

# 交换弹性磁性材料的研究进展\*

刘琼珍 蒋建华<sup>†</sup> 孙 锋 吴建生

(上海交通大学材料科学与工程学院 上海 200030)

**摘 要** 对近年来交换弹性磁性材料(包括高性能永磁和磁存储介质)等方面的最新研究进展作了一些简单的综述,总结了存在的一些问题并指出了用以解决这些问题的可能途径,为进一步的深入研究提供参考。

**关键词** 永磁材料,交换弹性,磁存储介质,薄膜材料

## Progress of study on exchange spring magnetic materials

LIU Qiong-Zhen JIANG Jian-Hua<sup>†</sup> SUN Feng WU Jian-Sheng

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, China)

**Abstract** A brief review is given of exchange spring magnetic materials, including recent progress in studies on high performance permanent magnets and magnetic recording media. Various problems in these areas and conceivable approaches to resolve them are also summarized.

**Keywords** exchange spring, permanent magnets, recording media, thin films

### 1 引言

对于永磁材料而言,最大磁能积 $(BH)_m$  决定于三个因素,即饱和磁化强度 $M_{sat}$ 、矫顽力 $H_c$ 和磁化曲线的方形度 $Q$ ,同时具有高饱和磁化强度和高矫顽力是得到高性能永磁材料的前提。但在实际材料中很难同时满足这两个条件,例如,Fe具有很高的饱和磁化强度(2.15T),可是由于它的软磁特性,最大磁能积只能在 $1\text{kJ/m}^3$ 的数量级。所以,如何制备同时具有高磁化强度和高矫顽力的磁性材料是获得高性能永磁材料的关键。

1991年,Kneller和Hawig提出了交换弹性(exchange spring)的概念<sup>[1]</sup>,即利用交换耦合将硬磁相的高矫顽力与软磁相的高饱和磁化强度相互结合,得到兼具两者优点的材料,从而获得高性能永磁体。这是一种基于需要而设计材料的新思路,它是建立在纳米材料的基础上的,因为交换耦合是一种短程的相互作用,是电子波函数发生改变的结果<sup>[2]</sup>。

在过去的10多年中,交换弹性成为制备高性能永磁材料研究的一个热点,也取得了一些进展,包括

双相纳米晶复合永磁体和双层及多层薄膜两个方面,目前国际上在该领域的研究已经非常深入,而国内在这方面的的工作还相对较少。本文对近年来交换弹性磁性材料的研究作一些综述,希望能促进其深入研究。

### 2 交换弹性永磁材料

交换弹性概念最初是针对高性能永磁材料提出的,期望获得更高的最大磁能积。在研究的初期阶段,主要是在纳米晶的NdFeB和 $\alpha$ -Fe混合磁体中,由于晶粒尺寸的减小,硬磁的NdFeB和软磁的 $\alpha$ -Fe之间出现交换耦合作用,提高了材料的最大磁能积<sup>[3-5]</sup>。但由于所制备的双相纳米晶复合永磁材料为各向同性,而且晶粒尺寸及相互之间的分布不容易控制,所以最大磁能积数值仍不能超过NdFeB磁体。Skomski和Coey<sup>[6]</sup>根据微磁矢量方程,利用理想的多层模型计算了SmFeN与FeCo双相纳米磁体的

\* 上海市应用材料(AM)基金(批准号D6SA03)资助项目

2006-06-15收到初稿 2006-11-21收到修改稿

<sup>†</sup> 通讯联系人. Email Jhjiang@sjtu.edu.cn

磁性能,得到了  $1\text{MJ}/\text{m}^3$  ( $120\text{MGOe}$ ) 的最大磁能积,这是 NdFeB 磁体理论值的 2 倍左右,使得交换弹性纳米永磁材料的研究呈现出诱人的前景。

但是,实验中所能得到的结果与理论值相比,始终有极大的差距,这导致了目前主要研究方向的改变:一方面是交换弹性的研究从粉体材料向薄膜材料转移,主要是因为薄膜的制备过程以及它的结构相对容易控制;另一方面,众多研究者开始采用各种模型以及数值计算对交换弹性进行理论上的探索,试图找到产生差距的原因所在。

### 2.1 交换弹性永磁薄膜

现代薄膜制备技术的发展,使得我们可以简单地控制过程参数,获得所期望的薄膜结构和性能,目前主要使用的薄膜技术包括电子束蒸发、分子束外延(MBE)、磁控溅射(包括直流和射频溅射)、放电等离子沉积(PLD)等。交换弹性磁体主要包括两相:硬磁相和软磁相。硬磁相提供高的各向异性和矫顽力,而软磁相提供高的饱和磁化强度。常用的硬磁相材料有 NdFeB, SmCo( $\text{SmCoN}$ ), FePt, CoPt。常用的软磁材料有  $\alpha\text{-Fe}$ , Co, FeCo。

目前在交换弹性永磁薄膜研究中,研究得最多的是硬磁/软磁双层薄膜,而对其研究主要集中在两个方面:(1)通过交换耦合来提高磁能积  $(BH)_{\text{max}}$ ; (2)研究交换弹性磁化反转过程中的物理过程。如图 1 所示<sup>[7]</sup>,以 SmCo/Fe 双层膜为例,交换弹性双层膜在磁化反转过程中表现出这样的特征:由于硬磁层对界面处的软磁层产生强烈的钉扎作用,当外磁场  $H > H_{\text{ex}}$  (交换耦合场)时,软磁层磁矩表现为连续的转动,在一个 Bloch 壁中,随着离硬磁层距离的增大,旋转角也逐渐增大。当反向磁场去掉以后,软磁层的磁矩将保持与硬磁相一致的转动,因而显示出可逆的退磁曲线。

Alomari 等<sup>[8]</sup>首先对  $\text{Co}_{80}\text{Sm}_{20}/\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$  双层膜的交换弹性性质进行了研究,所制备的薄膜均为面内取向。在 FeCo 的厚度小于  $30\text{nm}$  时,薄膜的磁滞回线呈单相特性,表明两者之间形成了强烈的耦合作用,室温下其磁能积为  $50\text{kJ}/\text{m}^3$ 。初始磁化曲线显示薄膜的矫顽力主要是由钉扎机制所决定。Shindo 等人<sup>[9]</sup>研究了溅射 NdFeB/ $\alpha\text{-Fe}$  多层膜之间的交换弹性作用,发现经  $600\text{--}700^\circ\text{C}$  热处理后,薄膜的矫顽力显著提高,且二者之间发生了交换耦合作用。Hellwig 等人<sup>[10]</sup>首次采用共振软 X 射线磁光克尔效应分析了  $\text{Fe}_{55}\text{Pt}_{45}/\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  双层膜的退磁过程,表明

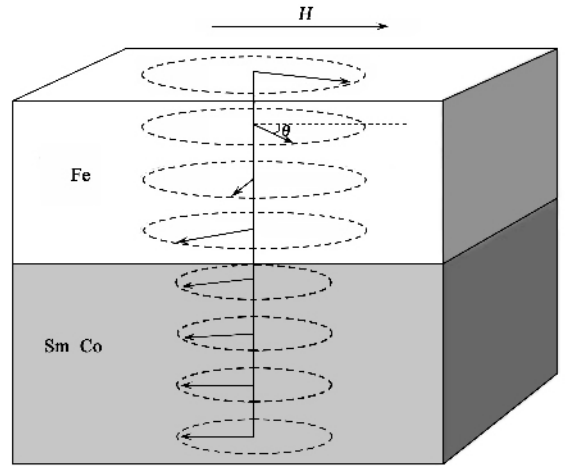


图 1 软磁/硬磁双层膜的交换弹性状态

可逆的反磁化不仅局限在两相界面,还向硬磁层扩展,其磁滞回线特征显示硬磁层的不可逆反转是随外磁场增加而连续变化的。在这一系列的研究中,尽管软、硬磁相之间的交换耦合作用已经被实验充分证明,但所获得的双层膜的磁能积还是小于取向 NdFeB 的磁能积。Liu 等人<sup>[11]</sup>对 Fe/Pt 溅射多层膜进行适当热处理,得到了 FePt/Fe<sub>3</sub>Pt (或富 Fe 的软磁相)交换弹性薄膜系统。如图 2 所示,在热处理后的多层膜  $(\text{Fe}_{2.3}/\text{Pt}_{1.6})_{32}$  中,其剩磁磁化强度明显高于第二象限的退磁曲线的磁化强度,表明薄膜中存在着交换弹性行为。而且对于所有经过合适热处理的样品,其剩磁比  $M_r/M_s$  都超过了 0.8,也有力地证实薄膜中交换耦合的存在。在该薄膜系统中,得到了超过  $2\text{T}$  的矫顽力以及大于  $320\text{kJ}/\text{m}^3$  ( $40\text{MGOe}$ ) 的磁能积,这是一个与 NdFeB 永磁体性能相当的数值,也是迄今为止在交换弹性体系中所获得的最大磁能积。

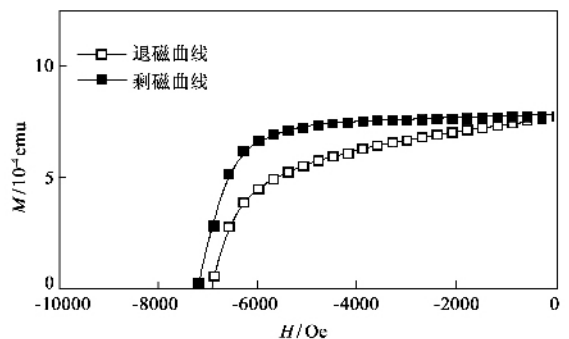


图 2 热处理样品  $(\text{Fe}_{2.3}/\text{Pt}_{1.6})_{32}$  的退磁曲线和剩磁曲线

在弹性交换系统中,理论预计的结果 ( $120\text{MGOe}$ ) 与实验所得到的结果 (最大  $40\text{MGOe}$ )

之间存在巨大的差距,一般认为实验所采用的薄膜体系还不是理想状态.在 Kneller 和 Hawig 的弹性交换系统中,软磁和硬磁相之间的相互交换作用要求两相界面为共格状态,而且软磁相的晶粒尺寸应当小于硬磁相畴壁厚度的 2 倍.由于 FePt 的畴壁尺度为 4—5nm,所以软磁相的晶粒尺寸小于 10nm 是获得强烈耦合作用的前提条件.Zeng 等人<sup>[12]</sup>采用高分辨电镜在 FePt-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 体系中证实了晶粒尺寸的要求,但界面共格的要求目前还没有明确的结论.最近 Jiang 等<sup>[13]</sup>报道了他们对理想的交换弹性系统进行热处理(或在高温条件下成膜,形成非共格界面)而提高磁性能的结果.他们认为,界面的交换耦合作用最终决定于退磁过程,而退磁过程又是由形核场  $H_N$  所控制,因此形核场是交换场  $H_{ex}$  的上限,所以在这样的体系中,耦合作用的强弱主要取决于软磁相的交换常数和厚度.他们在 SmCo/Fe 双层膜的热处理中提高了形核场和磁能积,这是和以前的交换弹性理论要求理想的原子共格界面不一致的,还需要通过进一步的实验和理论分析来证实.作者利用非磁性的 Ru 中间层对 FePt 和 Fe 两相进行中间层耦合,得到了随 Ru 层厚度变化而周期性振荡的交换相互作用,并在铁磁性耦合的条件下,通过 Fe 增加了 FePt 的饱和磁化强度,从而提高了三层膜的磁能积<sup>[14]</sup>.Zhang 等人<sup>[15]</sup>也报道了对 [Sm(Co,Cu)<sub>5</sub>/Fe/Cu]<sub>n</sub> 多层膜热处理后形成 [Sm(Co,Cu)<sub>5</sub>/Fe/Cu]<sub>n</sub> 交换弹性多层膜,它的最大磁能积达到 256 kJ/m<sup>3</sup> (32MGOe),适当厚度 Cu 的加入显著提高了体系的矫顽力.

## 2.2 交换弹性薄膜的模型与模拟计算

由于磁性能的实验结果与理论值之间存在很大差距,研究者们对交换弹性体系进行各种模型与数值计算<sup>[16-18]</sup>取得了很好的定性甚至定量结果.不过这些计算的模型都过于复杂,且强烈地依赖于具体的材料,而不具有普遍性.另外,这些计算对于磁化及退磁过程的理解帮助不大,而退磁过程正是交换弹性体系中的核心问题.近来研究者从不同的角度分析了交换弹性的磁化和反磁化过程以及宏观性质的变化,例如微磁矢量方程、有限元法、Stoner-Wohlfarth 理论等.

1997 年,Leineweber 和 Kronmüller<sup>[19]</sup>采用简单的模型(如图 3 所示)分析了不均匀磁体内部的磁化反转行为,该模型假设坐标原点在软磁的中心,而软磁相夹在两层硬磁相之间,且假设在  $y-z$  方向上

硬磁相和软磁相都是可以无限延展的,而在  $x$  方向,软磁相的厚度是有限的,其与硬磁相的边界对应的坐标  $x$  存在着临界值:  $-d_s < x < d_s$ . 通过将软磁相看作杂质或无序原子,可以预测包括交换耦合双相纳米晶和非均质单相磁体的磁性能,因而是一种相对普适的模型.Zhao 等人<sup>[20]</sup>在上述模型的基础上直接解微分方程,得到了所谓三明治(sandwich)结构的形核场与矫顽力机理.随着中间层厚度减小,矫顽力机制由钉扎变为形核,但是当中间层非常薄的时候,退磁过程包含 3 个步骤:过渡区形核;界面附近畴壁形成;畴壁从软磁相向硬磁相的不可逆移动.随着研究的深入,越来越多的理论计算和分析开始针对交换弹性体系的磁化及反磁化过程,分析它们在外磁场作用下的行为.Bill 和 Braun<sup>[21]</sup>从能量的角度对一般性的双层膜进行了理论计算,希望得到它们的宏观性质与薄膜参数之间的定性关系.他们关于各向异性磁致电阻的计算结果与 Nagahama<sup>[22]</sup>的实验结果完全一致.最近,Davis 等人<sup>[23]</sup>利用一阶反转曲线(first-order reversal curve, FORC; FORC 法是分析磁体在退磁场作用下磁化反转行为的一种新方法)和矢量磁学测量法(vector magnetometry)研究了交换弹性膜中不可逆反转与硬磁相各向异性的关系.当硬磁相为各向异性时,磁化反转首先从软磁相开始,且是可逆的,然后在硬磁相中出现不可逆的磁化反转;当硬磁相为多晶体,即各向同性时,软、硬磁相同时发生反转.

虽然已经针对交换弹性体系进行了大量的理论分析和模拟计算,但迄今为止,似乎还没有找到一个完全普适的理想模型,而且也不能解释实验数据与理论值之间差距的问题,另外,大多数的分析都是针对双层膜,关于多层膜的理论分析还比较少,而适用于

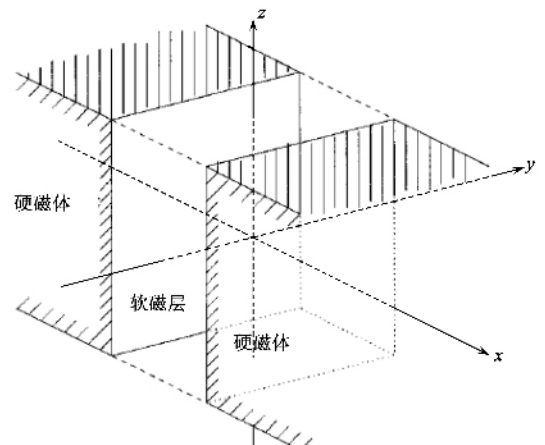


图3 非均质磁体计算模型 ( $-d_s < x < d_s$ )

双层膜的模型是否适合多层膜也有待进一步证实。

### 3 交换弹性磁记录材料

交换弹性磁性薄膜的另一个很重要的用途是记录介质。随着近年来信息高科技的发展,对高密度存储材料的要求越来越高。提高磁记录密度的方法是减小记录介质的尺寸,然而随着尺寸的减小,保持其极性不发生翻转所需要的势垒  $\Delta E = K_u V$  ( $K_u$  是磁晶各向异性常数,  $V$  是介质的体积) 也会降低。当势垒小于热起伏能量  $k_B T_{300}$  ( $k_B$  是玻尔兹曼常数,  $T_{300}$  表示室温) 时,材料中出现超顺磁性 (superparamagnetic), 导致材料的不稳定,从而限制了磁记录密度的提高。解决这个问题可以采用高各向异性常数的材料以提高势垒  $\Delta E$ , 比如 SmCo, CoPt, FePt 等。但是,高各向异性材料的使用提高了记录介质的矫顽力,而即使在垂直记录方式中,读写头能达到的最大磁场仅为  $1.7\text{T}$ <sup>[24]</sup>。这给高各向异性磁性材料在记录介质中的应用带来了困难。

为了解决上述问题, Usov 等人<sup>[25]</sup>提出了具有混合各向异性(立方与单轴)的单畴磁性材料颗粒能降低矫顽力场 20%—40%, 因为该材料中的势垒具有恰当形态。另外一个解决途径是可以采用热辅助的方式来记录。Thiele 等人<sup>[26]</sup>利用高各向异性的 FePt 和反铁磁性的 FeRh 双层膜,实现了降低薄膜矫顽力的目的,因为在常温下 FeRh 是反铁磁性的,具有较高的热稳定性,而当加热至临界温度以上时,则会转变为铁磁性,与 FePt 形成交换弹性系统,从而降低了其磁化反转场。最近,也有人建议采用多层弹性交换膜来解决磁记录介质的读写问题,通过与软磁相的弹性交换,能够降低记录介质的磁场强度已经被实验所证实<sup>[27]</sup>。而 Suess 等人<sup>[28]</sup>利用有限元法计算交换弹性双层膜的磁畴反转以及势垒的结果表明,由外场引起的反转模式完全不同于热激活的反转,能够在不提高矫顽力的前提下改善记录材料的热稳定性。通过模拟计算发现,在同样尺寸和矫顽力的情况下,与单相介质相比,交换弹性膜的热稳定性将会提高 2 倍。如果这一计算正确的话,将能推动高各向异性的磁性材料在存储介质领域的应用。

### 4 交换弹性磁性材料的潜在应用

交换弹性磁性材料在其他的磁学领域也有一些应用前景,例如磁滞伸缩<sup>[29]</sup>、高分辨率磁力显微镜

的探针<sup>[30]</sup>等。Quandt 等人<sup>[31]</sup>研究了 TbFe/Fe 和 TbFe/FeCo 多层交换弹性膜的微观特性和磁滞伸缩效应,结果表明,薄膜接近软磁材料特性,在低磁场下能得到更高的磁极化强度,从而提高了磁滞伸缩性质。这与文献[29]的结果基本一致。根据这一结果,交换弹性也有可能形状记忆合金(SMA)方面得到应用。Rheem 等<sup>[30]</sup>在理论上阐明了交换弹性薄膜可用做磁力显微镜的探针(如图4所示),并发现在 FePt/FeCo/FePt 交换弹性三层膜中,添加很薄的(小于 1nm)TaC 层,能阻止热处理过程中界面之间的相互扩散,并且不影响体系的交换作用,从而有可能使得这个应用得以实现。Mibu 等人<sup>[32]</sup>还研究了交换弹性膜的磁电阻效应,发现在交换弹性双层膜体系中,巨磁电阻相对于各向异性磁阻要小得多。这说明,交换弹性性质对磁电阻也有影响。最近, Asti G<sup>[33]</sup>等在文章中也提到,垂直取向的硬磁/软磁交换弹性磁体极有可能在微电子机械系统(MEMS)器件领域得到应用。

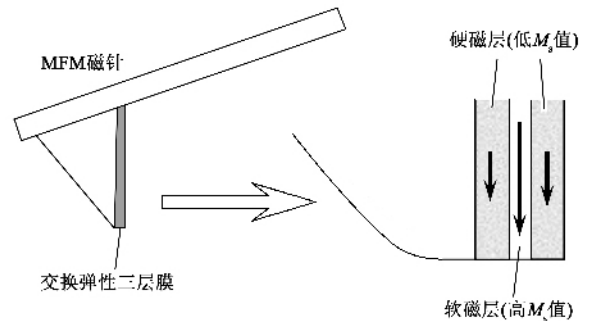


图4 交换弹性三层膜作为磁力显微镜的针头的横断面的示意图

### 5 结束语

随着现代高科技产业以及电子信息产业的高速发展,对高性能永磁材料和高密度、大容量的磁存储材料的需求日益强烈。交换弹性在这两个领域的应用有着良好的前景,极有可能成为下一代在工业中得到实际应用的材料,因此,这方面的研究已经成为重要的前沿研究课题。相对于纳米复合块体材料,利用现代薄膜工艺似乎更有可能实现所期望的目标,因为这种制备方式更易控制材料的尺度、结构和分布。因此,在未来的一段时期,交换弹性薄膜的研究将是永磁材料与高密度记录材料的一个研究热点。

### 参考文献

- [1] Kneller E F, Hawig R. IEEE Trans. Magn., 1991, 27: 3588

- [ 2 ] Himpfel F J , Ortega J E , Mankey G J *et al.* *Adv. Phys.* , 1998 , 47 : 511
- [ 3 ] Coehoorn R , Mooij D B de , Waardet C de. *J. Magn. Magn. Mater.* , 1989 , 80 : 101
- [ 4 ] Schrefl T , Kronmuller H , Fidler J. *J. Magn. Magn. Mater.* , 1993 , 127 : 1273
- [ 5 ] Fischer R , Schrefl T , Kronmuller H *et al.* *J. Magn. Magn. Mater.* , 1995 , 150 : 329
- [ 6 ] Skomski R , Coey J M D. *Phys. Rev. B* , 1993 , 48 : 15812
- [ 7 ] Fullerton E E , Jiang J S , Bader S D. *J. Magn. Magn. Mater.* , 1999 , 200 : 392
- [ 8 ] Alomari I A , Sellmyer D J. *Phys. Rev. B* , 1995 , 52 : 3441
- [ 9 ] Shindo M , Ishizone M , Kato H *et al.* *J. Magn. Magn. Mater.* , 1996 , 161 : 11
- [ 10 ] Hellwig O , Kortright J B , Takano K *et al.* *Phys. Rev. B* , 2000 , 62 : 11694
- [ 11 ] Liu J P , Liu Y , Luo C P *et al.* *Appl. Phys. Lett.* , 1998 , 72 : 483
- [ 12 ] Zeng H , Li J , Liu J P *et al.* *Nature ( London )* , 2002 , 420 : 395
- [ 13 ] Jiang J S , Pearson J E , Liu Z Y *et al.* *Appl. Phys. Lett.* , 2004 , 85 : 5293
- [ 14 ] Jiang J H , Tezuka N , Inomata K. *J. Appl. Phys.* , 2005 , 98 : 063902
- [ 15 ] Zhang J , Takahashi Y K , Gopalan R *et al.* *Appl. Phys. Lett.* , 2005 , 86 : 122509
- [ 16 ] Kronmuller H. *Phys. Stat. Sol. B* , 1987 , 144 : 385
- [ 17 ] Fukunaga H , Fukuda T. *Jpn. J. Appl. Phys.* , 1990 , 29 : 1711
- [ 18 ] Fischer R , Schrefl T , Kronmuller H *et al.* *J. Magn. Magn. Mater.* 1996 , 153 : 35
- [ 19 ] Leineweber T , Kronmuller H. *Phys. Stat. Sol. B* , 1997 , 201 : 291
- [ 20 ] Zhao G P , Zhao M G , Lim H S *et al.* *Appl. Phys. Lett.* , 2005 , 87 : 162513
- [ 21 ] Bill A , Braun H B. *J. Magn. Magn. Mater.* , 2004 , 272—276 : 1266
- [ 22 ] Nagaham N , Mibu K , Shinjo T. *J. Phys. D : Appl. Phys.* , 1998 , 31 : 43
- [ 23 ] Davies E , Hellwig O , Fullerton E E. *Appl. Phys. Lett.* , 2005 , 86 : 262503
- [ 24 ] Kanai Y , Matsubara R , Watanabe H *et al.* *IEEE Trans. Magn.* , 2003 , 39 : 1955
- [ 25 ] Usov N A , Chang C , Wei Z. *Appl. Phys. Lett.* , 2003 , 83 : 3749
- [ 26 ] Thiele J U , Maat S , Fullerton E. *Appl. Phys. Lett.* , 2003 , 82 : 2859
- [ 27 ] Suess D , Schrefl T , Dittrich R *et al.* *J. Magn. Magn. Mater.* , 2005 , 290 : 551
- [ 28 ] Suess D , Schrefl T , Fahler S *et al.* *Appl. Phys. Lett.* , 2005 , 87 : 012504
- [ 29 ] Duc N H , Giang D T H , Chau N. *J. Magn. Magn. Mater.* , 2005 , 290 : 800
- [ 30 ] Rheem Y , Saito H , Ishio S. *IEEE Trans. Magn.* , 2005 , 41 : 3793
- [ 31 ] Quandt E , Ludwig A , Betz J *et al.* *J. Appl. Phys.* , 1997 , 81 : 5420
- [ 32 ] Mibu K , Nagahama T , Ono T *et al.* *J. Magn. Magn. Mater.* , 1998 , 177 : 1267
- [ 33 ] Asti G , Ghidini M *et al.* *Phys. Rev. B* , 2006 , 73 : 094406

## · 物理新闻和动态 ·

### 化学溶液使二维的盘收缩为三维物体

一般三维物体的表面与普通的二维不同,它并不遵守欧氏几何,例如在三维物体表面上的三角形,其内角和并不等于 $180^\circ$ ,又如它在它上面的平行线并不是一条直线,常常是一条曲线.这就是为什么我们在二维纸张上绘制地球时要压缩南北极,换句话说,也就是我们要将经纬度格子的正方形作一定的变换.但工程师们则从另一个角度来处理这个问题.他们在平坦的二维物体上设计出蓝图,然后让这个物体受刺激而得到活化,从而形成一个所设计出的三维物体.在这个过程中,二维物体上的方形会在受激后改变它们的大小.

最近以色列 Hebrew 大学的 E. Sharon 教授和他的同事们完成了一项新的研究,他们在二维平面物体上计算出在受激活化时,局部长度将如何改变它们的长度,并将其作出量化标准. Sharon 教授的研究组在二维表面上涂一种聚异丙基丙烯酰胺水溶液(N-isopropylacrylamide),也就是一种刺激溶液.按照设计在表面各处涂上不同的溶液浓度,然后将二维物体加热到 $33^\circ\text{C}$ 以上.这时物体表面会发生收缩,浓度愈高处收缩的程度愈大,也就是它的距离变得愈短,表面变得愈弯曲.经过这一系列的操作后,原来的二维物体变成一种波浪形的三维物体,有一点像一顶墨西哥的宽边帽.显然这项技术可用来制作各种原型模型.正如美国宾夕法尼亚大学的 R. Kemien 教授所说:“你可以设想你的原型,把它绘制于一张平面的纸上,然后加上涂料,再加热,你就可以得到你想要的三维物体了”.

(云中客 摘自 Science 2007 315 :1116)