

更是需要长期深入细致的研究<sup>[12]</sup>.

总之, fMRI 的出现无疑会对当代脑和认知科学的发展起巨大的推动作用, 是高级神经活动实验研究的一条行之有效的途径. 但遗憾的是, 时至今日, 我国在该领域内的研究尚处于空白状态, 要从根本上改变这一局面, 不仅需要神经科学家和心理学家, 还需要真正对脑感兴趣的物理学家、生物化学家和计算机科学家的通力合作.

### 参 考 文 献

[ 1 ] M. Barinaga, *Science*, **268**(1995), 803.

[ 2 ] S. A. Engel, D. E. Rumelhart, B. A. Wandell et al., *Nature*, **369**(1995), 525.

[ 3 ] R. Damadian, *Science*, **171**(1971), 1151.

[ 4 ] P. C. Lauterber, *Nature*, **242**(1973), 242.

[ 5 ] M. S. Cohen & S. Y. Bookheimer, *TINS*, **17**(1994), 268.

[ 6 ] J. Sergent, *TINS*, **17**(1994), 221.

[ 7 ] R. A. Kauppinen, S. R. Williams, A. L. Busza et al., *TINS*, **16**(1993), 88.

[ 8 ] M. I. Sereno, A. M. Dale, J. B. Reppas et al., *Science*, **268**(1995), 889.

[ 9 ] S.-G. Kim, et al., *Science*, **265**(1994), 949.

[ 10 ] S.-G. Kim, J. Ashe, K. Hendrich et al., *Science*, **261**(1993), 615.

[ 11 ] A. Karni, G. Meyer, P. Jezard et al., *Nature*, **377**(1995), 155.

[ 12 ] L. G. Ungerleider, *Science*, **270**(1995), 769.

## 纳米复合稀土永磁材料\*

### ——稀土永磁领域的新方向

孙校开 赵新国

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110015)

张 寿 恭

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

**摘 要** 纳米复合稀土永磁材料是近几年来在稀土永磁材料研究中发展起来的新兴领域. 它可能是发展新一代稀土永磁材料的重要途径. 文章简要综述了它的理论与实验方面的最新进展.

**关键词** 纳米复合稀土永磁材料, 剩磁增强效应, 最大磁能积

**Abstract** Research into nanocomposite rare earth permanent magnet (REP) materials has become very active recently, and may lead to an important means of developing a new generation of REP materials. A brief review of the theoretical and experimental progress in this field is given.

**Key words** nanocomposite REP materials, remanence enhancement effect, maximum magnetic energy product

的能力, 这两方面品质可以用磁体的最大磁能积  $(BH)_{\max}$  综合地反映出来. 简单的磁路计算

## 1 历史概述

永磁体应该具有在无外磁化场情况下保存磁通的能力, 以及在反向磁场作用下反抗退磁

\* 国家自然科学基金资助项目.

1995年9月15日收到初稿, 1995年12月25日收到修改稿.

表明,选择合适的工作点,在相同的气隙体积下,达到相同的气隙磁场强度,所用永磁体的  $(BH)_{\max}$  愈大,则永磁体的体积愈小<sup>[1]</sup>. 因此,在永磁材料更新换代的发展历史中,材料的最大磁能积是衡量材料水平的最基本指标. 自从上个世纪末至今,永磁材料的  $(BH)_{\max}$  已经增长了 100 多倍,其进展情况被概括在图 1 中.

可以看出大体上是指数式的增长<sup>[2,3]</sup>.

目前,技术磁性最好的是稀土永磁体,其中第三代磁体 NdFeB 的  $(BH)_{\max}$  实验室中已达  $400\text{kJ}/\text{m}^3$  ( $50\text{MGOe}$ ) 以上,是理论预言  $512\text{kJ}/\text{m}^3$  ( $64\text{MGOe}$ ) 的 78%. 稀土永磁材料研究中取得的巨大成功,鼓舞人们进一步探索第四代稀土永磁材料.

图 1 自 1880 年以来  $(BH)_{\max}$  的发展历史<sup>[3]</sup>

[图上的点子对应于(1)碳钢;(2)钨钢;(3)钴钢;(4) Fe-Ni-Co-Al 合金;(5) Ticonal G;(6) Ticonal GG;(7) Ticonal XX;(8) SmCo<sub>5</sub>;(9) (Sm,Pr)Co<sub>5</sub>;(10) SmCo<sub>7</sub>;(11) NdFeB.

右图为当材料中  $B \times \phi$  和  $H \times L$  保持定值时(其中  $B$  = 磁通密度,  $H$  = 磁场强度,  $\phi$  = 磁体横截面,  $L$  = 磁体长度),随  $(BH)_{\max}$  增大,所用材料减少的示意图,其中的标号与左图对应]

## 2 第四代稀土永磁研究面临严峻挑战

众所周知,稀土永磁体优越的永磁特性是靠特定类型稀土-过渡金属间化合物支撑的. 在这类化合物中,过渡金属原子(Fe 或 Co 等)与处于很强的单轴各向异性晶座上的稀土原子交换耦合. 一方面使过渡金属原子(如 Fe)贡献很高的磁化,并进一步通过 3d-3d 交换耦合把磁有序温度稳定在远远高于室温;另一方面,由于 3d-4f 耦合导致化合物具有很强的单轴磁晶各向异性,为材料取得高矫顽力提供内禀基础. 第一代至第三代稀土永磁材料所取得的成功,使人们在发展第四代稀土永磁材料中,把希望寄托在发现一种比 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 内禀磁性更优越、原料更廉价的新化合物上. 可是,自 1983 年

NdFeB 磁体问世以来,至今已 12 年,全世界的稀土永磁学者们经过艰苦卓绝的努力,虽然发现了一些具有永磁潜力的新型稀土永磁化合物,但是,从它们内禀磁性预言的最大  $(BH)_{\max}$  理论上限没有一个能超过 NdFeB 磁体. 典型的是 1990 年, Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>x</sub> 的发现曾一度使永磁工作者振奋,但是冷静地想后发现,这种铁基化合物除单轴磁晶各向异性场和居里温度比 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 高外,  $(BH)_{\max}$  的理论上限仍在 NdFeB 之下,况且要用到稀缺的 Sm,以及无法使用烧结工艺制备各向异性磁体,使 Sm-Fe-N 磁体注定无法与 NdFeB 磁体竞争. 这种间隙式氮化物的发现虽然很有研究价值,却不能直接导致稀土永磁材料的更新换代.

仔细分析不难发现,尽管稀土-过渡金属化合物中,3d-4f 交换耦合稳定了磁单轴结构,

并在一定的场合下导致极高的单轴磁晶各向异性场,但是,高单轴磁晶各向异性的获得却是以牺牲过渡金属铁的高饱和磁极化强度为代价的.虽然对永磁化合物有用的个别轻稀土离子磁矩比铁略高,但是在单位晶胞中稀土原子占据的体积却大约是 3d 原子的 3 倍,这就阻碍了稀土-过渡金属化合物饱和磁极化强度的提高,况且由于形成化合物后,致使某些铁原子间距小于临界尺寸(2.45 Å)导致局部反铁磁耦合,会使磁化进一步降低.这些因素决定稀土-过渡金属化合物的饱和磁极化强度  $J_s$  比纯铁低得多.对  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  为基的磁体,其饱和磁极化强度  $J_s = 1.61\text{T}^{[3]}$ .对比铁的  $J_s = 2.15\text{T}$ ,如果考虑到稀土原子尺寸比铁大及可能出现局部 3d-3d 间的反铁磁耦合,那么  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  达到如此高的  $J_s$ ,已经是相当不错的结果.进一步寻找比  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  更大  $J_s$  的化合物,估计其可能性很小.前面提到的  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ ,虽然其居里温度及磁晶各向异性磁场均比  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  高,但是其理论  $(BH)_{\max}$  只有  $450\text{kJ}/\text{m}^3$  ( $56.2\text{MGOe}$ ),约为后者的 88%,因此,期望用发现具有更好内禀磁性的新型稀土永磁化合物来发展更高最大磁能积的第四代稀土永磁材料,其可能性非常小.这就是为什么自 1983 年发现  $\text{NdFeB}$  磁体至今  $(BH)_{\max}$  仍无重大突破的主要原因.从前述的永磁材料发展历史,不难看出:粗略地说永磁材料的  $(BH)_{\max}$  差不多每 12—13 年翻一番,那么,我们面临的严峻挑战是还能不能在  $\text{NdFeB}$  的基础上使  $(BH)_{\max}$  更长足进展,甚至再翻一番?显然,如果我们只拘泥于期待发现新型稀土永磁化合物,必将徘徊不前陷于困境.

### 3 发展复合永磁材料是走出困境的途径之一

简单理论推算表明,永磁材料最大磁能积  $(BH)_{\max}$  的理论上限与  $J_s^2$  成正比<sup>[1]</sup>.按照这一推算,铁-钴合金的  $J_s$  最高可达 2.4T,这就意味着其  $(BH)_{\max}$  理论上限可达  $1146\text{kJ}/\text{m}^3$

( $144\text{MGOe}$ ).纯铁的  $(BH)_{\max}$  理论上限可达  $920\text{kJ}/\text{m}^3$  ( $116\text{MGOe}$ ).但是,为了达到这个理论极限,必须满足至少在反向磁场达到  $-1/2(J_s/\mu_0)$  以前,  $J_s$  值一直保持不变<sup>[1]</sup>.这就意味着,只有具备足够高内禀矫顽力的磁体才能充分发挥其最大磁能积潜力.铁和铁钴合金都是很好的软磁材料,矫顽力很低,虽然其最大磁能积潜力很大,却无法发挥,用它们制成的磁体  $(BH)_{\max}$  只有  $1\text{kJ}/\text{m}^3$  量级.

另一方面,稀土永磁材料的单轴磁晶各向异性场很高为矫顽力提供了极大潜力.1993 年,我们在用机械合金化方法制备纳米稀土永磁材料  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  和以  $\text{Sm}_5(\text{Fe},\text{Ti})_{17}$  为基的  $\text{Sm}-\text{Fe}-\text{Ti}$  磁体研究中,内禀矫顽力  $M H_c$  分别达到 35.0 kA/cm ( $44.0\text{KOE}$ ) 和 59.7 kA/cm ( $75\text{kOe}$ ).但是,由于剩磁不高,它们的最大磁能积  $(BH)_{\max}$  却只分别达到  $113.8\text{kJ}/\text{m}^3$  ( $14.3\text{MGOe}$ ) 和小于  $16\text{kJ}/\text{m}^3$  ( $1.2\text{MGOe}$ )<sup>[4,5]</sup>.从上述不难想到,如果把低矫顽高磁化和低磁化高矫顽二类材料结合起来,取长补短,就有可能得到  $(BH)_{\max}$  更高的材料从而走出困境,这就是发展复合材料.其实,“复合材料”并不是什么新鲜概念.在机械工程和建筑工程应用中,为了得到强度高韧性好的材料,人们早已发展了各种复合材料.不过从磁学的观点看,这类材料属于“宏观尺度”上的复合.从另一个极端看,可以把各种化合物看成是物质在原子尺度上复合.这样,稀土永磁化合物就是由铁(或钴)与稀土原子在原子尺度上复合得到的,其中 3d 组元可以提供高的磁化和居里温度,4f 组元则稳定单轴结构提供高的磁晶各向异性,从而为稀土永磁化合物提供了优秀的内禀永磁特性.但是,要发展真正的复合稀土永磁材料,从宏观尺度上复合是不可能的,因为两种组元宏观尺寸晶粒界面上的退磁化场,在反向磁化时将促进在软磁组元中形成反磁化核,从而使磁体的矫顽力极大地下降;同时,反向磁化时,退磁化曲线大体上可以看成是由各组元退磁化曲线叠加而成,由于各组元的剩磁与矫顽力各不相同,因而使合成的退磁化曲线出现台

阶,使磁滞回线成为细腰形,具有这样特性的永磁体,给应用带来困难,因此,此路不通.如果从原子尺度复合,则又回到化合物的老路上去.那么,剩下的一条路就只能是研究在既小于“宏观尺寸”[从磁学的意义上讲,以铁磁交换长度  $L_{ex} = (A/K)^{1/2}$  ( $A$  为交换系数,  $K$  为各向异性常数)作为衡量尺度,微米量级应属“宏观尺度”]又大于原子尺度的尺度上发展新型复合永磁材料,这就是在纳米( $10^{-9}$ m)量级上的复合,也即在原子集团之间进行复合.每个原子集团包含的原子数在量级上远小于宏观颗粒中的原子数又远大于化合物单位晶胞中的原子数.这样,我们面临着开展一项新领域的研究工作,即纳米复合稀土永磁材料的研究.这个领域要研究的问题应包括:

(1) 从理论的观点,纳米复合稀土永磁材料是可能的吗?它的复合机制是什么?

(2) 在工艺上如何制备具有优越永磁特性的纳米复合永磁体?

#### 4 纳米复合稀土永磁材料的概念与理论简介

在 80 年代末和 90 年代初,已经开始在部分永磁工作者中酝酿发展纳米复合稀土永磁材料.1991 年德国科学家 Kneller 及其同事 Hawig 在电工学会汇刊上发表了纳米复合永磁材料的第一篇理论文章,从原理上阐述发展这种新材料是可能的,并粗略估计了制备这种材料的微观组织参数<sup>[6]</sup>.他们的理论是根据如图 2 所示

图 2 一维复合磁体简化模型<sup>[6]</sup>

的简化一维磁体模型提出的,假定软磁组元  $m$  和硬磁组元  $k$  均具有磁单轴结构,二者之间形成铁磁性交换耦合,并把  $m$  组元和  $k$  组元的宽

度分别以  $b_m$  和  $b_k$  表示.不难看出,当加反向磁场时,最先产生反转磁化的位置总是在  $m$  组元的中部,然后随着反向磁场增大,反转磁化由  $m$  组元中间向两端扩展,并最终穿过软硬磁组元的边界进入硬磁组元.显然,由于硬磁组元具有很高的反向磁化形核场,使软磁组元中的反向成核及反向磁畴的传播受到约束和阻碍,这样从物理直观上讲,使软磁和硬磁组元中均产生反转磁化即不可逆反转,所需临界反向磁化场  $H_{n0}$  在数量级上将远大于软磁组元单独存在时的值,又小于硬磁组元的各向异性场 ( $H_{n0} < H_{Ak} = 2K_k/M_{sk}$ ).可以看出,如  $b_m$  太大,软磁组元中容易反向成核,而且在软磁组元中积累的反向磁化能大,使硬磁组元在相对低的反向磁场下产生不可逆反转导致低的矫顽力.根据 Kneller 和 Hawig 的推算,  $b_m$  不能超过一个临界值  $b_{cm}$ ,才能给出最大内禀矫顽力.计算表明,

$$b_{cm} = (A_m/2K_k)^{1/2}, \quad (1)$$

其中  $A_m$  是软磁组元的交换系数,  $K_k$  是硬磁组元的单轴磁晶各向异性常数.对于典型的情况,  $A_m = 10^{-11}$ J/m,  $K_k = 2 \times 10^6$ J/m<sup>3</sup>,由(1)式得到  $b_{cm} = 5$ nm.在 Kneller 和 Hawig 理论中,由于 Brown 佯谬<sup>[1]</sup>而不能从理论上导出硬磁组元的临界尺寸.他们假定硬磁组元的适当尺寸是  $b_{ck} = (A_k/K_k)^{1/2}$ .这就意味着  $b_{ck}$  和  $b_{cm}$  有相同的数量级.此外,他们假定硬磁相是在软磁相的基底上成球形析出并排列成面心或体心立方格子,在  $b_{ck} = b_{cm}$  的条件下,从简单的几何学计算得硬磁相的体积分数  $v = V_k/V = 0.09$ ,其中  $V_k$  是硬磁相的体积,  $V$  是材料的总体积.由此,可计算出材料的饱和磁化强度  $M_s$ ,

$$M_s = vM_{sk} + (1 - v)M_{sm}. \quad (2)$$

假定  $M_{sk} < M_{sm}$ ,  $v = 0.09$ ;那么  $M_s < M_{sm}$ .根据这个理论算出退磁化曲线.当  $b_m = b_{cm}$  时,得到外形和通常单相磁体相似的凸状退磁曲线,只是前者的恢复磁导率比后者大;而当  $b_m \gg b_{cm}$  时,则得到凹陷的退磁曲线[比较图

3(a, b, c)]. 但是, 无论如何, 产生交换耦合磁体的退磁曲线与包含两个独立磁性相的混合磁体退磁曲线是截然不同的[比较图 3(a, b, d)]. 考虑到软磁相和硬磁相间的交换耦合, 他们利用统计算法, 得到磁体的剩磁化强度  $M_r$   $0.68 M_s$ , 比单轴硬磁相形成的各向同性磁体剩磁理论值  $M_r = 0.5 M_s$  大, 这就是目前文献中所说的“剩磁增强效应”(remanence enhancement effect). 实际上, 这个概念最早是从实验上发现的, 这在后边要谈到.

图 3 几种典型情况下的退磁曲线示意图<sup>[6]</sup>  
 (a) 具有最佳微结构  $b_m = b_{cm}$  的交换耦合磁体;  
 (b) 对于  $b_m > b_{cm}$  的交换耦合磁体;  
 (c) 常规的单轴磁体; (d) 磁硬度相差很大的两个磁性互不相干的混合磁体(磁滞回线出现细腰)

Kneller 和 Hawig 理论中给出的内禀矫顽力为

$$M H_c = (1/2)^2 (A_m / \mu_0 M_{sm}) (1/b_m^2), \quad (3)$$

当  $b_m = b_{cm}$  时,

$$M H_c = K_k / \mu_0 M_{sm} = H_{n0}, \quad (4)$$

其中  $H_{n0}$  是不可反转磁化的成核场. 对于代表性数值  $A_m = 10^{-11} \text{J/m}$ ,  $\mu_0 M_{sm} = 1.8 \text{T}$ , 当  $b_m = 10 \text{nm}$  时, 算出的  $M H_c = 3 \times 10^5 \text{A/m}$   $3.8 \text{kOe}$ . 他们指出, 在实践上产生这种复合磁

体, 必须制备一种亚稳合金, 然后在软磁的基底上产生均匀的硬磁沉淀相.

应该指出, Kneller 这位老资格的磁学家在发展新型永磁材料方面, 提出了一个重要的理论概念, 但是理论本身的描述却是相当粗糙的, 更严格的理论应该建立在微磁学基础上.

Schrefl, Kronmüller 以及 Fidler 则从微磁学的观点出发, 考虑具有不规则横截面的棱柱形软磁相镶嵌在硬磁相基底的物理模型, 利用有限元方法解二维(以后又推广到三维)各向同性磁体的微磁学问题<sup>[7]</sup>, 结果表明, 如果软磁相晶粒足够小, 那么在纳米结构的双相永磁体中, 由于软磁相和硬磁相间的交换耦合, 可以使磁体达到高矫顽力. 进而, 他们用这种方法研究了纳米复合永磁体的微观结构和磁性的关系<sup>[8,9]</sup>. 研究发现, 当平均晶粒尺寸  $d < 20 \text{nm}$  时有明显的剩磁增强效应. 具体对  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $\text{SmCo}_5$ ,  $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{17}\text{N}_{2.8}$  分别与  $\alpha\text{-Fe}$  组成的复合磁体的数值计算表明, 磁体的剩磁、矫顽力及退磁曲线的矩形度都非常敏感地取决于材料的微结构, 对于具有优化结构的各向同性复合磁体,  $(BH)_{\max}$  可超过  $400 \text{kJ/m}^3 (> 50 \text{MOe})$ , 这个数值大约是各向同性  $\text{NdFeB}$  磁体的 3 倍.

1993 年 4 月, Skomski 和 Coey 在斯德哥尔摩召开的国际磁学讨论会上, 发表了一篇极其诱人的文章, 其标题是“取向排列的双相磁体的成核场及磁能积——向  $1 \text{MJ/m}^3$  的磁体进军”<sup>[12]</sup>. 此后, 他们又接连发表了几篇这方面的论文<sup>[11-13]</sup>. 他们研究的物理模型是在取向的硬磁基底上镶嵌软磁相的纳米复合磁体, 以微磁学为基础, 选取磁化在择优方向为无扰状态, 把能引起磁化翻转的侧向磁化分量作为微扰, 从而导出与量子力学相似的薛定谔方程, 这样侧向磁化分量就相当于“波函数”, 而反向磁化的成核场  $H_N$  则相当于“能量”的基态本征值. 在此基础上忽略软磁相的磁晶各向异性, 他们导出了一个极有物理意义且令人感兴趣的数学表达式:

$$(BH)_{\max} = (1/4) \mu_0 M_s^2 [1 - \mu_0 (M_s - M_h) M_s / (2 K_h)], \quad (5)$$

其中  $M_s$  和  $M_h$  分别是软磁相和硬磁相的饱和磁化强度,  $K_h$  是硬磁相的磁晶各向异性常数. 这样, 对于  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3/\text{Fe}$  复合磁体, 取  $\mu_0 M_s = 2.15\text{T}$ ,  $\mu_0 M_h = 1.55\text{T}$ ,  $K_h = 12\text{MJ}/\text{m}^3$ , 在硬磁相的体积分数仅为 7% 时, 得到磁体的理论磁能积为  $880\text{kJ}/\text{m}^3$  ( $110\text{MGOe}$ ). 如果用  $\mu_0 M_s = 2.43\text{T}$  的  $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$  代替纯铁, 那么  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3/\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$  复合磁体在硬磁相体积分数仅为 9% 时,  $(BH)_{\max}$  的理论值是  $1090\text{kJ}/\text{m}^3$  ( $137\text{MGOe}$ ), 因而从理论上论证了向  $1\text{MJ}/\text{m}^3$  的永磁体进军是可能的.

Skomski 和 Coey 的理论的基础是合理的, 而且给出的物理意义鲜明、形式优美的封闭数学表达形式. 没有解决的问题是, 上述计算使用的是大块材料内禀磁性数据, 在纳米尺度上材料的内禀磁性是否还保持宏观尺寸时的数据, 有待进一步研究. 此外, 从实践观点看, 用现有工艺技术实现在各向异性的硬磁基底上镶嵌纳米尺寸的软磁相晶粒是有相当困难的.

## 5 纳米复合稀土永磁材料实验研究概况

$\text{NdFeB}$  磁体出现后, 人们为了提高磁能积, 将磁体中的 Nd 含量降低, 从而使磁体的剩磁升高. 1988 年, 在巴黎召开的 ICM 会议上, 荷兰人 Coehoorn 等<sup>[14]</sup>报道了用快淬方法制备低 Nd 含量磁体的研究结果, 使用的成份是  $\text{Nd}_4\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ , 这比通常  $\text{NdFeB}$  磁体(代表性的成份是  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ )的 Nd 含量低得多, 但最大磁能积却达到  $11.7\text{MGOe}$ , 和通常的快淬  $\text{NdFeB}$  磁体的磁能积相差无几. 更有趣的是这种各向同性磁体有很高的剩磁 - 饱和磁化强度比,  $M_r/M_s = 0.7-0.8$ ; 然而, 如前所述, 通常由磁单轴晶体制成的各向同性磁体的理论值  $M_r/M_s = 0.5$ . 为什么会这样? 从磁学上讲, 这无疑是十分有趣的. 研究表明, 由快淬  $\text{Nd}_4\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  合金制成的各向同性永磁体中包含有亚稳的  $\text{Fe}_3\text{B}$  作为主相, 和少量的  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

和  $-\text{Fe}$  作为次级相, 因此, 这是一种复合磁体. 其中,  $\text{Fe}_3\text{B}$  和  $-\text{Fe}$  是软磁相,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  为硬磁相, 它们在纳米尺度上产生交换耦合, 从而产生剩磁增强效应, 使  $M_r/M_s$  大于 0.5. 类似的剩磁增强效应早些时候曾在用少量 Al 和 Si 替代的  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  各向同性磁体中被观测到<sup>[15,16]</sup>.

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$  磁体中, 基底是软磁的  $\text{Fe}_3\text{B}$ , 而  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  是析出的磁性强化相; 与此不同, 人们还研究了在硬磁相  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  基底中析出软磁相  $-\text{Fe}$  的各向同性纳米复合磁体. 这方面以 Manaf 等人的工作最有代表性<sup>[17,18]</sup>, 在他们采用的快淬磁体合金成分中, Nd 含量比正常  $\text{NdFeB}$  磁体低, 比  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$  磁体高, 典型的成份是  $\text{Nd}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ , Nd 含量一般在 8—10at% 之间. 比起  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$  磁体的  $M H_c = 240-320\text{kA}/\text{m}$  ( $3-4\text{kOe}$ ), 这种磁体的内禀矫顽力  $M H_c$  可达到  $485\text{kA}/\text{m}$  ( $6.1\text{kOe}$ ), 最大磁能积  $(BH)_{\max}$  可达到  $160\text{kJ}/\text{m}^3$  ( $20\text{MGOe}$ ). 实验结果表明, 软磁相和硬磁相晶粒必须足够地小, 两相之间才能产生交换耦合, Manaf 等人在增强硬磁化的纳米  $\text{Nd-Fe-B}$  条带(成份为  $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$ )的结构研究中发现硬磁主相  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  的平均晶粒直径为 30nm, 而嵌镶在硬磁基底中软磁晶粒平均直径小于 15nm.

台湾清华大学小组的姚俊敏等研究了含有少量 Ti 的快淬  $-\text{Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  磁体的结构与磁性<sup>[19]</sup>, 他们的研究成份为含 Nd 8—9at%, 含 B 4—5.29at%, 含 Ti 1at% 的合金. 通过快淬制备的试样中,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  的晶粒尺寸在 20—60nm, 软磁  $-\text{Fe}$  的晶粒尺寸为 11—30nm. 对含 Ti 1at% 的合金内禀矫顽力  $M H_c$  达到  $883\text{kA}/\text{m}$  ( $11.1\text{kOe}$ ),  $(BH)_{\max}$  达  $127.4\text{kJ}/\text{m}^3$  ( $16\text{MGOe}$ ). 三环公司的刘英烈在《稀土永磁》1995 年第 1 期报道“ $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  交换耦合永磁材料作为一种新型粘结磁体于 1994 年在我国率先实用化”. 最近, 中国科学院金属研究所研究小组用机械合金化制备  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}$  和

Sm<sub>5</sub>(Fe, Ti)<sub>17</sub>取得高矫顽力的基础上,开展了纯粹人工合成方法制备纳米稀土复合磁体的研究,试图打破目前用“软磁相沿晶界自然析出”制备纳米复合永磁体的传统框架,期望能取得新的突破.

## 6 结语

从本世纪初以来,永磁材料的最大磁能积平均每 12—13 年翻一番.第三代稀土永磁材料的  $(BH)_{\max}$  实验室中已达  $400\text{kJ}/\text{m}^3$  (50MGOe),要想在此基础上通过发现新型稀土永磁化合物把  $(BH)_{\max}$  再翻一番基本上是不可能的.理论研究表明,发展纳米复合稀土永磁材料,有可能达到  $(BH)_{\max}$  再翻一番的目标.目前的实验研究主要集中在低稀土富铁合金快淬制备各向同性磁体方面,实验结果支持纳米尺度晶粒间存在交换耦合从而产生剩磁增强效应的理论观念,但是,实验上达到的  $(BH)_{\max}$  技术指标还远低于理论预言值.主要原因可能是合金的制备技术还比较初级,目前,在这类制备技术中,合金的相组成是靠热处理过程中相的“自然”析出产生的,因此,相的分布、相晶粒的大小都无法控制,和理论预想值相距很远.所以实验上发展新的制备技术,通过人工合成的方式构建复合材料的结构,打破靠自然生成方式制备合金的传统束缚是取得突破的关键.

可以看出,纳米复合稀土永磁材料的稀土含量大大低于通常的稀土永磁材料,如果制备技术成本不过分地增加,材料的成本会大大低于传统稀土永磁材料.

从理论上讲,发展这种新材料已经导致新概念的产生,这就是纳米晶粒间的交换耦合以及由此产生的剩磁增强效应.软磁与硬磁纳米晶粒间的交换耦合很类似于稀土-过渡金属化合物中的 3d-4f 耦合,只是两者发生在不同的尺度.这里,交换耦合发生在介观尺度(纳米级),而化合物的交换耦合发生在原子尺度.从物理直观上讲,纳米复合稀土永磁材料就好像

在“坚硬”的硬磁“骨架”(具有充分够用的单轴磁晶各向异性)中间堆砌上小尺寸的软磁“砖块”构建起来的建筑结构.显然,“骨架”和“砖块”间的合理布局将使结构的坚固程度(相当于磁硬度)和使用性能(相当于  $(BH)_{\max}$ )大大提高.

我们不能不指出,目前纳米复合稀土永磁材料的理论框架虽已初步形成,但尚需完善.例如,在纳米尺度,材料的内禀磁性相对宏观尺度可能会有改变.这方面的基础研究是必须进行的,具有纳米结构的磁体矫顽力的机制还有待搞清,其他大量的理论和实验研究亦需展开,才能使这项技术付诸实践,前景是极其光明的.大量艰苦的研究工作在等待我们去完成,如果急于搞出有“经济效益”的新产品,忽视必要的基础研究,必将把这项新科技的研究导入歧途,使成果的取得大为延缓.

## 参 考 文 献

- [1] H. Zijlstra, in *Ferromagnetic Materials*, Vol. 3, ed. E. P. Wohlfarth, North Holland, (1982), 37.
- [2] H. Zijlstra, *Philips Tech. Rev.*, **34**(1974), 193.
- [3] K. H. J. Buschow, in “*Ferromagnetic Materials*”, Vol. 4, eds. E. P. Wohlfarth and K. H. J. Buschow, North Holland, (1988), 1.
- [4] Liu Wei, Wang Qun, X. K. Sun et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **131**(1994), 413.
- [5] Yang Jinling, Wang Qun, X. K. Sun et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **132**(1994), 197.
- [6] E. F. Kneller and R. Hawig, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG27**(1991), 3588.
- [7] T. Schrefl, H. Kronmuller and J. Fidler, *J. Magn. Magn. Mater.*, **127**(1993), L273.
- [8] T. Schrefl, J. Fidler and H. Kronmuller, *Phys. Rev. B*, **49**(1994), 6100.
- [9] T. Schrefl, R. Fischer, J. Fidler et al., *J. Appl. Phys.*, **76**(1994), 7053.
- [10] R. Skomski and J. M. D. Coey, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG29**(1993), 2860.
- [11] R. Skomski and J. M. D. Coey, *Phys. Rev. B*, **48**(1993), 15812.
- [12] J. M. D. Coey and R. Skomski, *Phys. Scripta.*, **T49**(1993), 315.
- [13] R. Skomski, *J. Appl. Phys.*, **76**(1994), 7059.

- [14] R. Coehoorn, D. B. de Mooij, J. P. W. B. Duchateau et al., *J. de Phys.*, **49**(1988), C8 669.
- [15] R. W. Mc Callum, A. M. Kadin, G. B. Clemente et al., *J. Appl. phys.*, **61**(1987), 3577.
- [16] G. C. Hadjipanayis and W. Gong, *J. Appl. Phys.*, **64**(1988), 5559.
- [17] A. Manaf, R. Buckley and H. A. Davies, *J. Magn. Mater.*, **128**(1993), 302.
- [18] A. Manaf, M. Al-Khafaji, P. Z. Zhang et al., *J. Magn. Mater.*, **128**(1993), 307.
- [19] J. M. Yao, T. S. Chin, and S. K. Chen, Preprint of Paper at 6th Joint MMM INTERMAG94; T. Y. Chu, T. S. Chin, J. M. Yao et al., *J. Appl. Phys.*, **76**(1994), 6834.

## 信息论在粉末衍射结构分析中的应用——最大熵方法\*

饶 光 辉

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

**摘 要** 从粉末衍射数据直接测定晶体结构,是材料科学和晶体学研究的热门课题之一.文章介绍了粉末衍射结构分析的最大熵法.最大熵法是基于信息论的最大熵原理和最大似然原理的一种方法.由于其独特的优点,最大熵法是最有前景的粉末衍射结构分析方法之一.

**关键词** 晶体结构,粉末衍射,最大熵法

**Abstract** A brief introduction is given to the maximum entropy method (MEM), which is based upon the maximum entropy principle and maximum likelihood principle in information theory. Due to its special characteristics MEM is one of the most promising methods for ab initio structure determination from powder diffraction data, which is one of the most challenging subjects of materials research and crystallography today.

**Key words** crystal structure, powder diffraction, maximum entropy method

### 1 引言

物质的晶体结构指的是组成物质的原子在三维空间的分布.物质的晶体结构与其物理、化学性能密切相关.物质的宏观性能取决于其微观结构.对物质晶体结构的了解,有助于在物质内部微观结构的基础上,阐明物质各种性能的机制,为改善材料性能及探索新材料提供科学依据.物质晶体结构的研究一直是材料科学及凝聚态物理研究的重要组成部分.

在一般情况下,晶体结构的测定主要是用单晶结构分析方法.然而,随着计算技术的发展和计算机的广泛应用,以及实验条件和手段(转靶、同步辐射 X 射线光源,飞行时间中子衍射

等)的进一步改善,粉末衍射数据的质量(衍射强度、分辨率等)大为提高,利用粉末衍射方法进行复杂晶体结构的测定正逐渐成为可能,已成为国际材料科学和晶体学研究的热点课题之一.

本文将简要介绍近几年发展起来的粉末衍射结构分析最大熵法(maximum entropy method).最大熵法综合应用了信息论中的最大熵原理及概率论中的最大似然原理,特别适用于处理分辨率低、完备性较差的粉末衍射数据,是粉末衍射结构分析方法中较有前途的一种方法.

\* 1995年10月11日收到初稿,1995年12月28日收到修改稿.