

纳米软磁合金的双相无规磁各向异性模型^{*}

纪 松

(中国兵器工业总公司第五二研究所宁波分所, 宁波 315040)

杨国斌 王 润

(北京科技大学材料科学与工程系, 北京 100083)

(1995 年 6 月 27 日收到; 1995 年 10 月 11 日收到修改稿)

按照 Alben 非晶无规磁各向异性的处理方法, 考虑纳米软磁合金的双相组织结构的特点, 提出了双相无规磁各向异性模型, 得到了纳米软磁合金的有效磁各向异性与显微结构参数及铁磁相磁特性参数间的关系, 探讨了磁性与有效磁各向异性的关系. 用 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_{1.0}\text{Nb}_{3.0}\text{Si}_{13.5}\text{B}_{9.0}$ 纳米软磁合金的 X 射线衍射结构分析及磁测量结果进行了分析及验证, 为上述研究提供了有力的支持.

PACC: 7530G; 7550K; 7550R

1 引 言

在以往软磁合金的组织结构设计, 为减小磁畴运动阻力, 提高软磁性能, 总是设法减少晶界面积, 如采用单相粗晶及无晶界的非晶态等. 用非晶晶化法制备的纳米软磁合金, 在其内部含有尺寸为 10—15 nm 的纳米晶情况下, 仍具有极为优异的软磁性能, 其相对起始磁导率 μ_i 可达 10^5 数量级^[1], 这与传统的软磁合金组织结构优化原则不符. 目前一般按 Herzer 的有效磁各向异性理论来解释纳米软磁合金的高性能的物理根源, 其要点是: 由于超微纳米晶粒间的铁磁交换耦合作用, 使纳米晶粒内的局域磁晶各向异性被有效地平均掉了, 显著降低了合金的磁各向异性, 因而合金具有高软磁性能, 并给出^[2-4]

$$\langle K \rangle = \frac{K_1^4 D^6}{A^3}, \quad \mu_i = P_\mu \frac{J_s^2}{\mu_0 \langle K \rangle}, \quad (1)$$

式中 K_1 为纳米晶的局域磁晶各向异性常数, D 为晶粒尺寸, A 为交换积分常数, J_s 为饱和磁化强度, P_μ 为常数, $\langle K \rangle$ 为有效磁各向异性, μ_i 为相对起始磁导率. 从 Herzer 理论给出的结果来看, 在定性解释纳米软磁合金高性能的物理起源问题上, 无疑是成功的. 但该理论主要反映了纳米晶因素, 没有计入纳米软磁合金中的非晶相的作用, 与纳米软磁合金的双相组织结构的特点不符, 无法全面解释合金的磁性与显微结构参数及晶化退火温度间的关系.

实际上, 有关纳米晶体材料的磁各向异性问题, 早在 60 年代 Hoffmann^[5] 在研究坡莫

^{*} 国家八五攻关项目及快速凝固非平衡合金国家重点实验室资助的课题.

合金薄膜的磁化矢量链波结构问题时,已用微磁学理论作了严格的分析,给出薄膜的有效磁晶各向异性 K_{eff}

$$K_{\text{eff}} = K / \sqrt{N}, \quad (2)$$

K 为磁晶各向异性常数, N 为耦合区域内的晶粒个数. Hoffmann 还估算出 N 约为 10^4 , 则 $K_{\text{eff}} = 0.01 K$, 比 K 小了二个数量级.

70 年代末, Alben^[6]研究了由短程有序范围内原子晶场不对称性所产生的局域磁各向异性对非晶合金的磁结构及磁性的影响,提出了非晶无规磁各向异性模型,给出非晶合金的平均磁各向异性能 $\bar{F}_a$

$$\bar{F}_a \sim -K_2 (d/L)^{3/2}, \quad (3)$$

K_2 为局域磁各向异性, d 为结构相关长度, L 为磁相关长度.

上述理论研究表明,对纳米晶及原子短程有序的非晶态这类微小粒子体系,影响磁性的磁各向异性因素并非直接等于局域磁各向异性,而是其涨落,即有效值.

由于纳米软磁合金是一种双相材料,因而在研究其有效磁各向异性问题时,不能直接套用 Hoffmann 及 Alben 的研究结果.本文按照 Alben 的处理方法,提出了纳米软磁合金的双相无规磁各向异性模型,并用 $\text{Fe}_{73.5} \text{Cu}_{1.0} \text{Nb}_{3.0} \text{Si}_{13.5} \text{B}_{9.0}$ 纳米软磁合金的实验结果进行了分析讨论.

2 双相无规磁各向异性模型

现有的研究表明,纳米软磁合金是一种由纳米晶及非晶相构成的双相材料,纳米晶粒的晶体学取向呈无规分布.因此,可将合金中每个纳米晶粒和非晶相内每个尺度为原子短程有序范围的微区视为具有一定的磁化矢量及呈无规分布的局域磁各向异性的铁磁单元.铁磁单元内的原子磁矩平行一致排列,相应的交换作用能可视为常数.各相邻铁磁单元依靠单元界面处原子的交换耦合作用发生铁磁耦合.

Alben 在非晶无规磁各向异性模型中定义了两个特征长度,即结构相关长度(structural correlation length) d 和磁相关长度(magnetic correlation length) L , 在 d 范围内,局域易磁化轴方向不变,在 L 范围内,磁化矢量方向不变.对纳米软磁合金,存在纳米晶和非晶相的两类局域磁各向异性,其相应的结构相关长度则分别为纳米晶的晶粒尺寸 D 和非晶相的原子短程有序范围 δ ,两者在尺度上均为纳米级.若从磁各向异性能考虑,各铁磁单元内的磁化矢量应在局域易磁化轴方向上,以降低磁各向异性能.但磁化矢量在纳米尺度上的频繁换向,将消耗更多的交换作用能,不利于体系总能量的降低.因此,在铁磁耦合的作用下,一定尺度内的各相邻铁磁单元的磁化矢量方向将保持基本一致,以降低交换作用能,此尺度即为磁相关长度 L . L 的大小应取决于磁相关体积 L^3 内磁各向异性能及交换作用能的平衡,并可认为 $L \gg D, \delta$.

依照 Alben 的处理方法,并考虑纳米软磁合金中 bcc 纳米晶的三轴易磁化和非晶相的单轴易磁化的差异,在磁相关体积 L^3 内,应有平均磁各向异性能密度 $\bar{F}_a$

$$\bar{F}_a = - \left(\frac{K_c}{\sqrt{3 N_c}} + \frac{K_a}{\sqrt{N_a}} \right), \quad (4)$$

K 为局域磁各向异性, N 为 L^3 内铁磁单元个数,

$$N_c = V_c L^3 / D^3, \quad N_a = V_a L^3 / \delta^3, \quad (5)$$

V 为体积分数. 考虑到纳米软磁合金为双相体系, 则应有

$$V_c + V_a = 1. \quad (6)$$

以上诸参数中下标 a 及 c 分别代表非晶相和纳米晶.

将(5)式代入(4)式得

$$\bar{F}_a = - \left(\frac{K_c D^{3/2}}{\sqrt{3 V_c}} + \frac{K_a \delta^{3/2}}{\sqrt{V_a}} \right) L^{-3/2}. \quad (7)$$

平均交换作用能密度 $\bar{F}_{ex}$

$$\bar{F}_{ex} = \frac{A_c}{L^2} V_c + \frac{A_a}{L^2} V_a, \quad (8)$$

A 为交换积分常数.

当体系处于能量最低状态时, 应有

$$\frac{\partial \bar{F}}{\partial L} = \frac{\partial (\bar{F}_a + \bar{F}_{ex})}{\partial L} = 0, \text{ 得}$$

$$L = \frac{16}{9} (A_c V_c + A_a V_a)^2 \left(\frac{K_c D^{3/2}}{\sqrt{3 V_c}} + \frac{K_a \delta^{3/2}}{\sqrt{V_a}} \right)^{-2}. \quad (9)$$

将(9)式代入(7)式中, 则可得有效磁各向异性 $\langle K \rangle$

$$\langle K \rangle \propto -\bar{F}_a = \left(\frac{K_c D^{3/2}}{\sqrt{3 V_c}} + \frac{K_a \delta^{3/2}}{\sqrt{V_a}} \right)^4 (A_a V_a + A_c V_c)^{-3}. \quad (10)$$

由(10)式可知, 纳米软磁合金的有效磁各向异性 $\langle K \rangle$ 与合金的显微结构参数 (D , δ , V) 及铁磁相的磁特性参数 (A , K) 有关. 显微结构参数 (D , δ) 及局域磁各向异性 K 的降低、交换积分常数 A 的增大, 均将使 $\langle K \rangle$ 下降.

进一步对(10)式作 $\left. \frac{\partial \langle K \rangle}{\partial V_c} \right|_{V_c = V_c^0} = 0$, 得

$$D = \left(\frac{\sqrt{3} K_a}{K_c} \right)^{2/3} \delta \left(\frac{V_c^0}{1 - V_c^0} \right) \{ 1 - 3 [2 (A_c / A_a - 1)^{-1} + 5 V_c^0]^{-1} \}^{2/3}, \quad (11)$$

且 $\left. \frac{\partial^2 \langle K \rangle}{\partial V_c^2} \right|_{V_c = V_c^0} > 0$, 即当 $V_c = V_c^0$ 满足(11)式时, $\langle K \rangle$ 有最小值.

上述结果表明, 纳米软磁合金的有效磁各向异性不仅与纳米晶有关, 还与非晶相密切相关. 由此推断, 合金的磁性也应与上述两个因素有关.

3 $\text{Fe}_{73.5} \text{Cu}_{1.0} \text{Nb}_{3.0} \text{Si}_{13.5} \text{B}_{9.0}$ 纳米软磁合金的磁性与有效磁各向异性

3.1 显微结构与退火温度

实验用 $\text{Fe}_{73.5} \text{Cu}_{1.0} \text{Nb}_{3.0} \text{Si}_{13.5} \text{B}_{9.0}$ (at. %) 非晶合金用单辊激冷法制备, 带厚度约为 $30 \mu\text{m}$, 宽度为 10 mm , 晶化温度为 517°C (差热分析, $10^\circ\text{C}/\text{min}$), 晶化退火处理在 Ar 气

保护下进行,保温时间为 40 min.

退火样品的显微结构用 X 射线衍射法精确测定.其中纳米晶的晶粒尺寸 D 用 Scherrer 法计算,点阵参数用最小二乘法确定,纳米晶相的体积分数 V_c [7]

$$V_c = \frac{I_c}{I_c + kI_a}, \quad (12)$$

I_c 及 I_a 分别为纳米晶相及非晶相的积分衍射强度, k 为常数 [8]. 非晶相的原子短程有序范围 δ [7]

$$\delta = 0.89 \lambda / L \cos \theta, \quad (13)$$

λ 为波长, L 为半高宽, 2θ 为衍射峰峰位.

$\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_{1.0}\text{Nb}_{3.0}\text{Si}_{13.5}\text{B}_{9.0}$ 纳米软磁合金的 X 射线衍射谱如图 1 所示,除 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 的衍射峰外,在 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 的 (110) 峰上还有明显的非晶漫散峰,表明该合金为 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 加非晶相双相材料.

不同退火温度 T_a 下合金的显微结构参数如图 2 所示.其中 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 的 Si 含量由点阵参数确定 [9].

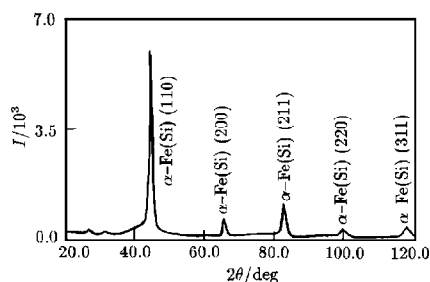


图 1 X 射线衍射谱 ($T_a = 535\text{ }^\circ\text{C}$)

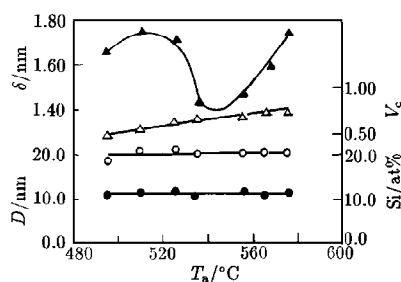


图 2 显微结构参数与退火温度 T_a

▲为 δ ; △为 V_c ; ○为 Si%; ●为 D

当 $T_a = 495\text{--}575\text{ }^\circ\text{C}$ 时,随退火温度 T_a 的提高, $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 的体积分数 V_c 增加,而晶粒尺寸 D 及 Si 含量变化不大;非晶相的短程有序范围 δ 在 $T_a = 535\text{ }^\circ\text{C}$ 时为最小.

3.2 磁性与退火温度

样品的磁性用冲击法测定,起始磁导率 μ_i 及饱和磁感应强度 B_s 分别在磁场 $H_m = 0.08$ 及 800 A/m 下测定.

不同退火温度 T_a 下合金的磁性见图 3.

合金的起始磁导率 μ_i 及矫顽力 H_c 对 T_a 呈峰值及低谷的变化,当 $T_a = 535\text{ }^\circ\text{C}$ 时, μ_i 最高, H_c 最低,即软磁性能最佳, μ_i 高达 14.8×10^4 ,明显优于 Yoshizawa [1] 报道的水平.此外,由图 3 还可见,饱和磁感应强度 B_s 随 T_a 的变化不大.

综合图 2 和图 3 的实验结果,可以发现,由于 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 纳米晶的晶粒尺寸 D 和 Si 含量基本不随退火温度 T_a 而变化,因此,若单纯考虑 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 纳米晶因素,则无法解释合金的软磁性能与 T_a 间的峰值关系.可见,在纳米软磁合金磁性的影响因素上,若仅考虑 α -

Fe(Si)纳米晶因素,还是欠全面.

3.3 有效磁各向异性与退火温度

由(10)式算得的不同退火温度及显微结构下的有效磁各向异性 $\langle K \rangle$ 见图 3. 在计算过程中, 取非晶相的局域磁各向异性 $K_a = 100 \text{ kJ/m}^3$ ^[9], $\alpha\text{-Fe(Si)}$ 的局域磁晶各向异性 K_c 由 Si 含量确定^[11], 交换积分常数 A_c 及 A_a 由居里温度根据分子场理论估算^[11].

由图 3 可见, 有效磁各向异性 $\langle K \rangle$ 对退火温度 T_a 呈低谷的变化, 在 $T_a = 535^\circ\text{C}$ 时, $\langle K \rangle$ 有最小值, 这与 μ_i 的最大值点相符合.

当 $T_a = 535^\circ\text{C}$ 时, 计算所得的 $\langle K \rangle = 26.5 \text{ J/m}^3$, 比 $\alpha\text{-Fe(Si)}(20\text{at}\% \text{ Si})$ 的 $K_c = 8 \text{ kJ/m}^3$ ^[11] 和

非晶相的 $K_a = 100 \text{ kJ/m}^3$ ^[10] 分别小了二个和四个数量级, 可见铁磁耦合作用确能有效地将铁磁单元内的局域磁各向异性平均掉, 这是纳米软磁合金具有高软磁性能的重要原因.

另外, 在 $T_a = 535^\circ\text{C}$ 时, 由(9)式算得的磁相关长度 $L = 1.3 \mu\text{m}$, 远大于 D 及 δ , 可见假设 $L \gg D$, δ 是合理的. 与 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_{1.0}\text{Nb}_{3.0}\text{Si}_{13.5}\text{B}_{9.0}$ 纳米软磁合金的磁畴宽度 $10 \mu\text{m}$ ^[13] 相比, L 低了一个数量级, L 代表的可能是亚畴宽度, 这在非晶合金中已被证实^[14].

3.4 磁性 with 有效磁各向异性

由磁学理论可知, 软磁合金的起始磁导率 μ_i ^[15]

$$\mu_i \propto B_s^2 / \mu_0 K, \quad (14)$$

B_s 为饱和磁感应强度, K 为广义各向异性.

对纳米软磁合金, 广义各向异性 K 包括应力各向异性 K_σ 和有效磁各向异性 $\langle K \rangle$.

为考察纳米软磁合金的 μ_i 与 $\langle K \rangle$ 的相关程度, 在此研究 μ_i 与 $B_s^2 / \mu_0 \langle K \rangle$ 的关系, 结果见图 4.

可见, 两者具有线性正比关系

$$\mu_i = P_\mu \frac{B_s^2}{\mu_0 \langle K \rangle}, \quad (15)$$

P_μ 为常数, 此处 $P_\mu = 3.40$.

(15) 式结果表明, 纳米软磁合金的磁性主要取决于 B_s 及 $\langle K \rangle$. 考虑到 B_s 随退火温度 T_a 的变化不大(图 3), 则不同 T_a 下合金的磁性主要取决于 $\langle K \rangle$. 合金的有效磁各向异性 $\langle K \rangle$ 值愈小, 起始磁导率 μ_i 则愈高(图 4); 当 $\langle K \rangle$ 达最小值时, μ_i 有最大值(图 3, $T_a = 535^\circ\text{C}$ 时).

由(15)式还可知, 影响纳米软磁合金的各向异性因素主要是有效磁各向异性 $\langle K \rangle$,

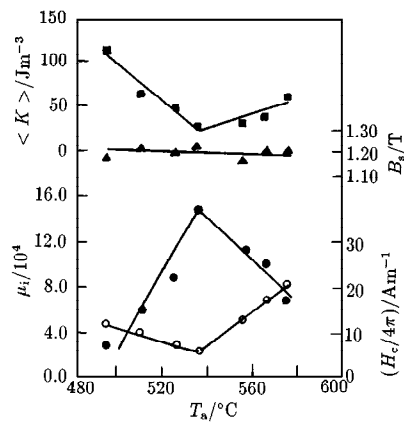


图 3 磁性与退火温度 T_a ●为 μ_i ;
○为 H_c ; ▲为 B_s ; ■为 $\langle K \rangle$

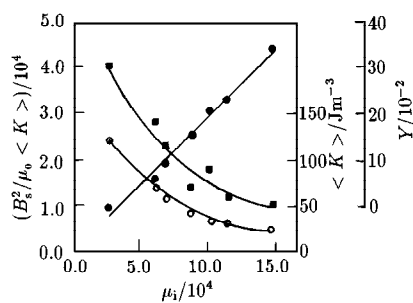


图4 $\langle K \rangle$, $B_s^2/\mu_0\langle K \rangle$ 及 Y 与 μ_i
○为 $\langle K \rangle$; ●为 $B_s^2/\mu_0\langle K \rangle$; ■为 Y

这说明应力各向异性 K_σ 并不是决定磁性的主要因素. 实际上, 应力各向异性 K_σ 与饱和磁致伸缩系数 λ_s 及内应力 σ 有关,

$$K_\sigma \propto \lambda_s \sigma. \quad (16)$$

对由非晶晶化法制备的纳米软磁合金, 其内应力 σ 主要是原始非晶合金制备过程中引入的, 在随后的纳米软磁合金制备过程即非晶晶化退火过程中, σ 将得以释放和消除^[16]. 加之纳米软磁合金的 λ_s 很低, 为 10^{-6} 数量级^[1]. 考虑上述两个方面, 由 (16) 式可推断纳米软磁合金的 K_σ 是很小的, 因而 K_σ 不是决定合金磁性与退火温度 T_a 间关系的主要

因素.

3.5 高软磁性能的获得条件

如上所述, 在不同退火温度 T_a 下, 当 $\langle K \rangle$ 达最小值时, μ_i 将有最大值. 双相无规磁各向异性模型给出 $\langle K \rangle$ 有最小值的条件为合金中的纳米晶相的体积分数 $V_c = V_c^0$ 满足 (11) 式. 用逐步逼近法由 (11) 式可解出 V_c^0 值, 为与合金的实际 V_c 值相比较, 作参数 Y

$$Y = |1 - V_c/V_c^0|, \quad (17)$$

结果见图 4. 可见, Y 愈小, $\langle K \rangle$ 值就愈低, μ_i 也就愈高. 当 $\mu_i = 14.8 \times 10^4$ 时, $Y = 0$, 表明此时 μ_i 已达最大值, 这与图 3 的实验结果符合.

上述结果表明, 不同退火温度 T_a 下纳米软磁合金的磁性实质上取决于显微结构参数 (D , δ 和 V_c) 及铁磁相磁特性参数 (K_a , K_c , A_a 和 A_c) 等诸参数间的耦合状态, 其中以 $Y = 0$ 即 $V_c = V_c^0$ 满足 (11) 式时为最佳耦合状态, 此时 $\langle K \rangle$ 有最小值, μ_i 将达最大值, 软磁性能最高. 退火温度 T_a 是通过影响合金的显微结构参数、铁磁相磁特性参数及诸参数间的耦合状态, 进而影响合金的有效磁各向异性, 从而决定了合金的磁性.

4 结 论

双相无规磁各向异性模型给出的纳米软磁合金的有效磁各向异性 $\langle K \rangle$ 及 $\langle K \rangle$ 取最小值的条件, 可很好地描述合金的磁性与退火温度及显微结构间的关系. 不同退火温度下合金的磁性主要取决于有效磁各向异性 $\langle K \rangle$. $\langle K \rangle$ 与合金的显微结构参数及铁磁相磁特性参数有关, 当上述诸参数处于最佳耦合状态时, $\langle K \rangle$ 有最小值, 此时合金的软磁性能最高. 理论研究结果与 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_{1.0}\text{Nb}_{3.0}\text{Si}_{13.5}\text{B}_{9.0}$ 纳米软磁合金的实验结果一致.

[1] Y. Yoshizawa *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **64**(1988), 6044.

[2] G. Herzer, *IEEE Trans. Mag.*, **25**(1989), 3327.

[3] G. Herzer, *IEEE Trans. Mag.*, **26**(1990), 1397.

[4] G. Herzer, *Mater. Sci. Eng.*, **A133**(1991), 1.

- [5] H. Hoffmann, *J. Appl. Phys.*, **35**(1964), 1790.
- [6] R. Alben *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **49**(1978), 1653.
- [7] 裴光文等, 单晶、多晶和非晶物质的 X 射线衍射(山东大学出版社, 济南, 1986), 第 453 页.
- [8] 张湘义等, 物理测试, (5)(1993), 203.
- [9] Y. E. P. Yelsukov *et al.*, *Phys. Met. Metall.*, **62**(1988), 85.
- [10] A. P. Thomas *et al.*, *J. Mag. Mag. Mater.*, **103**(1992), 97.
- [11] H. Gengnael *et al.*, *Z. Angew. Phys.*, **8**(1961), 174.
- [12] 纪 松, 北京科技大学博士学位论文(北京, 1994).
- [13] T. Zemcik *et al.*, *Mater. Lett.*, **10**(1991), 313.
- [14] R. Smith *et al.*, *IEEE Trans. Mag.*, **24**(1988), 1868.
- [15] 宛德福等, 磁性物理(电子工业出版社, 北京, 1987), 第 198 页.
- [16] 许裕生等, 第八届全国磁学磁性材料会议论文集(烟台, 1993), 第 507 页.

TWO-PHASE RANDOM MAGNETIC ANISOTROPY MODEL FOR NANOSTRUCTURED SOFT MAGNETIC ALLOYS

Ji SONG

(No. 52 Research Institute of China Ordnance Industry, Ningbo Branch, Ningbo 315040)

YANG GUO-BIN WANG RUN

(Department of Material Science and Engineering, University of Science and Technology of Beijing, Beijing 100083)

(Received 27 June 1995; revised manuscript received 11 October 1995)

ABSTRACT

Following the random magnetic anisotropy model proposed by Alben for amorphous ferromagnets and taking into consideration the two-phase microstructure of nanostructured soft magnetic alloys, we propose a two-phase random magnetic anisotropy model for nanostructured soft magnetic alloys. We obtain the relationship of the effective magnetic anisotropy density with the microstructure parameters and magnetic parameters of ferromagnetic phases in the alloy, and also the dependence of the magnetic properties on the effective magnetic anisotropy density. The experimental results of X-ray diffraction and magnetic measurements of $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_{1.0}\text{Nb}_{3.0}\text{Si}_{13.5}\text{B}_{9.0}$ nanostructured soft magnetic alloys give favourable support to the above theoretical research.

PACC: 7530G; 7550K; 7550R