

硬磁性 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 大块金属玻璃的磁畴结构

魏炳忱^① 汪卫华^{①②} 韩宝善^③ 张臻蓉^③ 潘明祥^② 赵德乾^② 胡文瑞^①

(中国科学院^①力学研究所国家微重力实验室, ^②物理研究所凝聚态物理中心, ^③物理研究所磁学国家重点实验室凝聚态物理中心, 北京 100080. E-mail: weibc@imech.ac.cn)

摘要 运用磁力显微镜对硬磁性 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 大块金属玻璃(BMG)的磁畴结构进行了研究. 结果表明, 制备态材料中存在黑白磁斑相邻的微磁结构, 磁畴的平均尺度约为 360 nm. 这种磁畴结构与 Nd 基 BMG 的硬磁性是紧密相关的. 由于 BMG 中存在的短程有序原子团簇的尺度只有几纳米量级, 因而磁力图上亚微米尺度的黑白磁斑是由大量的原子团簇在强烈的交换耦合作用下磁矩平行排列形成的. 而完全晶化的材料则呈顺磁性, 其磁力图上已无明显的磁反差, 但仍分布着一些间距较大的平均尺度为 900 nm 的低矫顽力铁磁晶态相.

关键词 金属玻璃 硬磁性 磁力显微镜(MFM) 交换耦合作用

近年来, Inoue 等人制备出了 Nd-Fe-Al 基大块金属玻璃(BMG)^[1,2]. 这种非晶合金体系在室温表现出硬磁性, 很快引起了研究者的极大兴趣^[3~7]. 传统意义上的非晶是原子无序堆积的结构, 应为各向同性, 在磁性上常表现为软磁性, 但 Nd-Fe-Al 基 BMG 却表现出硬磁性, 因此研究该体系 BMG 的硬磁性的机理就具有重要的科学和应用价值. Inoue 利用交换耦合模型对硬磁性的产生提出了一种解释, 认为 Nd 基 BMG 是大量均匀分布的短程有序原子团簇的聚合物, 原子团由 Nd 和过渡元素(TM)组成, 具有很大的随机各向异性. 这些磁性原子团簇之间的交换耦合相互作用是系统具有硬磁性的原因^[2]. Fan 和 Xing 等人的实验结果也支持了这种假设^[5,6]. 然而迄今为止还没有上述观点直接的实验证明, 关于这种硬磁性非晶的磁畴结构的研究也尚无报道. 本文利用磁力显微镜(MFM)对 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ BMG 的磁畴结构进行了观测和研究.

1 实验方法

用电弧炉熔炼法在高纯氩气气氛下配制成分为 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ (原子分数)的母合金, 原料为高纯金属(纯度 $\geq 99.9\%$). 在氩气气氛下重熔母合金, 注入直径 3 mm, 长 55 mm 的铜模中. 用 Siemens D5000 X 射线衍射仪(Cu $K\alpha$)进行 X 射线分析. 用振动样品磁强计(VSM)测量磁滞回线(外场为 $1592 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$)和 Curie 温度(T_c). 磁畴结构用 Nanoscope III A-D3000 型磁力显微镜(MFM)观测. 所用的磁探针是以 Si 探针作骨架、外镀 Co-Cr 磁性薄膜制成的, 在扫描前用

永磁体垂直向上磁化. 采用轻扣(tapping)和抬举(lift)模式, 同时测得样品表面同一区域的形貌图和磁力图. 测量中, 磁针的共振频率为 80.6 kHz, 抬举高度为 30 nm. 在动态检测中采用位相模式. MFM 的工作原理和详细实验方法见文献[8,9].

2 结果及讨论

获得的铸棒的 X 射线衍射谱为典型的非晶特征, 无明显的晶化峰, 表明材料为完全非晶. 图 1(a)示出 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ BMG 在不同退火温度下的磁滞回线, 退火时间为 1800 s. 由图可见, 材料在室温显示硬磁性, 其内禀矫顽力(H_{CM})、比饱和磁化强度(σ_s)和剩磁(σ_r)分别为 $326 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$, $10.8 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $7.2 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. 这一结果与 Inoue 和 Ding 等人报道的 Nd 基大块非晶的结果相接近^[1~3]. 与纳米晶稀土永磁材料相比, 内禀矫顽力相近但 σ_s 很低. 随着退火温度的升高, BMG 的内禀矫顽力变化不大. 退火温度达到 760 K 后, 材料的硬磁性能消失而呈顺磁性. 图 1(b)为 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ BMG 的 $M-T$ 关系曲线, 由图可知铸态材料只有一个磁性转变过程, 表现为单一铁磁性相的特征, Curie 温度(T_c)约为 470 K. 前面文献已经指出这一铁磁相为非晶相, 而不是亚稳或稳定的晶态相^[3~6]. 用 MFM 观测了其磁畴结构, 结果示于图 2.

图 2(a)为铸态 BMG 典型的磁力图, 扫描范围为 $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$. 由图可见, 铸态材料表面呈黑白磁斑相邻的磁畴结构, 既有黑白反差大的区域, 也有反差很小的灰色区域, 表明不同区域具有随机分布的

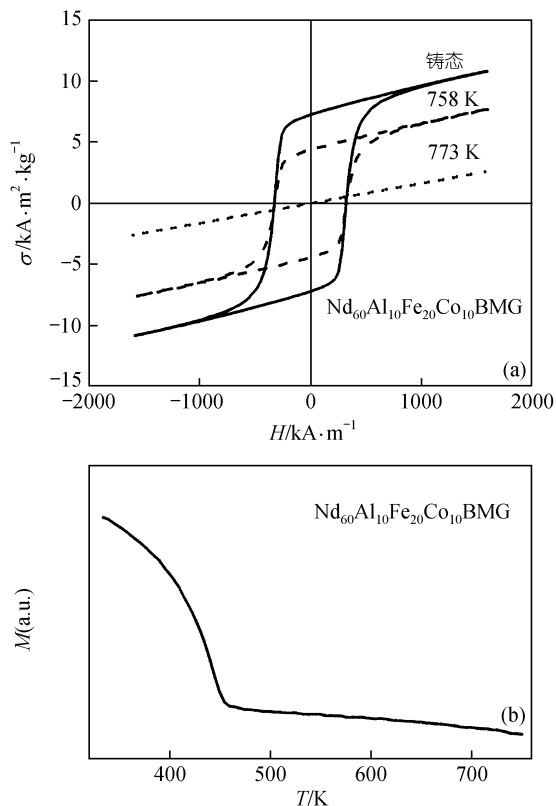


图 1 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ BMG 的磁滞回线(a)和 $M-T$ 曲线(b)

易磁化方向, 其中反差强的相邻黑和白区域的易磁化方向垂直或接近于垂直样品表面. 采用截面分析法统计测量了磁畴的平均周期 T 和黑白区域的平均反差. 图 2(a)中 A-A 线典型的截面分析图($\Delta\phi$ 对截面长度)示于图 2(b), 从中测出的 $T = 360 \text{ nm}$, 而能描述位相黑白反差的平均粗糙度 $(\text{Ra})_{\Delta\phi}$ 和均方根粗糙度 $(\text{RMS})_{\Delta\phi}$ 分别为 0.94° 和 0.72° .

在 773 K 退火后, 样品完全晶化, 呈顺磁性, 其磁力图示于图 3(a). 可见晶化后材料的磁力图发生了显著的变化, 图上大部分区域已无明显的磁反差, 表明材料的铁磁性消失. 但磁力图中仍分布着一些间距较大的呈淡黑色的磁畴, 这种明显的磁畴结构表明完全晶化后的材料中存在少量铁磁性晶态相. 图像统计分析结果表明, 此相的平均尺寸为 900 nm, 体积分数为 12%. 图 3(b)为对应于图 3(a)中 B-B 线的截面分析图, 从中测得块状相的平均 $\Delta\phi$ 约为 -2° , 表明在磁针扫描时块状相均呈现向上磁化态. 由于在此相周围都观察不到向下磁化的白色区域, 因此可以推论此块状相应为矫顽力较低的铁磁性相, 在磁探针扫描时, 它们被磁针磁化, 磁化方向总是向上.

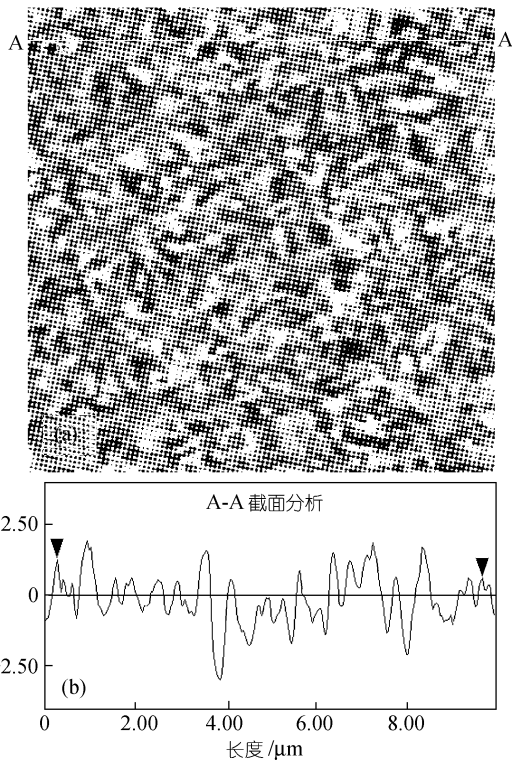


图 2 铸态 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ BMG 的磁力图(a)和 A-A 线截面分析图(b)
扫描范围为 $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$, 位相色标为 8°

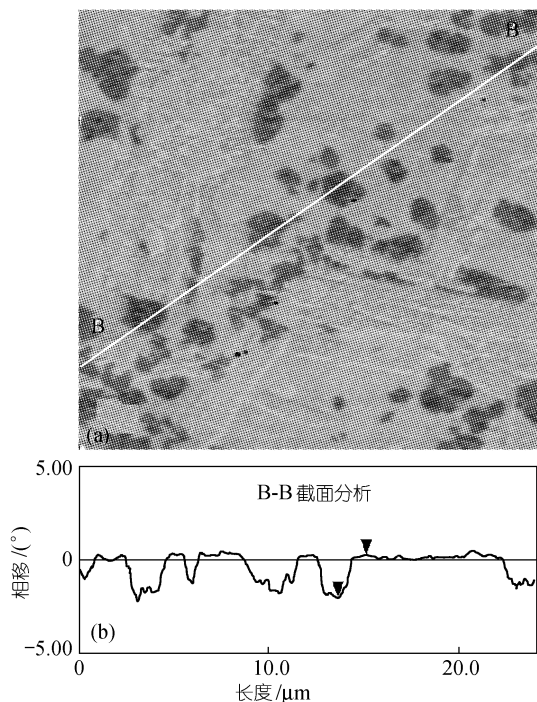


图 3 773 K 退火态 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ BMG 的磁力图(a)和 B-B 线截面分析图(b)
扫描范围为 $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$, 位相色标为 10°

铸态样品的磁力图显示 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ BMG 具有平均周期约 360 nm 的黑白磁斑相邻的磁畴结构. 这种磁畴结构与纳米晶复合永磁材料的磁畴结构非常相似^[10]. 纳米晶复合永磁材料的硬磁性来源于其纳米尺度的软磁性相与硬磁性相之间的交换耦合作用. 而本文中 BMG 为非晶结构, 并无铁磁性晶态相存在. 根据熔淬 Nd-Fe 二元合金的团簇模型, 具有随机各向异性的磁性团簇之间的交换耦合相互作用可导致非晶合金体系高的矫顽力^[11]. Inoue 等人用高分辨透射电子显微镜观察及径向分布函数计算证实了 Nd-Fe-Al 系 BMG 是完全弛豫的结构, 存在大量短程有序原子团簇. Fan 和 Xing 等人估算这些原子团簇的尺度约为 2 nm. 在本文中, 铸态的 BMG 也表现出典型的非晶型 X 射线衍射谱, 而无明显的晶态相存在. 考虑到 X 射线衍射谱可以检测出大于 2 nm 的有序结构^[5], 因而可以认为, $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ BMG 中存在的短程有序原子团簇的最大尺度只有几纳米. 然而, 上面的磁力图表明, $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ BMG 的磁畴尺度为亚微米量级, 远远大于短程有序原子团簇的尺度. 这个事实是原子团簇之间存在强烈的交换耦合作用的直接证据. 正是通过强烈的交换耦合作用才使大量的原子团簇的磁矩平行排列, 在磁力图上表现为大面积的磁斑. 另一方面, 为降低系统的能量, 就形成了图 2 所示的随机分布的黑白磁斑相邻的结构, 使铸态的 BMG 处于退磁态. 另外, 铸态 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ BMG 的 M_r/M_s 值为 0.67, 远大于无交换耦合作用体系的 M_r/M_s 值的上限 0.5^[10], 这样显著的剩磁增强特征也进一步证实了强烈交换耦合作用的存在. 由于原子团簇的尺度上限为几纳米, 而磁斑点尺度为几百纳米, 由此可估算一个磁斑中应包含大约 $10^3 \sim 10^4$ 个磁矩取向一致的短程有序原子团簇.

$\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ BMG 完全晶化后的产物主要为六方的 δ 相及纯 Nd 相等^[4]. 这些相在室温下为顺磁性, 因此磁力图的基体无磁反差. 但前面提及, 在完全晶化的 BMG 的磁力图中发现了一种低矫顽力的铁磁相. 此相的成分和结构目前尚未确定. 由于其体积分数较小, 间距较大, 因而对材料的宏观磁性影响不大.

3 结论

利用 MFM 观测了硬磁性 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ BMG 的磁畴结构, 其黑白磁斑相邻的磁畴结构与纳米晶复合永磁材料的磁畴结构相似. 磁畴周期约为 360 nm. 这种大面积的磁斑应由 $10^3 \sim 10^4$ 个磁性短程有序原子团簇组成, 强烈的交换耦合相互作用使这些团簇的磁矩处于一致的磁化方向. MFM 研究证实了 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ BMG 的中强烈的交换耦合作用的存在. 完全晶化后, 磁力图表明材料的基体呈顺磁性, 但存在有少量的低矫顽力铁磁相.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 59925101, 50031010)和 95 攀 A 预研(批准号: 95-yu-34)资助项目.

参 考 文 献

- Inoue A, Zhang T. Bulk amorphous alloys with soft and hard magnetic properties. *Mater Sci and Eng*, 1997, A226-228: 357-363
- Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Mater*, 2000, 48: 279-306
- Ding J, Li Y, Wang X Z. The coercivity of rapidly quenched $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ alloys. *Phys D: Appl Phys*, 1999, 32: 713-716
- 魏炳忱, 汪卫华, 赵德乾, 等. 硬磁性 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$ 大块金属玻璃的玻璃转变和晶化过程. *中国科学, A 辑*, 2001, 31(4): 373 ~ 378
- Fan G J, Löser W, Roth S, et al. Glass-forming ability and magnetic properties of $\text{Nd}_{70-x}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{10}\text{Co}_x$ alloys. *J Mater Res*, 2000, 15: 1556-1563
- Xing L Q, Eckert J, Löser W, et al. Atomic ordering and magnetic properties in $\text{Nd}_{57}\text{Fe}_{20}\text{B}_8\text{Co}_5\text{Al}_{10}$ solids. *J Appl Phys*, 2000, 88: 3565-3569
- Wei B C, Zhang Y, Zhuang Y X, et al. $\text{Nd}_{65}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{25-x}\text{Co}_x$ ($x = 0, 5, 10$) bulk metallic glasses with wide supercooled liquid regions. *J Appl Phys*, 2001, 89(6): 3529 ~ 3531
- 徐海, 韩宝善, 杨金波, 等. 1:12 型氮化物 $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}\text{N}_x$ 的磁畴结构. *中国科学, A 辑*, 1998, 28(10): 912-917
- 韩宝善. 磁力显微镜的发展和应. *物理*, 1997, 26(10): 617-624
- Skomski R, Coey J M D. Giant energy product in nanostructured two phase magnets. *Phy Rev B*, 1993, 48: 15812
- Nagayama K, Ino H, Sato N, et al. Magnetic properties of amorphous Fe-Nd alloys. *J Phys Soc Jpn*, 1990, 59: 2483-2495

(2001-02-19 收稿, 2001-04-20 收修改稿)