

文章编号:1671-6833(2004)03-0081-04

铁基非晶态合金 $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{9.5}\text{Nd}_3\text{Dy}_{0.5}\text{B}_{20}$ 磁力显微镜的研究

李万昭, 田高峰, 杜学山, 李福山

(郑州大学材料工程学院, 河南 郑州 450002)

摘 要: 利用单辊急冷法制备出厚 $40\sim 50\ \mu\text{m}$ 、宽约 $3\ \text{mm}$ 的 $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{9.5}\text{Nd}_3\text{Dy}_{0.5}\text{B}_{20}$ 条带, 运用磁力显微镜 (MFM) 的方法对该合金进行分析, 从所得磁力图中看到试样退火后在基体上会析出一定量的硬磁相 $\text{R}_2\text{M}_{14}\text{B}$ ($\text{M}=\text{Fe}$ 或 Co , $\text{R}=\text{Nd}$ 或 Dy), 其磁畴尺寸范围为 $200\sim 500\ \text{nm}$, 磁畴尺寸远大于晶粒尺寸, 磁畴跨越许多晶粒, 即出现交换作用畴结构。

关键词: 铁基非晶态合金; 磁力显微镜; 硬磁相; 磁畴

中图分类号: TB 383

文献标识码: A

0 引言

2000 年, 张涛等^[1]人制备出了 $\text{Fe}_{70-x}\text{Co}_{9.5}\text{Nd}_x\text{Dy}_{0.5}\text{B}_{20}$ ($x=1\sim 5$) 铁基非晶态合金, 在这个合金系中, 当 $x=3$ 时有最大的过冷液相区 ΔT_x ($\Delta T_x=T_x-T_g$; T_x 指晶化温度, T_g 指玻璃转变温度), 其值为 $45\ \text{K}$, 并对其热稳定性、晶化行为和磁性能进行了研究. 发现当 $x=3$ 或 4 时, 在 $660\ ^\circ\text{C}$ 退火保温 $7\ \text{min}$ 合金有最大的矫顽力 ($H_c=263\ \text{kA/m}$) 和磁能积 ($B\cdot H=92\ \text{kJ/m}^3$). 合金经过退火热处理, 在基体上析出硬磁相 $\text{R}_2\text{M}_{14}\text{B}$ ($\text{M}=\text{Fe}$ 或 Co , $\text{R}=\text{Nd}$ 或 Dy), 而硬磁相正是影响合金矫顽力和磁性能的主要因素. 由于该合金在退火后磁能积很大, 并且有软磁到硬磁的转变现象, 所以一直以来都是科学工作者竞相研究的焦点. 我们知道, 磁性材料的磁性能不仅对其显微组织敏感, 对磁畴结构也十分敏感. 对于含稀土的铁基非晶材料, 微结构和相应的畴结构对其磁性能的影响更为明显. 研究磁畴结构不仅有助于了解材料本身的磁化和反磁化机理, 了解矫顽力机制, 而且对改进工艺进而改善磁性能也都是非常有益的^[2]. 本文用磁力显微镜研究了 $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{9.5}\text{Nd}_3\text{Dy}_{0.5}\text{B}_{20}$ 的微结构与磁畴结构, 并简单探讨了它们对磁性能的影响.

1 实验方法

磁力显微镜具有高的横向分辨率, 而且不需要特殊的样品制备, 能在大气、常温下测量, 并适用于所有的磁性材料, 已成为研究磁性材料表面磁结构新的有力工具^[3]. MFM 采用两次扫描, 第一次是轻叩模式, 测表面形貌; 第二次采用抬举模式, 测磁力梯度. 这样可同时测得样品表面同一区域的形貌图和磁力图. 本实验运用的 MFM 为岛津 SPM-9500 型所用的磁探针是以 Si 作骨架, 外镀 Fe 磁性薄膜而制成的, 并加场使之垂直向上磁化. 抬举高度一般在 $20\sim 200\ \text{nm}$ 之间可调. 形貌图和磁力图的分辨率分别可达约 $5\ \text{nm}$ 和 $50\ \text{nm}$. 在频率模式中, 探针在样品上方扫描时, 受到表面磁结构的作用力, 其共振频率 f 及相位 ϕ 会发生偏移, 磁力(梯度)图中显示的正是 Δf 和 $\Delta\phi$. 我们实验中测得的是固定频率下的相移 $\Delta\phi=F_z'Q/K$, 其中 Q 为探针的品质因数, K 为探针悬臂的弹性系数, F_z' 是探针受到的磁力梯度的分量. 对于垂直向上磁化的磁探针, 磁力图中的黑区表明探针与样品之间是吸引作用, 而白区则表明互相排斥. 在一个简化的模型中, 即如果体内产生的杂散场与表面磁荷产生的杂散场相比可忽略不计

$$f_z' = \int_s q \frac{\partial \Phi}{\partial z} dS \quad (1)$$

收稿日期: 2004-03-05; 修订日期: 2004-06-18

基金项目: 河南省自然科学基金资助项目(0311050200); 河南省教育厅自然科学基金资助项目(2003430209)

作者简介: 李万昭(1964-), 男, 河南省襄城县人, 郑州大学硕士研究生, 工程师, 主要从事非晶态合金材料研究.

式中： $q = J_s \cdot n$ 是样品表面的磁荷密度， J_s 是样品的磁极化强度； Φ 是磁针产生的磁标量势。如果 $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2}$ 是空间的局域函数(通常情况下作这种近似是合理的)，那么磁力图给出的相移将反映样品表面的磁荷密度 q ，即 $\Delta \Phi = a \cdot q(x, y)$ ， a 是与磁针有关的常数，对于同一磁针而言， a 相同。

以纯 Fe、Co、Nd、Dy 和纯金属及 Fe-B 中间合金为原料，按照 Fe₆₇Co_{9.5}Nd₃Dy_{0.5}B₂₀ 合金的原子百分比配制试样 25 g，在氩气保护下，用电弧炉熔炼合金。然后采用单辊急冷法喷制出宽 2~3 mm、厚度 40~50 μm 的薄带，并在真空下 630℃退火，分别保温 5 min 和 10 min。试样的 XRD 分析使用的是 PHILIPS PW1710 X 衍射仪，差热分析 DSC 在 Perkin-Elmer 仪器上进行，升温速率为 0.33℃/s，MFM 分析运用的是岛津 SPM-9500 型。

为证明实验的可重复性和可靠性，在实验前后，我们都对标准磁性样品光盘的同一位置进行了扫描，所得的磁力图基本不变，表明 Fe 磁针在整个实验中磁性状态不变。

2 结果讨论分析

图 1 是铁基合金 Fe₆₇Co_{9.5}Nd₃Dy_{0.5}B₂₀ 在铸态下的 X 射线衍射图。从图中可以看出，XRD 线只有一个宽峰出现，而没有结晶相的衍射峰出现，证明薄带是完全非晶的。

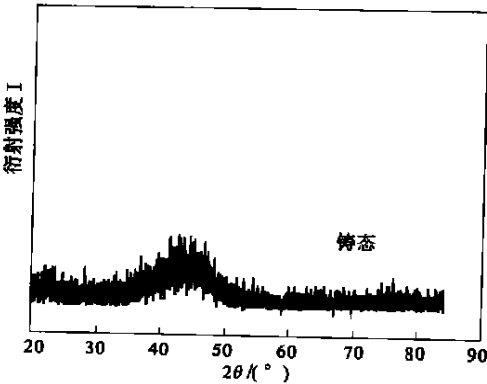


图 1 Fe₆₇Co_{9.5}Nd₃Dy_{0.5}B₂₀在铸态下的 XRD 图
Fig. 1 XRD in Fe-based Fe₆₇Co_{9.5}Nd₃Dy_{0.5}B₂₀ alloy in form of as cast

图 2 是铁基非晶态合金 Fe₆₇Co_{9.5}Nd₃Dy_{0.5}B₂₀ 的 DSC 曲线，升温速率为 0.33℃/s。从图中可以看出，合金有一个明显的玻璃转变和较宽的过冷液相区，从图中可以确定合金的玻璃转变温度 $T_g = 550^\circ\text{C}$ ，晶化温度 $T_x = 590^\circ\text{C}$ 。

根据合金的 DSC 曲线，我们选择退火温度

630℃，使其尽可能的晶化，析出硬磁相。图 3 是合金分别在铸态、退火温度 630℃下保温时间分别为 5 min、10 min 的 XRD 衍射图。对 XRD 衍射谱分析可以得到，试样经过 630℃退火后析出了一定量的硬磁相，如图中“◆”标注所示。

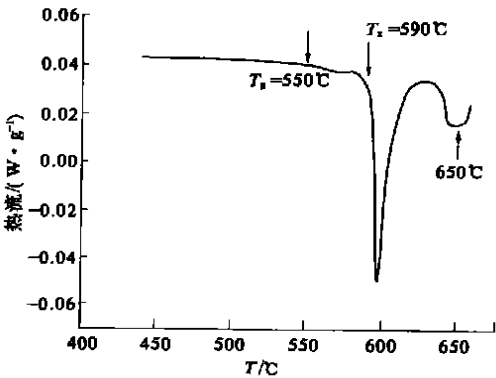
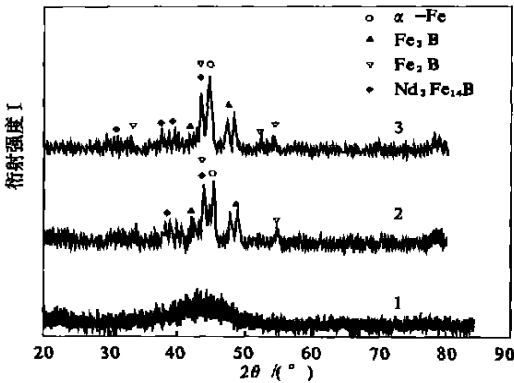


图 2 Fe₆₇Co_{9.5}Nd₃Dy_{0.5}B₂₀的 DSC 曲线
Fig. 2 DSC thermogram in Fe₆₇Co_{9.5}Nd₃Dy_{0.5}B₂₀ alloy



1. 铸态；2. 630℃退火保温 5 min；3. 630℃退火保温 10 min
1. 铸态；2. 630℃退火保温 5 min；3. 630℃退火保温 10 min

图 3 Fe₆₇Co_{9.5}Nd₃Dy_{0.5}B₂₀在铸态、630℃退火分别保温 5 min 和 10 min 的 XRD 图

Fig. 3 XRD in Fe₆₇Co_{9.5}Nd₃Dy_{0.5}B₂₀ alloy in form of as cast in 5 minutes of annealing at 630℃ in 10 minutes of annealing at 630℃

图 4 是铸态下铁基非晶态合金 Fe₆₇Co_{9.5}Nd₃Dy_{0.5}B₂₀ 的形貌图和磁力图，扫描范围 5.00 μm × 5.00 μm。从图中可以看出，在其形貌图上看不出明显的晶粒，表明所制备出的试样为非晶，这和 XRD 衍射谱的结果一致。

图 5 是铁基非晶态合金 Fe₆₇Co_{9.5}Nd₃Dy_{0.5}B₂₀ 在真空下 630℃退火保温 5 min 的形貌图和磁力图。由图可见，试样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^[3]，反映出硬磁相已从基

体上析出,图中黑色所代表的就是硬磁相 $\text{R}_2\text{M}_{14}\text{B}$ ($\text{M}=\text{Fe}$ 或 Co , $\text{R}=\text{Nd}$ 或 Dy)。

图 6 是铁基非晶态合金 $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{9.5}\text{Nd}_{3}\text{Dy}_{0.5}\text{B}_{20}$ 在真空下 $630\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火保温 10 min 的形貌图和磁力图。从图中明显看到:随着保温时间的延长,硬磁相的析出进一步增加,反映出黑斑范围扩大。

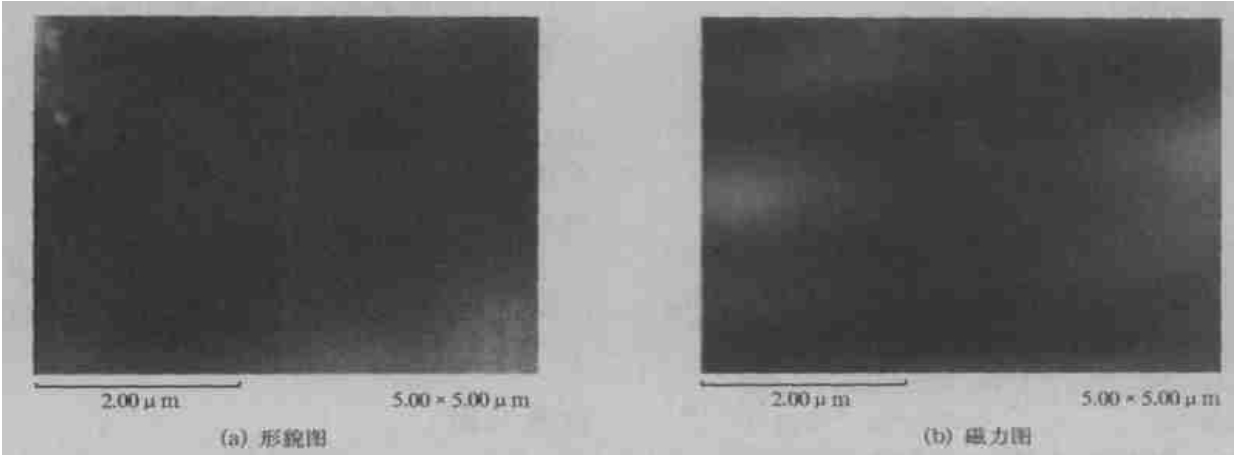


图 4 铸态下 $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{9.5}\text{Nd}_{3}\text{Dy}_{0.5}\text{B}_{20}$ 的形貌图和磁力图

Fig .4 Topography i mage and magnetic force i mage in $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{9.5}\text{Nd}_{3}\text{Dy}_{0.5}\text{B}_{20}$ alloy in for m of as cast

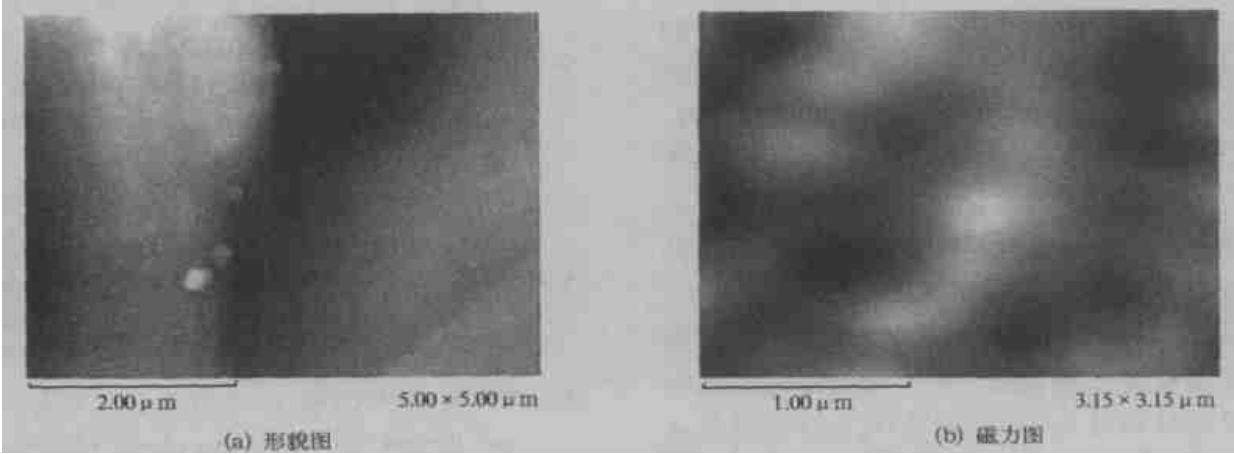


图 5 $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{9.5}\text{Nd}_{3}\text{Dy}_{0.5}\text{B}_{20}$ 在真空下 $630\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火保温 5 min 的形貌图和磁力图

Fig .5 Topography i mage and magnetic force i mage in $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{9.5}\text{Nd}_{3}\text{Dy}_{0.5}\text{B}_{20}$ alloy in for m of in 5 minutes of annealing at $630\text{ }^{\circ}\text{C}$

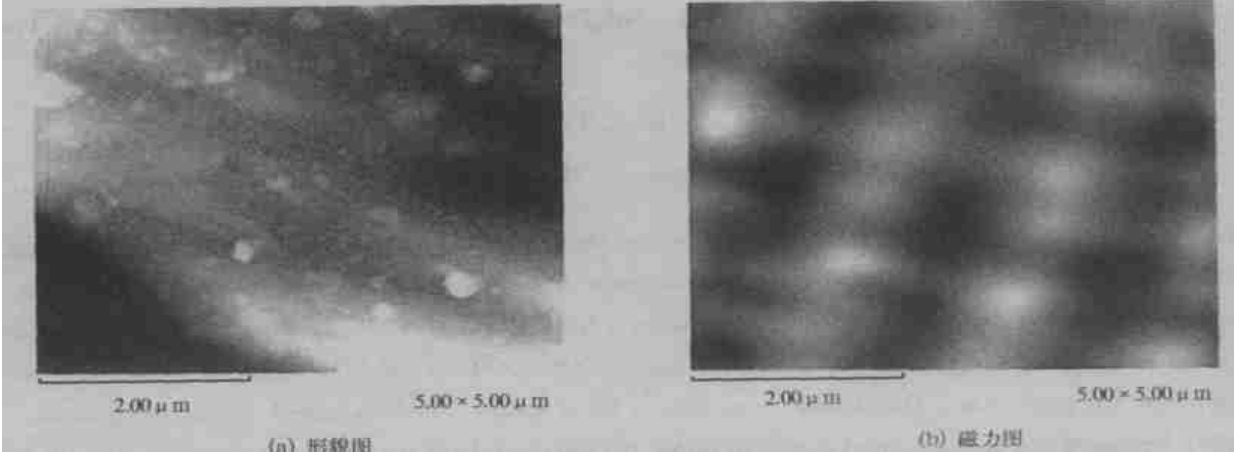


图 6 $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{9.5}\text{Nd}_{3}\text{Dy}_{0.5}\text{B}_{20}$ 在真空下 $630\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火,保温 10 min 的形貌图和磁力图

Fig .6 Topography i mage and magnetic force i mage in $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{9.5}\text{Nd}_{3}\text{Dy}_{0.5}\text{B}_{20}$ alloy in for m of in 10 minutes of annealing at $630\text{ }^{\circ}\text{C}$

如果所有的铁磁性元素写为 M ($M = \text{Fe}$ 和 Co), 稀土元素写为 R ($R = \text{Nd}$ 和 Dy), 那么 $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{9.5}\text{Nd}_{3}\text{Dy}_{0.5}\text{B}_{20}$ 合金在晶化前后相组成变化可以用下些式来分析^[9].

$$\text{M}_{76.5}\text{R}_{3.5}\text{B}_{20} \xrightarrow{\text{退火}} \frac{3.5}{2}(\text{R}_2\text{M}_{14}\text{B}) + \text{M}_{52}\text{B}_{18.25} \quad (2)$$

(非晶相) (晶化相) (富B非晶相)

将 $\text{M}_{52}\text{B}_{18.25}$ 按原子总和为 100 来计算, 则它可以写为

$$\text{M}_{52}\text{B}_{18.25} \xrightarrow{\times \frac{100}{52.0+18.25}} \text{M}_7\text{B}_{26} \quad (3)$$

于是, 由 (2) 式和 (3) 式, $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{9.5}\text{Nd}_{3}\text{Dy}_{0.5}\text{B}_{20}$ 合金晶化前后的相变化便可写为

$$\text{M}_{76.5}\text{R}_{3.5}\text{B}_{20} \xrightarrow{\text{退火}} \frac{3.5}{2}(\text{R}_2\text{M}_{14}\text{B}) + \text{M}_7\text{B}_{26} \quad (4)$$

(非晶体) (晶化相) (非晶相)

实际上, 硬磁相 $\text{R}_2\text{M}_{14}\text{B}$ 所含的量并没有如式中所表示的那么大, 根据所做 XRD 的衍射强度估计它们的含量不超过 6%. 所以从铁基非晶态合金 $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{9.5}\text{Nd}_{3}\text{Dy}_{0.5}\text{B}_{20}$ 退火后的磁力图中看到的黑色区域相对不是很大. 从图 5 和图 6 上可以看到, 磁畴尺度范围在 200~500 nm, 为亚微米量级, 远大于短程有序原子团簇的尺度, 这是由于原子团簇之间存在强烈的交换耦合作用的结果. 试样未退火之前为非晶结构, 没有铁磁相或硬磁相晶态存在, 表现在磁力图上看不出明显的黑斑. 在经大于晶化温度退火后, 硬磁相 $\text{R}_2\text{M}_{14}\text{B}$ 在样品基体上析出, 在磁探针扫描过程中, 该相与探针相互吸引, 从而被探针磁化, 表现在磁力图上就是黑色区域. 并且随着保温时间的增加, 硬磁相的形核与长大时间延长, 析出的也就更多, 表现在磁力图上就

是黑斑增多.

3 结论

(1) 利用单辊急冷法制备出厚 40~50 μm 宽约 3 mm 的 $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{9.5}\text{Nd}_{3}\text{Dy}_{0.5}\text{B}_{20}$ 非晶条带.

(2) 对铁基非晶态合金 $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{9.5}\text{Nd}_{3}\text{Dy}_{0.5}\text{B}_{20}$ 磁力显微镜 (MFM) 的分析, 结果证实合金晶化后在基体上会析出硬磁相 $\text{R}_2\text{M}_{14}\text{B}$. 并且随着退火时间的延长, 析出量增多.

(3) 利用 MFM 观察了硬磁相 $\text{R}_2\text{M}_{14}\text{B}$ 的磁畴结构, 其尺度范围在 200~500 nm, 均大于晶粒尺寸, 形成磁畴结构.

参考文献:

- [1] ZHANG T, INOUE A. Crystallization and hard magnetic properties of $\text{Fe}-\text{Co}-\text{Nd}-\text{Dy}-\text{B}$ amorphous alloys with glass transition[J]. J Appl Phys, 2000, 87(9): 6122~6124.
- [2] 孙志刚, 张绍英, 张宏伟, 等. $\text{SmFe}_{14.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{2}\text{C}_x$ 快淬带的磁力显微镜研究[J]. 物理学报, 1999, 48(增刊): 16~21.
- [3] GRUTTER P, MAMN H J, RUGAR D. Scanning Tunneling Microscopy II[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1992.
- [4] 魏炳忱, 汪卫华, 韩宝善, 等. 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[J]. 科学通报, 2001, 46(16): 1158~1161.
- [5] PARIDA S, RAMS, ECKERT J et al. Bulk glass forming and thermal stability in $\text{Fe}_{67.0}\text{Co}_{9.5}\text{Nd}_{3.0}\text{Dy}_{0.5}\text{B}_{20}$ alloy[J]. Materials Letters, 2004, 58(12-13): 1844~1852.

Study of Fe based Amorphous Alloy $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{9.5}\text{Nd}_{3}\text{Dy}_{0.5}\text{B}_{20}$ With the Magnetic Force Microscopy

LI Wan-zhao, TIAN Gao-feng, DU Xue-shan, LI Fu-shan

(College of Materials Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: The $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{9.5}\text{Nd}_{3}\text{Dy}_{0.5}\text{B}_{20}$ melt- spun ribbons about 40~50 μm thick and 3 mm wide are produced by single-roller rapid quenching. It is analysed using magnetic force microscopy in this paper and the result of magnetic force image (MFI) shows that the sample induces a hard magnetic $\text{R}_2\text{M}_{14}\text{B}$ ($M = \text{Fe}$ or Co , $R = \text{Nd}$ or Dy) phase after annealing. The range of magnetic domain size is 200~500 nm and the magnetic domain length scale is much larger than the grain size. The domain comprises a lot of grains, which is called interaction domain.

Key words: Fe based amorphous alloy; magnetic force microscopy; hard magnetic phase; magnetic domain