

铁磁准同型相界附近畴结构和磁致伸缩响应的压力依赖效应:相场模拟^①

张 召 董守哲 卢文建 丁贺贺 胡成超 孙文芝

(聊城大学 材料科学与工程学院,山东 聊城 252059)

摘 要 最近,在超磁致伸缩材料(Giant Magnetostrictive Materials, GMMs)体系发现的类似于铁电材料“准同型相界(Morphotropic Phase Boundary, MPB)”的铁磁 MPB 效应引起了研究者的广泛关注.但是前期关于铁磁 MPB 的研究大都集中在实验领域,铁磁 MPB 处超敏磁弹响应机制尚不清晰.不同于传统唯象模型,我们结合微弹理论开发了能够充分考虑不同相之间的应力、应变相容的相场微磁微弹模型.通过该模型研究了铁磁 MPB 处不同外场(压力、磁场)条件下磁化翻转和畴结构演化情况,阐明了相界附近微结构演化和宏观磁弹响应的依赖关系.相场微磁微弹理论对超磁致伸缩材料 MPB 的成功描述为调节铁磁准同型相界提供了有效的科学途径,有望为新型超磁致伸缩材料的高效、低成本开发提供理论指导.

关键词 相场模拟;准同型相界;磁致伸缩

中图分类号 O646.8

文献标识码 A

0 引言

准同型相界(Morphotropic Phase Boundary, MPB)一般是指铁电系统的成分-温度相图中具有不同晶体结构相的分界区域.在相图上,MPB 是一种特殊的相界,因其相界两侧的晶体结构差异很小,所以被称为“准同型”相界^[1,2].在 MPB 区域,两相的自由能大小近似,系统处于一种对外场响应最大且极不稳定的热力学状态.在施加极小的外加场情况下,即可获得较大的物理响应.之前关于 MPB 的研究工作大部分集中在铁电系统,如 $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ (PZT)、 $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT) 和 $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3\text{-(Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{O}_3$ (BZT-BCT) 等,而 Newnham 在《Phase Transformations in Smart Materials》一文中指出 MPB 效应可能是普遍存在于铁电和铁磁系统的一种效应^[3],之后大量研究集中于寻找具有类 MPB 特性的铁性相变材料.

作为一种现代智能材料,巨磁致伸缩材料在众多领域,如声敏传感器、高密度执行器和制动器等扮演着越来越重要的角色.在过去的几十年里,为了获取低场大伸缩的磁致伸缩材料,大量的工作集中在寻找各向异性补偿系统^[4-7].最近,杨森等人^[8]在国际著名权威期刊《Physics Review Letter》中指出易磁化方向(EMD) $M_s // [111]$ 和 $M_s // [100]$ 的边界实际上对应着菱方相(Rhombohedral, R)和四方相(Tetragonal, T)相的结构边界,这说明铁磁系统的各向异性补偿其实可以类比铁电系统,并称为铁磁 MPB.之后,国际著名磁学专家 Wutting 等人^[9]研究了 $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_2$ (Terfenol-D) 体系的准同型相界,并且发现了传统的单离子模型所不能解释的 MPB 附近热宽化现象,相关成果也发表在《Physics Review Letter》.周超等人^[10]报道了 $\text{Tb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Co}_2$ 体系中另外一种有趣的铁磁 MPB 现象:在这种铁磁 MPB 处,材料展示出大磁导率零应变的特性.马天宇^[11]在一个较宽的温度区间内发现了 R 和 T 相的共存,并且观察到了 $\text{Tb}_{0.3}$

① 收稿日期:2018-08-20

基金项目:国家自然科学基金项目(51701091,51802137);聊城大学大学生科技文化创新基金项目(26312171904)资助
通讯作者:胡成超,男,汉族,博士,讲师,研究方向:铁性功能材料实验和计算机模拟, E-mail:chengchao.hu@gmail.com.

Dy_{0.7}Fe₂ 的纳米级微畴结构. Adil 等人^[12]通过同步辐射在 Tb_{1-x}Gd_xFe₂ 中也观测到了 R 和 T 两相共存现象. 早期的 Mössbauer 谱效应研究表明 Tb_{1-x}Ho_xFe₂ 体系中存在着铁磁三相点现象. 以上实验结果极大的丰富了 MPB 的内涵, 并进一步促进了铁磁准同型相界的研究.

尽管关于在铁磁 MPB 已经有大量的实验工作, 但是铁磁 MPB 附近具体的磁化翻转和畴结构演化机理仍然不清楚. 就经典的铁磁体系 Terfenol-D 而言, 已经提出的几个唯象近似可以在一定程度上分析 Terfenol-D 随外场的响应情况^[13-16]. 但是这些唯象模型大部分都假定每一个畴不受其他畴的影响, 例如只考虑菱方[111]畴的单独演化, 并未考虑畴结构之间的应变相容和本征压力的影响. 然而在实际材料中, 由于在 MPB 附近的低磁晶各向异性性和纳米晶结构的出现, 多相畴结构是极有可能出现的. 不仅如此, 在材料中尤其是超磁致伸缩材料, 由于弹性不相容导致的本征压力是非常重要的. 所以迫切需要建立一种能够包含本征压力和不同相之间压力相容的模型来准确描述铁磁 MPB 处的畴结构, 指导材料的设计开发并适应国家材料基因组计划的需求^[17]. 我们前期采用了相场微磁—微弹理论对典型磁致伸缩体系 Tb_{1-x}Dy_xFe₂ (Terfenol-D) 单晶的微结构演化过程进行了计算机模拟, 取得了和实验观测结果一致的两相共存的畴结构^[18]. 为了进一步探究铁磁 MPB 附近的多相共存及其磁弹机理, 本文利用在不同方向施加外压和磁场的方法, 研究不同外场条件下 MPB 处的畴结构演化和磁致伸缩响应情况, 有望指导后期材料的设计开发.

1 相场方法介绍

本文模拟工作所需的材料参数由前期的实验结果和理论计算获得^[19,20]. 各向异性常数 $K_1 = 2.4 \times 10^4$ J/m³, $K_2 = -3.8 \times 10^5$ J/m³, 饱和磁化强度大小 $M_s = 8.0 \times 10^5$, 弹性常数 $c_{11} = 1.41 \times 10^{11}$ N/m², $c_{12} = 6.48 \times 10^{10}$ N/m², $c_{44} = 4.87 \times 10^{10}$ N/m², 磁致伸缩系数 $\lambda_{111} = 1600$ ppm, $\lambda_{100} = 100$ ppm, 交换常数 $A = 9.0 \times 10^{-12}$ J/m. 模拟尺寸采用 $256\Delta x \times 256\Delta x \times 1\Delta x$, 格子尺寸 Δx 为 10 nm. 考虑周期性边界条件, 初始磁畴分布采用随机分布. 序参量采用局域磁化的空间分布 $M(r)$, 具体演化方程为 Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG) 方程

$$(1 + \alpha^2) \frac{\partial M}{\partial t} = -\gamma_0 M \times H_{eff} - \frac{\gamma_0 \alpha}{M_s} M \times (M \times H_{eff}), \quad (1)$$

其中 γ_0 为旋磁比, α 为阻尼系数, H_{eff} 为有效场, H_{eff} 表示为总能量对局域磁化的变分, 可由以下公式得出

$$H_{eff} = \frac{\partial E_{tot}}{\partial M}, \quad (2)$$

其中 E_{tot} 为总能量密度, 包括磁晶各向异性能量密度、弹性能量密度、交换能量密度、静磁能量密度、外场能量密度. 其中各向异性能量密度 E_{ani} 可以表达为

$$E_{ani} = \int_V [K_1 (m_1^2 m_2^2 + m_1^2 m_3^2 + m_2^2 m_3^2 + K_2 m_1^2 m_2^2 m_3^2)] dV, \quad (3)$$

其中 $m = M/M_s$, K_1 和 K_2 分别为一阶和二阶各向异性常数, M_s 为饱和磁化强度大小. 交换能量密度 E_{ex} 为

$$E_{ex} = A \int_V (m_{1,1}^2 + m_{1,2}^2 + m_{1,3}^2 + m_{2,1}^2 + m_{2,2}^2 + m_{2,3}^2 + m_{3,1}^2 + m_{3,2}^2 + m_{3,3}^2) dV, \quad (4)$$

其中 A 为交换常数, $m_{i,j} = \partial m_i / \partial x_j$. 静磁能量密度 E_{ms} 可以写为

$$E_{ms} = -\frac{1}{2} \mu_0 M_s \int_V H_d \cdot m dV, \quad (5)$$

H_d 为系统磁矩间长程相互作用引起的漏磁场, μ_0 为真空磁导率. 外场能量密度 E_{ext} 为

$$E_{ext} = -\mu_0 M_s \int_V H_{ext} \cdot m dV, \quad (6)$$

H_{ext} 为外加磁场. 弹性能量密度可以写为

$$E_d = \int_V \frac{1}{2} c_{ijkl} (\epsilon_{ij} - \epsilon_{ij}^0) (\epsilon_{kl} - \epsilon_{kl}^0) dV, \quad (7)$$

c_{ijkl} 为拉伸弹性张量, ϵ_{ij} 为总应变, ϵ_{ij}^0 是由于自发磁化引起的本征应变, 可以表示为

$$\epsilon_{ij}^0 = \begin{cases} \frac{3}{2} \lambda_{100} (m_i m_j - \frac{1}{3}), & (i = j), \\ \frac{3}{2} \lambda_{100} (m_i m_j - \frac{1}{3}), & (i \neq j), \end{cases} \quad (8)$$

其中 λ_{100} 和 λ_{111} 为磁致伸缩常数,根据 Khachaturyan 的微弹性理论^[21],总的应变 ϵ_{ij} 可以表示为均匀应变 $\bar{\epsilon}_{ij}$ 和非均匀应变 ϵ_{ij}^{het} 之和.虽然整体非均匀应变之和为 0,但是在准同型相界附近非均匀应变对于局域结构有着重要的影响.非均匀应变可以用位移 $u_i(r)$ 的空间分布来表示

$$\epsilon_{ij}^{het} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right), \quad (9)$$

解磁化在空间的和时间的演化,我们采用半隐式傅立叶方法和 Gauss-Seidel 方法.根据获得的磁化分布我们可以做出磁畴演化情况,并对局域微结构进行能量分析.畴结构作图采用 OpenDX 软件.

2 结果与讨论

2.1 畴结构分析

根据唯象理论分析, $Tb_{1-x}Dy_xFe_2$ 体系具有两个能量势垒的低谷,分别对应菱方相 (Rhombohedral, R) 和四方相 (Tetragonal, T) 相的位置.首先,我们将之前相场模拟工作中 $Tb_{1-x}Dy_xFe_2$ (Terfenol-D) 体系 MPB 附近的畴结构作为初始状态.其畴结构如图 1(a) 所示,图中不同颜色代表不同取向的畴.可以看到,没有施加外压情况下,MPB 处畴结构确实是以 R 相和 T 相为主,经测算,两相体积分数分别为 39.5% 和 55.8%.此外,在畴壁处还有部分的中间相.之后,我们在 xy 轴上分别施加 2 MPa、2.5 MPa 和 3 MPa 的外压.此过程可对应实验中的外加压力退火过程.图 1(b)、1(c)、1(d) 分别为 2.0 MPa、2.5 MPa 和 3.0 MPa 外加压力条件下,演化稳定的畴结构.很显然,即使施加较小的外压,MPB 处的畴结构已然发生了明显的变化:随着外加压力的增加,R 相的体积分数从 39.5% 逐渐增加到 80.2%;而 T 相则从 55.8% 降低到 17.7%.由此可见,对 MPB 附近成分进行加压退火可以有效调节材料的相组成,这为我们进行超磁致伸缩材料的结构调控并获取最优磁致伸缩性能提供了有效途径.

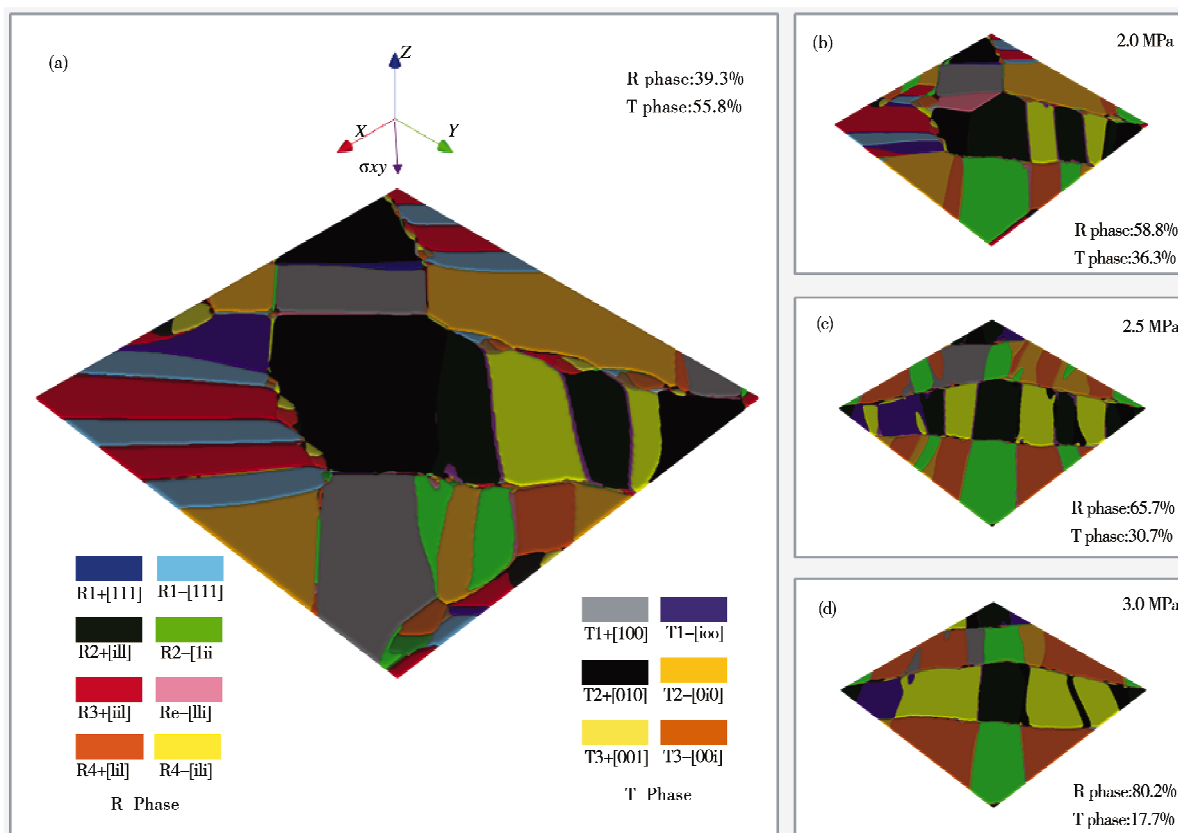


图 1 不同预加压下,铁磁 MPB 处畴结构演化情况 (不同颜色代表不同的畴结构)

2.2 磁化分析

众所周知,磁性材料的初始退磁态微结构对材料的磁化翻转起着决定性的作用.为了研究不同加压 (0、2.0、2.5、3.0 MPa) 条件对铁磁 MPB 处材料磁化情况影响,我们在 xy 方向施加外加磁场,观测 xy 方

向的磁化情况,模拟结果如图 2 所示.可以看出在不同外压下,材料的矫顽力均小于 25 kA/m,这暗示铁磁 MPB 附近磁化具有低滞后的特点.对比无外加压力情况,可以看出加压能够在一定程度上降低 $Tb_{1-x}Dy_xFe_2$ 体系 MPB 成分的矫顽力,这可能是由于加压改变了材料的微结构组成.由不同外压加载的初始磁化曲线可以看出,随着压力的增加,“巴克豪森跳跃”逐渐提前,这表明材料的磁致伸缩性能得到了优化.

2.3 磁致伸缩效应

作为磁致伸缩驱动器,材料的应变对外加磁场的响应敏感度是一个至关重要的指标.一般来说,我们可以用压磁系数 d_{33} ,即磁致伸缩对外场的导数 $d\lambda/dH$ 来表征材料的应变响应敏感度^[19]

$$d_{33} = \left(\frac{d\lambda}{dH} \right) \sigma. \quad (10)$$

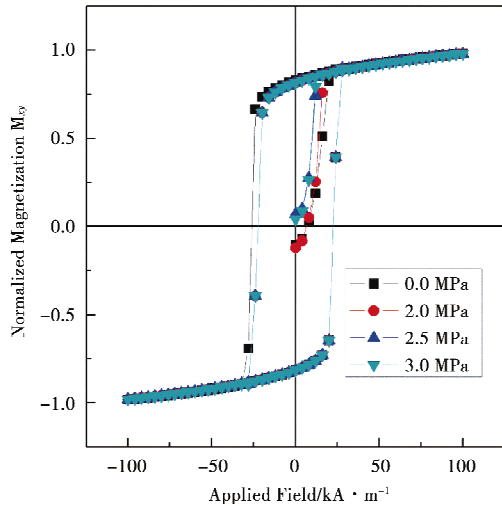


图 2 不同预加压条件下,铁磁 MPB 附近材料的磁化和磁滞回线

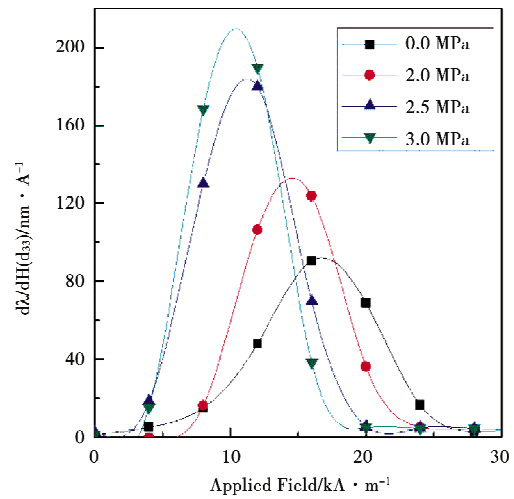


图 3 不同预加压条件下,压磁系数 d_{33} ($d\lambda/dH$) 随外场变化情况

其中 d_{33} 越大,表明材料的磁致伸缩性能越好; d_{33} 的峰值则表示材料在该外加磁场下磁致响应最好.图 3 展示了不同预加压条件下(0、2.0、2.5、3.0 MPa),压磁系数 d_{33} ($d\lambda/dH$) 随外场变化情况.可以看到,随着预加压从 0 增加到 3 MPa, d_{33} 的峰值从 80 nm/A 左右增加到接近 200 nm/A; d_{33} 的峰值对应的最优外加磁场也向低场方向移动.当 d_{33} 峰值为 200 nm/A 时,对应 10 kA/m 的最优外加磁场以及 3.0 MPa 的预加压,此结果与前面的磁化分析结果一致.这说明合适的预加压处理确实可以调节超磁致伸缩 $Tb_{1-x}Dy_xFe_2$ 体系 MPB 处的微结构配置并优化其磁弹响应.

2.4 磁化过程中的畴翻转

磁致伸缩结果表明,最优磁弹响应(低场大应变)出现在铁磁 MPB 处 3 MPa 外加压力样品中.为了探究该样品在磁化过程中具体的畴翻转机制,我们施加 3 MPa 外加压力,模拟了样品分别在 0, 8, 12, 16 kA/m 磁场下的磁畴配置情况,如图 4 所示.可以看到,外加磁场从 0 增加到 8 kA/m 过程中(图 4(b)),既有磁化翻转又伴随着磁畴壁的翻转:远离外场方向的 R4+ 和 R4- 两种菱方 R 畴向靠近外场方向的 T1+ 和 T2+ 方向翻转;同时位于远离外场方向的 T1- 畴和 R4- 畴之间的畴壁向 T1- 方向移动.磁化翻转和磁畴壁移动最终导致整体 R 相减少和 T 相的增加(其中 R 相体积分数从 80.2% 降到 59.6%, T 相体积分数从 17.7% 增加到 36.7%).随着外加磁场增加到 12 kOe (图 4(c)),靠近外场方向的 T 相畴 (T1+ 和 T2+) 迅速翻向靠近外场 R 相畴 (R1+ 和 R3+),翻转过程会伴随出现部分中间 O 相.越过 d_{33} 的峰值对应的磁场以后,大部分 T 相畴都翻转到了靠近外场方向的 R 相畴(图 4(d)).回顾整个磁化过程,可以总结出:在铁磁 MPB 附近,靠近外场方向的 T 相畴,为远离外场方向的 R 相畴向外场方向翻转提供了低的能量,这与我们前期模拟结果一致^[15].

3 结论

本工作采用自主研发的微磁—微弹相场模型,以 $Tb_{1-x}Dy_xFe_2$ 体系为对象,研究了不同预加压条件

下铁磁 MPB 附近的相构成以及对外加磁场的响应情况,主要结论:

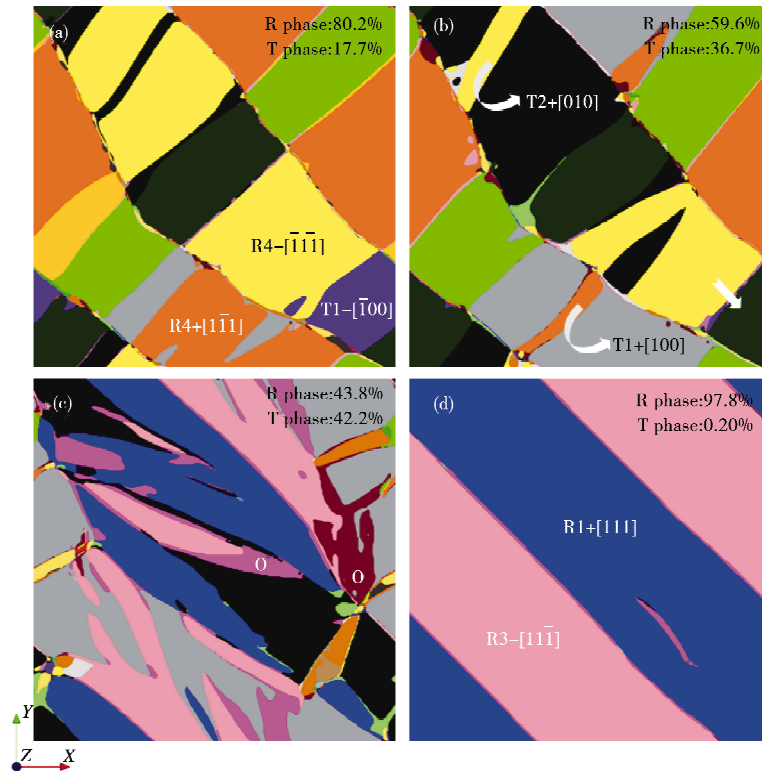


图 4 (a)-(d)分别对应 3 MPa 预加压样品在 0,8,12,16 kA/m 外加磁场下的畴配置情况

- (1) 对材料进行加压可以有效调节铁磁 MPB 附近的相组成;
- (2) 加压可以有效提高铁磁 MPB 附近样品的初始磁化性能并改善材料的矫顽力;
- (3) 加压可以明显提高铁磁 MPB 附近样品的磁弹响应能力和机电耦合系数;
- (4) 本工作给出了铁磁 MPB 附近预加压条件具体的畴翻转机制,这为我们进行结构调控获取最优磁致伸缩性能提供了有效途径.

参 考 文 献

- [1] Thomann, Helmut. Piezoelectric Ceramics[M]. USA:Academic Pr, 1971.
- [2] Ahart M, Somayazulu M, Cohen R E, et al. Origin of morphotropic phase boundaries in ferroelectrics[J]. Nature (London), 2008, 451(7178):545-548.
- [3] Newnham R E. Phase Transformations in Smart Materials[J]. Acta Crystallographica, 1998, 54(6-1):729-737.
- [4] Clark A E. Chapter 7 Magnetostrictive Rare Earth-Fe₂ Compounds[M]. Handbook of Ferromagnetic Materials,Elsevier B V,1980.
- [5] Iiu C C, Shi Y G, Shi D N, et al. Anisotropy compensation and magnetostrictive properties in Tb_xDy_{1-x}(Fe_{0.9}Mn_{0.1})_{1.93} Laves compounds; Experimental and theoretical analysis[J]. Journal of Applied Physics, 2013, 113(20):1015-2676.
- [6] Ren W J, Zhang Z D, Song X P, et al. Composition anisotropy compensation and spontaneous magnetostriction in Tb_{0.2}Dy_{0.8-x}Pr_x(Fe_{0.9}B_{0.1})_{1.93} alloys[J]. Applied Physics Letters,2003, 82(16): 2664-2666.
- [7] Liu J J, Ren W J, Li D, et al. Magnetic transitions and magnetostrictive properties of Tb_xDy_{1-x}(Fe_{0.8}Co_{0.2})₂, (0.20 ≤ x ≤ 0.40)[J]. Physical Review B, 2007, 75(6):064429.
- [8] Yang S, Bao H, Zhou C, et al. Large magnetostriction from morphotropic phase boundary in ferromagnets[J]. Physical Review Letters, 2010, 104(19):197201.
- [9] Bergstrom R J, Manfred W, James C, et al. Morphotropic phase boundaries in ferromagnets; Tb_{1-x}Dy_xFe₂ alloys[J]. Physical Review Letters, 2013, 111(1):429-440.
- [10] Zhou C, Ren S, Bao H, et al. Inverse effect of morphotropic phase boundary on the magnetostriction of ferromagnetic Tb_{1-x}Gd_xCo₂ [J]. Physical Review B, 2014, 89(10):182-187.
- [11] Ma T, Liu X, Pan X, et al. Local rhombohedral symmetry in Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe₂ near the morphotropic phase boundary[J]. Applied Physics Letters, 2014, 105(19):192407.
- [12] Adil M, Yang S, Mi M, et al. Morphotropic phase boundary and magnetoelastic behaviour in ferromagnetic Tb_{1-x}Gd_xFe₂ system

- [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(13):132403.
- [13] Armstrong W D. An incremental theory of magneto-elastic hysteresis in pseudo-cubic ferro-magnetostrictive alloys[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2003, 263(1/2): 208-218.
- [14] Mei W, Okane T, Umeda T. Magnetostriction of Tb-Dy-Fe crystals[J]. *Journal of Applied Physics*, 1998, 84(11):6208-6216.
- [15] Wang B L, Jin Y M. Magnetization and magnetostriction of Terfenol-D near spin reorientation[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111(11):103908.
- [16] Zhang C, Ma T, Yan M. Induced additional anisotropy influences on magnetostriction of giant magnetostrictive materials[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 112(10):103908.
- [17] 陈龙庆. 相场模拟与材料基因组计划[J]. *科学通报*, 2013, (35):3638-3641.
- [18] Hu C C, Yang T N, Huang H B, et al. Phase-field simulation of domain structures and magnetostrictive response in $Tb_{1-x}Dy_xFe_2$ alloys near morphotropic phase boundary[J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 108(14):141908.
- [19] Martin K N, De Groot P A J, Rainford B D, et al. Magnetic anisotropy in the cubic Laves $REFe_2$ intermetallic compounds[J]. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2006, 18(2):459-478.
- [20] Clark G F, Tanner B K, Savage II T. Synchrotron X-radiation topography studies of the magnetization process in $Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_2$ [J]. *Philosophical Magazine Part B*, 1982, 46(4):331-343.
- [21] Khachatury A G. Theory of Structural Transformation in Solids[J]. *Communications in Mathematical Analysis*, 1982, 144(32): i-ii.
- [22] Jiles D C. The development of highly magnetostrictive rare earth-iron alloys[J]. *Journal of Physics D Applied Physics*, 1993, 27(1):1.

The Pressure Dependence of Domain Structure and Magnetoelastic Response Near Ferromagnetic Morphotropic Phase Boundary: Phase-Field Simulation

ZHANG Zhao DONG Shou-zhe LU Wen-jian DING He-he
HU Cheng-chao SUN Wen-zhi

(School of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

Abstract Recently, a parallel ferromagnetic morphotropic phase boundary (MPB), which is very similar with that of ferroelectric MPB, has been found in giant magnetostrictive materials (GMMs) system. This discovery of ferromagnetic MPB has caused wide concern. However, the existing work on ferromagnetic MPB has mainly focused on experimental field, while the ultra-sensitive magnetoelastic mechanism has not been revealed. Different from the traditional phenomenological models, we have developed a phase-field model combining micromagnetic and microelastic theory, in which stress and strain compatibility was included. The magnetization switching and domain evolution in the vicinity of ferromagnetic MPB under various external fields (stress or magnetic field) were simulated using this phase-field model. The dependence relationship between microstructure evolution and macroscopic magnetoelastic response was also revealed. Our work could not only point out an effective way for adjusting the ferromagnetic MPB, but also provide powerful guidance for developing new magnetostrictive materials with high efficiency and low cost.

Key words phase-field simulation; morphotropic phase boundary; magnetostriction