

1:12 型氮化物 $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}\text{N}_x$ 的磁畴结构^{*}

徐海 韩宝善

(中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 北京 100080)

杨金波 杨应昌

(北京大学物理系, 北京 100871)

摘要 运用磁力显微镜(MFM), 首次观测到 1:12 型 $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ 合金在氮化处理前后磁畴结构的变化. 结果表明, 氮化处理前, 合金样品表面层呈现复杂而细微的波纹畴结构. 吸氮后, 随着单轴磁晶各向异性常数 K_1 的急剧增加, 出现平行排列的片状畴. 通过测量条畴宽度 w , 结合磁测量结果, 计算出母体合金和氮化物 $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}\text{N}_x$ 的畴壁能 γ , 并给出了两者的交换作用常数 A 以及单畴尺寸 D_c , 从而定性地解释了 1:12 型 $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ 合金吸氮后磁畴结构变化的原因. 将计算结果同 SmCo_5 和 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 两种永磁材料作了比较.

关键词 稀土氮化物 磁力显微镜 磁畴结构

近些年来, 为了得到高矫顽力和高磁能积的永磁体, 对于新型稀土-铁金属间化合物永磁体材料的研制和开发作了广泛深入的研究. 特别是, 随着发现氮作为间隙原子的加入, 可对稀土离子的晶场效应产生灵敏的影响, 在氮化物磁体方面的研究取得了令人瞩目的成就^[1,2]. 与 2:17 型系列氮化物相比, 1:12 型系列氮化物的特点是, 为了形成 1:12 相必须加入适当的第三元, 且由于原子在不同晶位上的分布具有结构有序性^[3], 使得形成 1:12 相的难度大, 但是, 1:12 型系列氮化物由于稀土与过渡族金属的比例最低, 在降低原料成本上有明显优势; 其次, 由于多种稀土元素都能使 1:12 型材料的 c 轴在氮化后成为易磁化方向, 且具有相当强的磁晶各向异性场, 因而稀土元素选择范围广. 特别是对于轻稀土 Nd 和 Pr 的 1:12 型氮化物, 具有高的饱和磁化强度, 有条件成为高磁能积的新型永磁体^[2,4]. 本文为了更深入地了解 1:12 型氮化物, 运用高分辨率的磁力显微镜(MFM), 首次观测和分析了微区磁畴结构, 并解释了 1:12 型 $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ 合金在氮化处理前后磁畴结构极大变化的原因.

1 实验方法

在氩气作为保护气氛的电弧炉中熔炼合金, 然后在真空中 1100℃ 温度下热处理 7 d, 制备出 $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ 母体合金. 将其中的一部分母体合金用电火花切割机切成 5~10 mm 厚的合

金片. 切好的样品用环氧树脂固定后, 在具有防水保护液体(酒精)中用金刚石研磨膏(10, 5, 3, 1 μm)分级进行金相抛光. 抛光好的样品保存在无水酒精中, 以用于 MFM 观测. 为了准确了解氮化处理前后样品磁畴结构的变化, 将同一块样品在 1×10⁵ Pa 气压和 500 °C 温度中吸氮 6 h, 进行氮化处理得到 NdFe_{10.5}Mo_{1.5}氮化物.

将部分母体合金及其氮化物粉碎, 用 XRD 测量晶体结构. 把样品进一步研磨后配以环氧树脂制成小圆柱形, 在 1×10⁴ kA/4π m 磁场下进行取向, 形成取向样品用于磁性能的测试. 用振动样品磁强计(VSM)测量了室温的磁滞回线, 从 VSM 得到变温曲线 σ-*T* 测得居里温度 *T*_C. 用 Sucksmith-Thompson 方法利用测得的垂直和平行于取向方向的磁化曲线拟合得到磁晶各向异性常数 *K*₁. 样品经氮化处理后的磁性测量如前. 测量结果显示, 母体合金和氮化物皆具有 ThMn₁₂型的晶体结构, 测量得到的室温下的饱和磁化强度 *M*_S, *a* 和 *c* 轴的晶格常数, 沿 *c* 轴的磁晶各向异性常数 *K*₁, 以及居里温度 *T*_C 列于表 1. 作为比较, 表 1 中还列出了 SmCo₅ 和 Nd₂Fe₁₄B 两种永磁材料的相应数据.

表 1 NdFe_{10.5}Mo_{1.5}吸氮前后晶格参数以及内禀磁性

样品	晶格常数 <i>a</i> / nm	晶格常数 <i>c</i> / nm	饱和磁化强度	磁晶各向异性	居里温度
			<i>M</i> _S / A° m ⁻¹	<i>K</i> ₁ / J° m ⁻³	<i>T</i> _C / K
NdFe _{10.5} Mo _{1.5}	0. 856 4	0. 479 8	8. 12× 10 ⁵	3× 10 ⁵	470
NdFe _{10.5} Mo _{1.5} N _x	0. 869 3	0. 487 0	9. 61× 10 ⁵	64× 10 ⁵	665
SmCo ₅ [⁹]	0. 498 9	0. 398 3	8. 55× 10 ⁵	130× 10 ⁵	1 000
Nd ₂ Fe ₁₄ B [^{11, 12}]	0. 882 0	1. 224 0	12. 8× 10 ⁵	45× 10 ⁵	580

MFM 是研究磁性样品表面磁结构的有力工具. 本实验运用的 MFM 为 NanoScopeIIIA-D3000, 所用的磁探针是以 Si 探针作骨架, 外镀 Co-Cr 磁性薄膜而制成的, 并用永磁体垂直向上磁化. 采用轻叩(Tapping)和抬举(Lift)模式, 能同时测得样品表面同一区域的形貌图和磁力图. 抬举高度可调, 一般在 20 ~ 200 nm 之间. 形貌图和磁力图的分辨率分别可达约 5 nm 和 50 nm. 实验中, 磁探针是上下振荡的(Tapping mode), 共振频率 *f*₀ 为 77kHz. 在样品表面磁结构的杂散磁场的作用下, 磁探针的振幅 *A*, 频率 *f* 和位相 φ 都会变化. 比如说, 如采用动态检测的频率模式, 频率的改变 Δ*f* = -*f*₀ × *F*'/2*k*, 其中 *F*' 是表面杂散磁场作用于磁探针的磁力梯度的 *z* 分量, *k* 是磁探针悬臂的弹性系数. 而在点磁荷的近似下, 对磁矩为 *m*_{*z*} 的磁探针, *F*' = *m*_{*z*} × ∂²*H*_{*z*}/∂*z*², 其中 *H*_{*z*} 是作用在探针上的样品杂散磁场 *H* 的垂直分量. 可见探测 Δ*f*, 就是探测 *H*_{*z*} 的分布, 从中就能得到表面磁结构, 如磁畴, 畴壁, 畴壁中的微结构等的信息. 在频率模式中, 磁力图中的黑白区域分别显示由于探针-样品相互作用产生的负(正)频率偏移(Δ*f*). 对于垂直向上磁化的磁探针, 黑区表明探针和样品之间是吸引作用, 而白区则表明互相排斥^[5].

球磨时间/h

2 实验结果和讨论

图 1 是 NdFe_{10.5}Mo_{1.5}合金表面典型的 MFM 图象, 扫描范围为 20 μm, 探针和样品之间的距离, 即抬举高度为 100 nm. 在表面形貌图(图 1(a))中, 我们可以看到许多方向和粗细不同的划痕(黑线), 反映了表面金相抛光的质量. 表面上的许多白色小斑则可能是抛光后残留在

表面上的外来杂质. 与表面同一微区的磁力图(图 1(b))相比,发现这些划痕和杂质对磁力图基本上没有影响.

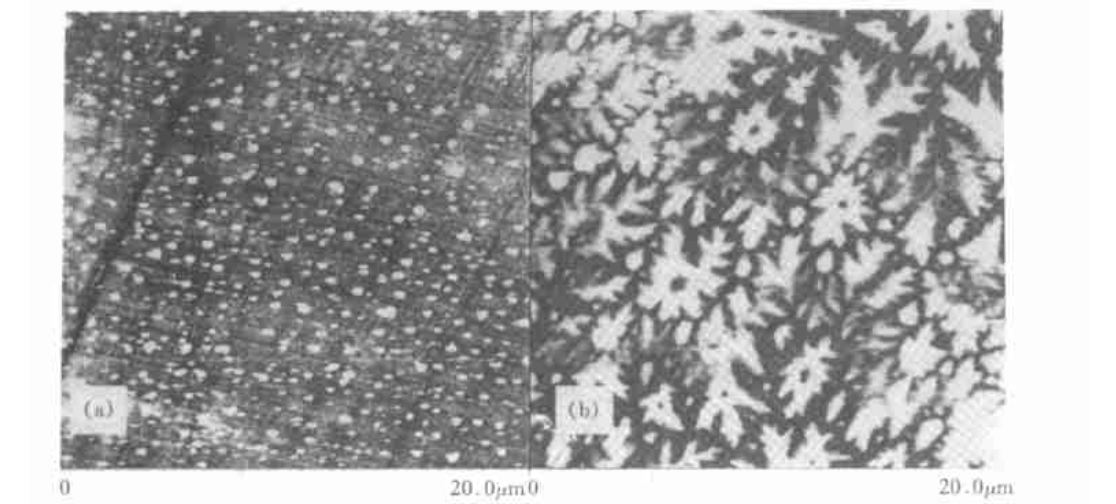


图 1 NdFe_{10.5}Mo_{1.5}合金表面典型的 MFM 图象

(a)表面形貌图,(b)同一微区的磁力图;扫描范围为 20 μm,探针抬举高度为 100 nm

图 1(b)的磁力图清楚地表明,大块 NdFe_{10.5}Mo_{1.5}合金表面呈现复杂的波纹畴结构,并夹杂有小的楔状畴.所测量的平均畴宽 W 列于表 2.实际上,这种复杂结构是单轴磁晶各向异性材料,当易磁化轴垂直于样品表面时,为有效地减小表面退磁能而出现的一种磁畴结构.前

表 2 NdFe_{10.5}Mo_{1.5}吸氮前后微磁结构参数

样品	平均畴宽 $W/\mu\text{m}$	畴壁能 $\gamma/\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$	畴壁厚度 δ/nm	交换作用常数 $A/\text{J}\cdot\text{m}^{-1}$	单畴尺寸 $D_c/\mu\text{m}$
NdFe _{10.5} Mo _{1.5}	0.6	1.0×10^{-2}	26.7	2.20×10^{-11}	0.22
NdFe _{10.5} Mo _{1.5} N _x	2.4	5.7×10^{-2}	7.0	3.2×10^{-11}	0.86
SmCo ₅ ^[9]	3.0	8.5×10^{-2}	5.1	3.5×10^{-11}	1.6
Nd ₂ Fe ₁₄ B ^[10,11]	0.85	$1.7\sim 2.5\times 10^{-2}$	3.0	1.1×10^{-11}	0.15~0.3

面已经介绍过,NdFe_{10.5}Mo_{1.5}合金的易磁化轴是 c 轴,而且在晶粒为球形(退磁因子 $N=1/3$)的合理近似下,满足 $K_1\geqslant\mu_0M_S^2/6$ 的条件,所以是单轴磁晶各向异性的,符合形成波纹畴结构的条件. Kaczer 的研究表明^[6],当磁化强度垂直于平板样品表面,且样品较厚时,样品内部的退磁场是不均匀的,特别是样品的两个端面的退磁场较大. 当厚度 $T\geqslant T_2$ ($T_2=128\pi\gamma/\mu_0M_S^2$,为临界厚度, γ 为畴壁能密度)时,在样品表面层开始出现反向磁化的波纹畴和楔状畴等复杂的细微畴结构,以期减少退磁能. 当然在样品内部仍然是理论上的 Bloch 畴壁,如图 2 所示. 为了更清楚地反映样品表面的畴结构,在 NdFe_{10.5}Mo_{1.5}样品的另一区域,保持抬举高度(100 nm)不变,测量了更大扫描范围(70 μm)的磁力图,如图 3 所示. 图 3特意选择在几个晶粒的交界,并含有一些明显不同的磁畴结构的区域. 图 3上部的磁化区域 A 和右侧区域 B 的磁畴结构类似于图 1(b),皆为波纹畴和楔状畴,说明这两个晶粒的易磁化轴都近

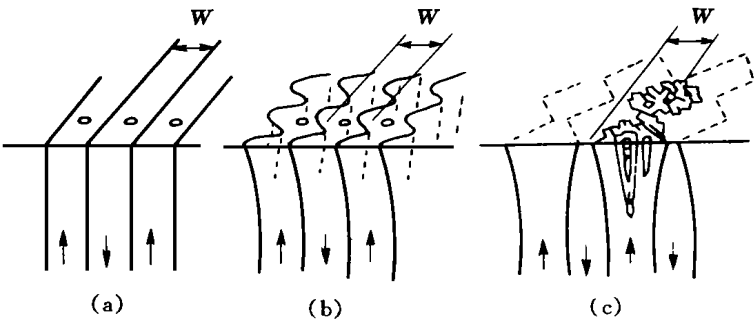


图 2 单轴磁晶各向异性块状材料表面复杂畴结构形成示意图^[6]

于垂直样品表面. 与 A 区相比, B 区磁力图的黑白反差大, 且波纹畴的线度小, 说明 B 区晶粒的易磁化轴更接近于垂直样品表面. 图 3 下部 C 和 D 区则分别是片状畴和较典型的条状畴, 说明这两个相应晶粒的易磁化轴都近于平行于样品表面. 尤其是 C 区, 呈现的是反差较小, 边界比较模糊的片状畴, 说明该晶粒的易磁化方向轴更接近于平行于样品表面. 从图 3 可以分析出来, C 区片状畴内的磁化强度的方向基本上平行于样品表面, 并与 A, C 两晶粒的边界成约 80° 角. 相邻片状畴内的磁化强度矢量反平行排列, 因而它们在 A, C 两晶粒的边界上产生的磁荷的极性会周期性地改变. 图 3 中该边界上交替的黑白段和白黑段清楚地表明这种磁荷极性的改变, 并表明 C 区内的片状畴有宽度不等的 3 个周期.

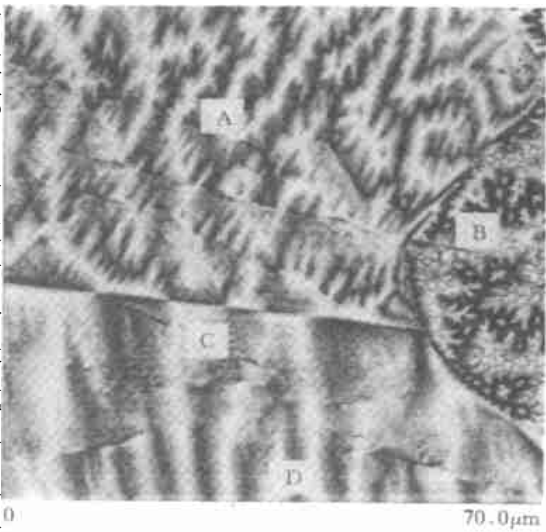


图 3 $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ 合金较大范围的表面磁力图
扫描范围为 $70\text{ }\mu\text{m}$, 探针的抬举高度为 100 nm

把上述观测了磁畴的 $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ 合金样品直接进行氮化处理, 得到了氮化物 $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}\text{N}_x$. 有趣的是在吸氮后的样品上, 我们没有再观测到波纹畴和楔状畴等细微的结构, 测出的都是宽度不平行的片状畴. 磁力图图 4(扫描范围 $40\text{ }\mu\text{m}$, 抬举高度 100 nm) 示出的是两个不同区域不同宽度片状畴, 其中图 4(b) 为最窄片状畴, 平均畴宽 $w=2.4\text{ }\mu\text{m}$. 对照表 1 样品的磁性测量结果, 氮化物 $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}\text{N}_x$ 与其母体相比, 饱和磁化强度 M_S 只增加了 18%, 但磁晶各向异性常数 K_1 却增大了约 20 倍, 意味着片状畴的出现应该与 K_1 的明显增大有关^[9].

Bodenberger 和 Hubert^[7] 曾考察单轴磁晶各向异性材料, 得到平均畴壁能 γ 的公式:

$$\gamma = w \times M_S^2 / \mu_0 \beta, \tag{1}$$

其中 w 为平均畴宽, β 值由实验给出, 为 0.31. 把表 1 中 $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ 和 $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}\text{N}_x$ 的 w 的数据代入(1)式, 估算出 $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ 吸氮前后的畴壁能 γ 分别是 1.0×10^{-2} 和 $5.7 \times$

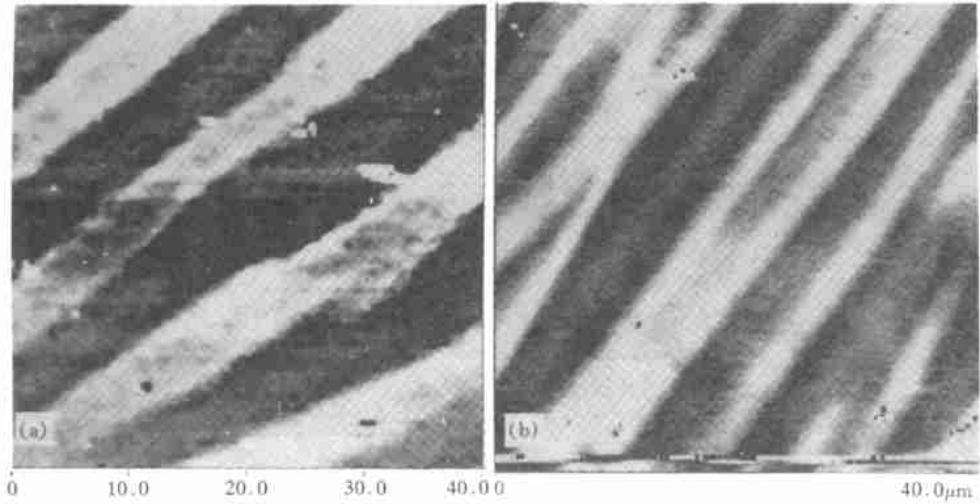


图 4 NdFe_{10.5}Mo_{1.5}N_x 表面不同区域宽度不同的片状畴
扫描范围为 40 μm, 探针抬举高度为 100 nm

10^{-2}J/m^2 , 表明了吸氮后, γ 增大了很多. 由 γ 和 M_s^2 数值, 按下式^[9]

$$D_C = 18 \times \gamma / \mu_0 M_s^2 \tag{2}$$

还可近似地计算出临界单畴尺寸 D_C , 结果列于表 2.

再根据 Bloch 畴壁理论^[8], 畴壁能 γ 和畴壁宽度 δ 的公式为

$$\gamma = 4(A \times K_1)^{1/2}, \tag{3}$$

$$\delta = \pi \times (A / K_1)^{1/2} = \pi \times \gamma / 4K_1. \tag{4}$$

这样, 利用估算的 γ 和测得的 K_1 , 通过公式(3)和(4)就可计算得到交换作用常数 A 和畴壁宽度 δ 结果见表 2. 可见, NdFe_{10.5}Mo_{1.5}N_x 与其母体相比, A 增大了约 60%. 这一估算结果, 与实际上观测到的由于间隙氮原子的加入, 导致居里温度 T_C 显著升高的效应是一致的. 作为参照, 表 2 中还列出了 SmCo₅ 和 Nd₂Fe₁₄B 两种永磁材料的相应数据.

从磁测量和以上的计算表明, NdFe_{10.5}Mo_{1.5}N_x 的畴壁能 γ 远大于其母体合金, 实际上是磁晶各向异性 K_1 的极大增加和自发磁化的交换作用 A 也得到增强的结果. 由于 γ 增加了约 5 倍, 即便氮化后由于 M_s 的增大从而使表面退磁能 ($\sim \mu_0 M_s^2$) 增大了近 40%, 再试图通过表面层形成波纹畴和楔状畴结构减小退磁能在能量上已不再有利, 因而表面呈现的都是片状畴. 从另一方面考虑, 根据 Kaczer 的理论^[9], 块状材料出现反向磁化的复杂细微畴结构的临界厚度是 $T_2 = 128\pi \gamma / \mu_0 M_s^2$. 在我们的情形, NdFe_{10.5}Mo_{1.5}在氮化后 γ 要比 M_s^2 增加得多, 导致临界厚度 T_2 从 $4.9 \mu\text{m}$ 猛增至 $20 \mu\text{m}$, 因而氮化后的样品表面不再出现波纹畴和楔状畴结构是可以理解的.

将计算得出的 NdFe_{10.5}Mo_{1.5}N_x 的磁畴参数同 SmCo₅ 和 Nd₂Fe₁₄B 两种永磁材料的相应数据(见表 2)进行对比, 可以发现, NdFe_{10.5}Mo_{1.5}N_x 的 A , K_1 正好介于 Nd₂Fe₁₄B 与 SmCo₅ 的之间, 同时由此导致 NdFe_{10.5}Mo_{1.5}N_x 的 γ 值要小于 SmCo₅, 而大于 Nd₂Fe₁₄B.

3 结论

上述研究结果表明, 1:12 型 $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ 合金在吸氮后畴壁能 γ 显著增加, 这是由于氮原子的掺入使磁晶各向异性常数 K_1 急剧增大, 交换积分常数 A 也有所增大的结果. 由于 γ 的增加引起了 $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}$ 合金在吸氮前后表面磁畴结构发生了极大的变化, 使之由复杂的波纹畴结构转变成平行排列的片状畴. 同 SmCo_5 和 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 两种稀土永磁材料相比, $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}\text{N}_x$ 的交换积分常数 A 值正好介于二者之间, 并因此使得居里温度 T_C 得到提高 (大于目前的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 材料), 大大增强了 1:12 型稀土永磁材料的应用前景.

参 考 文 献

- 1 Coey J M D, Hong Sun. Improved magnetic properties by treatment of iron-based rare earth intermetallic compounds in ammonia. *J Magn Mater*, 1990, 87: L251
- 2 Yang Yingchang, Zhang Xiaodong, Kong Linshu, et al. Magnetocrystalline anisotropies of $\text{RTiFe}_{11}\text{N}_x$ compounds. *Appl Phys Lett*, 1991, 58(18): 2 042
- 3 Yang Y C, Kebe B, James W J. Structural and magnetic properties of $\text{Y}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{12}$. *J Appl Phys*, 1981, 52(3): 2 077
- 4 Yang Yingchang, Pan Qi, Zhang Xiaodong, et al. Formation and characteristics of hard magnetic materials: $\text{Pr}(\text{Mo}, \text{Fe})_{12}\text{N}_x$. *Appl Phys Lett*, 1992, 61(22): 2 723
- 5 Folks L, Street R, Woodward R C, et al. Magnetic force microscopy images of high-coercivity permanent magnets. *J Magn Mater*, 1996, 159: L109
- 6 Kaczer J. Ferromagnetic domains in uniaxial materials. *IEEE Trans Magn*, 1970, 6(3): 442
- 7 Bodenberger R, Hubert A. Zur bestimmung der blochwandenergie von einachsigen ferromagneten. *Phys Stat Sol (a)*, 1977, 44: K7
- 8 Craik D, J, Tebble R S. *Ferromagnetism and Ferromagnetic Domains*. New York: John Wiley, 1965
- 9 Livingston J D, McConnell M D. Domain-wall energy in cobalt-rare earth compounds. *J Appl Phys*, 1972, 43(11): 4 756
- 10 Livingston J D. Magnetic domains in sintered Fe-Nd-B magnets. *J Appl Phys*, 1985, 57(1): 4 137
- 11 Mishra R K, Lee R W. Microstructure, domain walls and magnetization reversal in hot-pressed Nd-Fe-B magnets. *Appl Phys Lett*, 1986, 48(11): 733
- 12 Sagawa M, Fujimure S, Yamamoto H, et al. Permanent magnet materials based on the rare earth iron-boron tetragonal compounds. *IEEE Trans Magn*, 1984, 20(5): 1 584