NdFeB 纳米复合永磁材料的交换耦合相互作用 和有效各向异性*

冯维存^{1 (2)} 高汝伟^{1);} 韩广兵^{1)} 朱明刚²) 李 (2^{2})

¹(山东大学物理与微电子学院,济南 250100)
 ²(钢铁研究总院功能材料研究所,北京 100081)
 (2003年12月19日收到 2004年1月16日收到修改稿)

以 Nd₂ Fe₁₄ B/α-Fe 为例,采用立方体晶粒结构模型,研究了纳米复合永磁材料中不同磁性晶粒间的交换耦合相 互作用和有效各向异性.纳米复合永磁材料的有效各向异性 K_{eff} 等于软、硬磁性相各向异性的统计平均值,每个晶 粒的各向异性由晶粒表面交换耦合部分和晶粒内部未交换耦合部分的各向异性共同确定.计算结果表明,软、硬磁 性相晶粒尺寸分布显著地影响有效各向异性 K_{eff} 的值.当软、硬磁性晶粒尺寸 D 相同时, K_{eff} 随晶粒尺寸和硬磁性 相体积分数的降低而减小,当 D < 20nm 时, K_{eff} 随 D 的减小而急剧下降;在某一确定的软磁性晶粒尺寸下, K_{eff} 随 硬磁性晶粒尺寸变化呈现极大值, K_{eff} 极大值对应硬磁性相的晶粒尺寸随着软磁性相体积分数的增加和软磁性晶 粒尺寸的减小而减小. K_{eff} 随晶粒尺寸的变化与矫顽力的变化规律大体一致,纳米复合永磁材料矫顽力的降低主要 是由有效各向异性的降低引起的.

关键词:纳米复合永磁材料,交换耦合相互作用,有效各向异性,晶粒尺寸 PACC:7510J,7540M,6146,7550

1.引 言

当两个相邻磁性晶粒直接接触时,界面处不同 取向的磁矩产生交换耦合相互作用,使混乱取向的 磁矩趋于平行排列,产生剩磁增强效应.当晶粒尺 寸减小到纳米量级时,材料的磁性能发生显著的改 变.Herzer¹¹指出,由于晶粒间的交换耦合相互作用, Fe 基纳米软磁材料的各向异性随晶粒尺寸急剧减 小而具有优异的软磁性能.Kneller 指出^[2],软、硬磁 性晶粒间的交换耦合相互作用可以使材料同时具有 硬磁性相的高矫顽力和软磁性相的高饱和磁化强 度.Manaf 等人^[3]对纳米晶 NdFeB 永磁材料的实验 研究发现,晶粒尺寸小于 40nm 时,随晶粒尺寸的减 小,剩磁明显增强,但矫顽力很快下降.由此可见,晶 粒尺寸的变化是影响材料磁性能的一个重要因素.

由软、硬两磁性相组成的纳米复合永磁材料存 在三种不同的晶粒接触界面^[4-6],即软-软、软-硬、 硬-硬磁性晶粒界面.文献[5,6]从 Herzer 的随机各 向异性模型出发,分别讨论了三种晶粒接触界面和 晶粒尺寸对交换耦合相互作用和有效各向异性的影 响,结果表明有效各向异性的变化取决于软、硬两相 的体积分数和晶粒尺寸的大小.本文以 Nd₂Fe₁₄B/α-Fe 纳米复合永磁材料为例,采用立方体晶粒结构模 型,考虑了晶粒间交换耦合长度随不同界面的变化, 研究了软、硬磁性晶粒间的交换耦合相互作用以及 晶粒尺寸和软硬磁性相比例的变化对纳米复合材料 有效各向异性的影响.

2. 软、硬磁性晶粒间交换耦合相互作 用和有效各向异性

 2.1. 纳米复合永磁材料中不同晶粒间的交换耦合 长度 L_a

Herzer^[1]的随机各向异性(random anisotropy)模型指出:当晶粒尺寸 D小于其铁磁交换长度 L_{ex} 时, 其随机(有效)各向异性常数 K 和 L_{ex} 的关系可表

^{*}国家高技术研究发展计划(批准号 2002AA324050 2002AA302602)和国家自然科学基金(批准号 50371046)资助的课题.

[†]E-mail :Gaorwbox@sdu.edu.cn 电话 10531-8377035-8329.

示为

3172

 $K = K_1 (D/L_{ex})^{3/2} , L_{ex} = (A/K)^{3/2} , (1)$ 式中 K_1 为体材料中通常的第一级磁晶各向异性常 数 , A 为交换积分.当 $D > L_{ex}$ 时, $K = K_1$. 对于硬 磁性 Nd₂Fe₁₄B 晶粒,按照(1)式计算,只有当晶粒减 小到大约 1.34 nm 以下才会出现材料各向异性和矫 顽力的明显降低,其结论显然与实际情况不符^[2]. Fischer^[7]用永磁材料的畴壁厚度来表示其晶粒间的 交换耦合相互作用影响范围 L_{ex} 即

$$L_{\rm ex} = \pi (A/K)^{1/2}.$$
 (2)

这说明不同的磁性晶粒,其交换耦合长度应有 不同的表达式.我们认为纳米复合永磁材料中磁性 晶粒间的交换耦合长度应随不同的晶粒界面而变 化,以 Nd₂Fe₁₄B/α-Fe 为例,α-Fe 软磁性晶粒存在软-软和软-硬两种不同的界面,其交换耦合长度 L^{ss}_α和 L^{sh}_α分别表示为

$$L_{\rm ex}^{\rm ss} = (A_{\rm s}/K_{\rm 1}^{\rm s})^{1/2}$$
, (3)

$$L_{\rm ex}^{\rm sh} = \left(\sqrt{A_{\rm s}A_{\rm h}}/K_{\rm 1}^{\rm s}\right)^{1/2}, \qquad (4)$$

其中 A_s , A_h 及 K_1^s 分别表示软、硬两相的交换积分 及软磁性相通常的第一级磁晶各向异性常数.(3) 式表示 α -Fe 软磁性晶粒间交换耦合作用的范围, (4)式表示 Nd₂Fe₁₄ B 硬磁性晶粒对 α -Fe 软磁性晶粒 交换耦合作用长度的影响.式中采用 $\sqrt{A_sA_h}$ 来表示 软、硬磁性相之间的交换积分^[9].同样,与 Nd₂Fe₁₄ B 晶粒有关的交换耦合长度 L_{α}^{hh} , L_{α}^{ha} 可分别表达为

$$L_{\rm ex}^{\rm hh} = \pi (A_{\rm h}/K_{\rm 1}^{\rm h})^{1/2} , \qquad (5)$$

$$L_{\rm ex}^{\rm hs} = \pi (\sqrt{A_{\rm h}A_{\rm s}}/K_{\rm 1}^{\rm h})^{1/2} , \qquad (6)$$

其中 K_1^h 表示硬磁性相通常的第一级磁晶各向异性 常数.(5)式表示 $Nd_2Fe_{14}B$ 硬磁晶粒间交换耦合作 用的范围 (6)式表示 α -Fe 软磁性晶粒对 $Nd_2Fe_{14}B$ 硬磁晶粒交换耦合作用长度的影响.表 1 列出了纳 米复合永磁材料 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$ -Fe 的部分内禀磁性参 数.将其数值代入(3)-(6)式 得到不同磁性晶粒交 换耦合长度数值,如表 2 所示.

表 1 $Nd_2 Fe_{14}B/\alpha$ -Fe 纳米复合永磁材料中软、硬磁性相的内禀磁性参数

相成分	K_1 (MJ/m ³)	J_s/T	<i>A ∕</i> (PJ/m)
${ m Nd}_2{ m Fe}_{14}{ m B}^{[8]}$	4.3	1.61	7.7
α-Fe ^[9]	0.046	2.15	25

表 2 $Nd_2 Fe_{14} B/\alpha$ -Fe 纳米复合永磁材料中存在的几种交换耦合长度

材料成分	$L_{ m ex}^{ m hh}/ m nm$	$L_{ m ex}^{ m hs}/ m nm$	$L_{ m ex}^{ m sh}/ m nm$	$L_{\rm ex}^{ m ss}/ m nm$
$\mathrm{Nd}_{2}\mathrm{Fe}_{14}\mathrm{B}/\mathrm{a} ext{-}\mathrm{Fe}$	4.20	5.64	17.4	23.3

2.2. 软、硬磁性晶粒有效各向异性

表 2 显示 :Nd₂ Fe₁₄ B 硬磁性晶粒小于 4.2nm 时 才会处于完全交换耦合状态 ,Areas^[10]等人指出 ,当 晶粒尺寸大于交换耦合长度时 ,晶粒间存在部分交 换耦合作用 ,晶粒表面层存在交换耦合相互作用 ,晶 粒内部不存在交换耦合作用 .晶粒的有效各向异性 为耦合部分和未耦合部分各向异性的平均值 . 文献 [11] 指出 ,晶粒的各向异性随交换耦合深度连续变 化 ,即磁晶各向异性从晶粒表面到 *L*_{ex}/2 的范围内随 深度 *r* 的变化规律为

$$K_1^{\text{lay}}(r) = K_1(2r/L_{\text{ex}})^{3/2}$$
. (7)

晶粒的有效各向异性为交换耦合部分和未交换耦合 部分各向异性的统计平均值为

$$K = K_1 v^{\text{int}} + K_1^{\text{lay}} v^{\text{lay}}$$
, (8)

式中 v^{int},v^{lay}分别为未耦合部分和耦合部分晶粒的体积分数.晶粒内部无交换耦合部分的各向异性常数仍然为 K₁,K^{lay}(r)为晶粒表面交换耦合部分的有效各向异性常数.

我们将单个磁性晶粒理想化为边长为 D 的立 方体,如图 1 所示.图中立方体互相平行的厚度为 ($L_{ex}/2$)的两个表面层即为存在交换耦合相互作用 的部分,交换耦合部分的有效各向异性常数 K_{1}^{lay} (r)可以由 K_{1}^{lay} (r)对耦合部分体积的积分得到

$$K_1^{\text{lay}} = \frac{1}{V^{\text{lay}}} \int K_1^{\text{lay}} (r) dv , \qquad (9)$$

其中 V^{lay}为交换耦合部分的体积.

$$V^{\text{lay}} = 6 \int_{0}^{L_{ex}/2} (D - 2r)^{2} dr = D^{3} - (D - L_{ex})^{3}.$$

(10)

由于立方体六个表面层耦合情况相同,我们只对图 中粗线所包围的四棱台沿垂直表面方向(即r方向) 积分,再乘以6即得到整个晶粒耦合部分的平均各 向异性常数

$$K_{1}^{\text{lay}} = \frac{6}{V^{\text{lay}}} \int_{0}^{L_{\text{ex}}/2} K_{1} (2r/L_{\text{ex}})^{3/2} \cdot (D - 2r)^{2} dr.$$
(11)

当 D≤L_a时,晶粒处于完全交换耦合状态,其有效

各向异性为

$$K = \frac{6}{V} \int_{0}^{D/2} K_{1} (2r/L_{ex})^{3/2} \cdot (D - 2r)^{2} dr (12)$$

式中 V 为整个立方晶粒体积.



图 1 晶粒尺寸 D大于 L_{ex} 时部分交换耦合示意图 ;无交换耦合 部分的立方体边长 $D - L_{ex}$,存在交换耦合的表面层厚度为 $L_{ex}/2$

2.3. 纳米复合永磁材料的有效各向异性

设纳米复合永磁材料中各种磁性晶粒随机分 布 材料的有效各向异性由处于各种耦合状态晶粒 的各向异性的统计平均值决定.在 Nd₂ Fe₁₄ B/α-Fe 纳 米复合材料中,四种不同耦合状态的晶粒对应四种



交換耦合长度, L_{ex}^{ss} , L_{ex}^{h} , L_{ex}^{h} 和 L_{ex}^{hh} ,有效各向异性分 别表示为 K_{1}^{ss} , K_{1}^{sh} , K_{1}^{hs} , K_{1}^{hh} , $Nd_{2}Fe_{14}$ B/ α -Fe 纳米复合材料永磁材料的有效各向异性为 $K_{eff} = f_{ss}$ K_{1}^{ss} + f_{sh} K_{1}^{sh} + f_{hs} K_{1}^{hs} + f_{hh} K_{1}^{hh} ,

 $K_{\rm eff} = f_{\rm ss} K_1 + f_{\rm sh} K_1 + f_{\rm hs} K_1 + f_{\rm hh} K_1$, (13)

式中 *f*_{ss} *f*_{sh} *f*_{hb} *f*_{hb}分别表示不同耦合状态的晶粒在 复合材料中所占的分数 ,它由软、硬磁性相的体积百 分数、晶粒形状和尺寸大小决定 ,其数值计算采用文 献 5 的方法.

3. 计算结果与讨论

3.1. 不同耦合状态晶粒的有效各向异性 K

图 2 给出了 $Nd_2 Fe_{14} B/\alpha$ -Fe 纳米复合材料中,不 同耦合状态磁性晶粒的有效各向异性随晶粒尺寸的 变化关系.两种不同磁性晶粒在所有耦合状态下的 有效各向异性 *K* 都随晶粒尺寸的减小而降低.图 2 (a)显示:当 $Nd_2 Fe_{14}$ B 晶粒尺寸在接近 20nm 时, K_1^{hh} 和 K_1^{hs} 急剧降低,且 K_1^{hs} 小于 K_1^{hh} .这说明 软硬磁性晶粒间的交换耦合作用使硬磁性晶粒的有 效各向异性降低.图 χ b)显示:当 α -Fe 晶粒在接近 60nm 时, K_1^{ss} 和 K_1^{sh} 就已经开始迅速减小,且 K_1^{sh} 大于 K_1^{ss} .这说明软硬磁性晶粒间的交换耦 合作用使软磁性晶粒的有效各向异性升高.



图 2 不同交换耦合长度的磁性晶粒((a) $Nd_2 Fe_{14} B$ (b) α -Fe)有效各向异性 K 随晶粒尺寸 D 的变化

3.2. 纳米复合永磁材料有效各向异性

图 3 给出了当软、硬磁性相晶粒尺寸相同的情况下 ,Nd₂ Fe₁₄ B/α-Fe 纳米复合永磁材料有效各向异性 *K*_{eff}随晶粒尺寸和硬磁性相体积分数的变化关

系. K_{eff} 随着硬磁性相体积百分数和晶粒尺寸 *D* 的 减小而降低.当硬磁性相体积百分数为 50% 时, K_{eff} 的数值已不足 Nd₂Fe₁₄ B 磁晶各向异性的 1/2. 当 *D* ≥20nm 时, K_{eff} 随晶粒尺寸的减小变化比较缓慢;当 D < 20nm 时, K_{eff} 随 *D* 的减小而急剧下降.硬磁性相 比例大的材料, K_{eff}随 D 的减小更明显.在晶粒尺寸 较大时,K_{eff}随 D 的减小下降较缓的变化规律,是由 于尺寸大的晶粒存在部分交换耦合现象,晶粒表面 耦合部分对各向异性的影响比例较小的缘故.当晶 粒尺寸接近或小于交换耦合长度时,晶粒接近或处 于完全耦合状态,K_{eff}随晶粒尺寸的减小急剧降低.



图 3 $Nd_2 Fe_{14} B/\alpha$ -Fe 纳米复合磁体有效各向异性常数 K_{eff} 随晶 粒尺寸 D 和硬相体积分数的变化

实际纳米复合永磁材料的软、硬磁性相晶粒具 有不同的尺寸. 图 4 给出了当 α-Fe 晶粒尺寸为 10nm,15nm,25nm 和 40nm 时((a)–(d)), K_{eff} 随 Nd₂Fe₁₄B 晶粒尺寸的变化关系.图中资料显示 K_{eff} 的 变化规律:当材料中无软磁性相时, K_{eff} 随硬磁性晶 粒尺寸的减小而单调降低,且当 D < 20nm 时, K_{eff} 变 化比较快;D > 20nm 时, K_{eff} 变化比较缓慢.当材料 中含有不同比例的软磁性相时,在某一确定的软磁 性晶粒尺寸下, K_{eff} 随硬磁性相晶粒尺寸增加而增 加,出现极大值后随 Nd₂Fe₁₄B 晶粒尺寸的增加而降 低(在图中所示的软磁晶粒尺寸下, K_{eff} 出现极大值 所对应的硬磁晶粒尺寸大约 10—60nm).

图 5 给出了 K_{eff} 出现极大值时硬磁晶粒尺寸 D_h 随软磁性相体积百分数 V_s 和其晶粒尺寸 D_s 的变化关系.可以看出: K_{eff} 极大值对应的硬磁性相晶粒尺寸 D_h 随着软磁性相体积分数的增加和软磁性晶粒尺寸的减小而降低.



图 4 α -Fe 晶粒尺寸为 10nn(a),15nn(b),25nn(c)和 40nn(d)时 不同硬磁性相体积分数材料的有效各向异性 K_{eff} 随 Nd₂Fe₁₄ B 硬磁晶粒尺寸 D_h 的变化



图 5 K_{eff} 出现极大值对应硬磁晶粒尺寸 D_h 随软磁性体积百分数 V_v 和晶粒尺寸 D_s 的变化关系

纳米复合永磁材料的有效各向异性 K_{ett}随不同磁性 相成分比例和晶粒尺寸变化出现极大值的现象,是 由于软、硬磁性相的各向异性对复合磁体有效各向 异性的不同贡献引起的, 晶粒间的交换耦合相互作 用使软磁性晶粒的各向异性增强 使硬磁性晶粒的 各向异性减小.复合磁体的有效各向异性 K_{eff}可由 软、硬磁性相晶粒的各向异性按(13)式计算得到, K_{a} 大于软磁性晶粒的各向异性 小于硬磁性晶粒的 各向异性 :在两磁性相不同体积比的调节下 ,会在某 一晶粒尺寸下出现极大值,由于不同成分比例的软、 硬磁性相晶粒对 K_{eff}的贡献不同 ,K_{eff}出现极大值对 应的硬磁性晶粒尺寸随着软磁性相体积分数的增加 而减小 另外 随软磁性晶粒尺寸的降低 硬磁性晶 粒尺寸也应相应减小 ,才能使软、硬磁性晶粒实现最 佳耦合,使K_{eff}出现极大值.文献 12 指出,对于软、 硬相一定体积百分比的 RE₂Fe₁₄ B/α-Fe 纳米复合磁 体 矫顽力随 RE, Fe₁₄ B 晶粒尺寸的减小而增加. 文 献[13]指出,当软磁性相的比例在 30%— 70% 范围时, Nd, Fe₁₄ B/α-Fe纳米复合磁体矫顽力在 晶粒尺寸为 25nm 左右出现极大值,这与我们对 K_{eff} 的计算结果基本一致.我们计算的纳米复合永磁材 料有效各向异性随晶粒尺寸的变化与矫顽力的变化 规律大体一致,说明纳米复合磁体矫顽力的降低主 要是由材料的有效各向异性的降低引起的.为表示 纳米复合永磁材料中晶粒交换耦合相互作用对矫顽 力的影响,Kronmüller^[14]等人在烧结磁体矫顽力的表 达式中插入一交换耦合系数 α_{eff} 以表示纳米复合永 磁材料的矫顽力,交换耦合系数 α_{eff} 实际上是有效各 向异性常数 K_{eff} 的减小量.

4.结 论

在纳米复合永磁材料中不同磁性晶粒间存在不 同的交换耦合长度和不同的交换耦合相互作用.复 合磁体的有效各向异性 K_{arr} 等于不同成分比例软、 硬磁性相晶粒各向异性的统计平均值,每个晶粒的 各向异性由晶粒表面交换耦合部分和晶粒内部未交 换耦合部分的各向异性共同确定.晶粒尺寸分布影 响有效各向异性 K_{eff}的变化规律.当软、硬磁性晶粒 尺寸 D相同时 , K_{eff} 随晶粒尺寸和硬磁性相体积分 数的降低而减小,且当 D < 20nm 时, K_{aff} 随 D 的减 小而急剧下降,在某一确定的软磁性晶粒尺寸下, K_{arr} 随硬磁性相晶粒尺寸变化呈现极大值 K_{arr} 极大 值对应硬磁性相的晶粒尺寸随着软磁性相体积分数 的增加和软磁性晶粒尺寸的减小而减小. K ... 随晶粒 尺寸的变化与矫顽力的变化规律大体一致,纳米复 合磁体矫顽力的降低主要是由材料有效各向异性的 降低引起的.Kronmüller 等人在纳米复合磁体矫顽力 的表达式中插入的交换耦合系数 α α 实际上是有效 各向异性常数 K. 的减小量.

- [1] Herzer G. 1990 IEEE Trans. Mag. 26 1397
- [2] Kneller E F and Hawig R 1991 IEEE Trans. Mag. 27 3588
- [3] Manaf A et al 1991 J. Magn. Magn. Mater. 101 360
- [4] Fukunaga H, Kuma J and Kanai Y 1999 IEEE Trans. Magn. 35 3235
- [5] Gao R W et al 2003 J. Appl. Phys. 94 664
- [6] Gao R W et al. 2003 Acta Phys. Sin. 52 703(in Chinese)[高汝 伟等 2003 物理学报 52 703]
- [7] Fischer R et al 1996 J. Magn. Magn. Mater. 153 35
- [8] Kronmüler H, Fischer R, Seeger M and Zern A 1996 J. Phys. D:

Appl. Phys. 29 2274

- [9] Schrefl T, Fidler J and Kronmüller H 1994 Phys. Rev. B 49 6100
- [10] Arcas J et al 1998 Phys. Rev. B 58 5193
- [11] Han G B et al 2003 Science in China G 46(4) 398
- [12] Betancourt J I , Davies R H A 2002 J. Magn. Magn. Mater. 246 6
- [13] Sun X K , Zhang J , Chu Y L , Liu W , Cui B Z and Zhang Z D 1999 Appl. Phys. Lett. 74 1740
- [14] Kronmüller H et al. 1996 J Phys D: Appl. Phys. 29 2274

Feng Wei-Cun^{1,2}) Gao Ru-Wei¹) Han Guang-Bing¹) Zhu Ming-Gang²) Li Wei²)

¹⁾(School of Physics and Microelectronics , Shandong University , Jinan 250010 , China)

² (Division of Functional Materials , Central Iron and Steel Research Institute , Beijing 100081 , China)

(Received 19 December 2003; revised manuscript received 16 January 2004)

Abstract

Taking Nd₂ Fe₁₄ B/ α -Fe as a typical sample and adopting the cubic grain model ,we investigated the exchange – coupling interaction between different magnetic grains and the effective anisotropy of nanocomposite permanent materials in this paper. The effective anisotropy of nanocomposite permanent materials , K_{eff} , is equal to statistical mean values of the effective anisotropy of magnetically soft and hard grains. Every grain 's anisotropy is determined by the anisotropy constants of the coupled part at grain boundaries and the internal uncoupled part. The calculated results reveal that the distributions of soft and hard grain sizes influence the effective anisotropy. When the sizes of magnetically soft and hard grains are identical , the effective anisotropy decreases with the reduction of grain size and hard phase component , and decreases rapidly while the grain size is less than 20nm. When the soft-grain sizes are of some definite values , K_{eff} shows a maximum value with the variation of the hard-grain size. The hard – grain sizes corresponding to the maximum of K_{eff} decrease with the increase of soft phase components and the reduction of soft-grain sizes. The grain size dependence of K_{eff} is basically similar to that of coercivity. The decrement of coercivity for nanocomposite permanent materials is mainly due to the reduction of effective anisotropy.

Keywords : nanocomposite permanent magnet , exchange-coupling interaction , effective anisotropy , grain size PACC : 7510J , 7540M , 6146 , 7550

^{*} Project supported by the National High Technology Development Program of China (Grant Nos. 2002AA324050 and 2002AA302602) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No.50371046).