

纳米复相永磁材料交换耦合作用的评述

弭弘尧^{1,2}, 张颖隆¹, 李冰蕾¹, 冯运莉¹

(1. 华北理工大学, 河北 唐山 063210)

(2. 浙江工业职业技术学院, 浙江 绍兴 312000)

摘要: 对比纳米复相永磁材料一维到三维的不同交换耦合作用模型, 交换耦合作用会抑制软磁相的磁化反转, 不同交换耦合作用模型对矫顽力影响不同。Henkel 曲线 δM 峰值越高表明晶粒间交换耦合作用越强, 一阶翻转曲线(first order reversal curve, FORC) 相互作用峰值增高对应交换耦合作用增强。纳米复相永磁材料有效各向异性 K_{eff} 随晶粒尺寸减小而下降, 当晶粒尺寸一定时, 软磁相体积分数越高 K_{eff} 越低。为了得到最大磁能积高并且 K_{eff} 不低的纳米复相永磁材料, 软磁相晶粒尺寸应在 10 nm 左右, 软磁相体积分数不能超过 50%。

关键词: 交换耦合; 纳米复相永磁; Henkel 曲线; 一阶翻转曲线; 有效各向异性

中图分类号: TM273

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)11-4323-10

现代发展对器件小型化、轻量化的要求日益加深, 人们迫切需求一种最大磁能积更高的永磁材料, 纳米复相永磁材料因其超高的理论最大磁能积, 掀起了研究热潮^[1-4]。硬磁相各向异性场很高, 矫顽力较大, 但饱和磁化强度略低, 而软磁相有高饱和磁化强度, 各向异性场却很低导致矫顽力较小。当软、硬磁相晶粒尺寸在几十纳米, 因为两相之间的交换耦合作用, 纳米复相永磁超材料获得良好的各向异性场及饱和磁化强度, 其最大磁能积将高于现有的永磁材料^[5-10]。从纳米复相永磁材料概念提出到现在已经有 30 多年, 研究者通过改良制备方法、优化退火工艺、添加合金元素以细化晶粒、改善软、硬磁相的排布来提高纳米复相永磁材料的磁能积, 然而目前制备的纳米复相永磁材料的磁能积与理论值相差甚远^[11-13]。虽然纳米复相永磁材料的剩磁有很大的提高, 但是矫顽力下降程度很大, 这限制了磁体的磁能积, 因为晶粒间的交换耦合作用会降低磁体的各向异性, 矫顽力随各向异性降低而下降^[14]。本文主要介绍纳米复相永磁材料交换耦合作用相关模型, 从一维到三维的不同模型阐述适合纳米复相永磁材料软、硬磁晶粒尺寸及相分布, 介绍利用 Henkel 曲线及 FORC 对交换耦合作用做定性分析, 分析交换耦合作用对磁体各向异性的影响, 希望为制备磁性能高的纳米复相永磁材料提供理论基础。

1 纳米复相永磁材料交换耦合作用模型

硬磁相与软磁相晶粒相互接触, 不同晶粒间的自

旋电子轨道相互作用, 使得取向不同的各个磁矩会形成一个择优的磁矩取向, 这种相互作用称为交换耦合作用^[15]。当磁体没在外加磁场作用时, 硬磁相与软磁相的磁矩取向各不相同, 各磁矩的矢量合为零, 当外部磁场逐渐增加时, 软、硬磁两相磁矩向着磁场方向产生偏转, 去除外部磁场, 由于交换耦合作用, 软磁相的磁矩被硬磁相磁矩所影响, 无法转回到原有的磁矩方向, 只能朝硬磁相的易磁化方向偏转, 沿外磁场方向的磁矩分量因为界面处的磁矩趋于平行排列而增加, 产生剩磁增强效应^[16-19]。

30 多年以来研究者对交换耦合作用的机理进行了大量的研究, 构造了几种典型的交换耦合作用模型, 对研究纳米复相永磁材料产生了积极的作用。

1.1 交换耦合一维模型

Kneller 等^[20]人在 20 世纪 90 年代阐述了纳米复相永磁材料呈现硬磁相是因为软磁相 m 与硬磁相 k 晶粒间会存在交换耦合作用, 并构建了一维模型, 如图 1 所示。

如图 1a, 该模型由宽度为 $2b_m$ 的软磁相与宽度为 $2b_k$ 的硬磁相相间组成, 假设软、硬磁相的易磁化方向相同都平行于 z 轴且垂直于 x 轴, 无外加磁场时, 软、硬磁相的取向方向相同; 当施加与 z 轴反向的外部磁场时, 在图 1b 中, 软磁相内部首先沿外磁场方向发生偏转, 当外部磁场未达到硬磁相磁矩反转所需要的强度时, 因为硬磁相与软磁相相接触的位置晶界共格, 由于交换耦合作用使软磁相靠近硬磁相的磁矩无法偏

收稿日期: 2022-01-28

基金项目: 国家自然科学基金(51974134); 河北省科技重大专项(21281008Z)

作者简介: 弭弘尧, 男, 1986 年生, 博士, 华北理工大学, 河北 唐山 063210, 电话: 0315-8805020, E-mail: tsfengyl@163.com

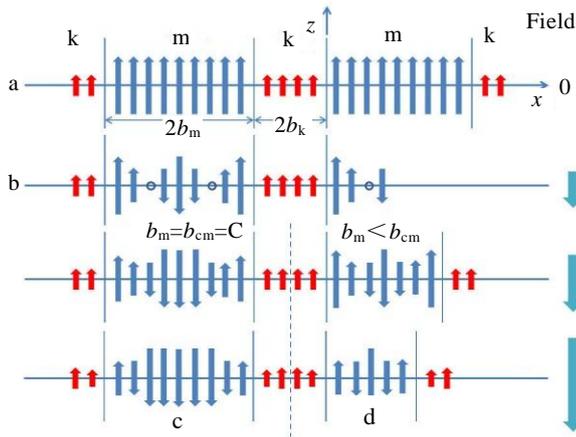


图 1 交换耦合作用一维模型

Fig.1 One-dimensional model of exchange coupling^[20]

转。继续增大外部磁场，软磁相中反向磁矩由中间向两边延伸，进入硬磁相内部使纳米复相永磁材料磁化方向反转。对比图 1c 和 1d 可以发现，所施加的最大反向磁场大小与软磁相宽度 b_m 有关，使软、硬磁相同时发生磁化反转的磁场随软磁相宽度减小而增大，为了使磁体矫顽力最大， b_m 不能超过临界值 b_{cm} ， b_{cm} 表达式为：

$$b_{cm} \approx \pi(A_m / 2K_k)^{1/2} \quad (1)$$

式中， A_m 是软磁相与居里温度有关的交换常数， K_k 是硬磁相磁晶各向异性常数。 $b_m = b_{cm}$ 时可以得到最佳性能的磁滞回线，如图 2a 所示，此时纳米复相永磁材料磁滞回线与单硬磁相磁滞回线近似，即由于交换耦合作用，软、硬磁构成的纳米复相永磁表现为单一硬磁相。当 $b_m \gg b_{cm}$ 时，磁体的磁滞回线如图 2b 所示，因为软磁相宽度变宽，交换耦合作用所占范围在软磁相晶粒内部变小，纳米复相永磁材料的磁滞回线没有表现出单一的硬磁相，磁滞回线的方形度受到很大影响。

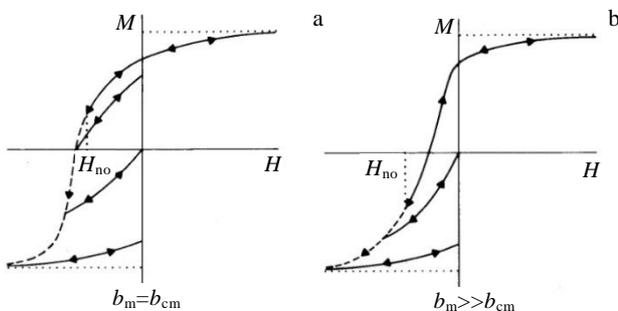


图 2 软磁相宽度不同时的退磁曲线

Fig.2 Demagnetization curves with different soft magnetic phase width^[20]

Skomski 和 Coey^[21]将纳米复相永磁材料简化成由软、硬磁交替间隔的纳米薄膜结构，如图 3 所示，图中有阴影线部分为硬磁相。软磁相厚度不超过 10 nm 时，由于软、硬磁相晶粒间的交换耦合作用，硬磁相限制软磁相磁化反转方向，抑制了软磁相中反磁化形核与扩展。根据此模型，如果硬磁相为 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 软磁相为 $\alpha\text{-Fe}$ ，其理论最大磁能积可以达到 880 kJ/m^3 ，将软磁相换为 $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ 而硬磁相不变，理论最大磁能积高达 1090 kJ/m^3 ，都远远高于单相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的理论最大磁能积 516 kJ/m^3 。

一维模型只考虑磁体晶粒宽度对软、硬磁交换耦合作用的影响，而忽略了晶粒形状及体积对晶粒间交换耦合作用的影响。Kneller 的一维模型又将软、硬磁相中的易磁化方向简化成同一方向，这与实际磁体中晶粒的易磁化方向随机分布存在差异。一维模型中矫顽力随软磁相宽度变大而减小，这与后续研究者所制备出的纳米复相永磁体的实际情况不同。Skomski 的一维模型只适合研究纳米多层薄膜磁性材料，但薄膜磁性材料在实际应用中受到了很大的限制，并不能符合人们的需求。两种一维模型存在一定的缺陷，但对人们理解软、硬磁交换耦合作用具有积极意义。由于交换耦合作用一维模型与磁体实际情况存在不小的差别，研究者建立了二维模型。

1.2 交换耦合二维模型

Schrefl^[22]将硬磁相为 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、软磁相为 $\alpha\text{-Fe}$ 纳米复相永磁材料晶粒简化成正六边形单畴晶粒，二维模型相对于一维模型更贴近磁性材料的实际情况，模型如图 4 所示。

软磁相饱和磁化强度高，矫顽力低，随着软磁相含量增加，剩磁增加而矫顽力下降。软磁相晶粒尺寸

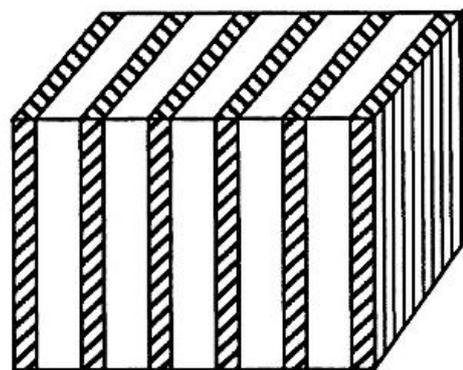


图 3 硬磁相与软磁相交替组成的多层结构

Fig.3 A multilayer structure composed of alternating hard and soft magnetic regions^[21]

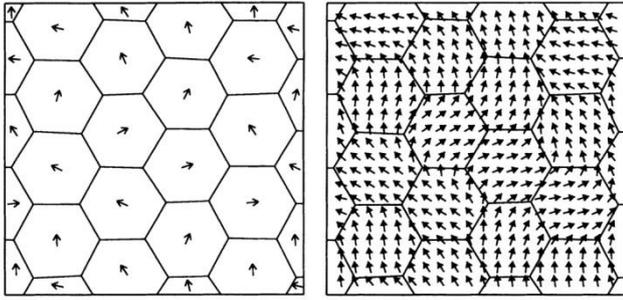


图 4 交换耦合作用二维模型

Fig.4 Two-dimensional model of exchange coupling^[22]

为 20 nm 时, 最大磁能积在软磁相含量为 40% 时达到最大值 361 kJ/m³, 然而当晶粒尺寸减小到 10 nm 时, 最大磁能积随着软磁相含量增加而提高, 软磁相体积分数为 75% 时, 最大磁能积可达 662 kJ/m³, 这是由于此时软磁相 α -Fe 晶粒尺寸约为软、硬磁相交换耦合有效距离的 2 倍, 整个软磁相几乎全部受到交换耦合作用的影响, 两相间的交换耦合作用最强, 剩磁比高达 0.92。软磁相晶粒尺寸越小, 纳米复相永磁材料矫顽力越高, 当软磁相体积分数为 40%, 晶粒尺寸由 20 nm 减小到 10 nm, 矫顽力从 0.59 T 上升到 1.21 T, 因为晶粒间的交换耦合作用限制了软磁相的磁化反转, 交换耦合作用越强矫顽力越高, 但这与很多研究者所制备的纳米复相永磁材料的情况相反。

二维模型相比于一维模型, 虽然更接近磁体实际情况, 但二维模型将晶粒简化成单磁筹的正六边形晶粒, 而实际磁体中的晶粒形状是不规则的。基于二维模型的纳米复相永磁材料的矫顽力与交换耦合作用的变化趋势同一维模型一致却与实际不太相符, 随着计算机微磁学软件的不开发与完善, 越来越多的研究者构建了更符合磁体实际情况的三维模型。

1.3 交换耦合三维模型

荣传兵等人^[23]采用微磁学有限元方法, 构建了硬磁相为 Pr₂Fe₁₄B, 软磁相为 α -Fe 的三维模型, 将模型分割成 125 个立方体晶粒, 易磁化轴方向随机分布。表 1 为不同晶粒尺寸 (crystal diameter, D) 及软磁相含量 (phase contents, v), 纳米复相永磁合金的磁性能 (剩磁 (remanent magnetism), J_r 、矫顽力 (coercivity), $\mu_0 H_c$)。当磁体为纳米复相磁体时, 随着晶粒尺寸从 10 nm 增加到 20 nm, 磁体的剩磁从 1.2 T 降低到 1.06 T, 矫顽力由 1.31 T 下降到 0.96 T, 这个情况在计算单相磁体时并没有出现, 对于不含软磁相的单相 Pr₂Fe₁₄B, 晶粒尺寸为 10 nm, 矫顽力为 2.30 T, 增加到 20 nm, 矫顽力提高到 2.58 T。

表 1 Pr₂Fe₁₄B/ α -Fe 纳米复相永磁合金磁性能

Table 1 Magnetic properties of Pr₂Fe₁₄B/ α -Fe nanocomposite permanent magnet alloy^[23]

D/nm	$v/\%$	J_r/T	$\mu_0 H_c/\text{T}$
10	0	1.02	2.30
10	28	1.20	1.31
20	0	0.90	2.58
20	28	1.06	0.96

荣传兵等人所构建的三维模型, 考虑了晶粒形状对磁性能的影响, 但建立的模型晶粒形状为体积一样的立方体晶粒, 而且磁体的尺寸很小, 长度只有 100 nm, 这导致该种三维模型对纳米复相永磁材料矫顽力的预测与实际情况出现了偏差。纳米复相永磁合金矫顽力的降低主要是在模拟计算时, 磁体的尺寸远远小于实际磁体尺寸, 所以磁体缺陷自由能在总吉布斯自由能中所占比例小于实际情况。为了解决模型与实际情况不相符的现象, 研究者建立了与实际磁体更接近的三维模型。

Saiden^[24]等人构建了含有硬磁相为 Nd₂Fe₁₄B、软磁相为 α -Fe 的纳米复相永磁立方体, 利用有限元方法将立方体分割成 512 个形状不规则的颗粒, 软、硬磁相的晶粒尺寸从 10 nm 到 30 nm 不等, 所有晶粒易磁化方向随机分布。该模型如图 5 所示。

磁体的总磁吉布斯自由能由下式表达:

$$E_t = \int [A \sum_{i=1}^3 (\nabla \beta_i)^2 + f_k(J) - \frac{1}{2} J \times H_d - J \times H_{\text{ext}}] dV \quad (2)$$

式中, A 为交换常数, β 为不同相的体积分, f_k 是磁晶各向异性函数, H_d 与 H_{ext} 分别为退磁场和外磁场。利用

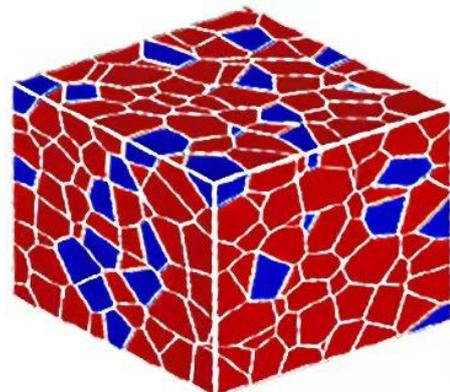


图 5 交换耦合作用三维有限元模型

Fig.5 Three-dimensional finite element model of exchange coupling^[24]

式(2)确定了软、硬磁不同体积分数及晶粒尺寸的纳米复相永磁材料的剩磁与矫顽力的理论极限值。纳米复相永磁材料的剩磁与矫顽力由磁体的微观组织决定。当磁体由体积分数 60% 硬磁相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 与体积分数 40% 软磁相 $\alpha\text{-Fe}$ 构成, 晶粒尺寸在 10 nm 时, 磁体的剩磁可达 1.46 T, 随晶粒尺寸增大, 磁体的剩磁减小, 当成分不变而 $\alpha\text{-Fe}$ 晶粒尺寸为 30 nm 时, 剩磁为 1.33 T, 这是由于晶粒尺寸小, 软、硬磁晶粒间交换耦合作用有效长度可以在整个晶粒内部, 交换耦合作用强, 剩磁增强效应更明显。软磁相的体积分数对剩磁也有很大影响, 软磁相晶粒尺寸为 10 nm, 软磁相体积分数降低到 20%, 剩磁下降为 1.28 T。矫顽力与剩磁变化趋势相反, $\alpha\text{-Fe}$ 晶粒尺寸从 10 增加到 30 nm, 矫顽力从 0.65 T 增加到 0.98 T。这个结果显然与前文所述的交换耦合作用模型是不同的, 其矫顽力大小随着软磁相尺寸增加而增加, 这更符合研究者所制备出的纳米复相永磁体。

三维模型在磁体晶粒尺寸、形状、易磁化方向相比一维和二维模型更加贴合纳米复相永磁材料的实际情况, 但磁体的实际情况相较于模型更加复杂, 软、硬磁晶界处的缺陷以及存在的富稀土相、晶间相等都会对磁体的磁性能产生很大的影响, 在以后的模型构建中应增加相应缺陷及可能存在的非磁相对磁体磁性能的影响。

随着交换耦合作用模型不断改进与完善, 要想得到磁性能良好的纳米复相永磁材料, 软磁相的晶粒尺寸应该在 10 nm 左右, 此时软、硬磁间的交换耦合作用最强, 磁体的磁能积最大, 同时为了避免矫顽力的过渡下降, 软磁相的体积分数应不高于 40%。

2 纳米复相永磁材料交换耦合作用表征方法

纳米复相永磁材料基于晶粒间的交换耦合作用产生高的理论最大磁能积, 因此如何确定交换耦合作用至关重要。可以通过使用电子显微镜表征软、硬磁晶粒显微结构, 为纳米复相永磁材料存在交换耦合作用提供对应的晶粒尺寸和组织结构; 使用磁力显微镜表征磁性材料的磁畴结构, 通过观察软磁相随硬磁相一同发生磁化反转, 表明软、硬磁相之间发生交换耦合作用。上述两种方法说明纳米复相永磁材料存在交换耦合作用的可能性, 剩磁增强效应作为交换耦合作用定性分析方法, 如果磁体剩磁高于饱和磁化强度的一半, 说明磁体中存在交换耦合作用, 通过测量磁性材料的 Henkel 曲线, 根据曲线变化形式来分析晶粒间相互作用形式, 可以定性分析晶粒间的交换耦合作用。

利用一阶翻转曲线 (first order reversal curve, FORC) 分析方法, 提取不可逆磁化反转部分可以得到晶粒间的交换耦合作用和矫顽力的分布状态, 也是分析交换耦合作用常用方法。

2.1 Henkel 曲线分析法

磁性材料的退磁曲线分为两种不同形式^[25]: 一种称为等温退磁曲线 (isothermal remanent magnetisation, IRM), 通过将退磁化磁体置于逐渐增加的磁场来测量不同磁场强度下的磁化强度; 另一种称为直流退磁曲线 (DC demagnetisation, DCD), 通过将已经达到饱和磁化的磁体在去磁化过程中测量对应的磁化强度。

纳米复相永磁材料软、硬磁晶粒间的相互作用主要有两种形式, 分别为晶粒间的长程静磁相互作用以及相邻晶粒间的交换耦合作用^[26]。晶粒间的相互作用不同时, IRM 与 DCD 退磁曲线有以下 2 种不同关系:

(1) 长程静磁相互作用时, 根据 Stoner-Wohlfarth 模型^[27] 2 个退磁曲线满足:

$$M_D(H) = M_1(\infty) - 2M_1(H) \quad (3)$$

其中, $M_D(H)$ 为不同磁场强度时, DCD 曲线上的不同剩余磁化强度, $M_1(\infty)$ 为 IRM 曲线达到饱和磁化后的剩余磁化强度, $M_1(H)$ 为不同磁场强度时, IRM 曲线上的不同剩余磁化强度。对于某一确定磁体, $M_1(\infty)$ 应为常数, 所以 $M_D(H)$ 与 $M_1(H)$ 呈线性关系。

(2) 交换耦合作用时, $M_D(H)$ 与 $M_1(H)$ 会偏离线性关系, 用 $\delta M(H)$ 表示。

$$\delta M(H) = m_d(H) - [1 - 2m_i(H)] \quad (4)$$

将 $\delta M(H)$ 表示出来的曲线称为 Henkel 曲线, 式中 $m_d(H)$ 与 $m_i(H)$ 分别为退磁曲线与初始磁化曲线的剩磁比。Henkel 曲线中的 δM 大小表示了晶粒间的相互作用形式, $\delta M > 0$ 表明晶粒间交换耦合作用占主导, 晶粒间相互作用促进磁体磁化, δM 峰值越高代表交换耦合作用越强, 反之则表明晶粒间由长程静磁相互作用为主, 晶粒间相互作用促进磁体退磁化, 如果 $\delta M = 0$ 说明晶粒间没有相互作用。

马乐等^[28]研究了不同快淬速度对纳米复相永磁材料磁性能的影响, 磁体的 Henkel 曲线如图 6 所示。当辊速为 15 m/s 时, δM 峰值最高, 说明此时软、硬磁之间交换耦合作用最强, 辊速为 8 m/s 时, 晶粒尺寸较大, 交换耦合作用范围占晶粒尺寸比例较小, 因此峰值低于 15 m/s, 辊速增加到 65 m/s, 纳米复相永磁材料已经完全非晶化, 同样降低了交换耦合作用。

何伦可等^[29]通过向 Nd-Ce-Fe-B 合金中添加不同含量的 Nb 元素, 研究了 Nb 对软、硬磁晶粒间的交换耦合作用影响。所得到的 Henkel 曲线如图 7 所示。

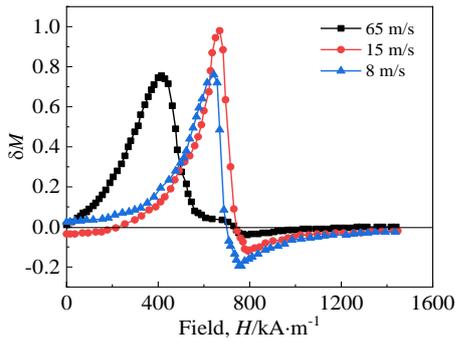


图 6 在 8、15、65 m/s 淬速下 $\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_{76}\text{Zr}_3\text{Co}_5\text{B}_{6.5}$ 合金经最佳退火温度处理后的 $\Delta M(H)$ 曲线

Fig.6 $\Delta M(H)$ curves of $\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_{76}\text{Zr}_3\text{Co}_5\text{B}_{6.5}$ alloys annealed at optimal temperature with the wheel speeds of 8, 15, 65 m/s^[28]

不同 Nb 含量的 Nd-Ce-Fe-B 合金, ΔM 变化趋势相近, 都有一部分数值大于 0, 表明此时合金晶粒由交换耦合作用占主导。添加 Nb 元素后, $\Delta M(H)$ 峰值增加了约 3 倍, 这是因为 Nb 在冷却过程中优先析出, 会提高合金的形核率, 细化晶粒尺寸, 晶粒尺寸越小, 晶粒间的交换耦合作用越强, 对应的 $\Delta M(H)$ 峰值越高。

近年, 国内外众多研究者对不同材料的纳米复相永磁合金的 Henkel 曲线进行了大量研究。Bian^[30] 等人利用化学沉积方式制备了软磁相为 Fe, 硬磁相为 FePt 的纳米复相永磁材料, 通过合理调配两相粒子的比例, 成功制备了尺寸在 10 nm 以下, 呈现出核壳结构的复相粒子。测量复相粒子的 Henkel 曲线, 软、硬磁两相之间有良好的交换耦合作用, 同时纳米复相永磁材料的剩磁增加了 32%, 饱和磁化强度增加了 81%。Rehman^[31] 等人通过熔体快淬法制备了

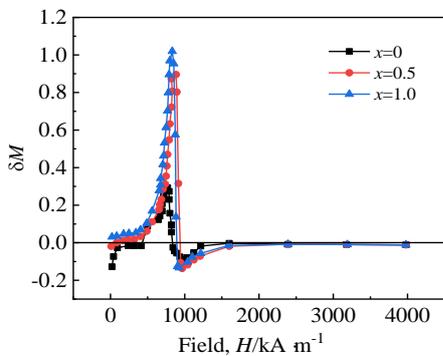


图 7 $(\text{Nd}_{0.5}\text{Ce}_{0.5})_{13}\text{Fe}_{82-x}\text{Nb}_x\text{B}_5$ 合金的 Henkel 曲线

Fig.7 Henkel curves of $(\text{Nd}_{0.5}\text{Ce}_{0.5})_{13}\text{Fe}_{82-x}\text{Nb}_x\text{B}_5$ alloys^[29]

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -AlNiCo 纳米复相合金, 因为 Ni 和 Co 对 Fe 的替代, 使得合金的居里温度从 581 K 上升至 654 K, Henkel 曲线无明显扭折现象, 表明制备的纳米复相合金交换耦合作用良好。Yin^[32] 等人研究发现当复相合金中 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 含量为 70% 时, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ - $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 的剩磁和磁能积最大, Henkel 曲线表现为单一硬磁相。

纳米复相永磁材料 Henkel 曲线的变化规律^[33]: 当外加磁场较小时, ΔM 随着磁场强度的增加而升高, 当达到峰值时快速下降到负值, 当外加磁场继续增加, ΔM 从负值随之增加, 最终接近于 0。外部磁场较低时, 磁体处于磁化状态, 软、硬磁晶粒内磁矩取向各不相同, 晶粒间存在较强的交换耦合作用。外部磁场逐渐增加, 使磁体内不同取向的磁矩向外磁场方向发生偏转, 减弱了交换耦合作用, 晶粒间长程静磁作用增强, ΔM 逐渐减小, 当 2 种晶粒间相互作用影响程度相同时, $\Delta M=0$ 。 ΔM 为正向峰值时的外部磁场强度与该磁体的矫顽力大致相同, 此时磁体内各磁矩在磁场方向的矢量和接近为零, 该方向的有效磁化强度也接近为零, 长程静磁交换作用最弱, 交换耦合作用最强。 ΔM 正向峰值随着纳米复相永磁合金晶粒尺寸的增大而减小, 因为晶粒尺寸增加, 交换耦合作用长度小于晶粒尺寸, 在整个晶粒内部交换耦合作用减弱。

2.2 FORC 曲线分析法

一阶翻转曲线不但可以确定磁性物体矫顽力的分布以及磁性物体颗粒之间相互作用强弱, 还可以帮助区分磁体种类以及磁筹状态^[34]。

Mayergoyz 等人^[35] 将铁磁材料分解为多个独立不可逆的磁性单元, 每个单元称为一个“滞子”。当外加磁场强度不同时, 所对应的磁化强度也有所不同, 处于磁滞回线上不同位置的滞子形态也会有很大区别。当外加磁场大于饱和场时, 所有滞子朝向与外磁场方向一致。外磁场下降到饱和场临界值时, 个别磁化强度高的滞子首先翻转, 随着外加磁场强度进一步降低, 越来越多的滞子开始翻转。

检测时先将磁体沿正向磁化至饱和状态, 再将外磁场下降到翻转场, 最后将外磁场从翻转场重新增加至饱和状态, 在外磁场增加过程中, 可得到对应的 FORC 峰值。利用 FORC 峰值分布情况可以分析纳米复相永磁材料软、硬磁间的交换耦合作用。

$H-H_r$ 坐标系 FORC 分布图可以表征纳米复相永磁合金的矫顽力高低分布情况, Chiriac 等人^[36] 利用 FORC 分析了硬磁相为 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, 软磁相为 $\alpha\text{-Fe}$ 和 Fe_3B 的纳米复相永磁合金在不同退火温度下的矫顽力分布情况及晶粒间的交换耦合作用。图 8a 为在

630 °C 退火 15 min 的 FORC 分布图, 在图 8a 中存在高矫顽力区域 (硬磁相) 与低矫顽力区域 (软磁相), 并在两相之间因为交换耦合作用产生了一个独特的干涉区 (耦合区)。图 8b 为在 840 °C 退火 15 min 的 FORC 分布图, 由于退火温度高, 晶粒尺寸由 10 nm 增长到 40 nm 左右, 在图 8b 中晶粒间的交换耦合作用弱, 没有形成干涉区, 这说明晶粒越细小, 晶粒间的交换耦合作用越强。

Cornejo 等人^[37]利用 FORC 研究了相同退火温度, 不同退火时间对 $(\text{Pr}_{9.5}\text{Fe}_{84.5}\text{B}_6)_{0.96}\text{Cr}_{0.01}(\text{TiC})_{0.03}$ 纳米复相永磁材料磁性能的影响。根据退火时间长短将复相

合金分为耦合作用良好的试样 (well coupled specimen, WCS) 与耦合作用较弱的试样 (unwell coupled specimen, UCS), 得到的不同试样的 FORC 分布图如图 9、10 所示。在图 9 和图 10 中, 位于 $H_b < 0$ 方向, 可以观察到 H_c 约为 $1.5 \times 79.6 \text{ kA/m}$ 的峰, 这是纳米复相永磁材料中低矫顽力的软磁相晶粒所形成的, 由外磁场反向达到最大值过程中, 软磁相中与外磁场反向方向取向接近的晶粒反向磁化产生的, 因为 UCS 试样交换耦合作用弱, 所以图 10 中软磁相峰值远远高于图 9, 这说明因为交换耦合作用, WCS 试样中的硬磁相限制了软磁相的反向磁化。

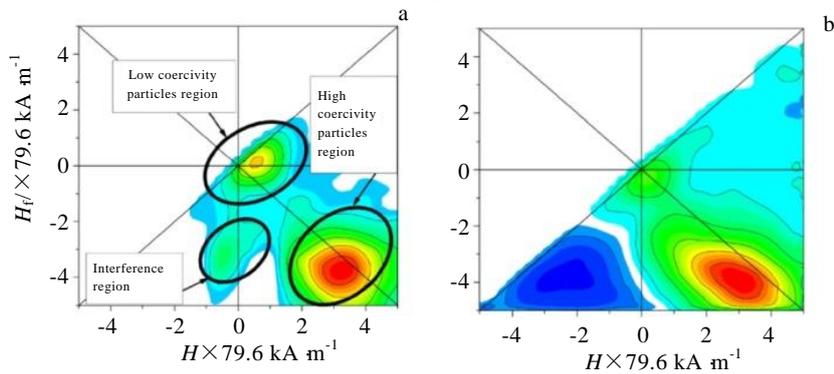


图 8 软、硬磁相含量不同的样品 FORC 图

Fig.8 Experimental FORC diagrams for samples with two different ratios between soft and hard magnetic components^[36]

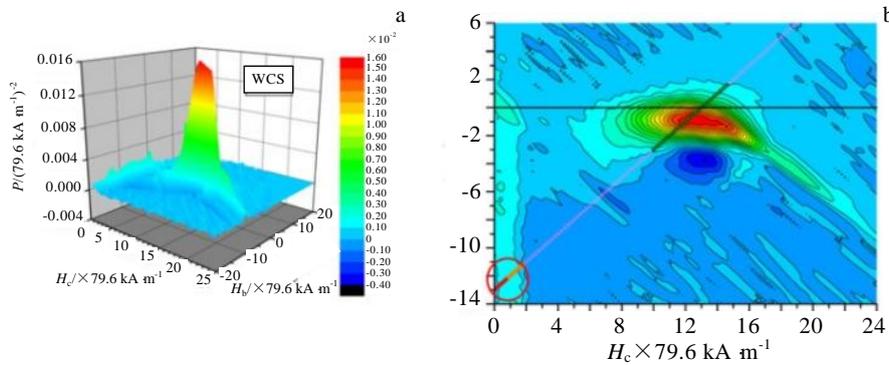


图 9 WCS 试样 FORC 图

Fig.9 FORC distribution for the WCS^[37]

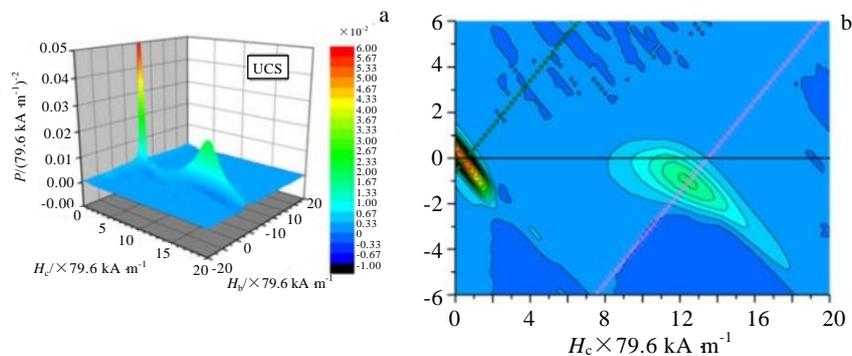


图 10 UCS 试样 FORC 图

Fig.10 FORC distribution for the UCS^[37]

Ilse 等人^[38]利用 FORC 研究了温度从 50 K 到 350 K 时纳米复相永磁材料软磁相与硬磁相的交换耦合作用如图 11。在 350 K 时, 软、硬磁相之间相互作用峰值最高, 随着温度的下降, 相互作用峰值减小, 在 350 K 到 300 K 范围内, 减小程度最大, 说明交换耦合作用在这个温度区间内随温度变化明显。相互作用峰值的高低反映了软、硬磁相晶粒间的交换耦合作用强弱, 在低温区软、硬磁之间会发生解耦, 晶粒间几乎没有交换耦合作用, 只有在 300 K 以上温度时, 软、硬磁相之间才会有较明显的交换耦合作用。

3 交换耦合作用对纳米复相永磁材料各向异性的影响

磁性各向异性指磁性材料中的内能随自发磁化方向变化的现象, 磁体需要各向异性能使磁矩从易磁化方向开始旋转。磁体的各向异性能主要由形状各向异性能、应力各向异性能和磁晶各向异性能组成。形状各向异性能来源于磁体晶粒间的长程静磁相互作用, 应力各向异性能是磁体受到单轴作用力而产生的磁致伸缩效应, 而磁晶各向异性能是沿晶体结构的不同方向磁性发生的变化现象, 因此交换耦合作用主要对磁体的磁晶各向异性产生影响。

Herzer^[39]指出, 当磁体晶粒很小时, 晶粒间的交换耦合作用会影响磁晶各向异性, 所以应用有效各向异性 ($\langle K \rangle$) 代替磁晶各向异性。此时晶粒间的交换耦合有效长度与有效各向异性之间满足以下关系:

$$L_{ex} = (A / \langle K \rangle)^{1/2} \quad (5)$$

$$\langle K \rangle = K_1 (D / L_{ex})^{3/2} \quad (6)$$

式中, A 为交换常数, K_1 为各向异性常数, D 为晶粒直径。当 $D > L_{ex}$ 时, $\langle K \rangle = K_1$, 当 $D < L_{ex}$ 时, $\langle K \rangle$ 与 D 的关系为:

$$\langle K \rangle = K_1^4 \times D^6 / A^3 \quad (7)$$

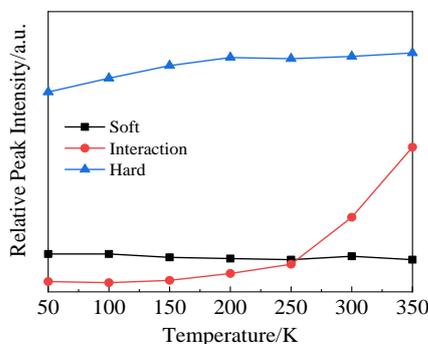


图 11 3 个 FORC 峰值相对强度随温度变化

Fig.11 Relative intensities of the three FORC peaks over temperature^[38]

如果是 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha-Fe$ 纳米复相永磁材料, 将对应的参数代入式(7), 可得软磁相的 $L_{ex}=23.3$ nm, 硬磁相的 $L_{ex}=1.34$ nm, 表明只有当硬磁相晶粒尺寸小于 1.34 nm 时, $\langle K \rangle$ 才会随晶粒尺寸减小而下降, 这与实际情况是不一致的。Fischer^[40]认为应该用畴壁厚度来表示交换耦合有效长度, 表达式为:

$$L_{ex} = \pi(A / \langle K \rangle)^{1/2} \quad (8)$$

按式(8)计算 $Nd_2Fe_{14}B$ 的 $L_{ex}=4.20$ nm。而 Schmidts 等人^[41]则认为 $Nd_2Fe_{14}B$ 具有单畴行为的临界尺寸应是交换耦合有效长度的 10 倍, 因此高汝伟等人^[44]假设 $Nd_2Fe_{14}B$ 晶粒尺寸小于 13.4 nm 时, $\langle K \rangle$ 按式(7)随晶粒尺寸减小而下降。

纳米复相永磁材料中软磁相与硬磁相的各向异性常数相差很大, 假如软磁相为 $\alpha-Fe$, 其各向异性常数为 0.046×10^6 J/m³, 硬磁相为 $Nd_2Fe_{14}B$, 其各向异性常数为 4.3×10^6 J/m³^[5]。晶粒间交换耦合作用会改变晶粒间的各向异性常数, 并且会随着软磁相与硬磁相的体积分数而发生变化。

刘丽妹等^[42]认为, 当晶粒尺寸较大时, 晶粒界面 $L_{ex}/2$ 范围内存在交换耦合作用, 而晶粒内部不存在交换耦合作用, 晶粒的有效各向异性常数应有交换耦合作用和没有交换耦合作用各向异性的平均值, 计算得到 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha-Fe$ 的交换耦合有效长度为 6.74 nm。假设软、硬磁晶粒为直径一样的球形, 并相互接触。此时软磁相晶粒内部无交换耦合作用的各向异性为 K_s , 硬磁相晶粒内部无交换耦合作用的各向异性为 K_h , 在晶粒接触部分, 因为交换耦合作用, 各向异性从连续增 K_s 至 K_h 。得到软、硬磁晶粒间的有效各向异性表达式:

$$K_{eff} = f_s \langle K_s \rangle + f_h \langle K_h \rangle \quad (9)$$

式中, f_s 、 f_h 分别表示软磁相与硬磁相的体积分数。图 12 为不同软磁相体积分数有效各项异性随晶粒尺寸变化曲线。所有配比的 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha-Fe$ 的 K_{eff} 都随晶粒尺寸减小而降低, 表明交换耦合作用会降低磁体的 K_{eff} , 软磁相含量越少, K_{eff} 降低幅度越大, 说明硬磁相受交换耦合作用影响较软磁相大, 当晶粒尺寸一定时, 软磁相含量越多则 K_{eff} 越低, 这是因为软磁相的有效各向异性常数远小于硬磁相。要想获得理想的 K_{eff} , 软磁相的晶粒尺寸及体积分数应在一定范围。

冯维存等^[43]将 $Nd_2Fe_{14}B/\alpha-Fe$ 纳米复相永磁材料软、硬磁晶粒简化成边长为 d 的立方体。图 13 为软磁相晶粒尺寸为 10 nm 时, 纳米复相永磁材料 K_{eff} 随硬磁相体积分数及晶粒尺寸大小的变化趋势。没有软磁相时, K_{eff} 随硬磁相晶粒尺寸缩小而单调下降, 当 $d_h < 20$ nm 时, K_{eff} 下降幅度增加, 表明当晶粒完全或接近完全交

换耦合作用时, 晶粒尺寸缩小导致 K_{eff} 由 3.0 MJ/m^3 快速下降, 当 $d_h > 20 \text{ nm}$ 时, K_{eff} 增加幅度变缓, 这是因为晶粒尺寸较大, 交换耦合只作用于晶粒相接触部分, 对 $\langle K \rangle$ 影响较小。有软磁相晶粒尺寸一定时, K_{eff} 随 d_h 增大先上升, 达到极值以后再缓慢下降, 这说明交换耦合作用对软、硬磁相的 $\langle K \rangle$ 影响不同, 交换耦合作用使硬磁相的 $\langle K \rangle$ 降低, 使软磁相的 $\langle K \rangle$ 升高, 硬磁相含量越高, K_{eff} 达到峰值所对应的 d_h 越大。

上述研究成果表明交换耦合作用对 K_{eff} 有很大影响, 该结果与最近 Takashi^[44]、Guan^[45]、Stavrou^[46]对磁晶各向异性的研究结果相一致。

为了获得软、硬磁交换耦合良好并且 K_{eff} 较高的纳米复相永磁材料, 软磁相晶粒尺寸应为 10 nm ^[47]左右, 硬磁相晶粒尺寸在 20 nm ^[48]左右, 软磁相的体积分数不能高于 50% ^[49]。

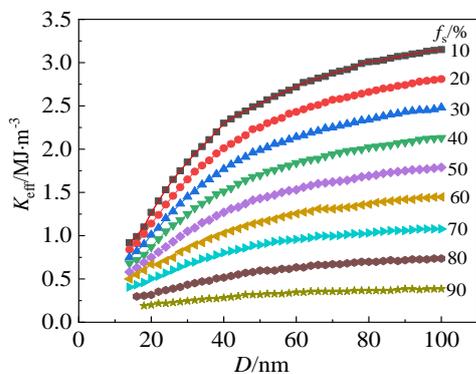


图 12 不同软磁性相含量的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 的有效各向异性常数 K_{eff} 随晶粒尺寸 D 的变化规律

Fig.12 Dependences of the effective anisotropy constant K_{eff} for $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ with different soft phase volume fractions on the grain size D ^[42]

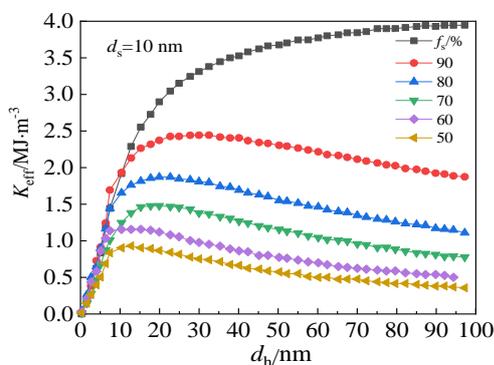


图 13 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒尺寸及含量对有效各向异性的影响

Fig.13 Effect of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ grain size and content on effective anisotropy^[43]

4 结论与展望

软、硬磁相晶粒间的交换耦合作用使纳米复相永磁材料的剩磁增强, 但会降低磁体的有效各项异性导致矫顽力下降, 由于实际制备的纳米复相永磁材料很难有理论模型所假设的 10 nm 左右晶粒尺寸, 软、硬磁相的分布也并不规律, 因此无法达到 1090 kJ/m^3 的理论最大磁能积。但纳米复相永磁材料稀土含量低, 居里温度高, 剩磁高, 在稀土资源日益紧张的今日仍有十分广泛的应用前景。虽然从一维到三维研究者建立了多种不同的交换耦合模型, 但理论的磁性能跟实际的磁性能相差很大, 说明实际制备的纳米复相永磁材料微结构还需要不断改善。如果能通过制备工艺优化及成分的改变, 使纳米复相永磁材料晶粒间的交换耦合作用范围在单个晶粒尺寸内, 软/硬磁相分布更合理, 适当增加晶粒间非磁相的厚度以提高磁体有效各向异性, 则可以制备出磁性能更加优异的永磁材料。随着研究者对理论和实验的不断深入探索, 相信在未来一段时间内能够制备出性能与 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相近而稀土含量更低的纳米复相永磁材料, 更好地适应现代化建设跟社会发展的需求。

参考文献 References

- [1] Hosokawa A, Takagi K. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2019, 489: 165 453
- [2] Tao S, Ahmad Z, Zhang P *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 735: 81
- [3] Hosokawa A, Takagi K, Kuriwa T. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2017, 439: 220
- [4] Wang Zhen, Liu Xiansong, Chen Zuhua *et al.* *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*[J], 2019, 32(3): 715
- [5] Qiu Lei, Zhao Li, Weng Xiaojiao *et al.* *Journal of Rare Earths*[J], 2019, 37(10): 1030
- [6] Chen Xifang, Cen Chunlian, Zhou Lei *et al.* *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2019, 483: 152
- [7] Chen C, Huang Y L, Yao Y F *et al.* *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2021, 530: 167 950
- [8] Kim C S, Zha L, Li M N *et al.* *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2021, 523: 167 622
- [9] Weissitch Lukas, Stuckler Martin, Wurster Stefan *et al.* *Crystals*[J], 2020, 10(11): 1026
- [10] Jiang Qingzheng, He Lunke, Rehman Sajjad Ur *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 811: 151998
- [11] Van H T, Vinh N D, Ca N X *et al.* *Journal of Electronic Materials*[J], 2020, 49(6): 3902

- [12] Pei K, Lin M, Yan A *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2016, 406: 239
- [13] Li Xiaohong, Li Lou, Song Wenpeng *et al. Advanced Materials*[J], 2017, 29(16): 1606430
- [14] Gao Ruwei(高汝伟), Feng Weicun(冯维存), Chen Wei(陈伟) *et al. Chinese Science Bulletin(科学通报)*[J], 2002, 47(11): 829
- [15] Guo Pengju(郭鹏举), Liu Xincan(刘新才), Pan Jing(潘晶) *et al. Chinese Rare Earths(稀土)*[J], 2009, 30(4): 68
- [16] Tao Shan, Ahmad Zubair, Zhang Pengyue *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 735: 81
- [17] Hou Fuchen, Li Xiaohong, Zhang Guosheng *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 764: 718
- [18] Li Xiaohong, Lou Li, Song Wengpeng *et al. Advanced Materials*[J], 2017, 29(16): 1 606 430
- [19] Hirayama Y, Takahashi Y K, Hirosawa K *et al. Scripta Materialia*[J], 2015, 95: 70
- [20] Kneller E F, Hawig R. *IEEE Transactions on Magnetics*[J], 1991, 27(4): 3588
- [21] Skomski Ralph, Coey J M D. *Physical Review B*[J], 1993, 48(21): 15812
- [22] Schrefl T, Fidler J, Kronmüller H. *Physical Review B*[J], 1994, 49(9): 6100.
- [23] Rong Chuanbing(荣传兵), Zhang Hongwei(张宏伟), Chen Renjie(陈仁杰) *et al. Acta Physica Sinica(物理学报)*[J], 2004, 53(12): 4353
- [24] Saito N M, Schrefl T, Davies H A *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2014, 365: 45
- [25] Kelly P E, O'Grady K. *IEEE Transactions on Magnetics*[J], 1989, 25(5): 3881
- [26] Gao Ruwei(高汝伟), Li Wei(李卫), Yu Xiaojun(俞晓军) *et al. Journal of Functional Materials(功能材料)*[J], 1998(04): 362
- [27] Wohlfarth E P. *Journal of Applied Physics*[J], 1958, 29(3): 595
- [28] Ma Le(马乐), Xu Hui(徐晖), Bai Qin(白琴) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2014, 43(4): 1003
- [29] He Lunke(何伦可), Quan Qichen(权其琛), Hu Xianjun(胡贤君) *et al. Nonferrous Metals Science and Engineering(有色金属科学与工程)*[J], 2018, 9(5): 103
- [30] Bian Baoru, Jin Li, Zheng Qiang *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2021, 79: 118
- [31] Rehman Sajjad Ur, Li Xiang, Huang Qingfang *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 858: 158 238
- [32] Yin Xueguo, Sui Yue, Yang Qiqi *et al. Journal of Rare Earths*[J], 2019, 37(10): 1047
- [33] Panagiotopoulos I, Withanawasam L, Hadjipanayis G C. *Journal of Magnetism and Materials*[J], 1996, 152(3): 353
- [34] Qin Huafeng(秦华锋), Liu Qingsong(刘青松), Pan Yongxin(潘永信). *Chinese Journal of Geophysics(地球物理学报)*[J], 2008(3): 743
- [35] Mayergoyz I D, Friedman G. *IEEE Transactions on Magnetics*[J], 1988, 24(1): 212
- [36] Chiriac H, Lupu N, Stoleriu L *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2007, 316(2): 177
- [37] Cornejo D R, Peixoto T R, Fichtner P F *et al. Journal of Materials Science*[J], 2010, 45: 5077
- [38] Ilse S E, Groß F, Schütz G *et al. Physical Rev B*[J], 2021, 103: 024 425
- [39] Herzer G. *IEEE Transactions on Magnetics*[J], 1990, 26(5): 1397
- [40] Fischer R, Schrefl T, Kronmüller H *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 1996, 153(1-2): 35
- [41] Schmidts H F, Kronmüller H. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 1991, 94(1-2): 220
- [42] Liu Limei(刘丽妹), Shi Yanjing(史艳晶), Nie Liying(聂莉莹) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2005, 41(3): 317
- [43] Feng Weicun(冯维存), Gao Ruwei(高汝伟), Han Guangbing(韩广兵) *et al. Acta Physica Sinica(物理学报)*[J], 2002, 47(11): 829
- [44] Takashi Saito, Kong Tham Kim, Ryosuke Kushibiki *et al. Japanese Journal of Applied Physics*[J], 2021, 60(7): 075 505
- [45] Guan Weizheng, Zhang Zhengming, Wang Dunhui *et al. Physica Scripta*[J], 2021, 96(9): 095 807
- [46] Stavrou Vasileios D, Gergidis Leonidas N. *Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2021, 54(28): 285 001
- [47] Wang Zhen, Liu Xiansong, Chen Zuhua *et al. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*[J], 2019, 32: 715
- [48] Zeng Xierong, Sheng Hongchao, Jin Chaoxiang *et al. Nanocomposite Magnet*[J], 2016, 401: 1155
- [49] Wang Kunyu(王坤宇), Feng Yunli(冯运莉), Liu Kun(柳昆). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2020, 49(8): 2754

Review on Exchange Coupling Interaction of Nanocomposite Permanent Magnet Materials

Mi Hongyao^{1,2}, Zhang Yinglong¹, Li Binglei¹, Feng Yunli¹

(1. North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

(2. Zhejiang Industry Polytechnic College, Shaoxing 312000, China)

Abstract: Compared with different exchange coupling models of one-dimensional to three-dimensional nanocomposite permanent magnet materials, exchange coupling will inhibit the magnetization reversal of soft magnetic phase, and different exchange coupling models have different effects on coercivity. The higher δM peak of Henkel curve indicates the stronger exchange coupling between grains. The increase of interaction peak of first-order reversal curve (FORC) corresponds to the enhancement of exchange coupling. The effective anisotropy K_{eff} of nanocomposite permanent magnet decreases with the decrease of grain size. When the grain size is constant, the higher the volume fraction of soft magnetic phase is, the lower the K_{eff} is. In order to obtain nanocomposite permanent magnetic materials with high maximum energy product, the grain size of soft magnetic phase should be about 10 nm, and the volume fraction of soft magnetic phase should not exceed 50%.

Key words: exchange coupling; nanocomposite permanent magnet materials; Henkel curve; first order reversal curve; effective anisotropy

Corresponding author: Feng Yunli, Ph. D., Professor, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, P. R. China, Tel: 0086-315-8805020, E-mail: tsfengyl@163.com