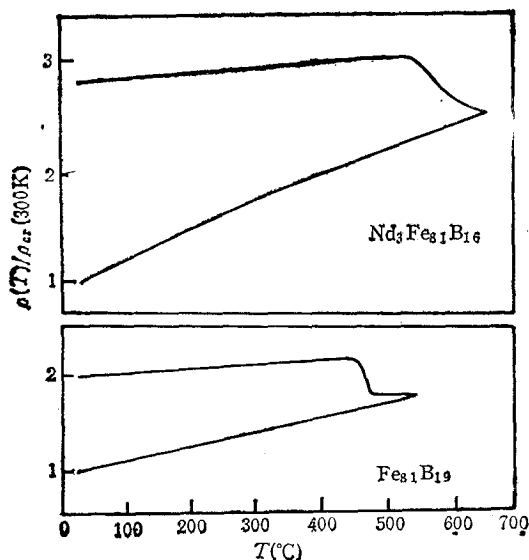


图 1 非晶 $\text{Nd}_3\text{Fe}_{81}\text{B}_{16}$ 合金的约化电阻率 $\rho(T)/\rho_{cr}(300\text{ K})$ 与温度的关系 $\rho_{cr}(300\text{ K})$ 为样品晶化后在 300 K 的电阻率

衍射谱是一个宽峰, 表明样品的非晶状态。在 600°C 至 700°C 退火后样品晶化为 α -Fe 和

非晶 $\text{Fe}_{81}\text{B}_{19}$ 合金的测量结果。随着温度的增加, 电阻线性增加。在 523°C 电阻迅速下降, 表明样品开始晶化。与非晶 $\text{Fe}_{81}\text{B}_{19}$ 合金的晶化温度 435°C 相比, 非晶 $\text{Nd}_3\text{Fe}_{81}\text{B}_{16}$ 的晶化温度提高 88°C。这表明少量 Nd 的取代可以很大地提高非晶 FeB 合金的热稳定性。Nd 对非晶 FeB 合金的热稳定性的影响可能来源于原子的尺寸和化学效应。大的稀土离子的存在减少了原子的流动性^[6]。稀土离子具有对 B 比对 Fe 大的亲合力, 从而影响 B 原子在非晶合金的晶化过程中的扩散。

2. 晶化过程中的相变

在不同温度下退火的样品的 X 射线衍射谱示于图 2。未退火样品的 X 射线

具有四角晶体结构的 Fe_3B 相, 在 X 射线衍射分析精度范围内没有发现已知的 Nd-Fe-B 化合物的衍射线。我们计算得到非晶 $\text{Nd}_3\text{Fe}_{81}\text{B}_{16}$ 合金在 660°C 退火后生成的 Fe_3B 相的晶格常数为 $a = 8.612 \text{ \AA}$, $c = 4.294 \text{ \AA}$, 略大于由非晶 $\text{Fe}_{81}\text{B}_{19}$ 合金晶化得到的 Fe_3B 相的晶格常数 ($a = 8.606 \text{ \AA}$, $c = 4.289 \text{ \AA}$)。有可能是由于 Nd 原子进入到 Fe_3B 晶格所致。在 700°C 以上退火的样品的 X 射线衍射谱上, 除了 $\alpha\text{-Fe}$ 和 Fe_3B 相外, 还有四角结构的 $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ 相的衍射线。 $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ 相的居里温度 $T_c = 13 \text{ K}$, 在室温下是顺磁相^[7]。

3. Mössbauer 谱

图 3 是没有退火的样品的 Mössbauer 谱。它呈现出非晶合金所特有的展宽的六指谱, 观察不到晶态相尖峰的贡献。它的超精细场分布 $P(H)$ 具有相当窄的宽度, 峰值场为 236 kOe 。平均超精细场为 228 kOe 。利用磁测量得到的室温每个 Fe 原子的平均磁矩 $1.92 \mu_B$, 得到平均超精细场与平均磁矩之比为 $119 \text{ kOe}/\mu_B$, 它比非晶 FeB 合金的值 $130 \text{ kOe}/\mu_B$ 小^[8]。

在 660°C 和 750°C 下退火的非晶 $\text{Nd}_3\text{Fe}_{81}\text{B}_{16}$ 合金的室温 Mössbauer 谱分别示于图 4 和图 5。超精细参数和相组成及其含量列于表 1 和表 2 中。在表中也给出在拟合过程中的误差。得到的 $\alpha\text{-Fe}$ 的超精细场与文献[9]报道的 331 kOe 符合得很好。在 750°C 退火得到 Fe_3B 相的超精细场与 Caer 等

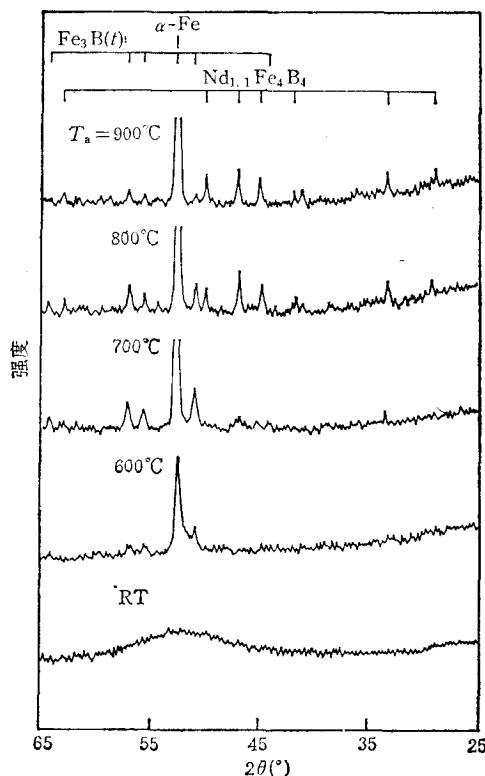
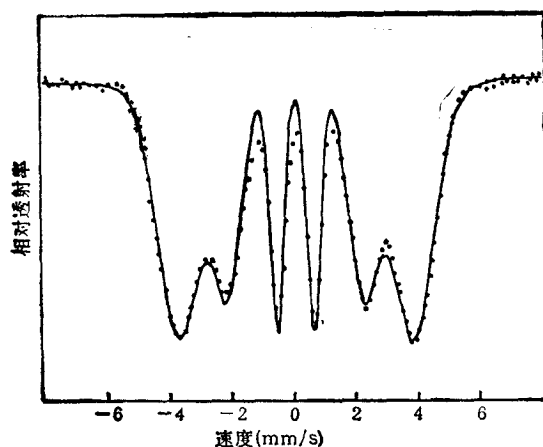
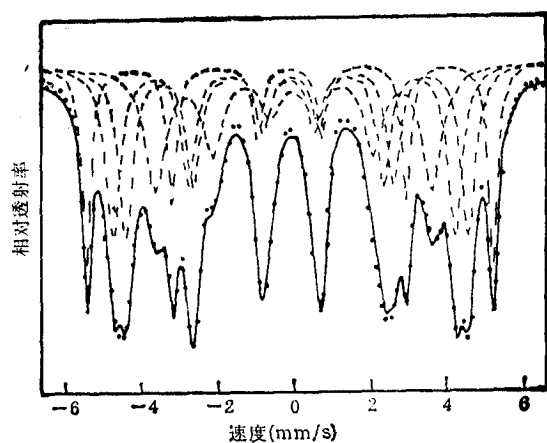
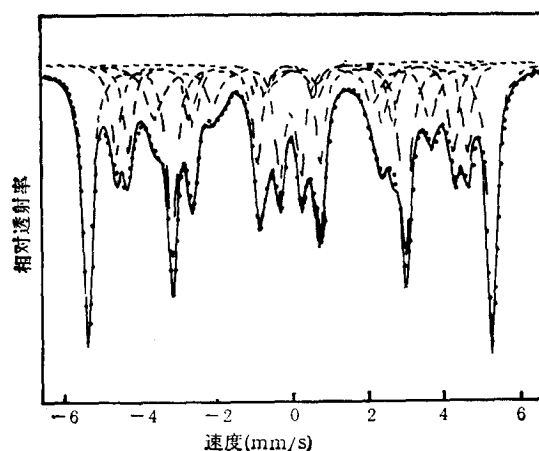


图 2 非晶和在不同退火温度退火的 $\text{Nd}_3\text{Fe}_{81}\text{B}_{16}$ 合金的 X 射线衍射谱

表 1 在 650°C 下退火的非晶 $\text{Nd}_3\text{Fe}_{81}\text{B}_{16}$ 合金的室温 Mössbauer 参数和相组成

相 组 成	晶位	含 量 (%)	超精细场 $H_{\text{hf}}(\text{kOe})$	同质异能移 $I_s(\text{mms}^{-1})$	四极裂距 $Q_s(\text{mms}^{-1})$
$\alpha\text{-Fe}$		20.5	331.13 ± 0.23	-0.004 ± 0.006	0.014 ± 0.003
Fe_3B	1	26.5	289.89 ± 0.39	0.032 ± 0.010	0.002 ± 0.005
	2	26.5	268.91 ± 0.38	-0.004 ± 0.010	0.037 ± 0.006
	3	26.5	226.27 ± 0.67	0.091 ± 0.018	0.014 ± 0.009

图3 非晶 $\text{Nd}_3\text{Fe}_{81}\text{B}_{16}$ 合金的 Mössbauer 谱图4 在 660°C 下退火的非晶 $\text{Nd}_3\text{Fe}_{81}\text{B}_{16}$ 合金的 Mössbauer 谱图5 在 750°C 下退火的非晶 $\text{Nd}_3\text{Fe}_{81}\text{B}_{16}$ 合金的 Mössbauer 谱

人^[10]报道的 Fe_3B 相的超精细场一致。

Mössbauer 谱分析表明,在 700°C 以下退火的样品中主要相为 $\alpha\text{-Fe}$ 和 Fe_3B 相;在 700°C 以上退火非晶样品晶化到 $\alpha\text{-Fe}$, Fe_3B 和 $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ 相。 Fe_3B 相的含量随着退火温度的增加而减少。这与 X 射线衍射分析结果一致。非晶样品晶化后,平均超精细场迅速增加。在 650°C 下退火的样品中, Fe_3B 相的超精细场高于通常的 Fe_3B 相的值,这从表 2 中可看出。随着退火温度的增加, $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ 相的生成,样品中 Fe_3B 相的超精细场减少到通常的 Fe_3B 相的值。 Fe_3B 相的平均同质异能位移随着退火温度的增加而增加,在 750°C 退火的样品中 Fe_3B 相的平均同质异能位移接近于通常的 Fe_3B 相的值。综合 Mössbauer 谱分析和 X 射线衍射分析结果可以初步设想,非晶 $\text{Nd}_3\text{Fe}_{81}\text{B}_{16}$ 合金在 600°C 至 700°C 晶化,在结晶初期由于结晶不完善, Nd 原子可能进入到 Fe_3B 相中,与更多的

表 2 在 750°C 下退火的非晶 $\text{Nd}_3\text{Fe}_{81}\text{B}_{16}$ 合金的室温 Mössbauer 参数和相组成

相 组 成	晶位	含量 (%)	超精细场 $H_{\text{hf}}(\text{kOe})$	同质异能位移 $I_s(\text{mm s}^{-1})$	四极裂距 $Q_s(\text{mm s}^{-1})$
$\alpha\text{-Fe}$		46.15	331.66 ± 0.11	-0.003 ± 0.003	0.004 ± 0.002
Fe_3B	1	15.06	288.06 ± 0.35	0.065 ± 0.009	-0.004 ± 0.005
	2	15.06	267.28 ± 0.34	0.003 ± 0.009	0.045 ± 0.005
	3	15.06	226.58 ± 0.75	0.094 ± 0.020	0.005 ± 0.010
$\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$		8.67		0.027 ± 0.005	0.560 ± 0.010

注: 同质异能位移相对于 $\alpha\text{-Fe}$.

Fe 原子组成含 Nd 的 Fe_3B 相。从而改变 Fe_3B 相中 Fe 原子周围的环境, 致使 Fe_3B 相的晶格常数和超精细参数改变。随着退火温度的增加, Nd 原子与 Fe, B 原子生成 $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ 相, 含 Nd 的 Fe_3B 相的含量减少。

4. 磁性

在 60 kOe 磁场中, 测得的非晶 $\text{Nd}_3\text{Fe}_{81}\text{B}_{16}$ 合金在 1.5 K 下的饱和磁化强度为 192 emu/g 。根据平均场理论计算, 每个 Fe 原子的平均磁矩 $\bar{\mu}_{\text{Fe}} = 2.05 \mu_{\text{B}}$, 它比我们制备的非晶 $\text{Fe}_{81}\text{B}_{19}$ 合金中 Fe 原子的平均磁矩 $2.10 \mu_{\text{B}}$ 小, 表明 Nd 的加入减少了 Fe 原子的磁矩。其原因将另行讨论。

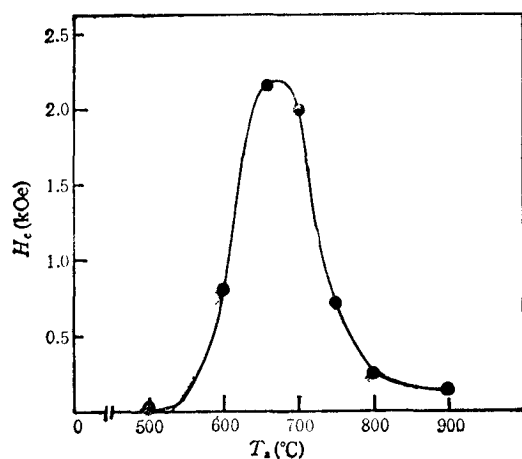
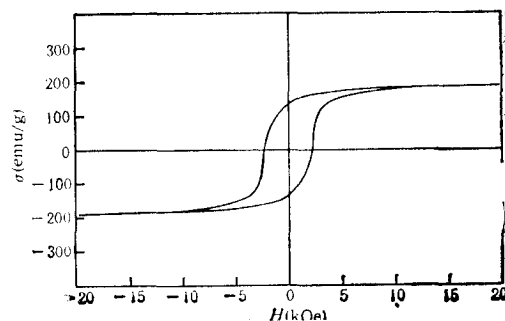
图 6 非晶 $\text{Nd}_3\text{Fe}_{81}\text{B}_{16}$ 合金的矫顽力随退火温度的变化关系图 7 在 660°C 下退火的非晶 $\text{Nd}_3\text{Fe}_{81}\text{B}_{16}$ 合金的室温磁滞迴线

图 6 给出在不同温度下退火的非晶 $\text{Nd}_3\text{Fe}_{81}\text{B}_{16}$ 合金的矫顽力随退火温度的变化关系。可以看出, 未退火样品的矫顽力小于 10 Oe, 这进一步证明样品的非晶状态。在晶化

温度以上,随着退火温度的增加矫顽力迅速增加。大约在 660°C 矫顽力达到最大值,然后下降。矫顽力随退火温度的变化可能与样品中含 Nd 的 Fe_3B 相的含量以及微结构有关。在晶化温度以上随着退火温度的增加,含 Nd 的 Fe_3B 相的含量增加,在 660°C 下退火后达到最大值,同时样品中的微结构达到最佳状态,因此矫顽力最大。在更高温度退火,顺磁的 $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ 相生成,而含 Nd 的 Fe_3B 相的含量减少, $\alpha\text{-Fe}$ 的含量增加,于是矫顽力下降。

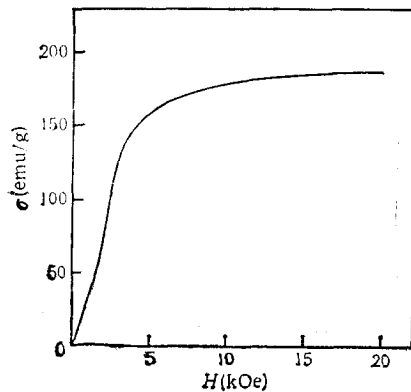


图 8 在 660°C 下退火的非晶 $\text{Nd}_3\text{Fe}_{81}\text{B}_{16}$ 合金的磁化曲线

图 7 是在最佳退火条件下退火的 $\text{Nd}_3\text{Fe}_{81}\text{B}_{16}$ 样品的室温磁滞回线,它的内禀矫顽力 $H_c = 2.15 \text{ kOe}$, 饱和磁化强度 $\sigma_s = 189 \text{ emu/g}$, 剩磁比 $\sigma_r/\sigma_s = 0.7$. 从 $B-H$ 退磁曲线,可以得到 $\text{Nd}_3\text{Fe}_{81}\text{B}_{16}$ 合金的技术磁性如下: $B_r \approx 12 \text{ kG}$, $H_c = 2 \text{ kOe}$, $(BH)_{\max} \approx 8 \text{ MGOe}$. 此合金的取向度较差,可以预言在晶粒取向后它的性能还可进一步提高。与目前广泛使用的钕铁氧体和锆铁氧体的技术磁性^[11]相比(见表 3), H_c 相近,但 B_r 和 $(BH)_{\max}$ 高很多。这种永磁材料含 Nd 很少,我国的 Nd 资源又特别丰富,因此它很可能作为一种新的廉价永磁材料而得到应用。

为了研究这种材料的矫顽力机制,测量了在最佳退火温度 660°C 下退火的样品的磁化和反磁化曲线。图 8 是样品的磁化曲线。可以看出,磁化曲线的陡峻部分的磁场与 H_c 的数值相当。图 9 给出在不同磁化场磁化的样品的磁滞回线。在低于最大矫顽力的磁化场磁化时样品的矫顽力和剩磁是低的。当磁化场接近最大矫顽力时,矫顽力和剩磁迅速增加(见图 10 和图 11)。扫描电子显微镜观察表明,将样品放大 4×10^4 倍仍然不能看到晶粒,表明样品的晶粒小于 $250 \text{ \AA}$ 。磁畴可能为单畴或由几个晶粒组成,如 Mishra^[12] 在 NdFeB 薄带中观察到的那样。这样的微结构和上述类型的磁化曲线、磁滞回线以及 B_r-H , H_c-H 曲线,可以用与文献[13]相似的磁化和反磁化过程来解释。在热退磁状态下畴壁钉扎在外部晶粒的边界上。在低磁化场下的磁化主要由于磁化矢量的转动过程,因此磁化强度缓慢地增加。当磁化场接近矫顽力场时,钉扎的畴壁进行不可逆壁移,导致磁矩的反转,完成大量的磁化及反磁化。

表 3 非晶 $\text{Nd}_3\text{Fe}_{81}\text{B}_{16}$ 合金的永磁性能与几种永磁材料性能的比较

材 料	$(BH)_{\max}$ (MGOe)	B_r (kG)	H_c (kOe)
钕铁氧体(各向同性)	0.9	2.0	1.8
钕铁氧体(各向异性)	3.5	3.84	2.0
锆铁氧体(各向异性)	4.9	4.47	2.39
MnBi (各向异性)	5.3	4.5	3.5
$\text{Nd}_3\text{Fe}_{81}\text{B}_{16}$	~ 8	~ 12	2.0

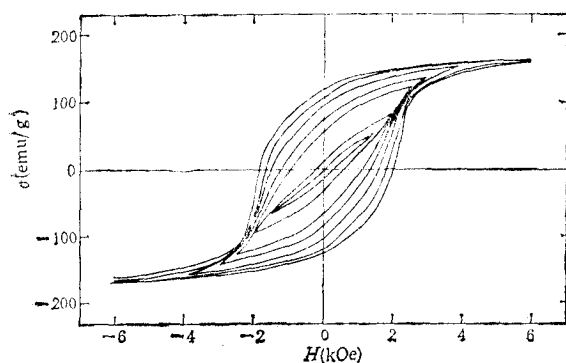


图 9 在 660°C 下退火的非晶 $\text{Nd}_3\text{Fe}_{81}\text{B}_{16}$ 合金的局部磁滞迴线

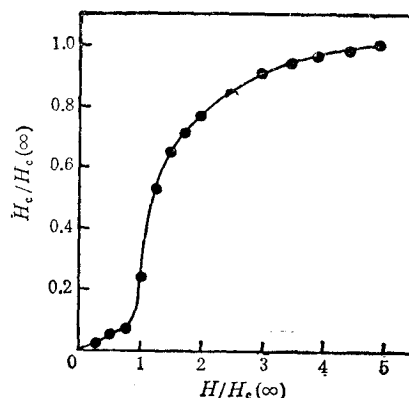


图 10 在 660°C 下退火的非晶 $\text{Nd}_3\text{Fe}_{81}\text{B}_{16}$ 合金的内禀矫顽力 H_c 与磁化场 H 的关系; H_c 和 H 用饱和磁化样品的矫顽力 $H_c(\infty)$ 约化

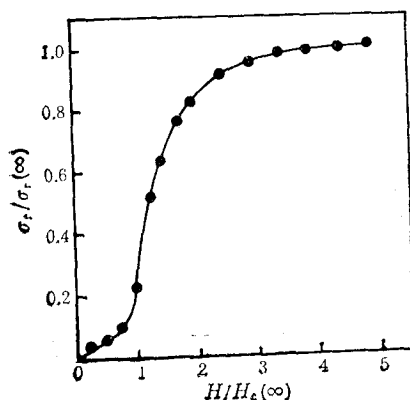


图 11 在 660°C 下退火的非晶 $\text{Nd}_3\text{Fe}_{81}\text{B}_{16}$ 合金的剩磁 σ_r 与磁化场 H 的关系; σ_r 和 H 分别用饱和磁化样品的 $\sigma_r(\infty)$ 和 $H_c(\infty)$ 约化

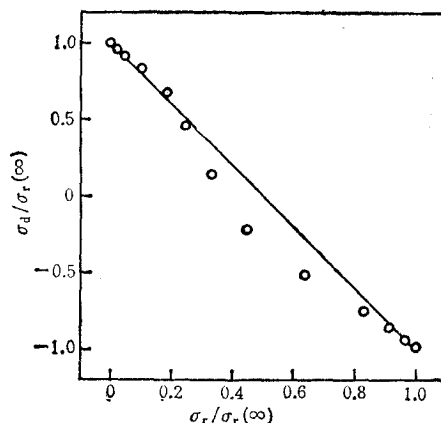


图 12 用饱和磁化样品的剩磁 $\sigma_r(\infty)$ 约化的剩磁 σ_d 与 σ_r 的关系

剩磁反映了磁矩的反转程度, 它可以提供一个磁化和反磁化行为的定量比较. 对于一个无相互作用的单轴单畴颗粒的集合体, 剩磁之间存在下列关系^[14]:

$$B_d(H_m) = B_r(\infty) - 2 B_r(H_m)$$

或

$$\sigma_d(H_m) = \sigma_r(\infty) - 2 \sigma_r(H_m). \quad (1)$$

这里 $\sigma_d(H_m)$ 是一个饱和磁化后的样品在反向磁场 $-H_m$ 反磁化后的剩磁; $\sigma_r(H_m)$ 是样品磁化到 H_m 后的剩磁; $\sigma_r(\infty)$ 是样品饱和磁化后的剩磁. Gaun 等人^[15]指出, 如果在磁化和反磁化状态中用相同的畴壁钉扎机制导致磁矩反转, 这个关系也适用于畴壁钉扎情况. 图 12 是用 $\sigma_r(\infty)$ 约化的 σ_d 随 σ_r 变化的关系曲线. 图 12 中直线代表方程 (1), 圆圈表示实验结果, 可以看出在低于矫顽力的磁化场下磁化的样品的测量结果与方程 (1) 符合得相当好.

本文中部分测量工作得到中国科学院物理研究所磁学开放研究实验室的资助.

- [1] T. Mizoguchi, K. Yamauchi, H. Miyajima, In "Amorphous Magnetism", ed. Hooper and de Groaf, Plenum Press, (1973), p. 325.
- [2] 詹文山、沈保根、赵见高, 物理学报, **34**(1985), 1613.
- [3] L. Potocký, L. Novák, A. Lovas, É. Kisdi-Kosztó, J. Takács, *J. Magn. Magn. Mat.*, **26**(1982), 112.
- [4] O. Dusa, L. Potocký, L. Novák, É. Zsoldos, E. Kisdi-kosztó, A. Lovas, K. Zámbo-Balla, *J. Magn. Magn. Mat.*, **41**(1984), 119.
- [5] B. X. Gu, B. G. Shen, S. Methfessel, H. R. Zhai, *Solid State Commun.*, (1989), to be published.
- [6] L. Gránásy A. Lovas, L. Kiss, T. Kemény, É. Kisdi-Kosztó, *J. Magn. Magn. Mat.*, **26**(1982), 44.
- [7] A. Bezinge, H. F. Braun, J. Muller, K. Yvon, *Solid State Commun.*, **55**(1985), 131.
- [8] C. L. Chien, D. Musser, E. M. Gyorgy, R. C. Sherwood, H. S. Chen, *Phys. Rev.*, **B20**(1979), 283.
- [9] M. W. Ruckman, R. A. Levy, A. Kessler, R. Hasegawa, *J. Non-Cryst. Solids*, **40**(1980), 393.
- [10] G. L. Caer, J. M. Dubois, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **64**(1981), 275.
- [11] 李荫远、李国栋, 铁氧体物理学, 科学出版社, (1978), 452 页.
- [12] Raja K. Mishra, *J. Magn. Magn. Mat.*, **54—57**(1986), 450.
- [13] F. E. Pinkerton, D. J. van Wingerden, *J. Appl. Phys.*, **60**(1986), 3685.
- [14] E. P. Wohlfarth, *J. Appl. Phys.*, **29**(1958), 595.
- [15] P. Gaunt, G. Hadjipanayis, P. Ng., *J. Magn. Magn. Mat.*, **54—57**(1986), 841.

CRYSTALLIZATION OF AMORPHOUS $\text{Nd}_3\text{Fe}_{81}\text{B}_{16}$ ALLOYS AND ITS INFLUENCE ON MAGNETIC PROPERTIES AND MÖSSBAUER SPECTRA

GU BEN-XI ZHAI HONG-RU

Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University

SHEN BAO-GEN

Institut of physics, Academia Sinica

S. METHFESSEL

Institut für Experimentalphysik IV, Ruhr-Universität Bochum, West Germany

(Received 15 January 1989)

ABSTRACT

Crystallization and its influence on magnetic properties and Mössbauer spectra in the rapidly solidified amorphous $\text{Nd}_3\text{Fe}_{81}\text{B}_{16}$ alloys are reported. The addition of 3at% Nd to FeB alloys raises the crystallization temperature from 435°C for $\text{Fe}_{81}\text{B}_{19}$ to 523°C for $\text{Nd}_3\text{Fe}_{81}\text{B}_{16}$. After the crystallization at the optimal annealing condition the magnetic properties as permanent magnet were obtained to be: $B_r \approx 12\text{kG}$, $H_c = 2\text{kOe}$, and $(BH)_{\max} \approx 8\text{MGOe}$, with room temperature saturation magnetization $\sigma_s = 189\text{ emu/g}$, remanence ratio $\sigma_r/\sigma_s = 0.7$ and intrinsic coercivity $H_c = 2.15\text{kOe}$. Comparing with widely used anisotropic $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ferrite, its B_r and $(BH)_{\max}$ is much higher. Therefore this material may be developed into a new cheap permanent magnet. The influence of small addition of Nd on the physical properties of the alloys are discussed. Based on the data from X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy, SEM and magnetic measurements, the mechanism controlling the magnetization and demagnetization processes is thought to be domain wall pinning.