

$\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{14}\text{B}$ 的低温内禀矫顽力*

杨应昌 张晓东

北京大学物理系, 北京, 100871

1989 年 4 月 4 日收到

当 $x < 0.5$ 时, $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{14}\text{B}$ 可形成四方晶体结构, 空间群为 $P4_2/mnm$. 在低温下, 该三元化合物的大块铸态样品具有高矫顽力. 此矫顽力不依赖于热处理等工艺过程, 因此具有内禀性质. 内禀矫顽力 H_c 与样品的成分有关. $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{14}\text{B}$ 的起始磁化曲线具有传播场 H_p , 并且 H_p 的数值与 H_c 接近. 这表明内禀矫顽力是由畴壁钉扎造成的. 研究了 H_c 与温度的变化关系, 并估算了钉扎位垒的强度. 测量了 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{14}\text{B}$ 的居里温度和饱和磁化强度. 在此三元化合物中, 交换作用随 Mn 对 Fe 的替换而急剧降低. 这使得畴壁厚度变窄. $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{14}\text{B}$ 的磁化和反磁化行为可用窄畴壁的特征来解释.

PACC: 7550B; 7560

一、引 言

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型磁体与 SmCo_5 型磁体一样, 就其本质, 高矫顽力来源于强的易轴磁晶各向异性. 但是, 矫顽力是一个结构灵敏量. 对目前通用的烧结磁体来说, 当样品的成分确定以后, 矫顽力的数值仍可有巨大的变化. 它依赖于颗粒度、烧结温度以及热处理制度等. 而块状的铸态样品一般不具有矫顽力. 永磁工艺的关键及难度, 都在于如何控制和实现高矫顽力.

能否另辟途径以避免繁杂的工艺来产生高矫顽力? 这是一个值得探索的具有理论意义和经济价值的问题. Barbara 等人发现在稀土化合物 Dy_3Al_2 中, 对于铸态块状样品, 在低温下呈现高矫顽力^[1]. 继而, 在 $\text{SmCo}_5\text{xCu}_{5-5\text{x}}$ 和 $\text{SmCo}_5\text{xNi}_{5-5\text{x}}$ 等三元稀土-过渡族金属间化合物中, 也发现在低温下具有内禀矫顽力^[2-4]. 所有这些样品的特点是具有高单轴磁晶各向异性和低的交换作用. 而磁体的畴壁厚度是与 $\sqrt{A/K}$ 成比例的, 其中 A 为交换能常数, K 为磁晶各向异性常数. 一般认为内禀矫顽力是与窄畴壁的反磁化过程相联系的. 因此, 研究形成窄畴壁的条件和实现内禀矫顽力的途径, 是探索制造永磁体的另一途径.

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型磁体是具有高磁能积的稀土-铁永磁体, 具有广泛的应用前景. 研究 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物矫顽力各种可能的成因, 更具有实际意义. 我们以前的工作表明, 在相当宽的成分范围内, 可以用 Mn 代 Fe 形成三元金属间化合物 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{14}\text{B}$,

* 国家自然科学基金资助的课题.

而这种代换导致居里温度急剧下降^[1]。这意味着在此类三元化合物中畴壁厚度有可能变窄。作为这一研究的继续,本文报道在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型金属间化合物中,观察到的低温内禀矫顽力及其有关的特征。

二、实验方法

制备样品的原料: 稀土金属的纯度大于 99.9%, 金属 Fe, Mn 及合金 FeB 的纯度均大于 99.5% 配料时,适当考虑了稀土金属与 Mn 的挥发量。样品在先抽真空后充氩气的电弧炉中熔炼。真空度为 10^{-3} Torr, 用氩气冲洗 3—5 次。为了使结构均匀,反复熔炼 3 次。其中,有些样品并分别在 700°C 和 900°C 进行了真空热处理,保温时间 24 h。

利用粉末 X 射线衍射及磁热分析,鉴定了样品晶体结构的单相性。

利用提拉法在热退磁状态测量了样品的磁化曲线和磁滞回线。磁场强度高达 70 kOe, 温度范围为 1.5 K 至室温。测量精度高于 5×10^{-4} emu。利用振动样品磁强计在弱场下测量了样品的居里温度。所测样品均为未经任何处理的块状铸态样品。只在有些情况下,为观测热处理对矫顽力是否有影响,才同时测量了一些经过不同温度退火的样品。

三、结果与讨论

1. 晶体结构和内禀磁性

当 $x < 0.5$ 时, $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{14}\text{B}$ 形成 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型四方晶体结构,空间群为 $P4_2/\text{mmn}$ 。 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{14}\text{B}$ 的居里温度,在 $T = 1.5\text{K}$ 和磁场 $H = 70\text{ kOe}$ 时所测的饱和磁化强度 σ_s , 以及在室温时所测的晶格常数 a, c 和单胞体积 V 列于表 1。

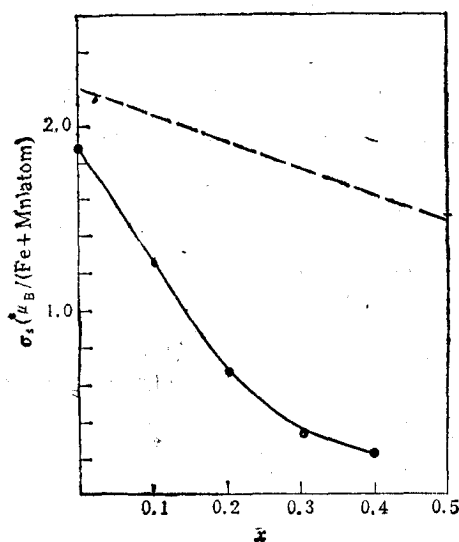


图1 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{14}\text{B}$ 的饱和磁矩随 Mn 成分 x 的变化 虚线为刚带模型的结果

从表 1 的实验结果中有两点应该指出的是: (1) 所列样品从 X 射线衍射图中看出都是单相结构, 没有发现明显的另相。因为 Mn 原子大于 Fe 原子, 一般说来, 晶胞体积将随 Mn 代换量的增加而增加。但从表 1 中看出, 在 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{14}\text{B}$ 系列中, 晶格常数与单胞体积随 x 的变化, 在 $x = 0.2$ 处呈现极小值。这种非单调性的变化是由于迭加了自发磁致伸缩的贡献而造成的。实验表明, 当温度低于居里温度时, $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{14}\text{B}$ 具有强烈的自发磁致伸缩, 产生明显的热膨胀反常。随 x 的增加, 居里温度降低, 在室温

时热膨胀反常效应的贡献变弱, 导致在 $x < 0.2$ 时, 晶胞体积随 x 的增加而减小。而当 $x > 0.2$ 时, 居里温度低于室温, 在室温时无自发磁致伸缩的贡献, 所以晶胞体积随 x 增

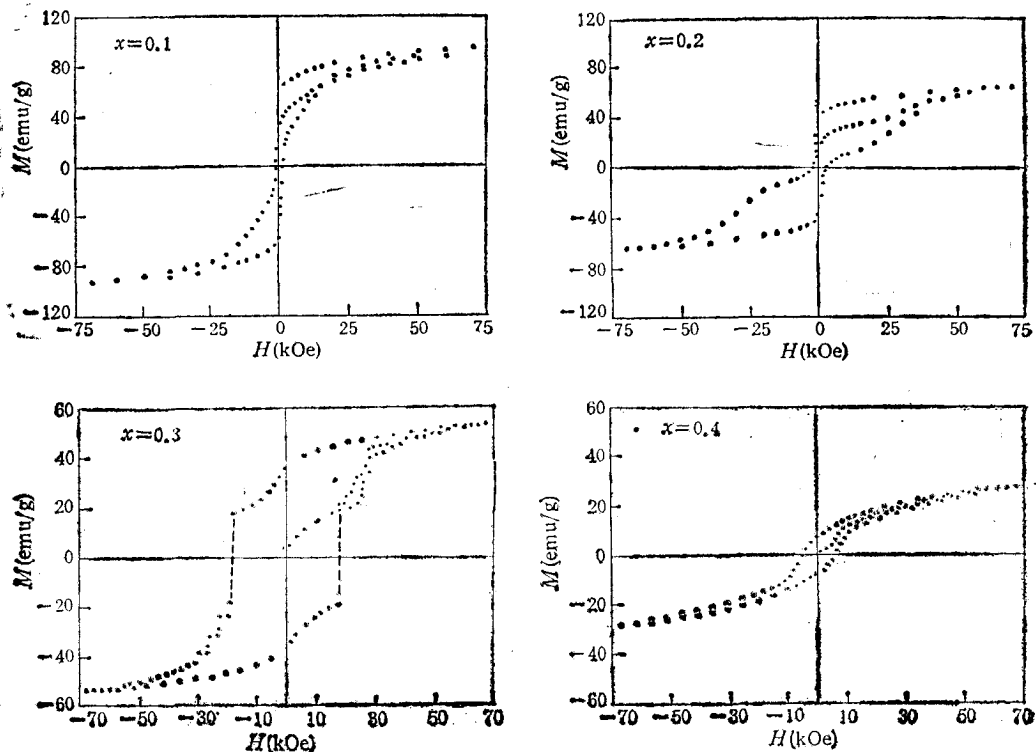
表1 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{14}\text{B}$ 的晶体学和磁学参量

x	0.00	0.10	0.20	0.30	0.40
$a(\text{\AA})$	8.8097	8.7898	8.7663	8.7904	8.8126
$c(\text{\AA})$	12.1979	12.1870	12.1511	12.1880	12.2194
$V(\text{\AA}^3)$	946.68	941.57	937.78	941.78	948.98
$\sigma_s(\text{emu/g})$	136.08	93.23	64.32	53.26	28.15
$T_c(\text{K})$	575	450	325	180	104

加而增加。而自发磁致伸缩的成因,认为是与在 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{14}\text{B}$ 中某些近邻原子间存在反铁磁交换作用相关^[6]。(2) $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{14}\text{B}$ 的饱和磁矩和居里温度随 Mn 代换量 x 增加而锐减。饱和磁矩随 x 而变化的程度,远不能用刚带模型来解释。图 1 给出 $\text{Y}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{14}\text{B}$ 的饱和磁矩随 Mn 成分 x 的变化,虚线是刚带模型的计算结果。这意味着,在 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{14}\text{B}$ 中,随 Mn 代换量的增加,反铁磁性耦合可能在增强。

2. $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{14}\text{B}$ 的内禀矫顽力

图 2 为温度 $T = 1.5 \text{ K}$ 时 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{14}\text{B}$ 热退磁状态下的磁化曲线与磁滞回线。这里,需再次强调说明的是,所测的是未经任何处理的块状铸态样品。其矫顽力具有

图2 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{14}\text{B}$ 在 $T = 1.5 \text{ K}$ 时的起始磁化曲线与磁滞回线

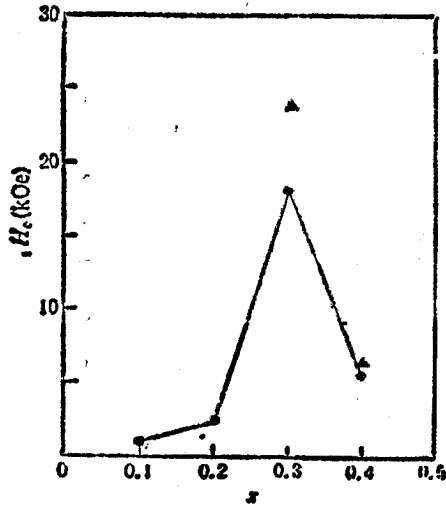


图3 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{14}\text{B}$ 在 $T = 1.5 \text{ K}$ 时的内禀矫顽力 H_c 随 x 的变化 ▲表示在磁化曲线上发生巴克豪森跳跃时的传播场 H_p

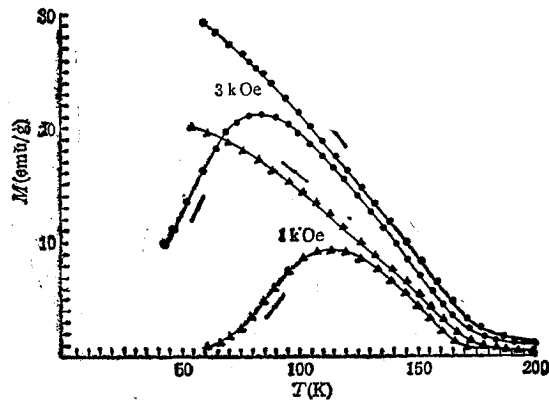


图4 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3})_{14}\text{B}$ 的磁热曲线 首先零场冷却至低温,加磁场 H 升温测量,然后有场冷却,测量 $M-T$ 曲线; ▲为 $H = 1 \text{ kOe}$; ●为 $H = 3 \text{ kOe}$

内禀性质,在确定温度下,只依赖于样品的成分。 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{14}\text{B}$ 的内禀矫顽力 H_c 随 x 增加而增加,在 $x = 0.3$ 附近,达到极大值约为 18 kOe ,见图3。从退磁状态所测的磁化曲线看出,存在巴克豪森跳跃的传播场 H_p 。当磁场 $H > H_p$ 时,磁化强度发生跳跃式的增长。而 H_p 的数值与 H_c 相当,两者对比示于图3中。磁化曲线的这一特点,反映了内禀矫顽力是由于畴壁钉扎造成的。

作为示例,图4给出 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3})_{14}\text{B}$ 的磁热曲线。图4中所示的两条曲线,分别在零场退磁状态下冷却至低温,在不同的恒定磁场下升温测量的。测量表明,在低温时磁化强度很低,当升至某一温度,磁化强度骤增,呈现峰值。峰值对应的温度与外加恒定磁场的强度有关。磁场强度增高时,峰值向低温移动。这反映了不可逆畴壁运动的热激活过程。若从高温部分加磁场降温时,磁热曲线如箭头所示,反映了畴壁移动的不可逆性。

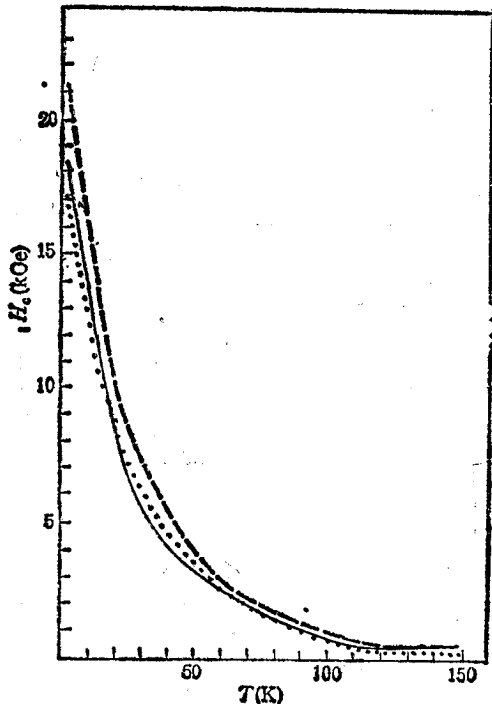


图5 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3})_{14}\text{B}$ 的内禀矫顽力与温度关系——为淬火状态;.....为在 900°C 退火 24 h ; ——为在 700°C 退火 24 h

比较。从图5中看出,矫顽力与热处理制度没有敏感的依赖性,各种样品的矫顽力与温度

有相同的依赖关系。再一次表明与矫顽力相联系的畴壁钉扎具有内禀性质。

在 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 金属间化合物中,磁晶各向异性主要取决于 R 次晶格。作为初级近似,用单离子模型来分析时,在 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{14}\text{B}$ 中,以 Mn 原子置换部分 Fe 原子时,对 Nd 次晶格的磁晶各向异性没有重要影响。而 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的居里温度主要依赖于 Fe 次晶格的 Fe-Fe 交换作用。随着 Mn 对 Fe 的置换,居里温度和饱和磁矩急剧下降,表明总的交换作用迅速减弱。这样,正好满足产生窄畴壁的条件。对 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{14}\text{B}$ 的畴壁厚度可做一粗略估计。畴壁厚度 δ 可用下式表达:

$$\delta = \pi[A/(K_1 + K_2)]^{1/2},$$

式中 A 为平均交换积分常数, K_1 和 K_2 为磁晶各向异性常数。从室温至低温的范围内,可以认为 A 变化不大,则畴壁厚度的变化主要取决于 K_1 和 K_2 随温度的变化。表 2 为 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 在室温和 4.2 K 时的 K_1 , K_2 和相应估算的畴壁厚度。

表 2 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的各向异性常数和相应的畴壁厚度

	$K_1(\times 10^7 \text{ergs/cm}^2)$	$K_2(\times 10^7 \text{ergs/cm}^2)$	$\delta(\text{\AA})$
$T = 300\text{K}$	5.0	0.66	52 ^[7]
$T = 4.2\text{K}$	-16 ^[8]	28 ^[8]	35

根据表 1 中的数据,可估算 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{14}\text{B}$ 的畴壁厚度。由于在低温下 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的磁晶各向异性主要取决于 Nd 次晶格,所以可以忽略随 Mn 对 Fe 的代换所引起的在磁晶各向异性上的差异。而代换效应主要表现在饱和磁矩和居里温度骤减。平均交换积分可认为与 T_c 成正比,所以在 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{14}\text{B}$ 中,平均畴壁厚度与 $\sqrt{T_c}$ 成正比。按照表 1 中有关 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{14}\text{B}$ 的磁性数据,可以算出它们的平均畴壁厚度,见表 3。

表 3 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{14}\text{B}$ 的平均畴壁厚度

x	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4
$\delta(\text{\AA})$	35	32	27	20	15

可以看出, $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{14}\text{B}$ 的平均畴壁厚度随 x 的增加而变小。同时,应该看到在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 中, Fe-Fe 交换作用依赖于 Fe 原子的近邻数目及其间距。当以 Mn 原子置换部分的 Fe 原子时,在不同晶位上改变了 Fe 原子的近邻对数,从而在不同晶位上造成了交换作用的涨落。对应于弱交换作用的原子层,其畴壁厚度远低于平均厚度,可仅有几个原子间距,并且相应的畴壁能低,从而形成窄畴壁的钉扎中心,介于这些弱交换作用的原子层之间形成位垒。

与在 $\text{RCO}_5\text{Ni}_{1-5x}$ 和 $\text{RCO}_5\text{Cu}_{1-5x}$ 所观测的结果相同,在 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{14}\text{B}$ 中观测到下列磁化行为,即(1)内禀矫顽力 iH_c 。

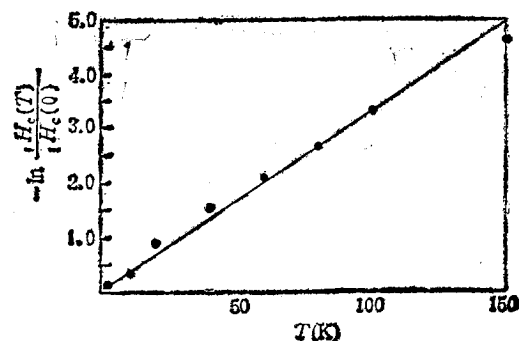


图 6 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3})_{14}\text{B}$ 的 $-\ln[iH_c(T)/iH_c(0)]$ 与 T 的关系曲线

与成分 x 的依赖关系; (2) $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3})_{14}\text{B}$ 对称性的磁滞回线和具有巴克豪森跳跃场 H_p 的磁化曲线; (3) 与热激活运动相关的磁化过程, 这些都显示了窄畴壁磁化行为的各种特征^[2]. 如果假设由于交换作用的起伏而形成畴壁的钉扎中心, 那么可根据内禀矫顽力 iH_c 随温度变化的实验结果, 估算钉扎的势垒高度. 试考虑热运动对一个钉扎在深度为 E_c 的势垒处的畴壁的影响, 根据热力学理论, $iH_c(T) = iH_c(0)\exp(-K_B T/E_c)$, 可以得到 $\ln[iH_c(T)/iH_c(0)]$ 与 T 的线性关系. 对于 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3})_{14}\text{B}$, 根据测量值可近似取 $iH_c(0) = 20\text{kOe}$. 图 6 表明 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3})_{14}\text{B}$ 的实验值是一条符合得很好的直线. 由直线斜率求出势垒高度 $E_c \approx 4 \times 10^{-15}\text{erg}$.

在 $\text{Y}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{14}\text{B}$ 中, 观测到同样的矫顽力随成分 x 变化的依赖关系, 只是内禀矫顽力的数值下降, 见表 4.

表 4 $\text{Y}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{14}\text{B}$ 的 iH_c 随成分 x 的变化

x	0.10	0.20	0.30	0.40
$iH_c(\text{kOe})$	0.3	0.9	2.8	2.5

这说明畴壁的钉扎是由于 Mn 的代换效应所引起的. 对于 $\text{Pr}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{14}\text{B}$, $\text{Dy}_2 \cdot (\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{14}\text{B}$ 和 $\text{Tb}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{14}\text{B}$ 的研究表明, 当稀土离子的磁晶各向异性增强时, 窄畴壁的特征更为明显, 详细的结果, 将另文讨论.

- [1] B. Barbara, C. Beale and R. Lemaire, *J. Phys. (Paris)*, 32(1971), 299.
- [2] K. H. J. Buschow and M. Brouha, *J. Appl. Phys.*, 47(1976), 1653.
- [3] H. Oesterreicher, F. T. Parker and M. Misroch, *J. Appl. Phys.*, 49(1978), 2058.
- [4] H. Oesterreicher, F. T. Parker and M. Misroch, *Phys. Rev.*, B18(1978), 480.
- [5] Ying-chang Yang (杨应昌), Wen-Wang Ho (何文望), Hai-ying Chen (陈海英) Jin Wang (王进) and Jian Lan (兰健), *J. Appl. Phys.*, 57(1985), 4118.
- [6] Ben-pei Cheng (程本培), Shou-can Fu (傅守灿), Ying-chang Yang (杨应昌) and W. J. Jamec, *J. Appl. Phys.*, 64(1988), 5543.
- [7] M. Sagawa, S. Fujimura, H. Yamamoto, Y. Matsuura, S. Hirose and K. Hiraga, *Proceedings of the 4th International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth-Transition Metal Alloys*, ed. K. Strnat, Dayton Univ. Press. Dayton, (1985), p. 725ff.
- [8] H. Yamauchi, M. Yamado, Y. Yamaguchi and H. Yamamoto, *J. Magn. Magn. Mat.*, 54—57(1986), 575.

INTRINSIC COERCIVITY AT LOW TEMPERATURES IN $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{14}\text{B}$

YANG YING-CHANG ZHANG XIAO-DONG

Department of Physics, Peking University, Beijing, 100871

(Received 4 April 1989)

ABSTRACT

$\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{14}\text{B}$ crystallize in the tetragonal structure, space group $P4_2/mnm$, when $x < 0.5$. A large coercive force has been observed at $T = 1.5\text{K}$ in the as-cast bulk samples of the pseudoternary compounds. It does not depend on treatment such as milling, sintering and annealing. Accordingly, the coercive force must be intrinsic. The intrinsic coercive force iH_c shows a composition dependence. The form of the virgin magnetization curve is characterized by a propagate field H_p . The value of H_p is close to that of iH_c , indicating that the intrinsic coercive force is created by domain wall pinning. The temperature dependence of iH_c were studied. The strength of the pinning potential barrier was estimated. The Curie temperature and saturation magnetization of $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{14}\text{B}$ were measured. The exchange interaction in the pseudoternary compounds decreases dramatically with substitution of Mn for Fe. That results in a decrease of the thickness of domain walls. The magnetization and demagnetization behaviors in $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{14}\text{B}$ can be understood in terms of narrow domain walls.

PACC: 7550B; 7560G