



论文

三维晶粒尺寸及分布对纳米永磁材料磁性能的影响

刘敏*

惠州学院电子科学系惠州学院, 惠州 516007

*联系人, E-mail: liumin19811001@163.com

收稿日期: 2012-10-04; 接受日期: 2013-04-26

广东省教育厅育苗工程(编号: 2012LYM_0124)、惠州科技计划(编号: 2011B020006008)和惠州学院教学研究与教学改革项目(编号: JG2012038)资助

摘要 本文建立厚度为 d 的晶粒间界相均匀包围边长为 D 的三维立方体模型. 假定晶粒间界相削弱了晶粒间的交换耦合相互作用. 研究了晶粒尺寸及分布对纳米永磁材料有效各向异性及矫顽力的影响. 结果表明: 单个晶粒的平均各向异性 $\langle K \rangle$ 随晶粒尺寸 D 的增大而增大, 且材料的有效各向异性 K_{eff} 和矫顽力 H_c 均随平均晶粒尺寸 $\langle D \rangle$ 的增大而上升, 而上升速率逐渐减慢. K_{eff} 和 H_c 随分布系数 σ 的增加而下降, 且下降速率逐渐减慢. 当 $P_c=0.7$, $\sigma=1.5$, $K_1(0)=0.2K_h$, $d=2$ nm 时, 我们计算的矫顽力与实验数值符合地很好 (P_c 是无量纲因子, 在 0 到 1 之间取值. K_h 是晶粒内部正常的磁晶各向异性常数, $K_1(0)$ 和 d 分别为晶粒间界相的各向异性常数和厚度).

关键词 晶粒尺寸, 分布系数, 有效各向异性, 矫顽力

PACS: 75.50.Bb, 75.50.Ww, 75.30.Gw

doi: 10.1360/132012-840

纳米永磁材料因其具有高剩磁而引起人们的广泛关注^[1-3]. 晶粒尺寸、晶粒间界相等是描述永磁材料内部结构和磁性能的重要参数. 多数研究者认为纳米永磁材料的晶粒尺寸大小均匀, 且晶粒与晶粒直接接触. 实际上, 受成分配方和制备工艺的影响, 纳米永磁材料的晶粒尺寸在一定范围内分布^[4], 且晶粒与晶粒之间存在晶粒间界相^[5]. Sun 等人^[6,7]认为晶粒与晶粒直接接触, 不存在晶粒间界相, 分别采用高斯分布函数研究了一维晶粒尺寸及分布对纳米硬磁材

料磁性能的影响. 实际上, 晶粒生长过程是三维过程. 然而, 实验上测量三维晶粒尺寸分布比较困难. 因此, 有关三维晶粒尺寸分布对磁性能影响的实验数据非常少. 理论上搞清楚三维晶粒尺寸及分布对纳米永磁材料磁性能的影响可为实验上制备高性能的永磁材料提供指导. 目前, 尚未见到有关三维晶粒尺寸及分布对磁性能影响的理论报道. 本文建立厚度为 d 的晶粒间界相均匀包围边长为 D 的三维立方体模型. 研究晶粒尺寸及其分布对纳米永磁材料磁性

引用格式: 刘敏. 三维晶粒尺寸及分布对纳米永磁材料磁性能的影响. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2013, 43: 936-940

Liu M. Dependence of magnetic properties on three dimension grain sizes and distribution for nanometer permanent magnetic material (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2013, 43: 936-940, doi: 10.1360/132012-840

能的影响.

1 三维立方体晶粒模型

假定纳米晶粒是边长为 D 的三维立方体, 厚度为 d 的晶粒间界相均匀地分布在晶粒周围. 假定晶粒间界相为弱磁性相, 为简单起见, 认为任意晶粒间的晶粒间界相其各向异性常数和厚度均为 $K_1(0)$ 和 d .

$$f(r_1) = A \frac{3Cr_1\sigma^{(3/2)}}{(C^2r_1^2 - \sigma(Cr_1 - 1))^{(5/2)}} \exp \left\{ -\frac{3\sigma}{(4\sigma - \sigma^2)^{1/4}} \left[\arctg \left(\frac{2Cr_1 - \sigma}{(4\sigma - \sigma^2)^{1/4}} \right) + \arctg \left(\frac{\sigma}{(4\sigma - \sigma^2)^{1/4}} \right) \right] \right\}, \quad (1)$$

$$K(r_2) = \begin{cases} K_1(0), & 0 \leq r_2 \leq \frac{d}{2}, \\ K_1(0) + \frac{K_h - K_1(0)}{1 - e^{-1}} \left\{ 1 - \exp \left[-\left(\frac{2\left(r_2 - \frac{d}{2}\right)}{L_{ex} - d} \right)^2 \right] \right\}, & \frac{d}{2} < r_2 \leq \frac{L_{ex}}{2}. \end{cases} \quad (2)$$

其中, A 是归一化因子, σ 是分布系数, C 与 σ 相关, 且 $C = \sigma^2 / (\sigma^2 + 2)$, r_1 是单个晶粒尺寸 D 与平均晶粒尺寸 $\langle D \rangle$ 的比值, r_2 是沿着坐标轴到晶粒间界相中心的距离, K_h 为晶粒内部正常的磁晶各向异性常数.

2 纳米永磁材料的有效各向异性和矫顽力

我们将厚度为 $d/2$ 的晶粒间界相均匀包围边长为 D 的立方体看作单个晶粒. 晶粒间界相削弱了晶粒间的交换耦合相互作用, 使得交换耦合长度由原来的 L_{ex} 减小至 $L_{ex} - d$. 因此, 单个晶粒的平均各向异性源自三部分的贡献, 即是晶粒间界相部分(厚度为 $d/2$), 耦合部分(厚度为 $L_{ex}/2 - d/2$), 非耦合部分(厚度为 $D/2 + d/2 - L_{ex}/2$). 单个晶粒的平均各向异性 $\langle K \rangle$ 可以表示为

$$\langle K \rangle = \frac{K_1(0) \cdot v_1 + K_h v_2 + 6 \int_{\frac{d}{2}}^{\frac{L_{ex}}{2}} K(r_2) (D + d - 2r_2)^2 dr_2}{(D + d)^3}. \quad (3)$$

其中, v_1 和 v_2 分别为晶粒间界相和非耦合部分的体积, 且 $v_1 = (D + d)^3 - D^3$, $v_2 = (D + d - L_{ex})^3$. 纳米永磁材料在其

晶粒间的交换耦合长度为 L_{ex} , 晶粒间界相削弱了晶粒间的交换耦合相互作用^[5], 使得交换耦合长度由原来 L_{ex} 减小至 $L_{ex} - d$. 本文认为纳米永磁材料的三维晶粒尺寸分布遵循晶粒长大过程中准稳态晶粒分布^[8], 表达式如式(1)所示. 本文仍然采用我们在文献[5]给出的各向异性表达式来描述晶粒边界各向异性的变化, 表达式如式(2)所示. 图1给出了晶粒尺寸分布的变化. 相邻晶粒边界各向异性变化的示意图如图2所示.

制备过程中受成分配方和制备工艺的影响, 致使晶粒尺寸在一定范围内分布. 因此, 材料的有效各向异性 K_{eff} 应是不同晶粒平均各向异性的集体表现, 有效各向异性的表达式可以表示为

$$K_{eff} = \frac{\int_0^\alpha \langle K \rangle f(r_1) dr_1}{\int_0^\alpha f(r_1) dr_1}. \quad (4)$$

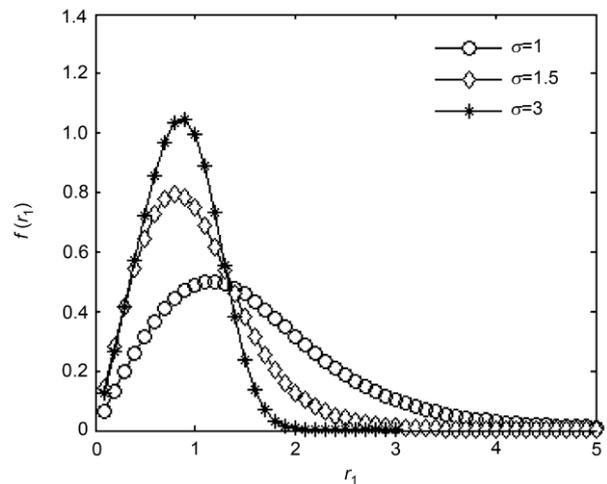


图1 晶粒尺寸分布 $f(r_1)$ 随 r_1 的变化
Figure 1 Variation of grain size distribution $f(r_1)$ with r_1 .

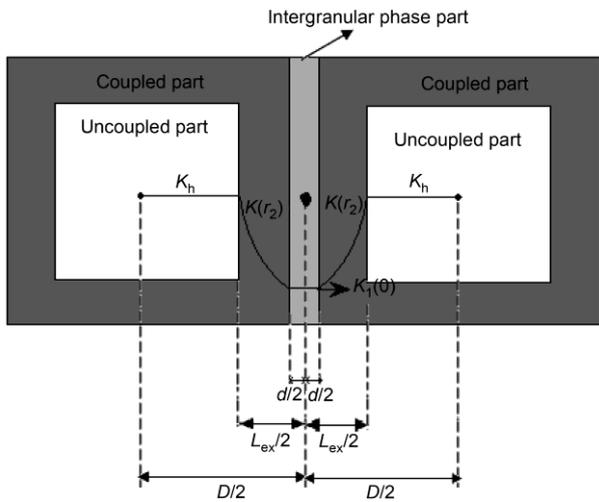


图 2 相邻晶粒边界各向异性的变化示意图

Figure 2 Anisotropy variation diagrammatic sketch for adjacent grains.

其中, α 是永磁材料中最大的晶粒尺寸与平均晶粒尺寸的比值.

Herzer 等人^[9]采用如下的表达式来表示纳米永磁材料的矫顽力

$$H_c = p_c \frac{\langle K \rangle}{J_s} \quad (5)$$

p_c 是无量纲因子, 在 0-1 范围内取值, J_s 是饱和磁极化强度, $\langle K \rangle$ 是材料的平均各向异性. 由于材料的有效各向异性是由不同晶粒平均各向异性的集体表现. 因此, 本文应采用有效各向异性 K_{eff} 来代替式(5)中的平均各向异性 $\langle K \rangle$, 因此, 矫顽力的表达式可以修改为

$$H_c = p_c \frac{K_{eff}}{J_s} \quad (6)$$

取 $Nd_2Fe_{14}B$ 的内禀磁性参数: $K_h=4.3 \text{ MJ/m}^3$ ^[10], $J_s=1.61 \text{ T}$ ^[11], $L_{ex}=4.2 \text{ nm}$ ^[12], 代入式(3)-(6)中, 我们可以计算纳米永磁材料的有效各向异性和矫顽力.

3 结果和讨论

图 3 给出了单个晶粒的平均各向异性 $\langle K \rangle$ 随晶粒尺寸 D 的变化. 图中的资料可见: $\langle K \rangle$ 随 D 的增大而上升, 而上升的幅度逐渐减慢. 这是由于单个晶粒的各向异性 $\langle K \rangle$ 源自三部分各向异性的贡献(晶粒间界相部分, 耦合部分和非耦合部分), 耦合部分和晶粒

间界相部分的各向异性均小于非耦合部分的各向异性. 随着 D 的增大, 非耦合部分占单个晶粒的体积比例增大, 基于式(3), $\langle K \rangle$ 增大. 随着 D 进一步增大, $\langle K \rangle$ 主要由非耦合部分各向异性 K_h 所贡献, 因此, $\langle K \rangle$ 增大的幅度逐渐减慢.

图 4 给出了纳米永磁材料的平均晶粒尺寸 $\langle D \rangle$ 对其有效各向异性 K_{eff} 的影响. 资料表明: 当 σ 取不同值时, K_{eff} 均随 $\langle D \rangle$ 的增大而增大, 而增大的速率逐渐减慢. 当 $\langle D \rangle$ 取不同值时, K_{eff} 均随分布系数 σ 增大而减小, 且下降的速率逐渐减慢. 这是由于材料的有效各向异性是由不同晶粒平均各向异性的集体表现. 因此, 材料的有效各向异性 K_{eff} 随 $\langle D \rangle$ 的变化规律如同单个晶粒的平均各向异性 $\langle K \rangle$ 随 D 的变化规律. 随着分布系数 σ 增大, 晶粒尺寸分布的集中程度逐渐上升(由图 1 所示), σ 对有效各向异性的影响会逐渐下降, 因此, K_{eff} 逐渐降低. 随着 σ 进一步增大, 晶粒尺寸分布范围越来越窄, σ 对有效各向异性的影响趋于稳定, 因此, K_{eff} 下降速率逐渐减慢.

纳米复合永磁材料的矫顽力 H_c 随平均晶粒尺寸 $\langle D \rangle$ 的变化, 及我们计算的矫顽力与实验数值的比较如图 5 所示. 图中资料可见: 当分布系数 σ 取不同值时, H_c 随 $\langle D \rangle$ 的增大而增大, 而增大速率逐渐减慢. 当 $\langle D \rangle$ 取不同值时, H_c 随 σ 增大而减小, 且下降速率逐渐减慢. 基于式(6), H_c 随 $\langle D \rangle$ 的变化规律与 K_{eff} 随 $\langle D \rangle$ 的变化规律相同. K_{eff} 随 $\langle D \rangle$ 的增大而增大, 且增大速率逐渐降低(如图 4 所示). 所以, H_c 也会随 $\langle D \rangle$ 的

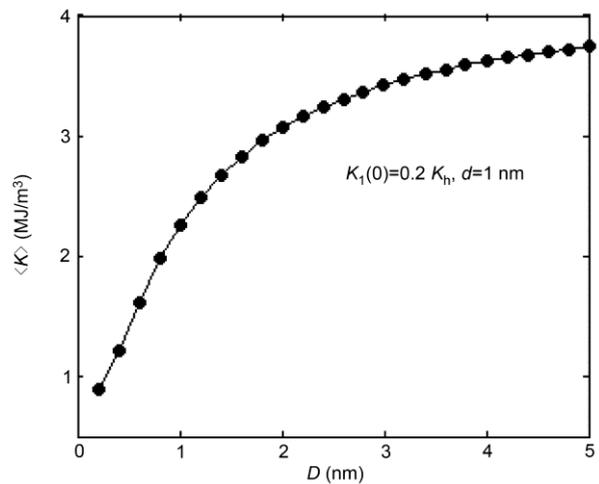


图 3 单个晶粒的各向异性 $\langle K \rangle$ 随晶粒尺寸 D 的变化

Figure 3 Variation of average anisotropy $\langle K \rangle$ with grain size D for single grain.

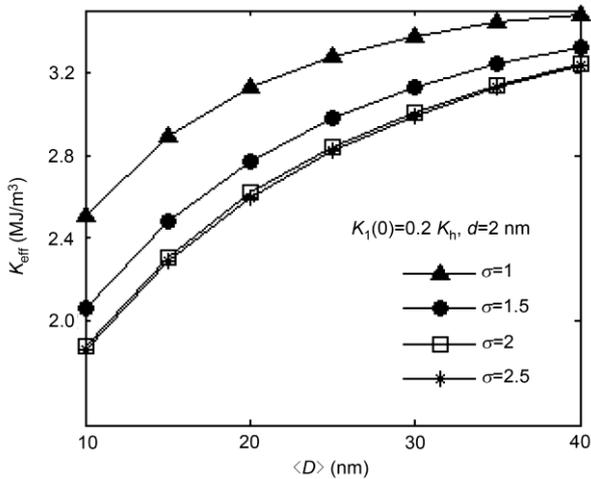


图 4 纳米永磁材料的有效各向异性 K_{eff} 随平均晶粒尺寸 $\langle D \rangle$ 的变化

Figure 4 Dependence of effective anisotropy K_{eff} on average grain size $\langle D \rangle$ for nanometer permanent magnetic material.

增大而增大, 且增大速率也会逐渐降低. 而 K_{eff} 随 σ 的增大而下降, 且下降速率逐渐减慢(如图 4 所示). 所以, H_c 也会随 σ 增大而下降, 且下降速率也会逐渐减慢. 当 $P_c=0.7$, $K_1(0)=0.2K_h$, $d=2 \text{ nm}$, $\sigma=1.5$ 时, 我们计算的矫顽力随晶粒尺寸变化规律与文献[13]采用熔体快淬工艺制备的少量硅添加的 NdFeB 合金的实验结果符合地较好. 通过与实验结果的拟合, P_c 取 0.7, 其中 P_c 数值取决于材料的微观结构和磁化过程, 因此对应不同的实验条件, P_c 的大小应该呈现不同.

基于我们的计算结果, 可以得到如下结论: 纳米永磁材料的高矫顽力归结于较小的分布系数 σ , 较大的平均晶粒尺寸 $\langle D \rangle$, 合适的晶粒间界相厚度 d 及各向异性常数 $K_1(0)$. 可是较小的分布系数, 较大的平均晶粒尺寸, 较厚的晶粒间界相又将会导致材料剩磁的降低. 为了获得高性能的永磁材料, 可以通过优化成分配方和工艺条件, 使得分布系数, 晶粒间界相

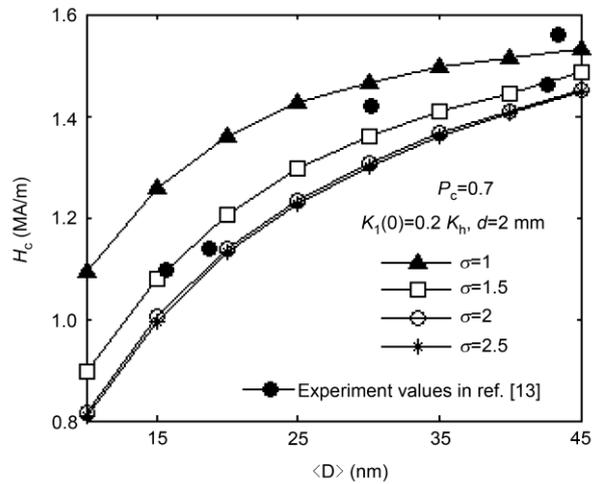


图 5 纳米永磁材料的矫顽力 H_c 随平均晶粒尺寸 $\langle D \rangle$ 的变化, 及我们计算的矫顽力与实验数值的比较

Figure 5 Variation of coercivity H_c with average grain size $\langle D \rangle$, and comparison between our calculated coercivity and experimental data for nanometer permanent magnetic material.

厚度分别控制在 1–2, 1–2 nm 范围内, 且平均晶粒尺寸应大于 15 nm, 且晶粒尺寸分布应尽可能的集中.

4 结论

本文建立厚度为 d 的晶粒间界相均匀地包围边长为 D 的三维立方体模型. 研究平均晶粒尺寸和分布系数对纳米永磁材料磁性能的影响. 计算结果表明: 有效各向异性 K_{eff} 和矫顽力 H_c 随平均晶粒尺寸 $\langle D \rangle$ 的增大而增大, 可是增大速率逐渐减慢. 而 K_{eff} 和 H_c 随分布系数 σ 的增大而下降, 且下降速率逐渐减慢. 当 $P_c=0.7$, $\sigma=1.5$, $K_1(0)=0.2K_h$, $d=2 \text{ nm}$ 时, 我们的计算的矫顽力与实验数值符合地很好. 基于我们的计算结果, 为了制备高性能的永磁材料, 通过优化成分和工艺条件, 应使得分布系数, 晶粒间界相厚度分别控制在 1–2, 1–2 nm 范围内, 平均晶粒尺寸应大于 15 nm, 且晶粒尺寸分布应尽可能集中.

参考文献

- 1 Coehoorn R, Mooij D B, Waard C, et al. Meltspun permanent magnet materials containing Fe_3B as the main phase. *J Magn Magn Mater*, 1989, 80(1): 101–104
- 2 Stoner E C, Wohlfarth E P. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Phil Trans Roy Soc Lond A*, 1948, 240(1): 599–642
- 3 Yang C J, Park E B, Hwang Y S, et al. The effect of Co on the enhanced magnetic properties of $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ magnets. *J Magn Magn Mater*

- Mater, 2000, 212(1): 168–174
- 4 Kronmüller H, Fischer R, Seeger M, et al. Micromagnetism and microstructure of hard magnetic materials. *J Phys D*, 1996, 29(1): 2274–2283
 - 5 Liu M, Han G B, Yang W, et al. Dependence of coercivity on the intergranular phase for nanocrystalline Nd-Fe-B magnet. *J Alloys Compds*, 2009, 486: 257–260
 - 6 Sun Y, Gao R W. Effect of grain size and distribution on the anisotropy and coercivity of nanocrystalline Nd₂Fe₁₄B magnets. *J Magn Magn Mater*, 2006, 306: 108–110
 - 7 Feng W C, Gao R W, Li W. Effects of grain-size distribution on effective anisotropy and coercivity for nanocrystalline hard magnetic material (in Chinese). *Acta Metal Sin*, 2005, 41: 336–340 [冯维存, 高汝伟, 李卫. 晶粒尺寸分布对纳米硬磁材料有效各向异性和矫顽力的影响. *金属学报*, 2005, 41: 336–340]
 - 8 王超, 刘国权. 基于 Hillert 速率方程的准稳态三维晶粒尺寸分布的再讨论. *中国科学 E 辑: 技术科学*, 2004, 34(1): 34–41
 - 9 Herzer G. Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets. *IEEE Trans Magn*, 1990, 26: 1397–1400
 - 10 Gao R W, Feng W C, Chen W. Exchange-coupling interaction and effective anisotropy in nanocomposite permanent materials. *Chin Sci Bull*, 2002, 47: 1166–1170
 - 11 Kronmüller H, Fischer M. Micromagnetism and microstructure of hard magnetic phase. *Physica D*, 1996, 96: 2274–2278
 - 12 Feng W C, Gao R W. Effects of phase distribution and grain size on the effective anisotropy and coercivity of nanocomposite Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe magnets. *J Appl Phys*, 2005, 98: 0443051–0443055
 - 13 Manaf A, Buckley R A, Davies H A. Microstructure analysis of nanocrystalline Fe₂Nd₂B ribbons with enhanced hard magnetic properties. *J Magn Magn Mater*, 1991, 101: 360–364

Dependence of magnetic properties on three dimension grain sizes and distribution for nanometer permanent magnetic material

LIU Min*

Department of Electronic Science, Huizhou University, Huizhou 516007, China

Constructed a theoretical model that the intergranular phase uniformly surrounds three dimension grain cube with each edge of D . Supposed that intergranular phase weakening intercrystalline exchange coupling interaction. Effects of grain sizes and distribution on the effective anisotropy and coercivity are investigated for nanometer permanent magnetic material. The results indicate that the single grain average anisotropy $\langle K \rangle$ increases with increasing grain size D . And the effective anisotropy K_{eff} and coercivity H_c increase, but ratcheting rate decreases as average grain size $\langle D \rangle$ increases. However, the K_{eff} and H_c decreases, and dropping rate reduces with increasing distribution coefficient σ . When $P_c=0.7$, $\sigma=1.5$, $K_1(0)=0.2K_h$, $d=2$ nm, our calculated coercivity is consistent with the experimental data (P_c is dimensionless constant, and its values between 0 and 1. K_h is the normal anisotropy constant in inside of grain, $K_1(0)$ and d are intergranular phase anisotropy constant and thickness, respectively).

grain sizes, distribution coefficient, effective anisotropy, coercivity

PACS: 75.50.Bb, 75.50.Ww, 75.30.Gw

doi: 10.1360/132012-840