

特约专栏

# 稀土永磁纳米材料：材料设计、化学合成及其磁学性能

侯仰龙，杨文龙，张会林

(北京大学工学院，北京 100871)

**摘要：**随着现代器件微型化、集成化的发展，具有高磁能积和优异稳定性的永磁材料得到了广泛的应用。材料的纳米化及其组装体构建是实现该目标的潜在途径之一。利用硬磁材料高的磁晶各向异性及软磁材料高的饱和磁化强度，通过构建硬磁-软磁双相耦合磁体，并同时实现硬磁、软磁两相磁反转可有效提高材料的剩磁和饱和磁化强度，进而显著地增加材料的最大磁能积，为设计和制备新一代高性能磁体提供了重要途径。液相化学法在单相永磁纳米颗粒以及双相耦合纳米磁体制备方面均具有独特的优势，在材料尺寸、组成、形貌及性能方面具有良好的可控性，具有重要的应用价值。介绍了单相稀土永磁纳米材料及硬磁-软磁双相耦合纳米磁体的设计、化学合成及其磁学性能的最新研究进展。

**关键词：**稀土永磁；纳米材料；化学合成；磁学性能

**中图分类号：**TM273 **文献标识码：**A **文章编号：**1674-3962(2015)11-0810-09

## Rare Earth-based Permanent Nanomagnets: Materials Design, Chemical Synthesis and Magnetic Properties

HOU Yanglong, YANG Wenlong, ZHANG Huilin

(College of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract:** With the development of modern technologies in integrated and miniaturized devices, permanent magnets with high energy products and impressive performances are needed. Fabrications and assemblings of nanostructured magnetic materials possess versatile prospects for applications. Next-generation permanent magnets can be fabricated utilizing nanoparticles as building blocks by exploiting nanoscale effects, especially by the exchange-coupled nanocomposites. A typical design of the nanocomposites made of fine mixture of magnetically hard and soft nanoparticles needs well-controlled compositions and interfaces, and vigorously enhances the magnetocrystalline anisotropy and the saturation magnetization. Chemical synthetic routes possess characteristic flexibilities on materials design, sizes, morphologies and self-assembled prospects. This review reports some representative studies on rare-earth magnetic nanomaterials and proposes some idealized nanocomposites for nanoparticle-based future permanent magnets with enhanced energy products.

**Key words:** rare earth magnets; nanomaterials; chemical synthesis; magnetic properties

### 1 前言

现代社会对磁性材料的需求日益增长，包括动力机械、电子技术、通讯和控制等领域。21世纪以来，器件小型化、集成化呈现快速发展趋势，对当前磁性材料提出了更高磁能积、综合性能优良、轻便、低体积密度

以及更高工作温度的要求。在磁性材料的发展历史中，工业巨大突破当属1931年的Alnico磁体，该磁体具有双相结构，为细长的FeCo颗粒弥散于弱磁性Al-Ni基质中，呈现巨大的形状各向异性<sup>[1]</sup>。此后，Philips公司研制出六方(Ba/Sr)Fe<sub>12</sub>O<sub>9</sub>硬磁材料，其较之Alnico磁体而言具有较大的磁晶各向异性，因而矫顽力大大提高。然而，(Ba/Sr)Fe<sub>12</sub>O<sub>9</sub>磁体 $T_c$ (居里温度)和 $M_s$ (饱和磁化强度)较低。20世纪60年代，稀土永磁材料得到迅猛发展，以ReCo<sub>5</sub>(Re为稀土元素)为代表<sup>[2]</sup>。六方SmCo<sub>5</sub>可视作稀土永磁体的第一代产品，具有优异的热稳定性，随后发展的Cu, Fe, Zr等掺杂的Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>永磁材料虽然磁能积和居里温度有所提高，但其Co含量较高，相比SmCo<sub>5</sub>而言，磁晶各向异性及矫顽力均有所

收稿日期：2015-04-27

基金项目：科技部973计划项目(2010CB934601)；国家自然科学基金项目(51125001, 51172005, 90922033)；北京市自然科学基金项目(2122022)

第一作者：侯仰龙，男，1973年生，教授，博士生导师，Email: hou@pku.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.11.03

降低<sup>[3-5]</sup>。随后, 研究人员致力于开发低 Sm, Co 等价格较昂贵元素含量的永磁材料。1984 年, Sagawa 和 Croat 等人分别报道了三元 Nd-Fe-B 合金永磁材料, 巨大的磁能积和优异磁性使得该材料得到了迅猛发展<sup>[6-8]</sup>。然而, 该类材料居里温度较低(约 300 ℃), 因此 Tb, Dy 等通常被引入体系内提高 Nd-Fe-B 系列永磁体的使用温度。

永磁材料主要有 4 种磁特性, 即高的最大磁能积 ( $[BH]_{\max}$ )、高的矫顽力 ( $H_c$ )、高的剩余磁通密度 ( $B_r$ )、高的剩余磁化强度 ( $M_r$ )。除此之外, 优异的永磁体还需具有对外加干扰磁场和温度、震动等环境因素变化的高稳定性。 $[BH]_{\max}$  与材料饱和磁通密度  $J_s$  ( $J_s = 4\pi \cdot M_s$ ,  $M_s$  为材料的饱和磁化强度) 及  $H_c$  直接相关, 由材料的磁晶各向异性 ( $K_1$ ) 及本征铁磁有序度决定, 表 1 列出了几种主要硬磁材料的内禀磁学参数值,  $H_a$  为各向异性场<sup>[9]</sup>。

表 1 几种主要硬磁材料的内禀磁学参数<sup>[9]</sup>

Table 1 Intrinsic magnetic properties of the major hard magnetic intermetallic compounds<sup>[9]</sup>

	$H_a/T$	$K_1/MJ \cdot m^{-3}$	$J_s/T$	$T_c/K$
Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B	6.1	4.9	1.6	585
SmCo <sub>5</sub>	32	17	1.1	1020
Sm <sub>2</sub> Co <sub>17</sub>	5.4	3.3	1.2	1190
Sm <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> N <sub>3</sub>	11.2	8.6	1.5	749
FePt	9.2	6.6	1.4	750

目前, 各类永磁材料已基本达到其本征磁能积的上限, 为了获得性能更加优异的永磁体, 近 20 年来, 研究人员逐步发展了硬磁-软磁耦合理论, 计算表明, 基于耦合模型的 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/ $\alpha$ -Fe 永磁体磁能积可达 960 kJ  $\cdot$  m<sup>-3</sup><sup>[10]</sup>。硬磁-软磁耦合磁体理论的诞生, 为永磁材料结构设计提供了更多的可能性, 并可有效减少贵重稀土元素如 Dy, Tb 等的使用。由于软磁-硬磁耦合磁体中硬磁相具有高的各向异性场和矫顽力, 软磁组元则具有高的饱和磁化强度, 因而两者的结合可获得优异的磁学性能。此外, 晶间交换耦合作用会随着体相晶粒尺寸的增加而降低, 因此为获得优良的综合磁性, 发展纳米晶耦合磁体具有重要意义。然而, 目前可以在实际意义上达到理论磁学性能的耦合磁体鲜有报道。因此, 发展可实现永磁体优异性能的高效合成方法尤为重要。此外, 器件微型化及集成化等也对材料组分、尺寸以及组装方面的可塑性提出了更高要求。基于化学法合成的纳米材料为实现上述参数的调控提供了可能性, 尽管在硬磁相有序取向方面存在一定的不足。永磁纳米材料化学法合成方面已有若干相关综述<sup>[11-16]</sup>, 本文从 Re-Co、Nd-Fe-B 及其耦合纳米磁体材料设计出发, 介绍

了其化学方法合成的最新进展。

## 2 主要稀土永磁纳米材料研究进展

### 2.1 Re-Co 系列纳米磁体

Re-Co 基稀土永磁体尽管没有 Nd-Fe-B 基稀土永磁体较高的磁能积和价格优势, 但是高的居里温度 ( $T_c$ )、优良的热稳定性和抗腐蚀性使其在稀土永磁材料领域具有举足轻重的地位, 特别是在航空航天、电动汽车和核工业等急需高温稳定永磁材料的领域。如在高速航天飞行器的离子推进器和核电站反应堆的供电系统中都需要能够在 450 ℃ 以上稳定工作的永磁材料<sup>[17]</sup>。然而, 到目前为止, 稀土永磁体中只有 Sm-Co 基永磁材料能够在 400 ℃ 左右的温度下工作, 形貌均一、尺寸可控、热稳定性好的纳米级 Sm-Co 永磁体有望保持 Sm-Co 基永磁体优良的温度稳定性<sup>[18]</sup>。由于稀土基纳米粒子活性较高, 在常规环境下极易被氧化, 其化学法合成一直难以实现。液相合成法是制备形貌、尺寸可控的磁性纳米粒子的常用方法之一, 通过控制惰性气氛下在液相中热解 Sm (acac)<sub>3</sub> 和 Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> 或 Co(acac)<sub>2</sub> 的方法可以得到 9 nm Sm-Co 纳米团簇和 12 ~ 14 nm 的 SmCo<sub>5</sub> 纳米粒子<sup>[19-20]</sup>。然而, 通过高温热解法得到的 Sm-Co 纳米粒子常温下矫顽力较低, 高磁晶各向异性的硬磁相并没有很好地形成。

利用高温下金属 Ca 对 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的还原特性, Hou 等<sup>[21]</sup>发展了一种有效合成高矫顽力 Sm-Co 永磁纳米材料的方法。作者首先合成了单分散 Co 纳米粒子, 并以此为晶种, 控制 Sm(acac)<sub>3</sub> 分解得到核壳结构的 Co@Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粒子。以此为前驱体, 在 Ar/H<sub>2</sub> 混合气氛中以金属 Ca 做还原剂, 900 ℃ 煅烧得到了 SmCo<sub>5</sub> 多晶结构, 其饱和磁化强度在 40 ~ 50 A  $\cdot$  m<sup>2</sup>  $\cdot$  kg<sup>-1</sup> 之间, 矫顽力在 100 K 能达到 2.4 T, 300 K 为 0.8 T, 如图 1 所示。通过降低前驱体 Co@Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 壳的厚度, 该方法也可以得到 Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> 纳米晶。

在此基础上, Zhang 等<sup>[22]</sup>进一步引入 CaO 壳层保护, 得到了 6 nm 分散性良好的 SmCo<sub>5</sub> 纳米粒子。首先利用 Sm (Ac)<sub>3</sub> 和 Co (Ac)<sub>2</sub> 在十六烷基三甲基氢氧化铵的共沉淀反应得到 7 nm SmCo<sub>3.6</sub>-O 前驱体。将前驱体嵌入到 CaO 基底中后, 以 Ca 为还原剂在 Ar/H<sub>2</sub> 混合气氛下 960 ℃ 煅烧得到目标产物。CaO 超过 2 500 ℃ 的熔点可以在高温煅烧过程中有效地保持前驱体形貌, 避免纳米颗粒团聚, 并且反应完成后通过水洗的方法可以去除掉 CaO, 从而得到分散性良好的 SmCo<sub>5</sub> 纳米粒子。磁性表征结果显示, 该 SmCo<sub>5</sub> 纳米粒子的室温矫顽力为 0.72 T。该合成方法可以实现 Sm-Co 纳米粒子的形貌和组成控制, 但是 Sm 的高反应活性易导致产物氧化, 从而降低其磁学性能。

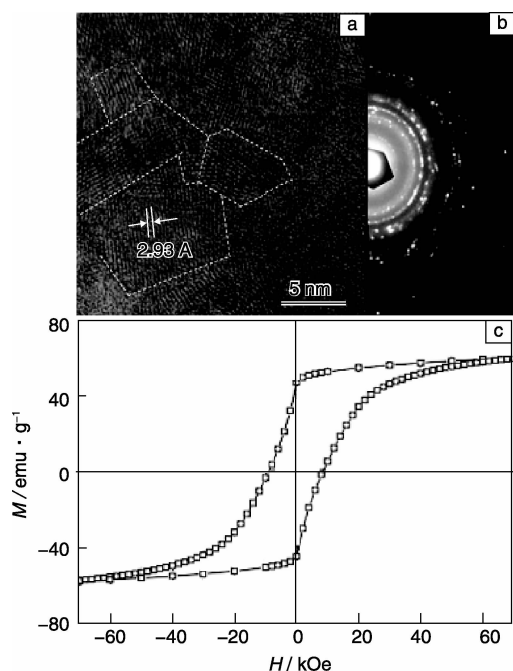


图1 SmCo<sub>5</sub> 烧结体 HRTEM 照片, 虚线所示为晶粒边界 (a); SAED 衍射照片 (b); SmCo<sub>5</sub> 烧结体室温磁滞回线 (c)<sup>[21]</sup>

Fig. 1 HRTEM image of an assembly of nanocrystalline SmCo<sub>5</sub> structures with the dashed lines indicating the nanocrystalline grain boundaries (a), and SAED patterns (b); hysteresis loops of nanocrystalline SmCo<sub>5</sub> measured at 300 K (c)<sup>[21]</sup>.

表面活性剂辅助球磨法是一种常用的纳米粒子合成方法, 并广泛应用于 Sm-Co、Pr-Co 等永磁合金的制备中<sup>[23-27]</sup>。油酸、油胺、辛酸等表面活性剂的引入, 能有效地避免球磨中纳米粒子的碰撞重聚现象, 从而得到分散性良好的纳米粒子。Poudya 等<sup>[25]</sup>以庚烷为溶剂, 油酸和油胺为表面活性剂, 球磨得到了 SmCo<sub>x</sub> ( $x=3.5、4、5、6、8.5$  和 10) 纳米粒子, 通过严格控制沉淀时间和离心速率, 可实现产物的粒径筛选。研究发现, SmCo<sub>x</sub> 的矫顽力同时受到粒径和 Co 含量的影响。此外, Sm 含量的减少有助于提高 SmCo 合金纳米粒子的稳定性。Akdogan 等<sup>[24]</sup>在庚烷中以油酸为表面活性剂球磨得到了形貌良好的 5~6 nm 的 Sm<sub>2</sub>(Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>)<sub>17</sub> 和 SmCo<sub>5</sub> 纳米粒子。研究表明, 球磨时间对矫顽力有直接的影响, 随球磨时间的延长, Sm<sub>2</sub>(Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>)<sub>17</sub> 和 SmCo<sub>5</sub> 纳米粒子的矫顽力都有所提高, 特别地, 研磨 4 h 后, SmCo<sub>5</sub> 纳米粒子矫顽力可达 1.86 T。

利用表面活性剂辅助高能球磨法, Akdogan 等<sup>[28]</sup>制备了 NdCo<sub>5</sub> 纳米片和 7 nm 纳米颗粒, 并研究了其磁学性能, 特别是磁转变性质。纳米粒子和纳米片都表现出了低温下高矫顽力的特点, 在 50 K 的矫顽力分别为 0.3 T 和 0.37 T。NdCo<sub>5</sub> 纳米粒子的自旋重取向温度分别为  $T_{SR1}=276$  K,  $T_{SR2}=237$  K, 较块体材料有所降低 ( $T_{SR1}=290$

K,  $T_{SR2}=245$  K)。Zuo 等<sup>[29]</sup>利用低能表面活性剂辅助球磨法合成了 PrCo<sub>5</sub> 纳米粒子和纳米片, 并系统研究了球磨时间对结构、形貌、矫顽力和剩磁比的影响。其矫顽力  $H_c$  达到了 0.78 T, 有希望被用来制备各向异性的纳米复合磁体和高性能硬磁-软磁交换耦合磁体。

反应温度是纳米材料合成过程中的重要影响因素之一。Liu 等<sup>[30]</sup>在低温条件下, 以熔点较低的二甲基戊烷和二辛胺为溶剂和表面活性剂, 利用低温球磨法制备了高磁各向异性的 SmCo<sub>5</sub> 纳米片, 并系统研究了球磨温度对 SmCo<sub>5</sub> 纳米片的形貌、微观结构和磁学性能的影响。与室温球磨得到的产物相比, 由于低温下前驱体 Sm-Co 合金粗粉脆性增强, 更易破碎, 球磨所得到的 SmCo<sub>5</sub> 纳米片形貌更均匀, 尺寸更小, 而且低温会减缓氧化反应的发生, 从而降低产物的含氧量。XRD 表征发现低温球磨 SmCo<sub>5</sub> 纳米片具有更好的结晶度和晶粒取向度, 这是因为低温对球磨过程中的位错运动具有一定的抑制作用, 从而得到的晶粒尺寸较大, 晶界更薄。高的晶粒取向度是 SmCo<sub>5</sub> 纳米片具有高的剩磁比的原因, 同时, 在长时间球磨后依然可以保持较高的矫顽力。低温表面活性剂辅助球磨法为制备磁学性能优异的纳米永磁材料提供了新的思路。

Sm<sub>5</sub>Co<sub>19</sub> 由于在常规环境下是一个不稳定的相, 在很长时间内并没有引起大家的重视, 然而近期 Zhang 等<sup>[31]</sup>研究发现了一种通过用材料纳米化的方法来稳定非平衡相从而提高材料内禀矫顽力的新方法, 原理如图 2 所示。该方法可获得磁学性能优异的 Sm<sub>5</sub>Co<sub>19</sub> 纳米晶, 其内禀矫顽力达到了 3.676 T。Sm<sub>5</sub>Co<sub>19</sub> 纳米晶拥有高的矫顽力、高的居里温度和低的矫顽力温度系数, 是一种性能优异

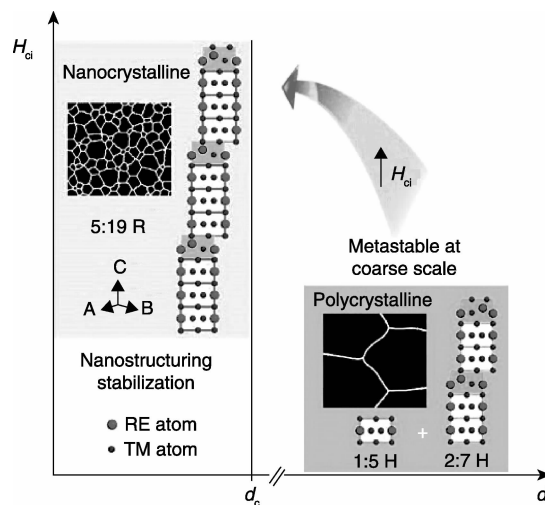


图2 通过材料纳米化提高材料内禀矫顽力原理图<sup>[31]</sup>

Fig. 2 Schematic diagram for the approach of increasing intrinsic coercivity through tailoring the crystal structure by nanostructuring the material<sup>[31]</sup>

的高温永磁材料。这种结构稳定的化合物的发现不仅建立了一类新的磁性材料, 也为其它磁性材料性能的提升提供了一种新的思路。

## 2.2 Nd-Fe-B 系列纳米磁体

与 Sm-Co 基永磁材料不同, Nd-Fe-B 基稀土永磁材料不含战略金属 Co 和 Sm, 且 Nd 的储量相对丰富, 价格也相对低廉。更为重要的是  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  的磁性能优异, 其理论最高磁能积  $[BH]_{\max}$  高达 64.3 MGOe, 但是它的居里温度  $T_c$  并不高, 因此更适用于工作温度不是很高的场合。化学法在控制合成形貌均一、尺寸可控的软磁纳米粒子和 FePt 硬磁纳米粒子中表现出了独特的优势, 如何利用化学法制备化学活泼性更强的 Nd-Fe-B 稀土纳米永磁材料引起了研究人员的关注。部分研究人员尝试利用硼氢化钠和多元醇等还原剂来制备  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  磁性纳米粒子, 通过还原铁和钕的前驱体, 得到了形貌良好的 Nd-Fe-B 纳米粒子, 然而由于稀土金属电负性较低, 很难与过渡金属同时被还原出来, 所得产物的磁学性能并不理想<sup>[32-33]</sup>。

Deheri 等<sup>[34]</sup>采用 Pechini 溶胶-凝胶与还原-扩散相结合的方法成功制备出了粒径在 65 nm 左右的  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  纳米粒子。磁性表征发现通过该方法制备的  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  室温矫顽力为 0.39 T, 饱和磁化强度  $102.3 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ , 最大磁能积  $[BH]_{\max}$  约为  $19.9 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ 。在此基础上, 该研究组通过溶胶-凝胶法制备 Nd-Fe-B-O 前驱体, 进而利用  $\text{CaH}_2$  还原得到了棒状的  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  纳米粒子, 并详细研究了反应动力学、热力学和反应机理<sup>[35]</sup>。研究发现, 无定型硼添加量的增加能够消耗体系中的  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  相, 使  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  百分含量得到提高, 从而将产物的矫顽力由 0.63 T 提高到了 0.88 T, 饱和磁化强度由  $160 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$  提高到了  $196 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

表面活性剂辅助球磨法 (SABM) 在制备稀土纳米磁性合金中发挥了重要的作用, Yue 等<sup>[36]</sup>在用该方法制备 Sm-Co 纳米粒子的基础上, 又成功制得了 10 nm 和 100 nm 的 Nd-Fe-B 纳米粒子, 其室温矫顽力分别为 0.01 T 和 0.15 T。此外, 在庚烷-油酸分散体系中通过高能球磨的方法可获得平均厚度十几纳米、粒径 500 ~ 1 000 nm 的 Nd-Fe-B 纳米片。研究发现, 球磨 2 h 得到的 Nd-Fe-B 纳米片表现出明显地  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相 c 轴结晶取向, 随着球磨时间的延长, 这种取向逐渐降低, 表明长时间的球磨过程会破坏 Nd-Fe-B 纳米片的晶体结构。此外, 随球磨时间的延长, 产物的矫顽力表现出先增大后减小的趋势, 最大矫顽力出现在 8 h<sup>[37]</sup>。

Akdogan 等<sup>[38]</sup>利用表面活性剂辅助高能球磨法制备了  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{11}\text{Mn}_3\text{B}$  纳米片和 5 ~ 13 nm 的纳米粒子, 并系统研究了粒径大小对居里温度、自旋重取向温度 ( $T_{\text{SR}}$ ) 和磁

晶各向异性的影响。研究表明, 从块体到纳米片再到纳米粒子,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{11}\text{Mn}_3\text{B}$  的居里温度  $T_c$  随粒径的减小而逐渐增大, 尤其是尺寸在 10 nm 以内时, 相比于块体材料的  $T_c$  提升明显, 由 255 K (块体材料) 提高到了 338 K (4.8 nm 纳米粒子)。然而, 随着粒径尺寸的减小,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{11}\text{Mn}_3\text{B}$  的自旋重取向温度和磁晶各向异性都明显降低。

采用类似的方法, Deheri 等<sup>[35]</sup>利用 SABM 法制备了厚度低于 100 nm, 平均粒径 500 ~ 800 nm 的  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  纳米片, HRTEM 表征显示这些纳米片是由 4 ~ 8 nm 的纳米晶组成的, 晶粒之间存在大量界面缺陷。值得注意的是, 近年来研究人员利用 SABM 法成功制备了 Tb-Fe-B 和  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  纳米粒子和纳米片, 为低温纳米永磁体和更高矫顽力的纳米永磁体的研究提供了新的方向<sup>[39-40]</sup>。

Liu 等<sup>[41]</sup>用低温表面活性剂辅助球磨法 (SACM) 最先制备出了  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  纳米片, 并研究了球磨温度对粒子尺寸、微观结构和磁学性能的影响。与传统的 SABM 相比, SACM 法制备的  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  纳米片表现出整体尺寸和晶粒尺寸更小、微观应变更大、矫顽力更高等特征。低温球磨能够促进晶粒细化并提高缺陷密度。特别地, SACM 法制备的  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  纳米片最高矫顽力比室温球磨产物高出 50% 左右。SACM 法为制备粒径尺寸小、矫顽力高的稀土-过渡金属 (*Re-M*) 纳米片提供了有效的途径。

## 2.3 软磁-硬磁双相耦合纳米磁体

对于传统的复合材料而言, 体系内宏观多相结构间存在着复合效应, 通过功能体或结构体与基体之间的界面合作用, 达到功能复合或结构增强的效果。而耦合磁体的概念并非传统意义上的宏观复合材料。从技术磁化角度而言, 对于无规取向的多晶材料, 晶粒的磁化强度依该晶粒的易磁化方向排列, 磁畴存在于晶粒内部, 此时磁晶的各向异性决定材料的磁化过程。随着晶粒尺寸的变小, 晶界所占比例增大, 畴壁位移所受钉扎作用增强, 使软磁性降低。而当晶粒处于纳米尺度范围时, 晶粒中原子磁矩同时受到铁磁交换作用及磁晶各向异性场的作用, 晶粒的磁化方向将不再依照易磁化方向排列。在稀土永磁基耦合纳米材料中, 软磁相反磁化畴的形核场随着纳米晶尺寸的增加而下降, 其成长受软磁-硬磁相交换作用所抑制。反磁化畴的形核会导致临近硬磁相磁化强度的反转, 且受两相的分布、易磁化轴取向及晶粒形状等因素的影响。同时, 硬磁相纳米晶晶粒之间的短程交换作用将决定磁的非均匀性, 并有利于反磁化畴的形核。此外, 反向磁化过程中, 两相组元宏观尺寸晶粒表面存在退磁化场, 软磁组元的反磁化核会导致磁体矫顽力的下降。此时, 退磁化曲线大致可视为硬磁、软磁相退磁化曲线叠加而成, 受两相组元各异的剩磁场与矫顽场的影响, 磁滞曲线将

出现收缩。因此,软磁、硬磁两相的耦合作用范围应位于原子尺度与铁磁交换长度( $L_{ex}$ )之间,一般与晶粒畴壁厚度相当。其中, $L_{ex}$ 定义为:

$$L_{ex} = (A/K)^{1/2}$$

$A$  为交换作用劲度,亦称交换积分; $K$  为有效磁晶各向异性常数。当硬磁、软磁两相晶粒接触并位于该尺度范围时,界面处取向不同的磁矩产生耦合效应,单个晶粒的易磁化方向连续的改变为临近晶粒的易磁化方向,使得无规取向的晶粒磁矩趋于平行取向,导致磁矩沿外场方向分量增加,从而实现剩磁增强效应。

以 FeCo 合金为例,理论计算结果表明,其  $J_s$  最高可达 2.4 T,  $[BH]_{\max}$  理论上限为 1 146 kJ·m<sup>-3</sup>, 然而若达到该理论极限,材料的内禀矫顽力必须足够高,即  $J_s$  值在反向磁场达到  $-1/2(J_s/\mu_0)$  之前保持不变<sup>[42]</sup>。稀土永磁材料剩磁较低,但其具有高的单轴磁晶各向异性场,以 Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub> 为例,其最大磁能积  $[BH]_{\max}$  仅为 113.8 kJ·m<sup>-3</sup>, 但内禀矫顽力高达 4.4 T<sup>[43-44]</sup>。因此,过渡金属元素如 Fe, Co 等 3d 组元可提供较高的磁化强度与居里温度,稀土元素 4f 组元则可稳定耦合体系的单轴结构,并维持足够高的磁晶各向异性。受软磁相低矫顽力的限制,在耦合纳米磁体中,软磁相有效尺寸应低于硬磁相磁畴壁厚度的 2 倍,即软磁相晶粒约在 10 nm 左右,且其体积分数亦不宜过高,否则将导致体系矫顽力的下降<sup>[10, 45-46]</sup>。有关纳米双相的耦合机制,目前有以下几种观点:

### (1) 软磁-硬磁交互一维简化耦合模型

1991 年,Kneller 等<sup>[10]</sup> 采用一维简化耦合理论模型证明了具有高磁晶各向异性性和高饱和磁化强度的软磁-硬磁交替复合的耦合可行性。当软磁相尺寸  $B_m$  大于某一临界值时,在反向磁场作用下,软磁-硬磁相之间的铁磁耦合作用使得两相组元发生反转磁化,耦合体系可获得内禀矫顽力的极大值,其中,软磁相区的临界尺寸  $B_{cm}$  与内禀矫顽力  $H_{cm}$  的关系如下:

$$B_{cm} = \pi \cdot (A_m/2K)^{1/2} \quad (1)$$

$$H_{cm} = \frac{A_m \pi^2}{2\mu_0 M_{sm}} \cdot \frac{1}{B_m^2} \quad (2)$$

其中, $A_m$  为软磁相组元交换劲度, $K$  为硬磁相磁晶各向异性常数, $M_{sm}$  为软磁相饱和磁化强度。

### (2) 有限元分析二维模型

Schrel 等以微观磁学为出发点,将晶粒理想化简为六边形单畴颗粒,通过有限元计算晶粒之间的相互作用,成功阐释了 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/ $\alpha$ -Fe 耦合磁体中微结构与晶粒耦合作用及磁学性能之间的关系。同时,该理论模型也适用于三维各项同性磁体的微磁学问题。对于 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/ $\alpha$ -Fe 耦合磁体而言,随着晶粒尺寸的减小,硬磁-软磁纳

米耦合磁体的剩磁强度与矫顽力同时增加,当其尺寸小于 20 nm 时,剩磁增强显著,约为 1.37 T,晶粒尺寸进一步减小至 10 nm 时,剩磁强度约为 1.5 T<sup>[47-49]</sup>。

### (3) 取向各向异性模型

Skomski 等<sup>[50]</sup> 以软磁相 Fe<sub>65</sub>Co<sub>35</sub> 与硬磁相 Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub> 耦合磁体为模型,指出通过纳米尺度的耦合效应,软磁相与有序硬磁相间耦合磁能积高达 1 090 kJ·m<sup>-3</sup> (137 MGOe)。当以  $\alpha$ -Fe 为软磁相时,Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub> 硬磁相体积分数为 93% 时,理论磁能积可达 880 kJ·m<sup>-3</sup> (110 MGOe)。该模型中,最大磁能积  $[BH]_{\max}$  表达式为:

$$[BH]_{\max} = \frac{1}{4} \mu_0 M_s^2 \left[ 1 - \frac{\mu_0 (M_s - M_h)}{2K_h} M_s \right]$$

式中, $M_s$  与  $M_h$  分别为软磁、硬磁相饱和磁化强度, $K_h$  为硬磁相磁晶各向异性常数。

基于上述耦合理论机制,研究人员提出了 3 种耦合纳米磁体设计模式,如图 3 所示。<sup>[11]</sup>

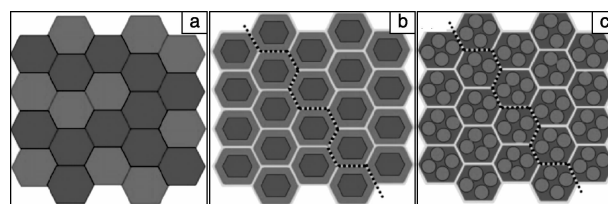


图 3 不同硬磁相(黑色)与软磁相(灰色)耦合纳米磁体材料设计示意图:(a)传统硬磁相颗粒与软磁相颗粒复合模式;(b)硬磁-软磁核壳结构模式;(c)引入非磁层的结构模式,黑色虚线所示为磁畴壁钉扎线<sup>[11]</sup>。

Fig. 3 Various schemes for the exchange-coupled nanocomposite structures composed of magnetically hard (black) and soft (grey) nanoparticles: (a) conventional structure with soft and hard nanoparticles; (b) core-shell hard-soft nanoparticles and (c) nanocomposite particles with a non-magnetic layer (white), where the pinning of domain walls is indicated by black-dotted lines<sup>[11]</sup>

对于理想的耦合纳米磁体而言,磁反转必须在硬磁、软磁相中同时发生。在图 3a 设计中,由于软磁相各向异性性能较低,若其尺寸过大,磁反转将优先在软磁相中形核,导致畴壁位移,使得矫顽力与剩磁强度有所降低。因此,引入非磁层结构抑制畴壁位移将有利于提高软磁相体积分数,从而获得较高的饱和磁化强度,如图 3b, c 所示。此外,上述 3 种模型中,特别是在引入非磁层的设计中,当硬磁相易轴取向时,可获得较大的  $[BH]_{\max}$ ,  $M_r/M_s$  可接近 1,且矫顽力降低较少。

对于商业化 Nd-Fe-B 烧结磁体而言,其最高磁能积可达 400 kJ·m<sup>-3</sup>,内禀矫顽力  $\mu_0 H_c$  为 1.2 T。单纯 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 硬磁相不存在磁畴壁的钉扎作用,且高温退火过程易造成硬磁、软磁相之间的扩散,降低产物的矫顽力及

表观磁能积, 因此引入非磁层来调制  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  基耦合磁体显得十分必要。张志东研究组首先验证了引入非磁层调制  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$  耦合磁体的可能性, 研究表明,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$  织构可显著提高硬磁、软磁两相间的各向异性耦合效应, 并可有效减少两相扩散, 保持产物的高磁能积<sup>[51]</sup>。利用类似的设计理念, Hono 研究组通过控制富 Nd 相以及软磁相的分布, 成功制备了  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Ta}/\text{Fe}_{67}\text{Co}_{33}/\text{Ta}$  多层耦合薄膜, 其饱和磁能积约为  $486 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ , 矫顽力为  $1.61 \pm 0.05 \text{ T}$ <sup>[52-53]</sup>。

稀土永磁双相耦合纳米磁体的制备一直是研究人员重点关注的方向<sup>[54-56]</sup>。研究表明, 利用物理气相沉积 (PVD) 方法制备的复合薄膜较易实现不同磁性组元的组成与比例调控, 且有利于硬磁相的直接易轴取向化<sup>[57-61]</sup>。然而, 沉积方法较难实现批量化生产, 因此, 发展基于化学法制备的耦合纳米磁体得到了研究人员的重视。目前,  $\text{Re-M}$  ( $\text{Re}$  稀土元素,  $\text{M}$  过渡金属 Fe, Co 等) 纳米颗粒的制备多基于高温 Ca 还原方法, 即制备  $\text{Re-M-O}$  或者  $\text{Re-M}$  前驱体, 通过熔融盐如 KCl 的辅助煅烧, 利用金属 Ca 的强还原性, 实现  $\text{Re-M}$  金属化。Hou 等<sup>[62]</sup> 利用高温 Ca 还原方法, 成功制备了软磁相  $\alpha\text{-Fe}$  含量可控的  $\text{SmCo}_5/\alpha\text{-Fe}_x$  ( $x=0 \sim 2.9$ ) 耦合磁体。作者通过对疏水性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面功能团改性, 成功将单分散  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米

颗粒镶嵌入  $\text{Sm-Co-O}$  前驱体中, 后续引入金属 Ca 的还原煅烧, 获得了磁性能可控的纳米耦合磁体。高分辨透射电镜 (HRTEM) 表征结果显示,  $\text{SmCo}_5$  与  $\alpha\text{-Fe}$  的晶粒尺寸分别为  $29 \text{ nm}$  和  $8 \text{ nm}$ 。在该体系中, 软磁相  $\alpha\text{-Fe}$  的含量显著影响耦合磁体的矫顽力与饱和磁化强度。 $\delta M-H$  曲线显示该耦合磁体中存在界面交换耦合和静磁交互作用, 从而使得耦合磁体饱和磁化强度显著提高。

在上述工作的基础上, 侯仰龙研究组<sup>[63]</sup> 利用高温煅烧还原预制备的  $\text{Sm}[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}@\text{GO}$  前驱体复合材料, 更好地保持了耦合纳米磁体的形貌特性。制备过程中引入的氧化石墨片 (GO) 可有效地保护前驱体, 产物平均颗粒尺寸约为  $200 \text{ nm}$ , 恰好处于单畴范围, 其磁性呈现显著地耦合增强效应, 饱和磁化强度为  $82 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Kg}^{-1}$ , 矫顽力  $H_c$  高达  $2.07 \text{ T}$ , 其合成策略如图 4a 所示。此外, 通过类似的 Bottom-up 纳米结构筑建方法, 即预制  $\alpha\text{-Fe}$  纳米颗粒, 将其分散于  $\text{Nd}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{acac})_3$  与  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NBH}_3$  混合体系内, 利用 Nd、Fe 前驱体共热分解反应制备  $\text{Nd-Fe-B-O}/\alpha\text{-Fe}$  前驱体, 后续通过高温 Ca 还原方法可获得  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$  耦合磁体, 其剩磁比  $M_r/M_s$  为  $0.63$ , 呈现明显的耦合效应。由于  $\alpha\text{-Fe}$  软磁相存在导致的静磁交互作用, 其  $\delta M-H$  曲线及磁滞回线如图 4b、4c 所示<sup>[64]</sup>。

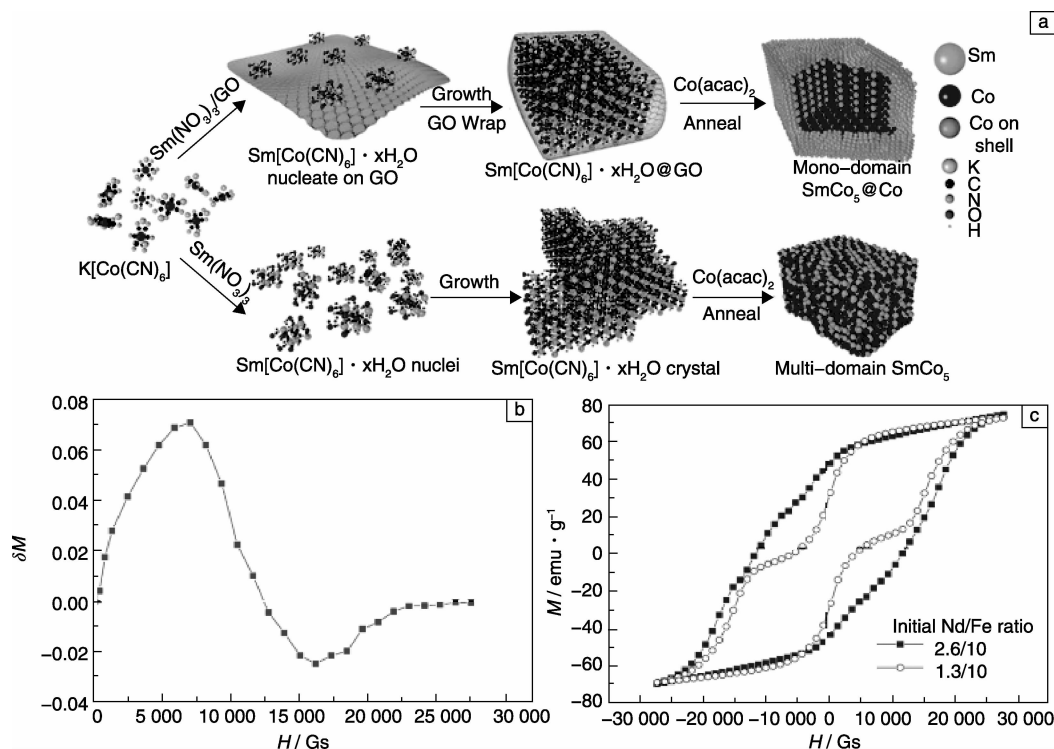


图 4  $\text{SmCo}_5/\text{Co}$  耦合磁体合成过程(a);  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$  耦合磁体  $\delta M-H$  曲线(b)及磁滞回线(c)<sup>[63-64]</sup>

Fig. 4 Schematic illustration of the synthetic strategy of  $\text{SmCo}_5/\text{Co}$  magnet (a),  $\delta M-H$  plot of nanocomposites at Nd/Fe ratio of 2.6/10 (b), hysteresis loops at room temperature for  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$  nanocomposite(c)<sup>[63-64]</sup>

### 3 结 论

新一代永磁材料需要优异的综合磁学参数,其发展并不局限于最大磁能积 $[BH]_{\max}$ 的提高,而是适用于不同环境、性能可调控的永磁纳米材料,如适用于高温环境下及在强腐蚀性、强辐照环境下稳定的永磁体。硬磁-软磁双相耦合纳米磁体为实现可调制磁学性能的永磁材料提供了设计可能性。目前,可有效实现纳米双相耦合效应的体系结构多为物理沉积方法,该方法可实现组分、相扩散的精确控制,然而沉积方法难以实现批量化生产。基于化学 Bottom-up 的纳米材料合成方法,在纳米永磁体设计、可控合成及耦合磁体构建领域具有良好的可塑性,且有望减少贵重稀土 Tb, Dy 等的使用。然而,化学方法在制备稀土永磁纳米材料方面仍存在不足,如杂质、缺陷以及产品形貌控制和自组装较难等,特别是耦合纳米磁体中难以实现硬磁相的有序取向化,也不易解决软磁-硬磁相扩散的问题。此外,如何解决前驱体高反应活性、低耐氧度以及实现扩大化生产等也是亟待解决的地方。Sm-Fe-N/C 系列永磁体具有高的  $T_c$  及  $H_c$ 、良好的温度耐受性及抗腐蚀性,因此,如何实现 Sm-Fe-N/C 系列永磁体及其耦合纳米磁体的可控化学制备在发展下一代高性能永磁体方面具有重要意义。其次,随着计算材料科学的发展,如何实现永磁材料设计-合成调控-加工成型协同调制也是未来的发展方向之一。

### 参考文献 References

- [1] Cocharde A. Recent Ferrite Magnet Developments [J]. *J Appl Phys*, 1966, 37: 1 112 - 1 115.
- [2] Becker J J. Rare-Earth-Compound Permanent Magnets [J]. *J Appl Phys*, 1970, 41: 1 055 - 1 064.
- [3] Mishra R K, Thomas G, Yoneyama T, *et al.* Microstructure and Properties of Step Aged Rare Earth Alloy Magnets [J]. *J Appl Phys*, 1981, 52: 2 517 - 2 519.
- [4] Ojima T, Tomizawa S, Yoneyama T, *et al.* Magnetic Properties of a New Type of Rare-Earth Cobalt Magnets  $Sm_2 (Co, Cu, Fe, M)_{17}$  [J]. *IEEE T Magn*, 1977, 13: 1 317 - 1 319.
- [5] Ray A E, Liu S. Recent Progress in 2:17-type Permanent Magnets [J]. *J Mater Eng Perform*, 1992, 1: 183 - 191.
- [6] Croat J J, Herbst J F, Lee R W, *et al.* High-Energy Product Nd-Fe-B Permanent Magnets [J]. *Appl Phys Lett*, 1984, 44: 148 - 149.
- [7] Croat J J, Herbst J F, Lee R W, *et al.* Pr-Fe and Nd-Fe-Based Materials: A New Class of High-Performance Permanent Magnets [J]. *J Appl Phys*, 1984, 55: 2 078 - 2 082.
- [8] Sagawa M, Fujimura S, Togawa N, *et al.* New Material for Permanent Magnets on a Base of Nd and Fe [J]. *J Appl Phys*, 1984, 55: 2 083 - 2 087.
- [9] Skomski R, Coey J M D. *Permanent Magnetism* [M]. Institute of Physics Pub, 1999.
- [10] Kneller E F, Hawig R. The Exchange-Spring Magnet: A New Material Principle for Permanent Magnets [J]. *IEEE T Magn*, 1991, 27: 3 588 - 3 560.
- [11] Balamurugan B, Sellmyer D J, Hadjipanayis G C, *et al.* Prospects for Nanoparticle-Based Permanent Magnets [J]. *Scripta Mater*, 2012, 67: 542 - 547.
- [12] Coey J M D. Permanent Magnets: Plugging the Gap [J]. *Scripta Mater*, 2012, 67: 524 - 529.
- [13] Liu F, Hou Y L, Gao S. Exchange-Coupled Nanocomposites: Chemical Synthesis, Characterization and Applications [J]. *Chem Soc Rev*, 2014.
- [14] Poudyal N, Liu J P. Advances in Nanostructured Permanent Magnets Research [J]. *J Phys D Appl Phys*, 2013, 46: 043001.
- [15] Sugimoto S. Current Status and Recent Topics of Rare-Earth Permanent Magnets [J]. *J Phys D Appl Phys*, 2011, 44: 064001.
- [16] Yang Wenlong (杨文龙), Yang Ce (杨策), Hou Yanglong (侯仰龙), *et al.* 稀土永磁纳米材料的化学法制备及其磁学性能 [J]. *University Chemistry (大学化学)*, 2014.
- [17] Gutfleisch O, Müller K H, Khlopkov K, *et al.* Evolution of Magnetic Domain Structures and Coercivity in High-performance SmCo<sub>2</sub>:17-type Permanent Magnets [J]. *Acta Mater*, 2006, 54: 997 - 1 008.
- [18] Rhen F M F, Venkatesan M, Harris I R, *et al.* Effect of ZrB<sub>2</sub> Addition on SmCo-1:7 High Temperature Magnets [J]. *J Appl Phys*, 2003, 93: 8 683 - 8 685.
- [19] Li Y, Zhang X L, Qiu R, *et al.* Synthesis and Investigation of SmCo<sub>5</sub> Magnetic Nanoparticles [J]. *Colloid Surface A*, 2008, 313: 621 - 624.
- [20] Ono K, Kakefuda Y, Okuda R, *et al.* Organometallic Synthesis and Magnetic Properties of Ferromagnetic Sm-Co Nanoclusters. [J] *J Appl Phys*, 2002, 91: 8 480 - 8 482.
- [21] Hou Y L, Xu Z C, Peng S, *et al.* A Facile Synthesis of SmCo<sub>5</sub> Magnets from Core/Shell Co/Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles [J]. *Adv Mater*, 2007, 19: 3 349 - 3 352.
- [22] Zhang H W, Peng S, Rong C B, *et al.* Chemical Synthesis of Hard Magnetic SmCo Nanoparticles [J]. *J Mater Chem*, 2011, 21: 16 873 - 16 876.
- [23] Akdogan N G, Hadjipanayis G C, Sellmyer D J. Anisotropic PrCo Nanoparticles by Surfactant-Assisted Ball Milling [J]. *IEEE T Magn*, 2009, 45: 4 417 - 4 419.
- [24] Akdogan N G, Hadjipanayis G C, Sellmyer D J. Anisotropic Sm-(Co, Fe) Nanoparticles by Surfactant-Assisted Ball Milling [J]. *J Appl Phys*, 2009, 105: 07A710.
- [25] Poudyal N, Rong C B, Liu J P. Effects of Particle Size and Com-

- position on Coercivity of Sm-Co Nanoparticles Prepared by Surfactant-Assisted Ball Milling[J]. *J Appl Phys*, 2010, 107: 09A703.
- [26] Wang Y P, Li Y, Rong C B, *et al.* Sm-Co Hard Magnetic Nanoparticles Prepared by Surfactant-Assisted Ball Milling[J]. *Nanotechnology*, 2007, 18: 465 701.
- [27] Zheng L Y, Cui B Z, Akdogan N G, *et al.* Influence of Octanoic Acid on SmCo<sub>5</sub> Nanoflakes Prepared by Surfactant-Assisted High-Energy Ball Milling[J]. *J Alloy Compd*, 2010, 504: 391-394.
- [28] Akdogan N G, Li W F, Hadjipanayis G C. Novel NdCo<sub>5</sub> Nanoflakes and Nanoparticles Produced by Surfactant-Assisted High-Energy Ball Milling[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2012, 14: 1-6.
- [29] Zuo W L, Liu R M, Zheng X Q, *et al.* Textured PrCo<sub>5</sub> Nanoflakes with Large Coercivity Prepared by Low Power Surfactant-Assisted Ball Milling[J]. *J Appl Phys*, 2014, 115: 17A728.
- [30] Liu L D, Zhang S L, Zhang J, *et al.* Highly Anisotropic SmCo<sub>5</sub> Nanoflakes by Surfactant-Assisted Ball Milling at Low Temperature [J]. *J Magn Magn Mater*, 2015, 374: 108-115.
- [31] Zhang Z X, Song X Y, Qiao Y K, *et al.* A Nanocrystalline Sm-Co Compound for High-Temperature Permanent Magnets [J]. *Nanoscale*, 2013, 5: 2 279-2 284.
- [32] Km C W, Km Y H, Cha H G, *et al.* Study on Synthesis and Magnetic Properties of Nd-Fe-B Alloy via Reduction-Diffusion Process [J]. *Physica Scripta*, 2007: 321.
- [33] Cha H G, Kim Y H, Kim C W, *et al.* Synthesis and Characteristics of NdFeB Magnetic Nanoparticle[C]// *Proceeding of Nanotechnology Materials and Devices Conference, NMDC 2006*.
- [34] Deheri P K, Swaminathan V, Bham S D, *et al.* Sol-Gel Based Chemical Synthesis of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B Hard Magnetic Nanoparticles[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22: 6 509-6 517.
- [35] Deheri P K, Shukla S, Ramanujan R V. The Reaction Mechanism of Formation of Chemically Synthesized Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B Hard Magnetic Nanoparticles[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2012, 186: 224-230.
- [36] Yue M, Wang Y P, Poudyal N, *et al.* Preparation of Nd-Fe-B Nanoparticles by Surfactant-Assisted Ball Milling Technique[J]. *J Appl Phys*, 2009, 105: 07A708.
- [37] Yue M, Pan R, Liu R M, *et al.* Crystallographic Alignment Evolution and Magnetic Properties of Nd-Fe-B Nanoflakes Prepared by Surfactant-Assisted Ball Milling [J]. *J Appl Phys*, 2012, 111: 07A732.
- [38] Akdogan N G, Li W F, Hadjipanayis G C. Size-Dependent Magnetic Properties in Nd-(Fe, Mn)-B Nanoparticles[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2014, 16: 1-7.
- [39] Liu R M, Yue M, Liu W Q, *et al.* Structure and Magnetic Properties of Ternary Tb-Fe-B Nanoparticles and Nanoflakes[J]. *Appl Phys Lett*, 2011, 99: 162510.
- [40] Zuo W L, Liu R M, Zheng X Q, *et al.* Textured Pr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B Flakes with Submicron or Nanosize Thickness Prepared by Surfactant-Assisted Ball Milling[J]. *J Appl Phys*, 2014, 115: 17A734.
- [41] Liu L D, Liu J P, Zhang J, *et al.* The Microstructure and Magnetic Properties of Anisotropic Polycrystalline Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B Nanoflakes Prepared by Surfactant-Assisted Cryomilling [J]. *Materials Research Express*, 2014, 1: 016106.
- [42] Wohlfarth E P, Buschow K H J. *Ferromagnetic Materials: A Handbook on the Properties of Magnetically Ordered Substances* [M]. Elsevier, 1980.
- [43] Liu W, Wang Q, Zhang Z D, *et al.* Metastable Sm-Fe-N Magnets Prepared by Mechanical Alloying[J]. *J Magn Magn Mater*, 1994, 131: 413-416.
- [44] Yang J L, Wang Q, Sun X K. *et al.* The Structure and Magnetic Hardening in Mechanically Alloyed Sm-Fe-Ti Systems[J]. *J Magn Magn Mater*, 1994, 132: 197-206.
- [45] Skomski R, Coey J M D. Giant Energy Product in Nanostructured Two-Phase Magnets[J]. *Phys Rev B*, 1993, 48: 15 812.
- [46] Coehoorn R, de Mooij D B, de Waard C. Melt Spun Permanent Magnet Materials Containing Fe<sub>3</sub>B as the Main Phase[J]. *J Magn Magn Mater*, 1989, 80: 101-104.
- [47] Schrefl T, Fidler J, Kronmüller H. Remanence and Coercivity in Isotropic Nanocrystalline Permanent Magnets [J]. *Phys Rev B*, 1994, 49: 6 100.
- [48] Schrefl T, Fischer R, Fidler J, *et al.* Two-and Three-Dimensional Calculation of Remanence Enhancement of Rare-Earth Based Composite Magnets[J] *J Appl Phys*, 1994, 76: 7 053-7 058.
- [49] Schrefl T, Kronmüller H, Fidler J. Exchange Hardening in Nano-Structured Two-Phase Permanent Magnets[J]. *J Magn Magn Mater*, 1993, 127: L273-L277.
- [50] Skomski R. Aligned Two-Phase Magnets: Permanent Magnetism of the Future[J]. *J Appl Phys*, 1994, 76: 7 059-7 064.
- [51] Cui W B, Zheng S J, Liu W, *et al.* Anisotropic Behavior of Exchange Coupling in Textured Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/ $\alpha$ -Fe Multilayer Films [J]. *J Appl Phys*, 2008.
- [52] Cui W B, Takahashi Y K, Hono K. Correction: Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/FeCo Anisotropic Nanocomposite Films with a Large Maximum Energy Product[J]. *Adv Mater*, 2013, 25: 1 966.
- [53] Cui W B, Takahashi Y K, Hono K. Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/FeCo Anisotropic Nanocomposite Films with a Large Maximum Energy Product[J]. *Adv Mater*, 2012, 24: 6 530-6 535.
- [54] Wang D P, Poudyal N, Rong C B, *et al.* Exchange-Coupled Nanoscale SmCo/NdFeB Hybrid Magnets[J]. *J Magn Magn Mater*, 2012, 324: 2 836-2 839.
- [55] Li J, Liu Y, Gao J, *et al.* Microstructure and Magnetic Properties of Bulk Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/ $\alpha$ -Fe Nano-composite Prepared by Chemical Vapor Deposition[J]. *J Magn Magn Mater*, 2013, 328: 1-6.
- [56] Sheng H C, Zeng X R, Jin C X, *et al.* Microstructure and Mag-



- netic Properties of Directly Quenched  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$  Nanocomposite Materials at Different Temperatures[J]. *Journal of Central South University*, 2014, 21: 1 275 – 1 278.
- [57] Cui W B, Liu W, Gong W J, *et al.* Exchange Coupling in Hard/Soft-magnetic Multilayer Films with Non-magnetic Spacer Layers [J]. *J Appl Phys*, 2012, 111: 07B503.
- [58] Li B, Liu W, Zhao X G, *et al.* Interlayer Exchange Coupling of Antiferromagnetic NiO Layers through Cu Spacer [J]. *J Magn Magn Mater*, 2014, 350: 35 – 38.
- [59] Liu W, Zhang Z D, Liu J P, *et al.* Exchange Coupling and Remanence Enhancement in Nanocomposite Multilayer Magnets[J]. *Adv Mater*, 2002, 14: 1 832 – 1 834.
- [60] Yu T, Ning X K, Liu W, *et al.* Exchange Coupling in Ferromagnetic/Antiferromagnetic/Ferromagnetic  $[\text{Pd/Co}]_n/\text{NiO}/\text{Co}$  Trilayers with Different  $[\text{Pd/Co}]$  Anisotropy[J]. *J Magn Magn Mater*, 2015, 385: 230 – 235.
- [61] Liu Wei(刘 伟), Liu Xionghua(刘雄华), Gong Wenjie(龚文杰), *et al.* 磁性薄膜材料中的交换耦合[J]. *Materials China* (中国材料进展), 2013: 321 – 338.
- [62] Hou Y L, Sun S H, Rong C B, *et al.*  $\text{SmCo}_5/\text{Fe}$  Nanocomposites Synthesized from Reductive Annealing of Oxide Nanoparticles[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 153117.
- [63] Yang C, Jia L H, Wang S G, *et al.* Single Domain  $\text{SmCo}_5@ \text{Co}$  Exchange-Coupled Magnets Prepared from Core/shell  $\text{SmCo}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}@ \text{GO}$  Particles: A Novel Chemical Approach [J]. *Sci Rep-UK*, 2013.
- [64] Yu L Q, Yang C, Hou Y L. Controllable  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$  Nanocomposites: Chemical Synthesis and Magnetic Properties [J]. *Nanoscale*, 2014, 6: 10 638 – 10 642.

(编辑 惠 琼)