

$(\text{Nd}_{0.7}\text{Pr}_{0.3})_{60-x}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}\text{Cu}_x$ ($x=0, 1, 2, 4$) 大块非晶合金磁性及矫顽力机理

唐永军, 徐 晖, 侯雪玲

(上海大学 微结构重点实验室, 上海 200072)

摘 要: 采用铜模吸铸法制备了 $(\text{Nd}_{0.7}\text{Pr}_{0.3})_{60-x}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}\text{Cu}_x$ ($x=0, 1, 2, 4$) 大块非晶合金, 利用振动样品磁强计 (VSM) 研究了该合金的磁性能和磁粘滞行为。结果表明, 这几种合金都呈现出较好的硬磁性。随着 Cu 元素的添加, 矫顽力略有增加, 但是合金的剩磁却没有变化。利用扫描速率法研究了 $(\text{Nd}_{0.7}\text{Pr}_{0.3})_{60-x}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}\text{Cu}_x$ ($x=0, 1, 2, 4$) 大块非晶合金的磁粘滞行为, 得到了这几种合金的相关磁性参数: 热扰动场 H_f 为 12.1~15.2 mT, 热激活体积 v_a 为 $1.5 \times 10^{-18} \sim 1.9 \times 10^{-18} \text{ cm}^3$ 。在所研究的合金中都存在明显的铁磁交换耦合作用, 同时矫顽力与温度之间的关系符合 Gaunt 提出的畴壁钉扎模型, 合金的硬磁性可能是这两方面共同作用的结果。

关键词: Nd 基大块非晶合金; 硬磁性; 磁粘滞; 交换耦合作用; 矫顽力机制

中图分类号: TG132.2⁺.72; TG139⁺.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)03-0634-04

铁磁性非晶合金由于微观结构的长程无序性, 通常呈现软磁性。近年来, 发现的 $RE-TM-Al$ ($RE=\text{Nd}, \text{Pr}, \text{Gd}; TM=\text{Fe}, \text{Co}$) 系大块非晶合金则呈现出明显的硬磁性, 这引起了国内外物理及材料领域研究者的广泛关注^[1-10], 提出了多种模型来解释其硬磁性产生的机理。Inoue 等人^[11,12]认为, Nd 基大块非晶合金中存在着 Nd-Fe、Nd-Fe-Al 原子团簇, 这些团簇之间产生的交互作用, 使合金具有硬磁性。Tan 等人^[8]利用磁交互作用曲线 ($\delta M-H$ 曲线), 证实了 Nd 基大块非晶合金中确实存在着铁磁交换耦合作用, 但这种铁磁交换耦合作用是否就是导致合金具有较大矫顽力的根本原因, 还需要进一步证实。Bracchi 等人^[13,14]根据 Nd 基非晶合金的矫顽力与温度之间的依赖关系, 提出其硬磁性来源于畴壁钉扎机制。在畴壁钉扎模型中又可分为畴壁的强钉扎和弱钉扎 2 种情况, 可以通过研究矫顽力随温度的变化关系来确定^[15-18]。

当永磁材料处在一个外加磁场中, 如果正向饱和后, 外加磁场突然变化, 相应的磁化强度并没有马上随之相应变化, 而是随着时间的延长而变化, 这一现象称为磁粘滞^[19]。研究这一现象, 即磁化强度随时间的变化, 可以获得关于反磁化过程的信息。另一方面, 磁粘滞现象中的一些参数, 如扰动场 H_f 和激活体积 v_a 等与磁性材料的微观结构密切相关, 可以更好地理解磁

性材料的矫顽力机理。Collocott 等人^[20-22]研究了 Nd 基大块非晶合金的磁粘滞行为, 分析了其反磁化机制, 并取得了一些有意义的结果。但迄今为止, 对于 Nd 基大块非晶合金的矫顽力机理, 仍没有一个统一的认识。

有文献报道^[23], 在 Nd 基非晶合金中添加少量 Cu 元素有利于其磁性能的提高。另外, 自然界中 NdPr 常作为伴生矿而存在, 用 Pr 部分替代 Nd 有利于降低合金成本。Pr 元素与 Nd 元素还具有类似的物理化学性能, 有利于合金保持原有的非晶形成能力和磁性能。因此, 本研究选取 $(\text{Nd}_{0.7}\text{Pr}_{0.3})_{60-x}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}\text{Cu}_x$ ($x=0, 1, 2, 4$) 合金, 通过研究其磁性能、磁粘滞行为、铁磁交换耦合作用及矫顽力随温度的变化, 进一步理解该类合金的硬磁性机理。

1 实 验

按照名义成分为 $(\text{Nd}_{0.7}\text{Pr}_{0.3})_{60-x}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}\text{Cu}_x$ ($x=0, 1, 2, 4 \text{ at}\%$) 配制母合金, 原料为高纯金属 (纯度 $\geq 99.9\%$), 用电弧炉熔炼法在高纯氩气气氛下进行熔炼, 每个铸锭反复熔炼 4 次。在氩气保护气氛下重熔母合金, 利用铜模吸铸法制备出直径为 2 mm, 长 6 mm 的非晶合金棒。用日本理学 D/max 2550V 型全自动衍射仪 (Cu 靶, $K\alpha$ 射线) 测定样品的 X 射线衍射谱 (XRD)。用 Lake Shore 7407 型振动样品磁强计测量样品的磁性能及进

收稿日期: 2014-03-16

基金项目: 国家自然科学基金 (51071099, 51171101); 上海市教委“085”项目

作者简介: 唐永军, 男, 1980 年生, 博士生, 上海大学材料学院, 上海 200072, 电话: 021-56337887, E-mail: hp Xiaoniu@shu.edu.cn

行磁粘滞分析, 最大磁场 $H=1.8$ T。

2 结果与讨论

图1为(Nd_{0.7}Pr_{0.3})_{60-x}Fe₃₀Al₁₀Cu_x (x=0, 1, 2, 4)合金的XRD图谱。可以看出, 当x=0时, 谱线上存在1个明显的漫散峰, 这表明合金主要由非晶相组成。添加少量Cu元素后, XRD的谱线未见明显变化, 即少量Cu元素的添加没有对合金的相组成造成明显影响。

图2为(Nd_{0.7}Pr_{0.3})_{60-x}Fe₃₀Al₁₀Cu_x (x=0, 1, 2, 4)非晶合金在室温下的退磁曲线。可以看出, 4种合金均呈现出相近的硬磁性。另外, 随着Cu元素的添加, 合金的矫顽力逐渐增加, 从x=0时的296.7 kA/m增加到x=4的309.0 kA/m, 这与Fan等人^[23]的研究结果相同, 即适量Cu元素的添加可以增加合金的矫顽力。值得注意的是: 少量Cu元素的添加对合金的剩磁没有影响, 均为0.15 T, 其结果如表1所示。

研究合金的磁粘滞有多种方法^[2], 本研究中采用的是扫描速率法, 即在不同的扫描速率下测量相应的

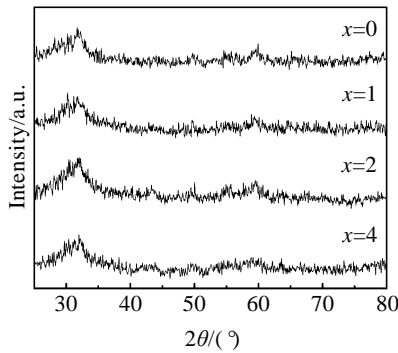


图1 (Nd_{0.7}Pr_{0.3})_{60-x}Fe₃₀Al₁₀Cu_x (x=0, 1, 2, 4)大块非晶合金的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of the (Nd_{0.7}Pr_{0.3})_{60-x}Fe₃₀Al₁₀Cu_x (x=0, 1, 2, 4) bulk amorphous alloys

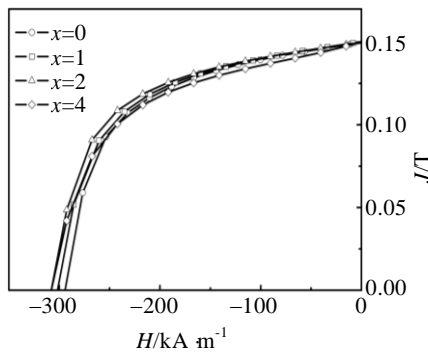


图2 (Nd_{0.7}Pr_{0.3})_{60-x}Fe₃₀Al₁₀Cu_x (x=0, 1, 2, 4)大块非晶合金的退磁曲线

Fig.2 Demagnetization curves of the (Nd_{0.7}Pr_{0.3})_{60-x}Fe₃₀Al₁₀Cu_x (x=0, 1, 2, 4) bulk amorphous alloys

表1 (Nd_{0.7}Pr_{0.3})_{60-x}Fe₃₀Al₁₀Cu_x (x=0, 1, 2, 4)非晶合金的相关磁参数

Table 1 Magnetic properties of the (Nd_{0.7}Pr_{0.3})_{60-x}Fe₃₀Al₁₀Cu_x (x=0, 1, 2, 4) amorphous alloys

| x | H _f /mT | v _a /×10 ⁻¹⁸ cm ³ | l _{ex} /nm | H _c ⁱ /kA m ⁻¹ | M _r /T |
|---|--------------------|----------------------------------------------------|---------------------|-------------------------------------------------|-------------------|
| 0 | 12.1 | 1.9 | 11.83 | 296.7 | 0.15 |
| 1 | 12.8 | 1.8 | 11.62 | 302.4 | 0.15 |
| 2 | 15.2 | 1.5 | 10.93 | 308.5 | 0.15 |
| 4 | 12.4 | 1.8 | 11.62 | 309.0 | 0.15 |

磁滞回线, 从而得到不同扫描速率对应的矫顽力数值的方法。Bruno等人^[24]给出了如下表达式:

$$H_c^i(R) = H_f \ln(R) + \text{const} \quad (1)$$

其中, $R=dH/dt$ 为扫描速率, H_c^i 为一定扫描速率下的矫顽力值, H_f 为热涨落场, const是常数。由(1)式, 通过矫顽力 H_c^i 对扫描速率的对数 $\ln(R)$ 做图, 求得直线的斜率即为扰动场 H_f 。

Wohlfarth^[25]提出激活体积 v_a 可由下式求出:

$$v_a = \frac{k_B T}{M_s H_f} \quad (2)$$

式中, k_B 为 Boltzmann 常数, T 为温度, v_a 为热激活体积, M_s 为饱和磁化强度。根据 H_f 的数据, 可以计算出合金的热激活体积。对于一个孤立单畴粒子组成的材料, v_a 可看作热激活过程中实际的晶粒体积。但是在非晶合金中, 激活体积 v_a 的大小不能表示晶粒或颗粒的大小, 因为非晶没有长程有序的结构。它可以看作是一个同磁矩相关的特征尺寸, 形成热激活过程的基本单元^[26]。

(Nd_{0.7}Pr_{0.3})_{60-x}Fe₃₀Al₁₀Cu_x (x=0, 1, 2, 4)大块非晶合金的扫描速率与矫顽力之间的关系如图3所示。

通过拟合直线的斜率可以得到这几种非晶合金的热涨落场 H_f 在12.1~15.2 mT数值范围内。这与文献中Nd₆₀Fe₃₀Al₁₀非晶合金的12.5 mT的 H_f 值^[26]相近。由

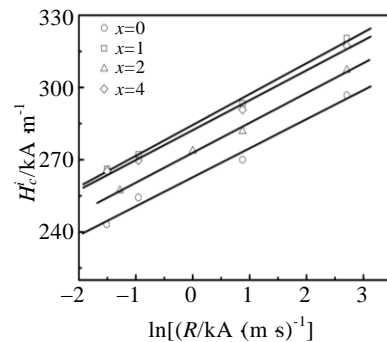


图3 (Nd_{0.7}Pr_{0.3})_{60-x}Fe₃₀Al₁₀Cu_x (x=0, 1, 2, 4)大块非晶合金的矫顽力和扫描速率之间的关系

Fig.3 Sweep rate, $\ln(R)$, dependence of the coercivity of the (Nd_{0.7}Pr_{0.3})_{60-x}Fe₃₀Al₁₀Cu_x (x=0, 1, 2, 4) bulk amorphous alloys

ν_a 可以进一步求得畴壁宽度 δ_w 和磁交换长度 l_{ex} 的数值。在本研究中, l_{ex} 用如下公式计算:

$$l_{ex} = \kappa \delta_w / \pi \quad (3)$$

式中, δ_m 为畴壁宽度, 可用式 $\delta_w = \sqrt[3]{\nu_a}$ 计算^[18]; κ 为硬磁性系数, 这里取 3^[18]。4 种合金磁交换长度 l_{ex} 的数值见表 1。从表中可以看到, 不含 Cu 的合金的交换长度最大, 为 11.83 nm; $x=2$ 合金的最小, 为 10.93 nm; $x=1$ 和 $x=4$ 的交换长度的数值一样, 为 11.62 nm。

前期的研究结果表明^[8], Nd 基大块非晶合金的硬磁性可能是铁磁交换耦合和畴壁钉扎共同作用的结果, 但未得到进一步的证明。为进一步理解 Nd 基大块非晶合金的矫顽力机理, 研究了 $(Nd_{0.7}Pr_{0.3})_{60-x}Fe_{30}Al_{10}Cu_x$ ($x=0, 1, 2, 4$) 大块非晶合金的磁交互作用和矫顽力随温度的变化。磁交互作用曲线, 即 $\delta M-H$ 曲线, 可以表征材料内部铁磁相互作用, 其中正向峰表示合金以铁磁交换耦合作用为主, 负向峰表示合金以长程静磁作用为主^[27,28]。4 种合金的 $\delta M-H$ 曲线如图 4 所示, 测量方法参见文献[8]。从图中可以看出, 各条曲线上均显示出 2 个峰, 分别是矫顽力附近的正向峰和高场下的负向峰。当 $\delta M < 0$ 时, 4 种合金的曲线几乎完全重合, 这表明合金在较高磁场下受到的静磁相互作用几乎相同。当 $\delta M > 0$ 时, 各曲线中均有 1 个明显的峰, 表明这些合金中确实存在着铁磁交换耦合作用。其中, $x=1$ 和 $x=4$ 合金的正向峰最强且其高度一样, 说明这 2 种合金中的交换耦合作用最强。而 $x=0$ 和 $x=2$ 合金的正向峰高度略有下降, 表明交换耦合作用有所减弱。但是这 2 种合金的正向峰高度一致, 说明合金的交换耦合作用相同。值得注意的是: 几种合金的铁磁交换耦合作用强度的变化规律与表 1 中相应的矫顽力的变化规律并不相同, 这说明还存在其他的因素影响合金的矫顽力, 即合金矫顽力机制不能仅仅用铁磁交换耦合作用来解释。

Gaunt^[29] 提出若合金的矫顽力 (H_c^i) 与温度 T 之间服从如下关系:

$$\left(\frac{H_c^i}{H_0}\right)^{\frac{1}{2}} = 1 - \left(\frac{75k_B T}{4bf}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (4)$$

式中, H_0 为无热激活条件下的临界场, k_B 为玻尔兹曼常数, f 为每个钉扎中心的钉扎力, $4b$ 为畴壁宽度 δ_w , 即 $\delta_w = 4b$ 。公式(4)中只有 H_c^i 和 T 为变量, 因此可将(4)式改写为如下形式:

$$\left(H_c^i\right)^{\frac{1}{2}} = b^* + c(T)^{\frac{2}{3}} \quad (5)$$

此时 $b^* = (H_0)^{1/2}$, $c = (H_0)^{1/2} (75k_B / (4bf))^{2/3}$ 。根据 Gaunt 模型, 即当 $(H_c^i)^{1/2} \propto (T)^{2/3}$ 时, 则合金的矫顽力机理可以用强钉扎机制来解释。

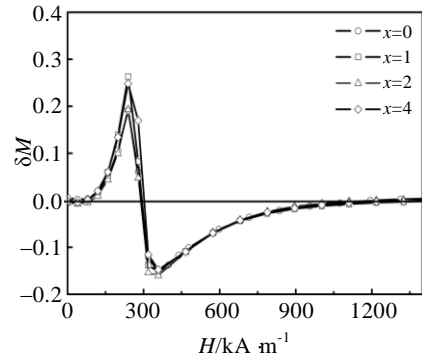


图 4 $(Nd_{0.7}Pr_{0.3})_{60-x}Fe_{30}Al_{10}Cu_x$ ($x=0, 1, 2, 4$) 大块非晶合金的 $\delta M-H$ 曲线

Fig.4 $\delta M-H$ Plots for the $(Nd_{0.7}Pr_{0.3})_{60-x}Fe_{30}Al_{10}Cu_x$ ($x=0, 1, 2, 4$) bulk amorphous alloys

利用 VSM 测量了不同温度下(170~293 K)几种合金的矫顽力 H_c^i , 依照公式(5), 以 $(T)^{2/3}$ 为横坐标, 以 $(H_c^i)^{1/2}$ 为纵坐标, 得到相应坐标点, 并对这些点进行线性拟合, 如图 5 所示。几种合金都呈现出较好的线性关系, 符合公式(5)中的规律, 也就是说, 这几种合金的矫顽力机制可以用 Gaunt 所提出的强钉扎模型来解释。从以上结果中可以看出在 $(Nd_{0.7}Pr_{0.3})_{60-x}Fe_{30}Al_{10}Cu_x$ ($x=0, 1, 2, 4$) 大块非晶合金中, 既存在着强的铁磁交换耦合作用, 也存在强钉扎作用, 合金的矫顽力很可能是这 2 种机制共同作用的结果。

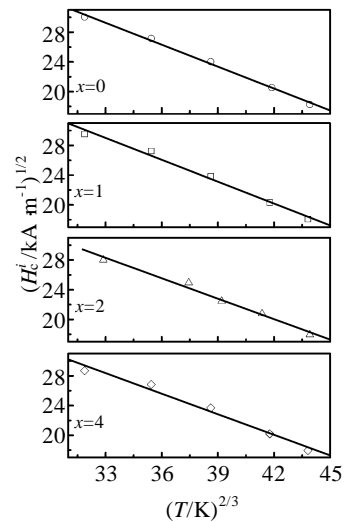


图 5 $(Nd_{0.7}Pr_{0.3})_{60-x}Fe_{30}Al_{10}Cu_x$ ($x=0, 1, 2, 4$) 大块非晶合金的 $(H_c^i)^{1/2}$ 和 $(T)^{2/3}$ 之间的关系曲线

Fig.5 $(H_c^i)^{1/2}$ as a function of $(T)^{2/3}$ for the $(Nd_{0.7}Pr_{0.3})_{60-x}Fe_{30}Al_{10}Cu_x$ ($x=0, 1, 2, 4$) bulk amorphous alloys

3 结 论

1) 利用扫描速率法研究了 $(\text{Nd}_{0.7}\text{Pr}_{0.3})_{60-x}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}\text{Cu}_x$ ($x=0, 1, 2, 4$) 大块非晶合金的磁粘滞行为, 得到了这几种合金的相关磁粘滞参数: 热扰动场 H_f 为 12.1~15.2 mT, 热激活体积 v_a 为 $1.5 \times 10^{-18} \sim 1.9 \times 10^{-18} \text{ cm}^3$ 。

2) $(\text{Nd}_{0.7}\text{Pr}_{0.3})_{60-x}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}\text{Cu}_x$ ($x=0, 1, 2, 4$) 大块非晶合金在室温显示较好的硬磁性。合金的硬磁性来源可能是铁磁交换作用和畴壁强钉扎共同作用的结果。

参考文献 References

- [1] Collocott S J. *J Magn Magn Mater*[J], 2010, 322: 2281
- [2] Collocott S J. *J Appl Phys*[J], 2010, 107: 09A 720
- [3] Salva H R, Fabietti L M, Ghilarducci A A *et al. J Alloy Compd* [J], 2010, 495: 420
- [4] Betancourt I, Ortega-Zempoalteca R, Valenzuela R. *J Magn Magn Mater*[J], 2009, 321: 3159
- [5] Bai Q, Xu H, Tan X H *et al. J Alloy Compd*[J], 2009, 473: 11
- [6] Pan M X, Wei B C, Xia L *et al. Intermetallics*[J], 2002, 10: 1215
- [7] Garcia-Matres E, Wiedenmann A, Kumar G *et al. Physica B*[J], 2004, 350: E315
- [8] Tan X H, Xu H, Man H *et al. J Appl Phys*[J], 2011, 109: 083 927
- [9] Kumar G, Eckert J, Roth S *et al. J Appl Phys*[J], 2002, 91: 3764
- [10] Chiriac H, Lupu N. *J Magn Magn Mater*[J], 1999, 196: 235
- [11] Inoue A, Zhang T, Takeuchi A *et al. Mater Trans JIM*[J], 1996, 37: 636
- [12] Inoue A, Zhang T, Zhang W *et al. Mater Trans JIM*[J], 1996, 37: 99
- [13] Bracchi A, Samwer K, Niermann T *et al. Appl Phys Lett*[J], 2004, 85: 2565
- [14] Bracchi A, Samwer K, Schaaf P *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2004, 375-377: 1027
- [15] Sato Turtelli R, Triyono D, Grössinger R *et al. Phys Rev B*[J], 2002, 66: 054 441
- [16] Kumar G, Eckert J, Roth S *et al. J Alloy Compd*[J], 2003, 348: 309
- [17] Ortega-Zempoalteca R, Betancourt I, Valenzuela R. *J Magn Magn Mater*[J], 2009, 321: 3159
- [18] Tan X H, Collocott S J, Xu H. *J Magn Magn Mater*[J], 2012, 324: 2565
- [19] Street R, Wolley J C. *Proc Phys Soc*[J], 1949, A62: 562
- [20] Collocott S J. *J Appl Phys*[J], 2010, 107: 09A 729
- [21] Collocott S J, Dunlop J B. *J Magn Magn Mater*[J], 2008, 320: 2089
- [22] Collocott S J, Dunlop J B. *J Magn Magn Mater*[J], 2009, 321: 3293
- [23] Fan G J, Loser W, Roth S *et al. Appl Phys Lett*[J], 1999, 75: 2984
- [24] Bruno P, Bayreuther G, Beauvillain P *et al. J Appl Phys*[J], 1990, 68: 5759
- [25] Wohlfarth E P. *Journal of Physics F: Metal Physics*[J], 1984, 14: L155
- [26] Collocott S J, Dunlop J B. *Phys Rev B*[J], 2002, 66: 224 420
- [27] Panagiotopoulos I, Withanawasam L, Hadjipanayis G C. *J Magn Magn Mater*[J], 1996, 152: 353
- [28] Zhang H W, Rong C B, Du X B *et al. Appl Phys Lett*[J], 2003, 82: 4098
- [29] Gaunt P. *Philos Mag B*[J], 1983, 48(3): 261

Magnetic Properties and Coercivity Mechanism in the $(\text{Nd}_{0.7}\text{Pr}_{0.3})_{60-x}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}\text{Cu}_x$ ($x=0, 1, 2, 4$) Bulk Amorphous Alloys

Tang Yongjun, Xu Hui, Hou Xueling

(Laboratory for Microstructures, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: Bulk amorphous $(\text{Nd}_{0.7}\text{Pr}_{0.3})_{60-x}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}\text{Cu}_x$ ($x=0, 1, 2, 4$) alloys with diameter of 2 mm were prepared by argon arc melting and suction casting the molten alloy into a copper mould. The magnetic properties and coercivity mechanism of the alloys were investigated by the measurement of major hysteresis loop, exchange coupling curve ($\delta M-H$ plot), magnetic viscosity and the temperature dependence of the coercivity. At room temperature, all the alloys exhibit hard magnetic properties. The coercivity increases slightly with increasing the Cu content, while the remanence has the same values. The fluctuation field, H_f , is determined from sweep rate measurement. It is in the range of 12.1~15.2 mT. The thermal activation volume, v_a , is from 1.5×10^{-18} to $1.9 \times 10^{-18} \text{ cm}^3$. The exchange coupling interaction in all four alloys is confirmed by the $\delta M-H$ plot. The temperature dependence of the coercivity can be well explained by Gaunt's strong pinning model of domain walls. The hard magnetic behavior of bulk amorphous $(\text{Nd}_{0.7}\text{Pr}_{0.3})_{60-x}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}\text{Cu}_x$ ($x=0, 1, 2, 4$) alloys may be determined by the exchange coupling interaction among clusters and strong domain wall pinning.

Key words: Nd-based bulk amorphous alloy; hard magnetic properties; magnetic viscosity; exchange coupling; coercivity mechanism

Corresponding author: Xu Hui, Professor, Laboratory for Microstructures, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China, Tel: 0086-21-56337887, E-mail: huixu8888@shu.edu.cn