

图 38.26 滑移产生方向有序的示意图.

向磁各向异性, 其磁各向异性能为

$$E_{Kex} = -K_{ex}\cos\theta. \quad (38.65)$$

其特点是在 360° 范围中只有一个能量极小在 $\theta=0$ 处. 单轴磁各向异性则由于能量为 $\cos\theta$ 平方的函数, 单轴的正、负方向均为易或难磁化方向. 这种单向磁各向异性来源于 Co/CoO 界面上的交换作用, 当粒子在外磁场中冷却至 $T_N = 293K$ 以下时, 金属 Co 沿磁方向自发磁化, CoO 呈反铁磁排列. CoO/Co 界面上的正交换作用使 CoO 侧一层 Co 的自旋与金属的 M_s 平行, 如图 38.27(a) 所示. 若磁场反向而使金属 Co 的 M_s 反转 180° , 交换作用使界面附近 Co^{2+} 离子的自旋发生转动, 但离界面较远的 Co^{2+} 的自旋仍保持

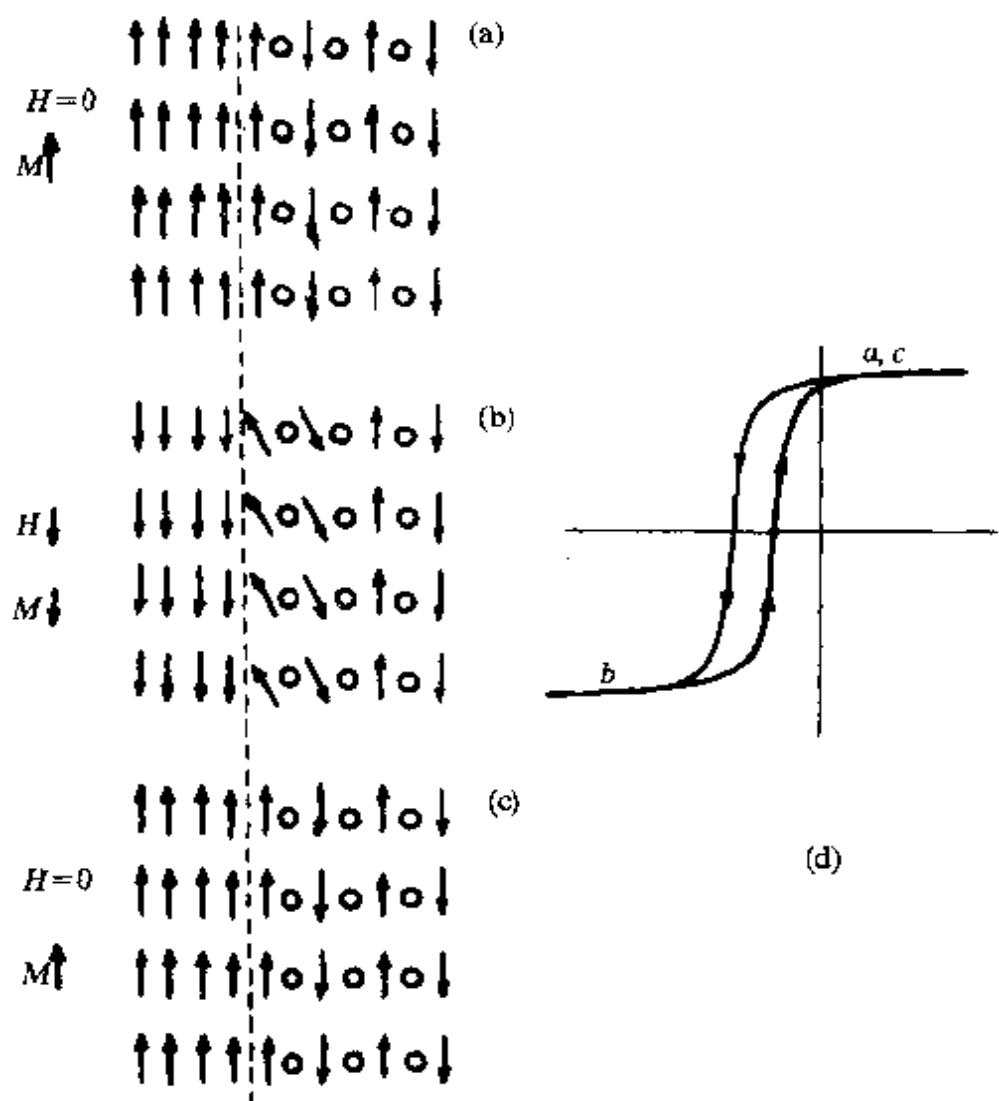


图 38.27 交换各向异性示意图.

原来的反铁磁排列(b). 当反向外磁场降低和变为正向时, 界面交换作用的帮助使金属钴的 M_s 反向正向(c). 因而得到图 38.27(d) 中的不对称磁滞回线.

交换各向异性及不对称磁滞回线在合金中及层状薄膜中均被观察到, 并被应用^[228].

(e) 磁场作用能和退磁场能

(1) 外磁场作用能. 一磁偶极子 μ 与外磁场 H_e 的作用能为

$$E_H = -\mu \cdot H_e = -\mu H \cos\theta. \quad (38.66)$$

宏观磁化 M 与外磁场作用能密度为

$$E_H = -\sum \mu \cdot H_e = -\mu_0 M \cdot H_e = -\mu_0 M H \cos\theta, \quad (38.67)$$

θ 为 M 与 H_s 的夹角。若在磁畴中 $M=M_s$,

(2) 退磁场能。当强磁体被磁化后, 它本身的磁化亦产生磁场, 这个磁场在强磁体中常与磁化强度的方向相反, 称为退磁场, 以 H_M 表示。宏观磁化与退磁场的作用能称为退磁场能, 相当于经典偶极子相互作用能。

一个磁偶极子在距离为 R 处产生的势能为

$$\varphi_\mu = -\frac{\mu}{\mu_0} \cdot \nabla \frac{1}{R}. \quad (38.68)$$

该点的磁场为

$$H_\mu = -\frac{1}{\mu_0} \nabla \varphi_\mu = -\frac{1}{\mu_0 R^3} + 3 \frac{\mu \cdot R}{\mu_0 R^5} R. \quad (38.69)$$

通常, 可认为强磁体中磁偶极子的分布是连续的。令上式中的 $\mu=\mu_0 M dv$, 则退磁场

$$H_M = -\nabla \phi = -\nabla \int (-M \cdot \nabla \frac{1}{R}) dv. \quad (38.70)$$

通常 ∇ 对场点微分, 若改为对场的源点微分, 相当于改符号一次, 故

$$H_M = -\nabla \int (M \cdot \nabla \frac{1}{R}) dv. \quad (38.71)$$

上式为整个强磁体产生的退磁场, 对整个体积积分。利用高斯定理

$$H_M = -\nabla \left(\int_S \frac{M \cdot n}{R} ds + \int_v -\nabla \cdot M dv \right), \quad (38.72a)$$

式中第一项为物体表面磁荷产生的退磁场, n 为表面法线的单位矢量, S 为物体表面, $M \cdot n=\sigma$ 相当于表面磁荷; 第二项为物体内不均匀磁化产生的退磁场, v 为物体体积, $-\nabla \cdot M=\rho$ 相当于磁化不均匀产生的体磁荷。

退磁场能为自能, 故退磁场能密度为

$$E_M = -\frac{1}{2} \mu_0 M \cdot H_M. \quad (38.73)$$

(3) 退磁因子和形状各向异性。当退磁场不等于零时, 强磁体的内磁场 H 不等于外磁场, 其值为

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_e + \mathbf{H}_M.$$

体积磁荷引起不均匀的内退磁场使内场不均匀,若强磁体的形状是任意的,表面磁荷产生的退磁场也是不均匀的.只有当铁磁体为均匀单相且为椭球形状,在均匀外磁场作用下才近似被均匀磁化, $\nabla \cdot \mathbf{M} = 0$,无体积磁荷,于是

$$\mathbf{H}_M = -\nabla \int, \frac{\mathbf{M} \cdot \mathbf{S}}{R} ds. \quad (38.72b)$$

可以证明,这时 \mathbf{H}_M 可化为下面的表式:

$$\mathbf{H}_M = -NM, \quad (38.74a)$$

N 称为退磁因子,它与 M 无关,只依赖于物体形状及所取的坐标.一般为二次张量 N_{ij} ,

$$\mathbf{H}_M = -\sum_j N_{ij} M_j, \quad (38.74b)$$

i, j 为 1, 2, 3 与 x, y, z 相应。退磁场能密度为

$$E_M = \frac{\mu_0}{2} \sum_{i,j} N_{ij} M_i M_j. \quad (38.75)$$

当坐标轴与椭球的 3 个对称轴重合时,得到对角化的退磁因子

$$\mathbf{H}_M = -(iN_x M_x + jN_y M_y + kN_z M_z), \quad (38.76)$$

$$E_M = \frac{\mu_0}{2} (N_x M_x^2 + N_y M_y^2 + N_z M_z^2). \quad (38.77)$$

可以证明 $N_x + N_y + N_z = 4\pi$ (cgs 制), 或 = 1(SI 制). 若沿对称轴磁化,以上两式中只有一个分量不为零.

对直径 d 远小于长度 l 的细长圆棒样品,则有

$$N_l \approx 0, \quad N_d \approx 2\pi \text{ 或 } \frac{1}{2}.$$

厚度 t 远小于直径的圆片样品的退磁因子

$$N_d \approx 0, \quad N_t \approx 4\pi \text{ 或 } 1.$$

球形样品的退磁因子为 $N = \frac{4\pi}{3}$ 或 $\frac{1}{3}$.

一个周长 l 具有空气隙的圆环状样品,则

$$N = 4\pi \frac{\delta}{l} \text{ 或 } \frac{\delta}{l}.$$

一个无限长椭球截面的柱体, 截面半长轴为 a , 半短轴为 b , 沿 a 和 b 的退磁因子为(cgs 制)

$$N_a \approx \frac{4\pi b}{a+b}, \quad N_b \approx \frac{4\pi a}{a+b}. \quad (38.78)$$

一个长旋转椭球, 长轴为旋转轴, 长半径为 a , 短半径为 b , $m=a/b$, 则(cgs 制)

$$N_a = 4\pi \frac{1}{m^2 - 1} \left[\frac{m}{\sqrt{m^2 - 1}} \ln(m + \sqrt{m^2 - 1}) - 1 \right]. \quad (38.79)$$

若旋转轴为短轴时, 令 $m=b/a$, 则

$$N_b = 2\pi \left[\frac{m^2}{(m^2 - 1)^{3/2}} \arcsin \frac{\sqrt{m^2 - 1}}{m} - \frac{1}{m^2 - 1} \right]. \quad (38.80)$$

不同尺度的旋转椭球及棒状样品的退磁因子可查有关文献^[129].

当样品各个方向的退磁因子不同时, 同样的外磁场沿不同方向磁化时的内磁场不同, 因而得到不同的磁化曲线, 称为形状各向异性. 为获得材料的本征磁化曲线, 即 M 与内场 H 的关系, 需要对 $M-H$ 曲线根据退磁因子校正, 或用直接测量内场的实验方法, 或采用闭合磁路的样品, 这时 $N \approx 0, H_r = H$.

当一个椭球形的强磁体被磁化到饱和, 而 M_s 对主轴的方向余弦为 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$, 退磁场能密度可按式(38.77)写为

$$E_M = -\mu_0 \frac{M_s^2}{2} (N_1 \alpha_1^2 + N_2 \alpha_2^2 + N_3 \alpha_3^2), \quad (38.81)$$

为形状各向异性能.

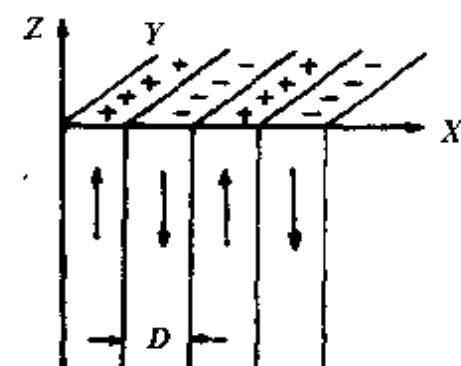


图 38.28 片状磁畴结构的表面磁荷.

应该指出, 在退磁状态, 虽然大块铁磁体的总磁矩为零, 但其中的磁畴在表面的磁荷仍可产生不均匀退磁场, 以图 38.28 中的

磁畴结构为例,周期分布的正、负表面磁荷± M_s 必然在体内产生不均匀退磁场 H_M ,在表面邻近, H_M 也是正、负相间的.但从表面深入到内部时, H_M 迅速衰减.求解拉普拉斯方程,按式(38.73),求得图中片状磁畴结构在垂直于自发磁化的一个表面在内部的退磁场能,按单位面积的磁极计为

$$E_M = 0.85M_s^2 D \times 10^{-7} \text{ (MKS 制)} = 0.85M_s^2 D \text{ (cgs 制).}$$
(38.82)

§ 38.3 畴壁与磁畴

(a) 畴壁成因 在居里温度以下,大块强磁体中自发磁化的分布形成磁畴结构.相邻磁畴间为若干原子厚的过渡层,称为畴壁.在退磁状态下,磁畴的分布使整个强磁体的总磁矩和平均磁化强度为零.在外磁场下,磁畴的调整导致技术磁化.当外磁场足够高时,整个物体饱和磁化在外磁场方向.在特定条件下,如微粒直径小于临界尺寸,即使外场为零,物体亦不分为多畴,而自发磁化在一个方向上,称为单畴.

交换作用引起自发磁化.磁晶各向异性,均匀应力各向异性,感生各向异性决定自发磁化的方向.如只有这几种能量,强磁体应该是自发磁化在最易磁化方向的单畴物体.形成多畴结构的主要原因是退磁场的作用,以一个钴单晶球为例,如整个晶体是饱和磁化在一个易磁化方向的单畴,其退磁场 $H_M \approx 5 \times 10^5 A/m$,方向与 M_s 相反.退磁场能为 $E_M \approx 4 \times 10^5 V$, V 为体积.若磁体分裂成磁化方向互成 180° 的 n 个片状磁畴,退磁场能将几乎降低 n 倍,但分裂成多畴后增加了畴壁能.畴壁中相邻自旋不平行,交换能高;自旋从一个易磁化方向逐步过渡到另一个易磁化方向,大部分偏离易磁化方向,磁各向异性能高,只有当分成多畴后畴壁能的增加可以被退磁场能的降低所补偿时,多畴结构才会出现.否则,晶体仍可以单畴的状态存在.图 38.29 示出的是可能保持单畴的几个特殊情况.

晶体中不均匀的应力分布也是产生多畴的原因.当晶体中各

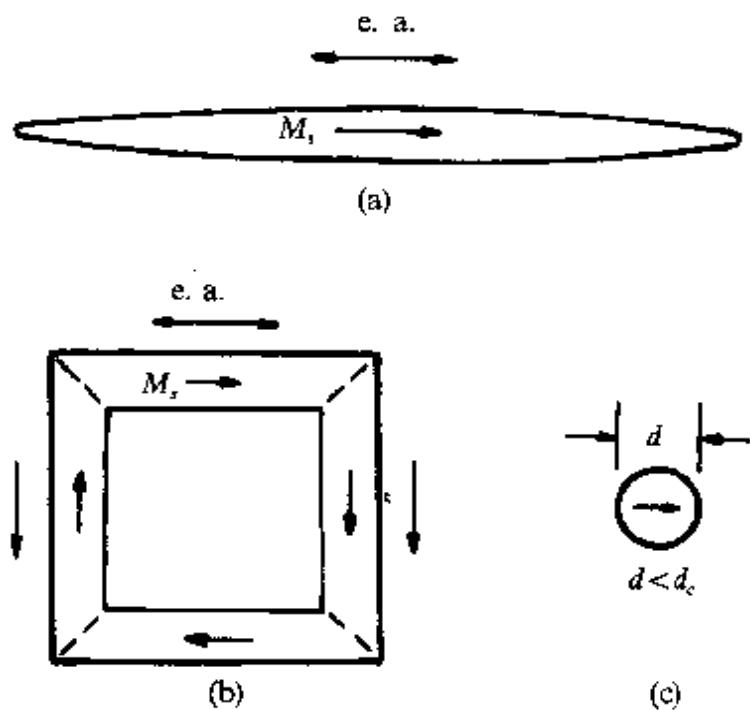


图 38.29 几种单畴体的情况.

处的 E_s 随应力 σ 而改变其大小甚至符号时, 易磁化方向随之而改变. 在 σ 改变符号处常常出现两侧磁畴的自发磁化方向互成 90° 的畴壁, 如图 38.30 所示.

反铁磁体的净自发磁化强度为零, 无退磁场. 不均匀内应力可以导致反铁磁中出现多畴结构.

强磁体中磁畴的大小、形状、分布及各畴的磁化方向, 畴壁的结构、厚度及能量依赖于材料的性能, 并受物体的形状、大小及表面取向, 以及外加应力和磁场的影响. 为了解释技术磁化的各种性能必须了解磁畴结构的这些属性的规律.

在静态, 热力学平衡时, 物体自发磁化的分布使物体总自由能极小值. 在远低于居里点的温度范围, 可略去熵的变化. 在等温条件下, 自发磁化的分布满足方程式

$$\delta \int_V \left(\sum_i E_i \right) dv = 0. \quad (38.83)$$

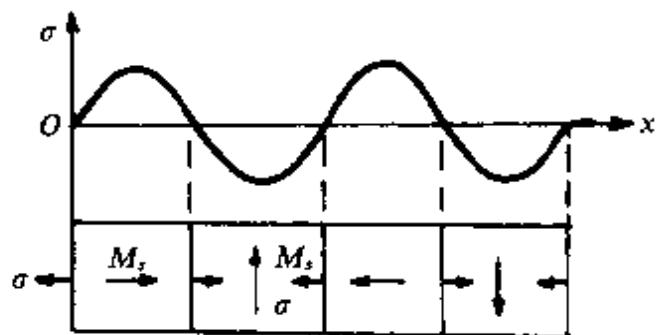


图 38.30 应力起伏导致的 90° 畴结构.

E 为在 § 38.2 中讨论过的五种能量, E_{ex} , E_K , E_o , E_H 和 E_M . 在传统的磁畴理论中, 自发磁化的分布是半经验的. 先根据理论分析或实验提出合理的模型, 然后根据上式的原理去计算, 从而获得定量的结果. 这样的理论似不够严格. 但若干理论所预言的磁畴结构已得到实验证实. 对一些简单的情况, 可根据式(38.83)用变分方法严格解出铁磁体中自发磁化的分布, 这种理论称为微磁学理论^[130], 讨论磁畴结构时可以用宏观磁化矢量来代替自旋.

(b) 畴壁 畴壁两侧磁畴的 M_s 沿不同的易磁化方向, 畴壁中的 M_s 的方向逐步过渡, 故不能保持平行且偏离易磁化方向, 使畴壁中交换能和磁各向异性能较高. 在大块材料内部, 表面磁荷产生的退磁场可略去, 畴壁本身可以不产生磁荷及退磁场. 这种畴壁首先被布洛赫提出, 称为布洛赫畴壁^[131]. 在很薄的薄膜中发现了一些特殊的畴壁. 它们产生磁荷及退磁场, 称为奈耳畴壁.^[132]

(1) 布洛赫畴壁

(i) 布洛赫畴壁的取向和结构特点. 令畴壁两侧磁畴的磁化矢量为 M_{s1} 和 M_{s2} , 畴壁法线单位矢量为 n , 则畴壁两侧的表面磁荷分别为 $M_{s1} \cdot n$ 和 $M_{s2} \cdot n$. 为使畴壁不产生磁荷, 要求两侧的磁荷被抵消, 因此畴壁取向和结构应满足 $\nabla \cdot M_s = 0$. 布洛赫畴壁的取向使

$$M_{s1} \cdot n = M_{s2} \cdot n, \quad (38.84)$$

而畴壁内 M_s 的取向满足

$$M_s \cdot n = M_{s1} \cdot n = M_{s2} \cdot n. \quad (38.85)$$

若磁畴中的磁化矢量的方向由磁晶各向异性能的极小决定. 对钴型晶体, 磁畴 M_s 沿 c 轴, 晶体中只有一种畴壁, 其两侧的 M_s 成 180° 角, 称为 180° 壁. 铁型晶体的 M_s 分布在不同的 [100] 型方向, 除 180° 畴壁外还可有 90° 畴壁, 其两侧磁畴的 M_s 成 90° 角, 镍型晶体的 M_s 分布在 [111] 型方向, 除 180° 畴壁外还有 109° 及 71° 壁, 简称为 90° 壁. 满足式(38.84)的布洛赫壁的取向列于表 38.7 中. 铁型晶体中的 3 种 90° 壁的取向示于图 38.31.

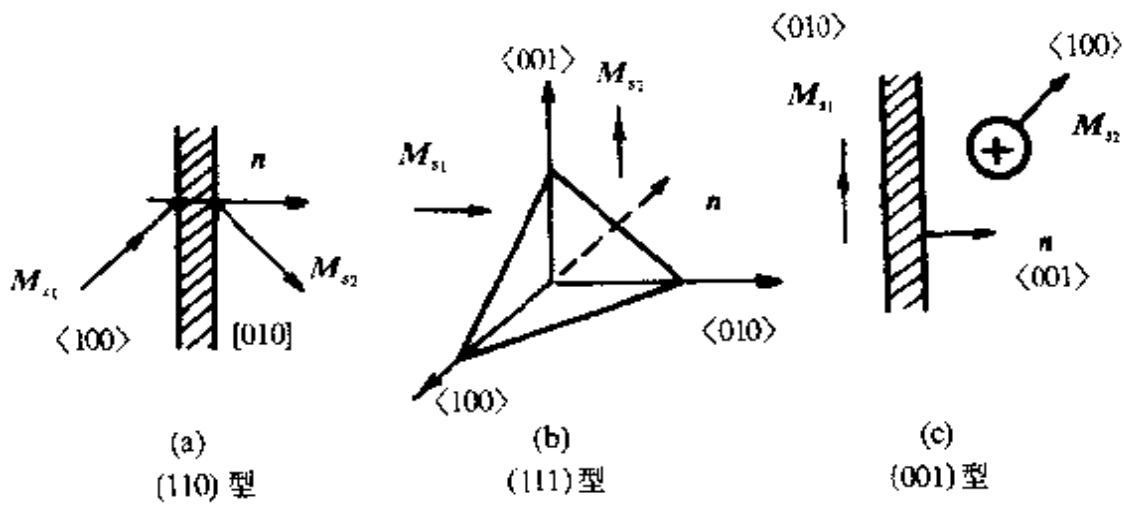


图 38.31 铁型晶体中的 90° 布洛赫壁.

表 38.7 三种晶体中的布洛赫壁

晶 体 畴 壁	钻型(单轴晶体)	铁型(三轴晶体)	镍型(四轴晶体)
180°	一般 法线处于(0001)面内	法线处于(001)型面内	法线处于(111)型面内
	特例	畴壁面平行于(001)型面 (110)型面	畴壁面平行于(110)型面 (112)型面
90°	一般	法线处于(110)型面内	
	特例	畴壁面平行于(001), (110) (111)型面	
90° 109°	一般		法线处于(110)型面内
	特例		畴壁面平行于(001), (110), (111)型面
71°	一般		法线处于(001)型面内
	特例		畴壁面平行于(100)及(110) 型面

为满足式(38.85)的要求, 畴壁中的结构应该是这样的. 在与畴壁面平行的每个原子层中, M_s 平行, 磁化均匀. 沿法线的相邻原子面中 M_s 的方向不同, 使畴壁的 M_s 逐渐由一侧的 M_{s1} 过渡到 M_{s2} . 但逐层的 M_s 转动过程中始终保持 M_s 与 n 的夹角不变. 图 38.32 示

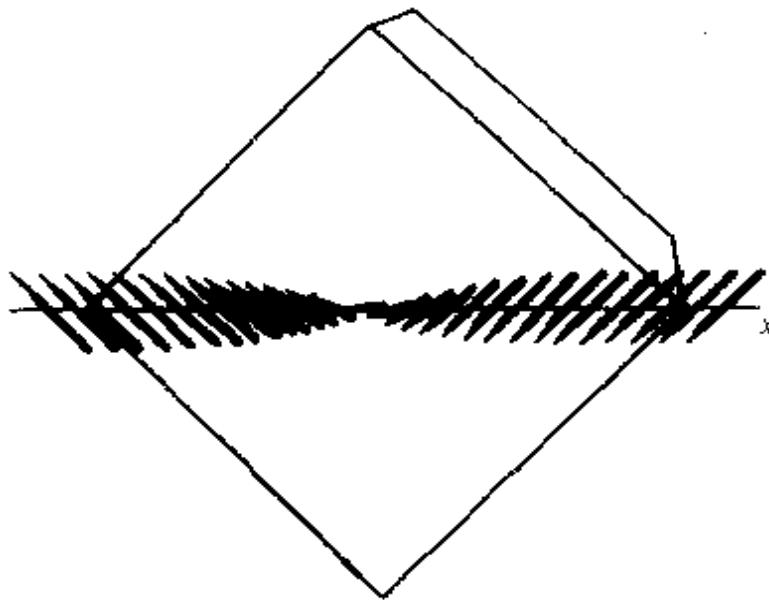


图 38.32 一个 90° 布洛赫壁内 M_z 的转动.

列场合.

晶体不完整性导致的非正常畴壁,如参杂上附着的剑状畴壁或弯曲畴壁;表面及薄膜中的畴壁;非平衡态下的动态畴壁.

(ii) 畴壁结构与畴壁能

1. 理想晶体中的布洛赫畴壁. 考虑单易磁化轴晶体的 180° 畴壁, 如图 38.34 所示. X 轴与畴壁法线重合, Z 轴为易磁化方向, 畴壁中的 M_z 始终在 yz 平面中, 与 Z 轴交角为 θ , θ 随 X 而变, 从 0 变到 π , 与 y, z 坐标无关. 不考虑外磁场, 理想晶体中与畴壁有关的能量只有 E_{ex} 和 E_K . 晶体总自由能为

$$E = \iiint (E_{ex} + E_K) dx dy dz. \quad (38.86)$$

M_z 的方向余弦为 $\alpha_1 = 0, \alpha_2 = \sin\theta, \alpha_3 = \cos\theta$. 根据式(38.7)和式(38.12), 取近似

$$E_{ex} = A\theta'^2, E_K = K_u \sin^2\theta,$$

因 $\theta = \theta(x)$, 令 $\int dy dz = 1$, 单位面积的畴壁能密度 E 为

$$E = \int (A\theta'^2 + K_u \sin^2\theta) dx. \quad (38.87)$$

平衡条件下, 总自由能极小. 按变分原理, 根据 E 为极小的条件可求得自发磁化的分布 $\theta-x$ 的关系.

出铁型晶体中的一个 [110] 型畴壁中磁化矢量转动的示意图. 其中 X 轴平行于 n , 两侧 M_z 分别平行于 [100] 型轴. 畴壁中 M_z 与 X 夹角保持 $\frac{\pi}{4}$.

满足式(38.85)的畴壁为不产生退磁场的布洛赫壁. 至于带磁荷的畴壁, 它们出现在下

$$\delta E = \int \left[2A\theta' \frac{d\delta\theta}{dx} + 2K_u \sin\theta \cos\theta \delta\theta \right] dx = 0$$

因为

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{d\theta}{dx} \delta\theta \right) = \theta' \frac{d\delta\theta}{dx} + \delta\theta \frac{d^2\theta}{dx^2},$$

故

$$\begin{aligned} \delta E = & \int \left[-2A \frac{d^2\theta}{dx^2} \delta\theta + 2K_u \sin\theta \cos\theta \delta\theta \right] dx \\ & + \int 2A \frac{d}{dx} \left(\frac{d\theta}{dx} \delta\theta \right) dx = 0. \end{aligned}$$

最后一项恒为零, 故

$$\delta E = \int 2(K_u \sin\theta \cos\theta - A \frac{d^2\theta}{dx^2}) \delta\theta dx = 0,$$

即有欧勒方程

$$K_u \sin\theta \cos\theta - A \theta'' = 0. \quad (38.88)$$

第一次积分得到

$$\frac{A}{K_u} \theta'^2 + \cos^2\theta = C. \quad (38.89)$$

在畴壁两侧的磁畴中, $\theta=0$ 及 π , $\theta'=0$, 上式也应适用, 故 $C=1$. 于是上式可写为

$$A\theta'^2 = K_u \sin^2\theta. \quad (38.90)$$

其物理意义是, 在畴壁中各处的交换能密度等于磁各向异性能密度. 因此, M_s 愈接近于易磁化方向时, M_s 方向的变化愈慢, 而接近难磁化方向时变化快. 解上式可得到畴壁中 θ 与 x 的关系. 令 δ_0

$$= \sqrt{\frac{A}{K_u}}, \text{ 可有}$$

$$\cos\theta = - \operatorname{th} \frac{x}{\delta_0}, \quad (38.91)$$

或

$$x = \delta_0 \ln \tan \frac{\theta}{2}. \quad (38.92)$$

图 38.33 为畴壁中 $\cos\theta$ 与 x 的关系. 壁内 M_s 方向的改变服从式

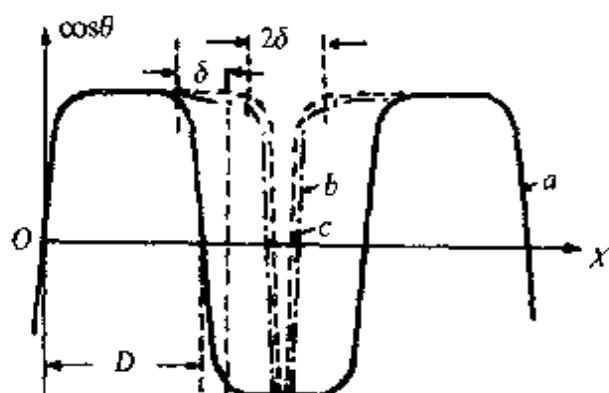


图 38.33 单轴晶体 180° 磁壁内磁化的分布. $\cos\theta-x$ 及 $\theta-x$ 曲线以 $x=0, \theta=\frac{\pi}{2}$ 处的拐点为中心呈对称形状. 通常, 将等效磁壁厚度 δ 定义为

$$\delta = \pi \left(\frac{dx}{d\theta} \right)_{\text{拐点}} = \pi \delta_0, \quad (38.93)$$

$\delta_0 = \sqrt{\frac{A}{K_{u1}}}$ 为磁壁厚度的单位. 表 38.8 为取壁厚为不同数值时, 壁两侧磁矩的方向 θ , 即壁中 M_z 转动的角度及单位面积的磁壁能. 按式(38.93)定义的磁壁厚度 $\delta = \pi \delta_0$ 的磁壁中磁化方向从 23.49° 转到 156.51° . 总转角为 133.02° , 占全转角 180° 的 74% . 但能量密度 $\gamma_0 = 3.67 K_{u1} \delta_0$, 占转角为 180° 的磁壁能 $\gamma = 4 K_{u1} \delta_0$ 的 92% . 表中令 $K_{u1} \delta_0 = \gamma_0$.

表 38.8 单轴晶体中 180° 壁的 θ 及 γ 值

δ	δ_0	$2\delta_0$	$\pi\delta_0$	
x	$-0.5\delta_0$	$+0.5\delta_0$	$-\frac{\pi}{2}\delta_0$	$\frac{\pi}{2}\delta_0$
θ	62.48°	117.52°	40.40°	139.61°
γ	$1.84\gamma_0$	$3.05\gamma_0$	$3.67\gamma_0$	

磁壁能密度 γ 可利用式(38.87)及式(38.90)计算.

$$\gamma = \int_{x_1}^{x_2} (A\theta'^2 + K_{u1} \sin^2 \theta) dx = \int_{\theta_1}^{\theta_2} 2K_{u1} \delta_0 \sin \theta d\theta. \quad (38.94a)$$

将表中的不同 δ 值的两个 θ 值作为式中的 θ_1 和 θ_2 即得到表中相应的 γ 值. 令 $\theta_1 = 0, \theta_2 = \pi$, 得到 180° 磁壁能

$$\gamma = 4K_{u1}\delta_0 = 4\gamma_0.$$

(38. 94b)

式(38. 87)至式(38. 89)亦适用于整个 180° 磁结构. 设磁宽为 D , 引入周期条件, $x_2 - x_1 = 2D$ 时 $\theta_2 - \theta_1 = 2\pi$, 则式(38. 89)中的 C 可由下式给出:

$$\int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{\sqrt{C - \cos^2 \theta}} = 2D/\delta_0.$$

将 C 代入式(38. 89), 解椭圆积分可得

$$\cos \theta = \operatorname{snu} u. \quad (38. 95)$$

snu 为夏可皮椭圆函数, 而

$$u = \frac{\sqrt{C}}{\delta_0} x.$$

图 38. 33 为式(38. 95)代表的 $\cos \theta - x$ 关系, 为以 D 为磁宽的 180° 层状磁结构. δ 为磁壁, $\cos \theta = \pm 1$ 的水平部分相应于磁壁厚 δ 比实际的有很大的夸大.

李雷^[143]对铁型、镍型和钴型晶体中的各类磁壁的 δ 及 γ 作了详细的计算, 列于表 38. 9 中. 表 38. 9 还列出了 Fe, Ni, Co 的 δ_0 和 γ_0 的较准确的数值. 在铁的 [001] 型 180° 磁壁, 镍的 [001] 109° 及 [110] 180° 磁壁中, M_z 从一侧的易磁化方向转向另一侧易磁化方向的过程中, 必将遇到另一个易磁化方向. 按 $E_a = E_k$ 这个普遍规律, 这三种磁壁中均将出现另一个磁畴, 使它们分别分裂成两个 90° 磁壁, 两个 70.53° 磁壁和一个 70.53° 磁壁与一个 109.47° 磁壁. 因此在表中这 3 种磁壁 γ 为相应的两个磁壁能之和, 而磁壁厚度 δ

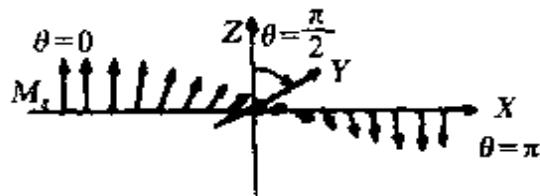


图 38. 34 单轴晶体中 180° 磁壁的磁化分布示意图.

为 ∞ 。当这3种畴壁法线与[001], [110]轴偏离 1° 时, 可避免畴壁计算中的发散, 其值列于括弧中。在实际晶体中这3种畴壁受两侧磁畴自发形变的影响, 除磁晶各向异性能外还有该自发形变引起的磁弹性能影响畴壁结构。计入磁弹性能后使畴壁能稍有提高, 但避免了上述畴壁分裂的问题。图38.35示出铁型晶体中的 180° 畴壁结构的计算结果, 图中及表中的(ms)表示计入磁弹性能的结果。

表 38.9 Fe, Ni, Co 型晶体中不同类型畴壁能密度和等效畴壁厚度

(分别以 $\gamma_0 = K_{u1}\delta_0$, $\delta_0 = \sqrt{A/K_{u1}}$ 为单位)

畴壁类型		[001]	[110]	[111]	[112]	γ_0 ($\times 10^{-3}$ J/m ²)	δ_0 (Å)
Fe	90°	γ 1.00	1.73	1.19			
		δ 3.14	3.97	3.14			
	180°	γ 2.00	2.76			0.62	130
		δ $(12, 63)$	5.60				
Ni	180° (ms)	γ 2.02	2.77				
		δ 10.87	5.59				
	70.53°	γ 0.54	0.46				
		δ 3.85	4.26				
Co	109.47°	γ 1.09	1.37	1.29			
		δ ∞	3.31	3.85		0.14	260
	180°	γ	1.83		2.06		
		δ	∞ $(15, 40)$		7.92		
	180° (ms)	γ	2.19		2.27		
		δ	7.91		4.45		
	180°	γ	4.00			2.05	50
		δ	3.14				

2. 应力对畴壁的影响。应力导致磁弹性能 F_s , 因而影响畴壁

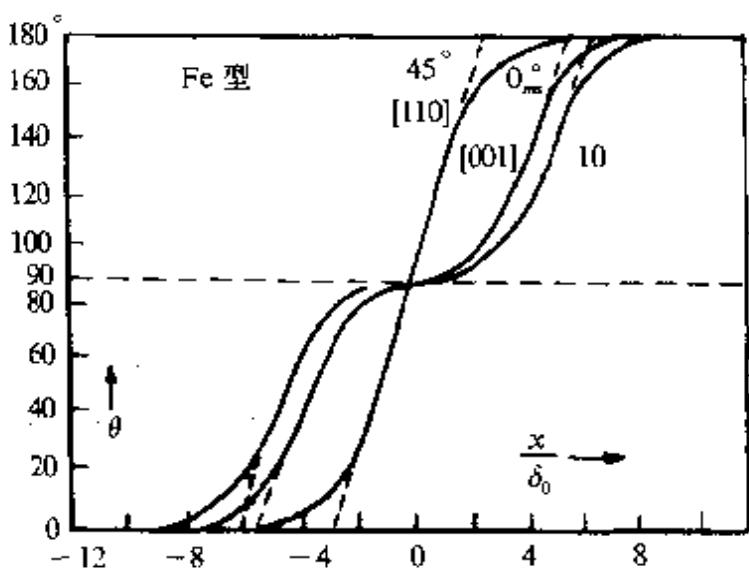


图 38.35 铁型晶体中 3 种 180°畴壁结构.

结构. 将 $F_\theta = -\frac{3}{2}\lambda\sigma\cos^2\theta$ 代替式(38.87)中的 E_K , 则全部计算完全相似, 结果相当于 $\frac{3}{2}\lambda\sigma$ 代替 K_1 , 得出

$$\gamma = 4\sqrt{\frac{3\lambda\sigma A}{2}}, \quad \delta = \pi\sqrt{\frac{2A}{3\lambda\sigma}}$$

为单纯应力各向异性下的畴壁能密度和厚度, 这只适用于 $K_{u1} \ll \frac{3}{2}\lambda\sigma$ 的情况. 若二者大小相当, 可有

$$\gamma_0 = \left[A \left(\frac{3}{2}\lambda\sigma + bK_{u1} \right) \right]^{\frac{1}{2}} = (AK_{eff})^{\frac{1}{2}} = K_{eff}\delta_0, \quad (38.96)$$

$$\delta_0 = \left[A / \left(\frac{3}{2}\lambda\sigma + bK_{u1} \right) \right]^{\frac{1}{2}} = (A/K_{eff})^{\frac{1}{2}}, \quad (38.97)$$

式中 b 是数量级为 1 的常数. 依赖于应力取向, 式中的 σ 可以是均匀的外加应力, 亦可为固体内的种种缺陷引起的不均匀内应力. 对于后者, 上式只适用于内应力起伏波长 $l \gg \delta$, 内应力在畴壁中近似为均匀的情况. γ 及 δ 随 σ 而变.

对于内应力不均匀为高弥散的情况, 设内应力起伏长度 $l \ll \delta$, 如图 38.36 所示, 在缓慢变化的内应力 σ_{i0} 上叠加了一个宽度为 l 强度为 $\Delta\sigma_i$ 的局部应力. 作为近似处理, 设畴壁中 M_z 的方向 $\theta-x$ 关系不受 $\Delta\sigma_i$ 的影响, 则附加的磁弹性能为

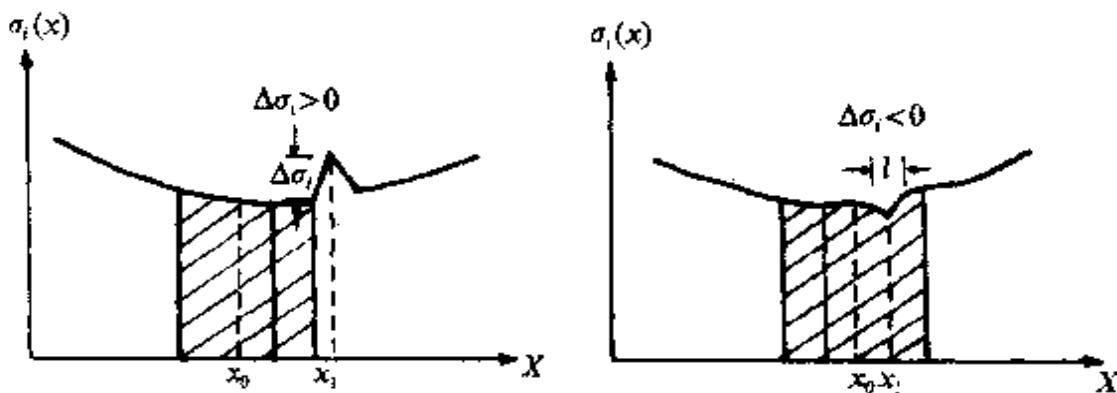


图 38.36 应力与畴壁相互作用($\lambda > 0$).

$$\Delta\gamma_\sigma = \int_{x_1-l/2}^{x_1+l/2} \frac{3}{2} (\sigma_i - \sigma_{i0}) \lambda \sin^2 \theta dx,$$

$$\Delta\gamma_\sigma \approx \frac{3}{4} \Delta\sigma_i \lambda l / \sin^2 \theta. \quad (38.98)$$

若为单易磁化轴晶体,根据式(38.91),可得到

$$\Delta\gamma_\sigma = \frac{3}{4} \Delta\sigma_i \lambda l \frac{1}{\operatorname{ch}^2 \frac{(x_1 - x_0)}{\delta_0}}, \quad (38.99)$$

式中 x_0 为畴壁中点坐标, x_1 为不均匀应力 $\Delta\sigma_i$ 中点坐标, 若 $\Delta\sigma_i \lambda > 0$, 则当 $\theta = 0, \pi$ 或 $(x_1 - x_0) \rightarrow \pm\infty$ 时 $\Delta\gamma_\sigma = 0$, 为极小, $\Delta\sigma_i$ 对畴壁有排斥作用. 反之, 当 $\Delta\sigma_i \lambda < 0$ 时, $\Delta\sigma_i$ 对畴壁有吸引力, $\Delta\sigma_i$ 处于畴壁中间时 $\Delta\gamma_\sigma$ 最低.

3. 磁场对畴壁的影响. 设外磁场 H_e 与单易磁化轴平行, 晶体总自由能中应加入一项 $E_H = -\mu_0 H_e M_i \cos \theta$, 式(38.87)变为

$$E = \int (A\theta' + K_{u1} \sin^2 \theta - \mu_0 H_e M_i \cos \theta) dx. \quad (38.100)$$

通过相似的计算可得到 H_e 作用下的畴及畴壁结构^[8], 已示于图 38.33 中的曲线 b 和 c, 其中 $H_e(c) > H_e(b)$. 外磁场使与磁场同方向的畴的宽度增大, 反向畴宽减小, 即为畴壁位移. 畴壁位移使畴壁厚度减小, 而畴壁能密度增大, 这就是理想晶体中畴壁位移阻力的来源. 当两个相邻的 180° 畴壁发生位移而接触时, 如两畴壁中的 M_i 同向旋转, 则两畴壁接触点的 M_i 出现很大的夹角, 夹角随

H_c 增大而增大, 能量随之提高, 两畴壁不易消失, 如图 38.37(a) 所示. 如两畴壁中的 M_s 反向旋转时, 接触点的 M_s 相互平行, 两畴壁易于消失, 这个理论上的结论已被实验所证实.

若外磁场与两侧磁畴 M_s 方向的等分线重合, 如图 38.38 所示, 则 H_c 不引起畴壁位移, 但两侧中 M_s 的方向发生转动过程. H_c 愈大, φ 愈小. 达到磁饱和时, $\varphi = 0$, 畴壁消失. 经计算, γ 随 H_c 增大而减小, 最后趋于零.

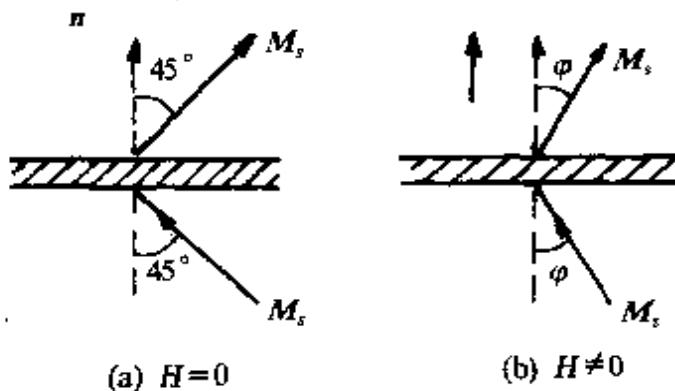


图 38.38 磁场使畴中 M_s 发生单纯的转动过程.

磁场的影响变大, 不可忽略. 图 38.39(a) 为薄膜中布洛赫壁的示意图.

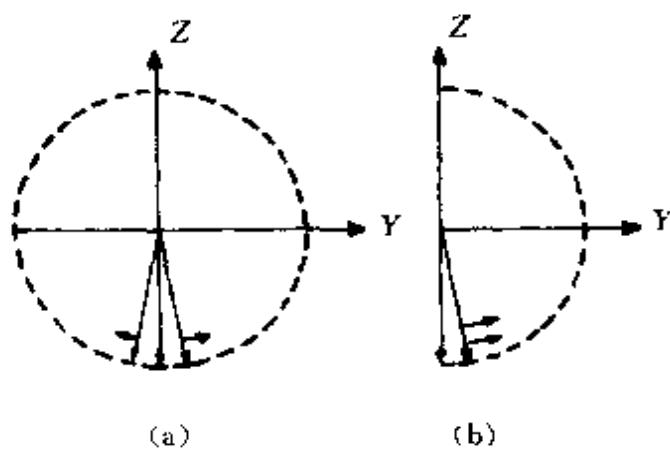


图 38.37 两畴壁接触点处的 M_s 的方向.

(2) 薄膜中的畴壁. 布洛赫畴壁虽然不带磁荷, 但在畴壁与晶体表面交界处可能有 $\nabla \mathbf{M}_s \neq 0$, 出现磁荷. 大块材料内部的畴壁远离表面, 表面退磁场的影响甚微. 当物体尺寸变小时, 布洛赫壁在表面产生的退

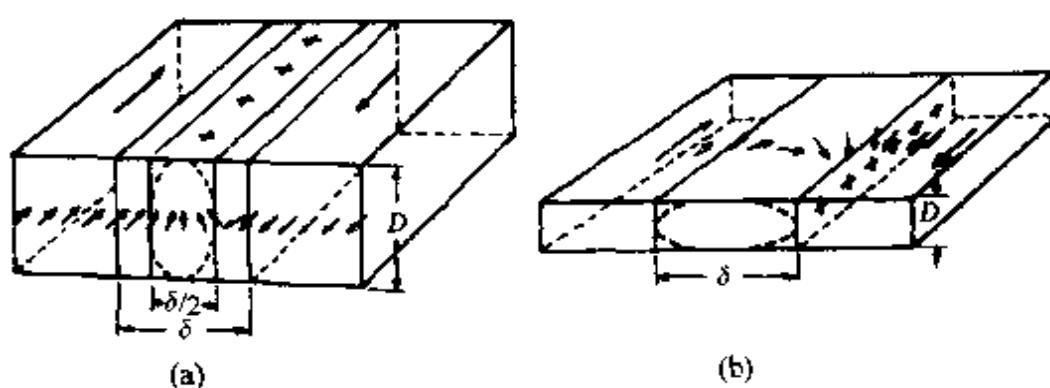


图 38.39 自发磁化在膜面的布洛赫畴壁(a)及奈耳畴壁(b).

相应的畴壁能可以近似地表示为

$$\gamma_B = A \frac{\pi^2}{\delta} + \frac{1}{2} K_{u1} \delta + \mu_0 [\pi \delta^2 / (\delta + D)] M_s^2, \quad (38.101)$$

右侧分别为近似的交换能、磁晶各向异性能和退磁场能。其中引用了式(38.78)表示的退磁因子。适当的 δ 相应于 $\frac{d\gamma}{d\delta} = 0$ 。图 38.40 示出的曲线 B 为 80Ni-Fe 合金薄膜中 γ_B 随膜厚 D 减小而增加的情况。

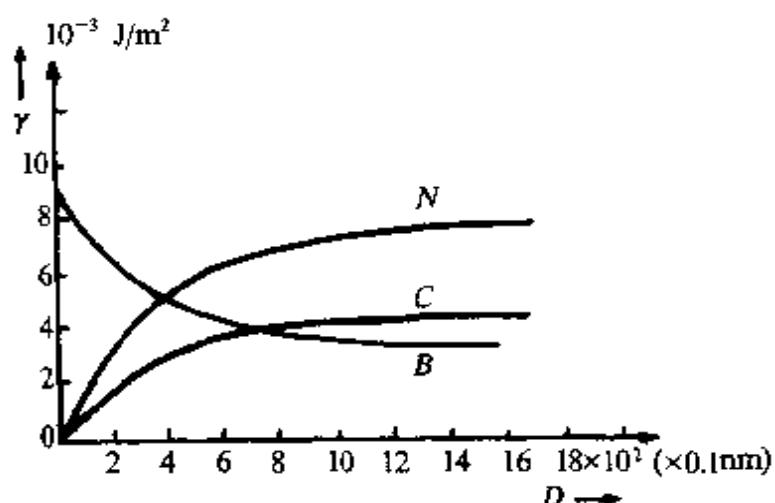


图 38.40 布洛赫壁及奈耳壁能密度对膜厚的依赖关系。

当薄膜厚度足够小时观察到奈耳畴壁。其结构示于图 38.39(b)。壁中 M_s 绕膜面法线旋转，故在晶体表面不出现磁荷，但在畴壁中及两侧出现磁荷。其畴壁能密度近似地为

$$\gamma_N = A \pi^2 / \delta + \frac{1}{2} \delta K_{u1} + \mu_0 [\pi \delta D / (\delta + D)] M_s^2. \quad (38.102)$$

当膜厚减小时， γ_N 随之降低。膜厚时布洛赫壁能量低，膜薄时奈耳壁能量低。临界厚度的近似式为

$$D_c = 1.8 \sqrt{A / \mu_0 M_s}, \quad (38.103)$$

图中所示的约为 35nm。实验发现，当 80Ni-Fe 薄膜厚度 ~ 100 nm 时，观察到布洛赫壁； $D < 30$ nm 时出现纯奈耳壁；而当 $D \sim 60$ nm 时出现了更复杂的十字型或枕木畴壁(cross-tie wall)，它是一种极

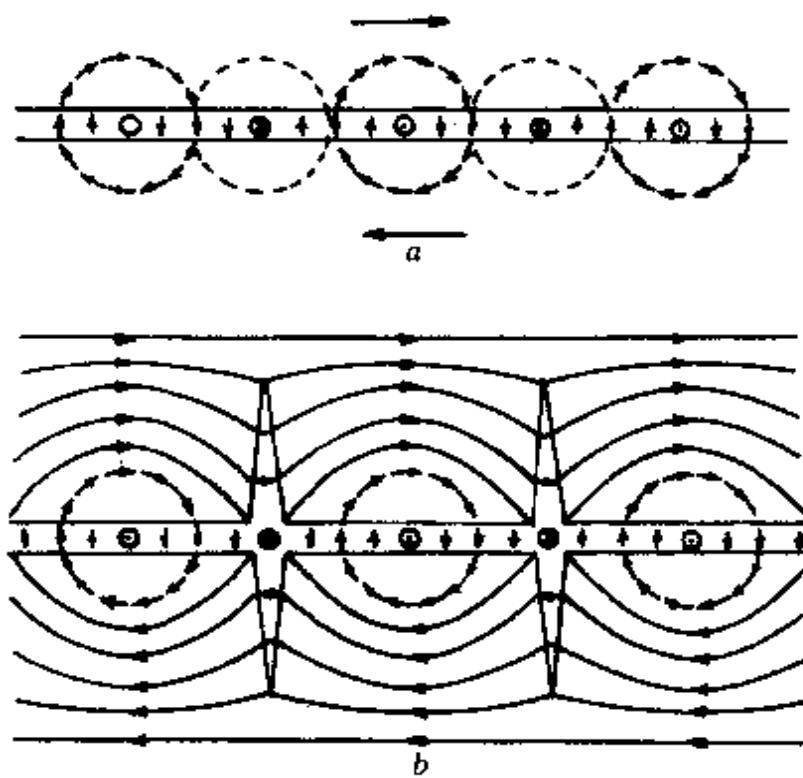


图 38.41 枕木型畴壁的结构及其局部散磁场.

性交替分布的奈耳壁. 奈耳壁的极性交替分布使退磁场能量降低. 但其周围的散磁场使周围磁化不均匀, 如图 38.41(a)所示, 在一对奈耳壁的两侧长出两个枕木型奈耳壁, 使退磁场能量进一步下降, 壁中磁化矢量的方向用箭头表示. 周围的散磁场及两侧的磁化方向用实线示于图 38.41(b). 在两段极性不同的奈耳壁之间也是一个过渡区, 称为布洛赫线. 布洛赫线中 M_z 方向的过渡亦可有不同旋转方向, 如图 38.41(b)中所示.

当薄膜中的磁化方向与膜面垂直时, 磁畴在薄膜表面产生正、负磁荷, 布洛赫畴壁可以存在, 但壁中 M_z 方向的过渡亦可有两种旋转方向, 如图 38.42(a)示出的一种, 左侧为从膜面上方观察的磁畴及畴壁示意图. 圆形畴壁包围着向下磁化的磁泡畴, 畴壁外 M_z 向上, 畴壁中点磁化方向与膜面平行, 其方向亦可相反. 图 38.42(b)所示的畴壁由不同旋转方向的布洛赫壁段组成. 两段极性不同的布洛赫壁之间为布洛赫线, 全称为垂直布洛赫线(VBL). 右侧为磁泡及 VBL 的立体示意图. 磁泡畴可作为存储信息的载体, 磁泡存储器已经实用化. 以布洛赫线作为存储信息的载体的超

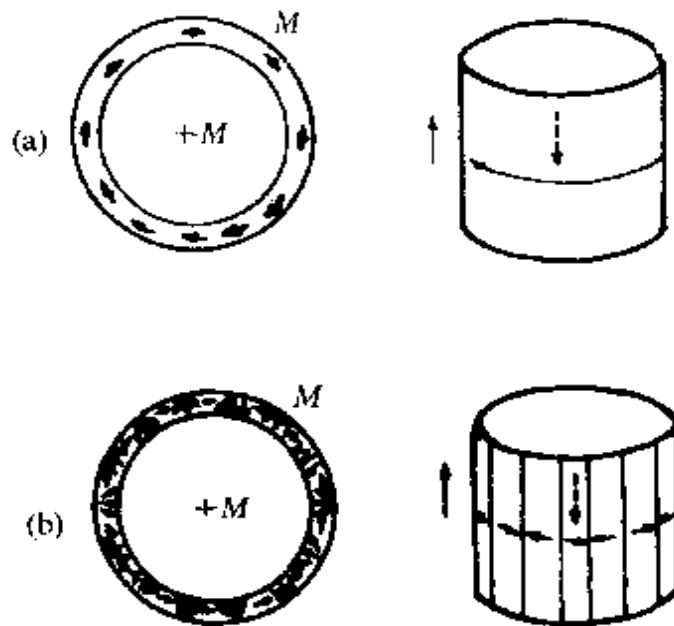


图 38.42 磁泡畴及布洛赫线示意图.

高密度 VBL 存储器于 1983 年被提出, 目前正处于研究阶段.

(c) 磁畴^[134]

(1) 大块材料磁畴宽度与表面畴. 大块材料常具有多层结构. 磁畴的形状、尺寸、磁化方向的分布等随材料而异, 并对材料磁性发生影响. 复相或细晶粒的硬磁材料中的磁畴复杂而细小; 单晶及软磁材料常具有粗大的磁畴. 单晶或晶粒内部磁畴常较整齐而粗大, 与磁畴 M_s 方向不平行或垂直的表面上常有复杂的磁畴花样.

设想一个外形四方, 体积为 $1 \times 1 \times L$ 的晶体, 如图 38.43 所示. 4 个侧面与单易磁化轴平行, 顶、底两面与易向垂直. 磁畴为片状 180° 畴, 宽度为 D . 顶、底两面出现正、负相同的磁荷, 并产生退磁场. 与磁畴结构有关的能量为畴壁能 E_r 和退磁场 E_M . 根据式 (38.82), 可得

$$E = E_r + E_M = \gamma \frac{L}{D} + 1.7 M_s^2 D \times 10^7.$$

E_M 的降低要求 D 变小, 但畴壁总面积及畴

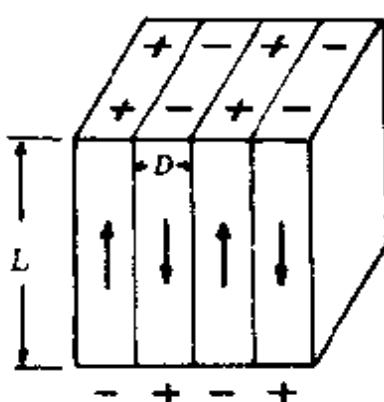


图 38.43 片状畴结构.

壁能 E_r 升高。由于两项能量的竞争，适中的磁畴宽度 D_0 决定于总能量的极小， $\frac{dE}{dD} = 0$ ，于是

$$D_0 = \left(\frac{\gamma L \times 10^7}{1.7 M_s^2} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (38.104)$$

相应的能量为

$$E_0 = 2 \times 1.7 M_s^2 D_0 = 2 [1.7 M_s^2 \gamma L]^{\frac{1}{2}}, \quad (38.105)$$

顶、底内侧的退磁场可能引起该处出现表面磁畴。一种可能的表面畴为等边三角形截面的柱体，如图 38.44 所示，其磁化方向与上、下表面平行，并与片状 180° 畴形成闭合磁路，使退磁场能 E_M 为零，故称为封闭畴。但封闭畴的磁化方向沿难磁化方向，有较高的磁晶各向异性能，晶体总能量为

$$E = E_r + E_K = \gamma \frac{L}{D} + K_{u1} \frac{D}{2}.$$

适中的畴宽 D_0 及相应的能量 E_0 为

$$D_0 = \left(\frac{2\gamma L}{K_{u1}} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (38.106)$$

$$E_0 = (2\gamma L K_{u1})^{\frac{1}{2}}. \quad (38.107)$$

对于给定的材料，比较两种畴结构的能量 E_0, E ，低的为较稳定而可能出现的结构。

实验发现，片状 180° 畴在单易磁化轴晶体中经常出现。但上、下表面畴有多种多样，随材料性能及纵向尺寸 L 而异。图 38.45 示出的是在钴的 (0001) 面上观察到的一种锥形表面畴的示意图。图 38.46 示出的是不同 L 的六角铁氧体 (0001) 面上的表面畴，这些表面畴的出现使表面磁荷的分布有利于降低退磁场能，但表面

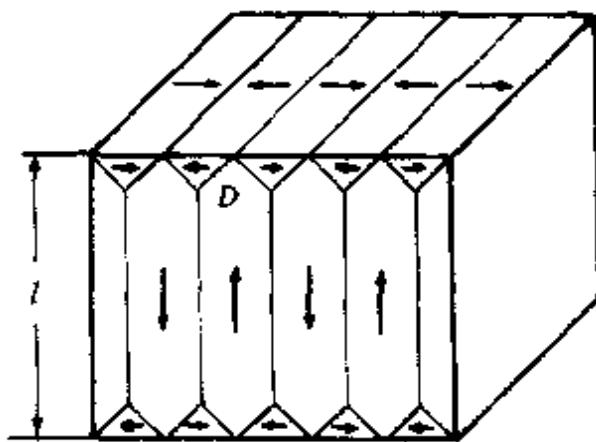


图 38.44 表面封闭畴结构。

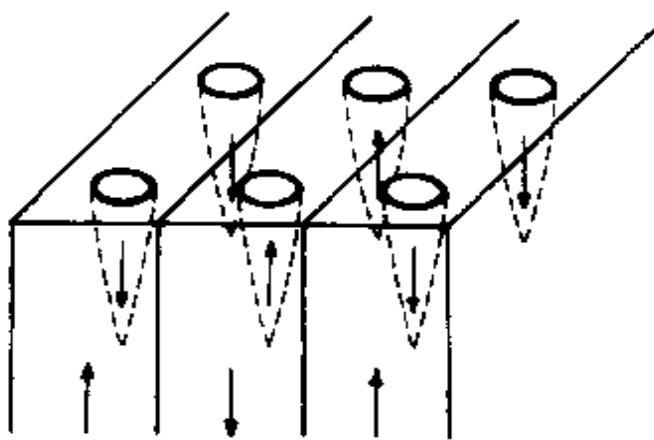


图 38.45 钴的表面畴示意图.

畴仪处于表面附近, 不深入到晶体内部, 因而畴壁总面积及畴壁能不致过多地增加.

在多易磁化轴晶体中, 情况有所不同. 在铁型晶体中确实观察到在图 38.44 中给出的完全封闭畴. 这是由于封闭畴中 M_s 亦指向易

磁化方向, 磁晶各向异性能未提高. 但封闭畴与内部的片状主畴的 M_s 互成 90° , 自发磁致伸缩的不一致引起封闭畴中附加的磁弹性能 E_a , 限制了主畴宽度无限增长. 经计算

$$D_0 = (4\gamma L/C_{11}\lambda_{100}^2)^{\frac{1}{2}}, \quad (38.108)$$

$$E_a = (\gamma C_{11}\lambda_{100}^2 L)^{\frac{1}{2}}. \quad (38.109)$$

图 38.47 示出为 Fe 型晶体的一个表面与易磁化方向相差不大的角度时观察到的一种树枝状半封闭表面畴. 图中给出其结构的 3 个投影图. 在镍型晶体中, 若表面合适, 可以观察到 109° 及 71° 的畴结构.

对以上一些简单情况的分析, 可以得到两条规律. 其一, 内部畴宽与表面畴有密切联系, 而依赖于晶体磁性. 例如畴壁能密度 γ 愈高, 主畴愈宽; 其二, 主畴宽度 $D_0 \sim \sqrt{L}$. 自发磁化方向的晶体尺寸愈大, D_0 就愈大.

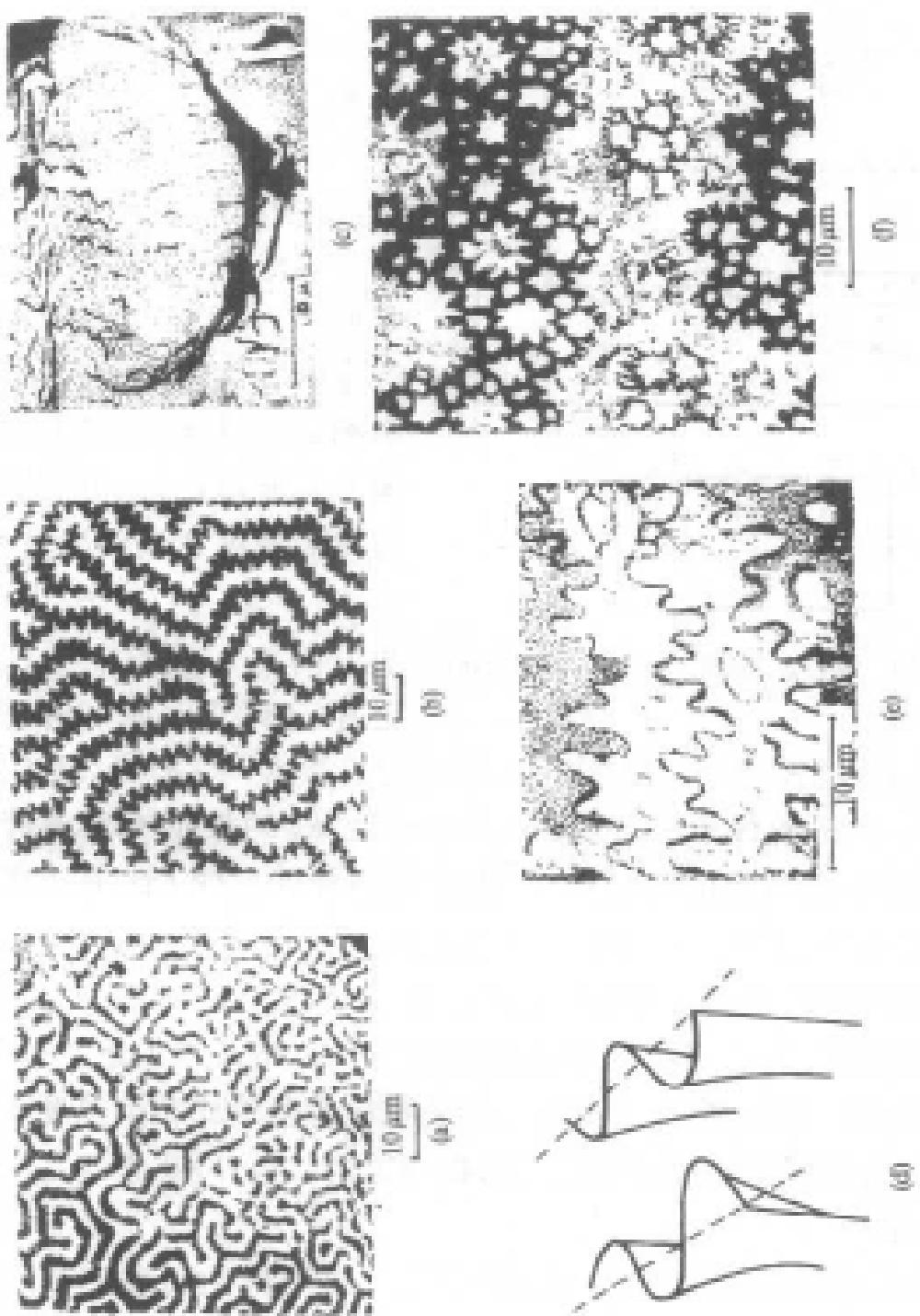
在多晶体中, 除磁性体表面外, 晶粒间界处的退磁场及界面次级畴亦影响晶粒内的畴结构及其宽度. 为了降低晶界退磁场, 相邻晶粒磁畴的磁化方向虽然不同, 但磁畴往往连续, 畴壁跨晶界. 如图 38.48 所示, 在晶界处常出现剑状次级畴以降低退磁场.

经研究发现, 多晶中的畴宽依赖于晶粒尺寸 L , 即

$$D_0 \sim L^n. \quad (38.110)$$

对于不同材料及不同结晶学组织, n 可取不同数值^[334].

图33.46 大海螺壳的L_n不同时刻的表面图。



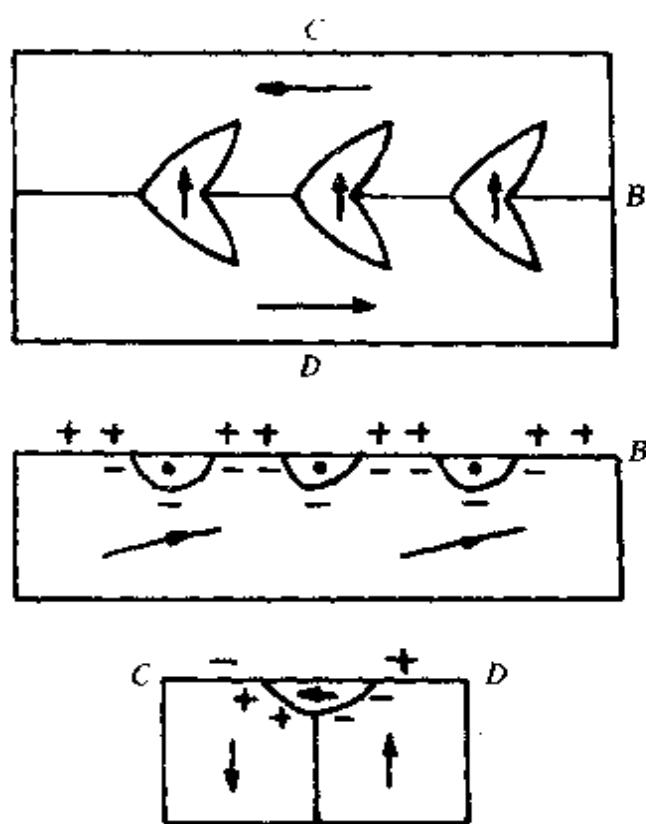


图 38.47 树枝形表面畴中磁化方向的分析.

(2) 固体缺陷对磁畴的影响. 实际的材料中存在着各种固体缺陷, 对磁畴结构和技术磁化性能有很大的影响.

(i) 内应力对磁畴的影响. 各种缺陷在固体中均产生一定的内应力, 内应力引起的磁弹性性能对磁畴结构产生两方面的影响. 其一为影响磁畴中自发磁化的方向及其能量; 另一方面影响畴壁能密度 γ 及畴壁位置. 当 $K_1 \gg \lambda\delta_i$ 时, 畴中 M_s 的方向由磁晶各向异性决定, 但磁畴中有附加的磁弹

性能 F_s , 曾由式(38.56)和式(38.57)给出, 当 $K_1 \sim \lambda\sigma_i$ 时, M_s 的方向由 $E_K + E_s$ 的极小决定, 当 $K_1 \ll \lambda\sigma_i$ 时, E_s 的极小决定磁畴中 M_s 的方向, 并决定磁畴结构. 当内应力同号区长度 l 比磁畴宽度 D 大时, 在应力同号区可能出现成团的 180° 畴, 如图 38.49(a) 所示, 畴壁常处于应力及畴壁能 γ 的极小处. 而在应力变号处可能出现 90° 畴壁. 当 $l \sim D$ 时, 应力同号区为一磁畴, $\sigma_i = 0$ 处为 90° 畴壁, 如图 38.49(b) 所示. 当 l 特小的局部应力范围比畴壁厚度 δ 还小时, 应力对畴壁能及畴壁位置的影响见式(38.99)及图 38.36 及有关讨论.

(ii) 非磁性掺杂产生的次级畴^[33]. 当强磁体的磁畴中出现非磁性或弱磁性宏观掺杂时, 其界面上 $\nabla \cdot M_s \neq 0$, 出现磁荷, 引起内退磁场, 或称为散磁场. 图 38.50 示出硅钢中的颗粒状掺杂, 左侧为一裸露掺杂, 其退磁场能约为

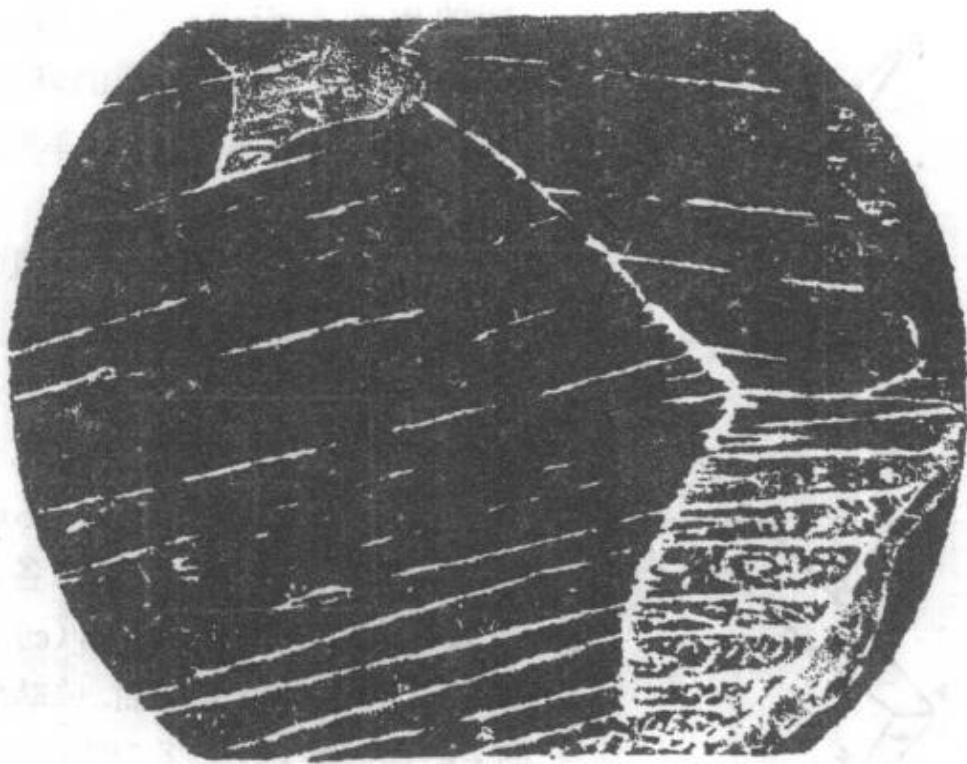


图 38.48 硅钢多晶中的磁畴.

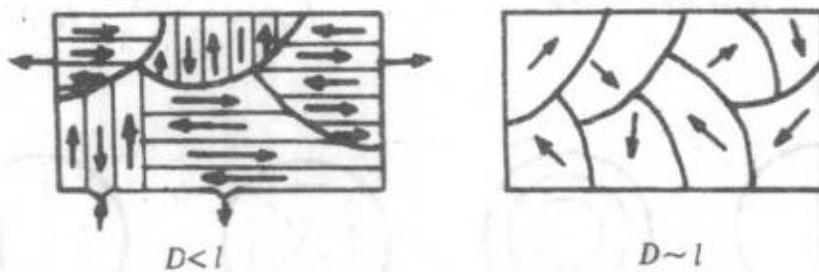


图 38.49 内应力对磁畴结构的影响.

$$E_D = E_M = \frac{2\pi}{3} \mu_0 M_s^2 d^3,$$

d 为掺杂尺寸, 右侧具有附加的次级畴. 次级畴降低了退磁场能, 但增加了畴壁能和磁弹性性能

$$E_s = E_r + E_M + E_\sigma.$$

令 $E_0 = E_s$, 可求得临界尺寸 d_c , $d < d_c$ 的掺杂不带次级畴; $d > d_c$ 的掺杂具有次级畴. 经计算, 铁的 $d_c \sim 10^{-5}$ cm. 在各种类型的强磁材料中的颗粒形和片状脱溶体以及空泡和人为缺陷上均观察到这种剑状次级畴, 它们对技术磁化性能有重要影响.

(d) 单畴^[135] 当强磁体的尺寸很小时, 成为多畴结构后畴壁

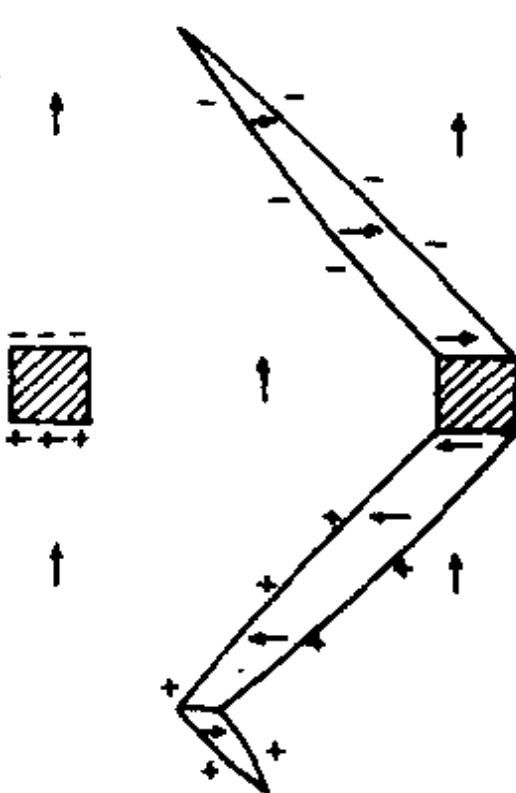


图 38.50 混杂及其次级畴.

能的出现高于退磁能的降低,因而使单畴成为能量低的状态.这种强磁颗粒呈单畴状态,单畴颗粒常具有高矫顽力.

用能量比较的方式可以粗略地估计单畴颗粒的临界尺寸,图 38.51 示出球状微小晶体中退磁状态下的几种可能的自发磁化分布模型:(a)为单畴状态;(b,c,d)分别示出多畴状态,其中磁各向异性分别为,(b)十分微弱,(c)三易磁化轴,(d)单易磁化轴.单畴状态时,只有退磁场能.若球形颗粒的半径为 R ,

$$E_a = \frac{\mu_0}{6} \left(\frac{4\pi^3}{3} \right) R^3 M_s^2. \quad (38.111)$$



图 38.51 微小球形颗粒中可能的磁化分布.

状态(b)不是截然分开的多畴,无畴壁, M_s 的方向沿球体中许多圆柱壳层作连续变化,只需考虑交换能.经计算,能量为

$$E_b = \frac{4\pi J S^2 R}{a} \left[\ln \frac{2R}{a} - 1 \right], \quad (38.112)$$

式中 J 和 a 为交换常数和晶格常数,状态(c)为 90°畴结构,且

$$E_c \cong 2\gamma_{90}\pi R^2. \quad (38.113)$$

状态(d)的能量约为

$$E_d = \frac{1}{2} \frac{\mu_0}{6} \left(\frac{4\pi}{3} R^3 M_s^2 + \pi R^2 \gamma_{180} \right) \quad (38.114)$$

令 E_s 分别等于 E_b , E_c 和 E_d , 即可得到不同情况下的单畴临界尺寸 $d_c = 2R_c$, 它们分别满足

$$\frac{\frac{d_c^2}{\ln \frac{d_c}{a} - 1}}{\frac{72JS^2}{\mu_0 a M_s^2}}, \quad (38.115)$$

$$d_c = \frac{18}{\mu_0} \frac{\gamma_{90}}{M_s^2}, \quad (38.116)$$

$$\text{及 } d_c = \frac{18}{\mu_0} \frac{\gamma_{180}}{M_s^2}. \quad (38.117)$$

对于铁, 根据式(38.115)得到 $d_c \sim 40\text{nm}$. 根据式(38.116)得到 $d_c = 3\text{nm}$, 而铁的 90°畴壁厚度约为 40nm, 用式(38.116)和式(38.117)有关的模型对铁显然不合适, 因为它们导致了 $\delta > d_c$ 的结论是不合理的. 这说明将大块材料中的磁畴和畴壁的概念和数值搬到单畴计算中至少对铁是不适宜的. 钴的结果似较合理.

合理的理论方法不应对磁畴结构作预先的假设然后进行能量分析与比较, 而应根据自由能极小的原理对磁化矢量的平衡分布及单畴临界尺寸进行计算, 这就是微磁学理论^[136]. 畴壁的计算即为一维条件下的微磁学理论的例子. 单畴颗粒的处理为三维问题, 数学上有更大的困难, 布朗^[136]及阿哈罗尼^[137]等有系统的近似计算. 蒲富格等进行了严格的计算^[138], 其结果与更早康道尔斯基的近似理论相似^[18]. 对于一个长半轴为 a 的旋转椭球, 当长轴与单易磁化轴及外磁场 H 平行时, 根据自由能极小, 有

$$\delta \int (E_{ex} + E_K + E_M + E_H) dv = 0,$$

得到磁场作用下椭球短半径方向的单畴临界尺寸为(cgs 制)

$$R_{cc} = \frac{0.95}{M_s} \left[\frac{10A}{N_a - \frac{H}{M_s} - \frac{2K_{u1}}{M_s^2}} \right]^{\frac{1}{2}} \text{ 或 } \left[\frac{10A}{\left| N_a - \frac{H}{M_s} - \frac{2K_{u1}}{M_s^2} \right|} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (38.118)$$

可以看到, a 方向退磁因子 N_a 愈小, 磁各向异性常数 $\frac{2K_{u1}}{\mu_0 M_s}$ 愈大, 临界半径愈大. 当磁场与 M_s 方向相反时, $H < 0$, H 愈大, R_c 愈小, $H = 0$ 时的临界半径为

$$R_{ci} = \frac{0.95}{M_s} \left[\frac{10A}{N_a - \frac{2K_{u1}}{M_s^2}} \right]^{\frac{1}{2}} \text{ 或 } \left[\frac{10A}{\left(N_a - \frac{2K_{u1}}{M_s^2} \right)} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (38.119)$$

但 R_{ci} 不是稳定的临界半径, 在反向磁场作用下, 小于 R_{ci} 的单畴粒子中有一部分的 $R > R_{ci}$, 失去单畴状态, 将单畴均匀转动过程的矫顽力 $H_c = -M_s(N_R - N_o) - \frac{2K_{u1}}{M_s}$ 代入式(38.118), 可得到稳定单畴的临界尺寸, 即

$$R_c = \frac{0.95}{M_s} \left(\frac{10A}{N_R} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (38.120)$$

凡 $R \leq R_{ci}$ 的颗粒在任何负磁场作用下恒为单畴, 单畴常具有高的矫顽力, 获得单畴为寻求硬磁的一个途径, 故其临界尺寸有重要的实用意义. 表 38.10 列出一些材料的临界半径. 表中的铁和镍用式(38.120), 椭球形时令 $N_R = 2\pi$. 后三种材料的 R_c 用公式(38.120), 它们的 R_c 用布朗给出与式(38.120)相似的公式.

表 38.10 一些材料的单畴临界半径

材 料	$A(\times 10^{-7} \text{ J/cm})$	$M_s(10^3 \text{ A/m})$	$\gamma_{180}(\text{J/cm}^2)$	$R_{ci}(\text{nm})$	$R_c(\text{nm})$	形 状
铁				17		球形
				14		椭球
镍				39		球
				32		椭球
钴	2.6×10^{-5}	1,431	14.4×10^{-7}	11.4	50	球形
SmCo ₅	2.6×10^{-6}	855	69.3×10^{-7}	16.8	680	球形
MnBi	1.0×10^{-5}	600	12×10^{-7}	17	250	球形

(e) 观察磁畴的实验方法 直接观察磁畴已成为研究畴结构及磁化过程的重要实验手段, 观察磁畴的实验方法有几种, 这里只

简介几种重要方法的基本原理,详细的介绍可查阅有关专著及文献^[1-31,134]。

(1) 粉纹法. 粉纹技术为最早的实验方法, 研究设备简单, 在一般实验室均可实现, 因而应用较为广泛, 其原理与工业上的磁粉检验相似. 从前面关于畴壁和磁畴结构的讨论中可以看到, 当晶体表面与磁畴中磁化方向不平行时, 表面出现磁荷, 引起表面散磁场, 即局部的退磁场; 如晶体表面与磁畴中的磁化方向平行时, 磁畴处无散磁场但畴壁中的磁化矢量在与样品表面相交处, 出现垂直分量, 产生散磁场. 如果将足够细的铁磁粉末的胶状悬浮液涂在样品表面上, 这些铁磁粉末受到表面局部散磁场的作用集中在那些磁场最强的地方形成一定分布, 这些分布描绘出表面的磁畴结构或表面畴壁的轨迹.

为了使观察到的磁畴确实是内部磁畴结构在表面的反映, 而不是由表面抛光过程遗留的表面层应力决定的特殊磁畴, 需要进行特殊处理. 一般来说, 在机械磨光后还要进行电解抛光, 以消除机械磨光造成的表面应力层. 显示磁畴结构的磁粉悬浮液不难自制, 通常是将用化学沉淀法制备的 Fe_3O_4 粉与适当浓度的肥皂水溶液混合, 并搅拌成为悬浮液.

通常用金相显微镜观察样品表面的粉纹图, 但对于观察十分精细的表面畴结构, 使用光学显微镜较为困难. 因这时, 磁粉颗粒尺寸必须很细, 悬浮液浓度稀薄, 光学显微镜的对比度下降. 改进的方法是使用透射电子显微镜, 但需要制备固化的粉纹图形复型, 这就需要配制特殊的可以固化的磁粉悬浮液. 当其在样品表面形成磁畴粉纹图后, 悬浮液固化为几十纳米的薄膜, 并保持其粉纹图, 然后用透射电镜观察, 效果甚佳.

粉纹法的局限性在于它只观察到表面畴结构, 此外, 如欲观察磁畴的动态, 则由于磁粉的惯性及在悬浮中的粘滞性, 只限于缓慢变化的畴结构. 最后, 限于溶液沸点和冰点, 观察的温区不能太大, 而变温下的磁畴观察具有特殊意义, 还应指出的是, 通常的磁粉粒度约 10^{-4} 至 10^{-5} cm, 而畴壁厚度常为 10^{-7} cm 或更小, 因此观察到

的畴壁厚度不是真正畴壁厚度.

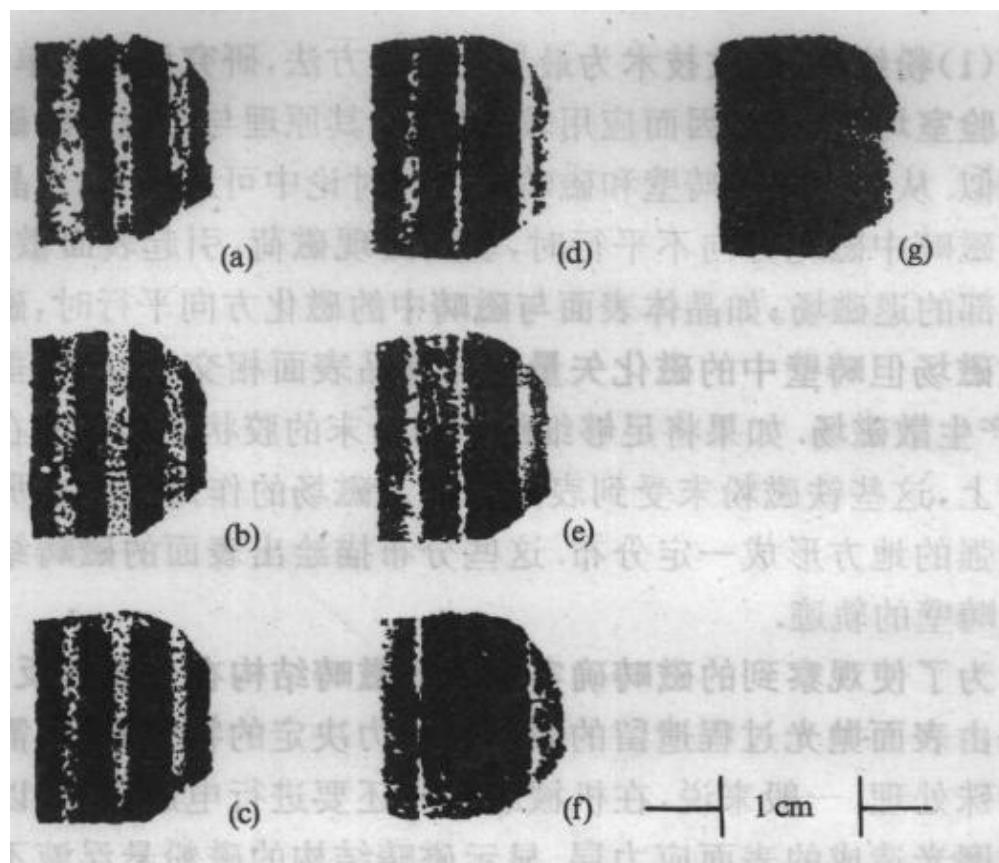


图 38.52 用克尔效应观察到的畴结构.

(2) 磁光效应. 线偏振光从一个铁磁体透射或反射后, 偏振面发生一定程度的转动, 转动方向决定于强磁体的磁化方向, 这个现象称为磁光效应. 前者称为法拉第效应, 后者为克尔效应, 这两种效应均可用以观察磁畴. 法拉第效应只适用于光可透射的样品. 它可观察到样品内部的畴结构, 对不透光的样品常用克尔效应观察其表面磁畴结构. 由于不同磁化方向的克尔旋转角之差很小, 为了增加对比度, 必须采取某些技术, 如在晶体表面镀一层 ZnS 增强层. 图 38.52 示出的是用克尔效应在钴晶体表面上观察到的畴结构随磁场的变化状况, 其亮、暗带为磁化方向互成 180° 的畴. 随着磁场的增大, 亮畴缩小, 暗畴扩大, 畴壁移动, 最终导致完全饱和.

磁光法的优点在于(i)可在不同温度下进行; (ii)它可观察磁畴, 亦可观察畴壁, 有些 K 及 $\lambda\sigma$ 很小的材料(如玻莫合金), 其畴壁很厚甚至没有畴与畴壁的明显界线, 畴壁散磁场很弱, 用粉纹法

不易观察；(iii)磁光法可用于观察磁畴动态过程，如配以闪频技术便可取得良好效果。

(3) 电子显微镜

—洛伦兹显微镜。用电子显微镜直接观察磁畴的原理基于电子束通过样品时受到磁畴中内磁场 $B = 4\pi M$ 的洛伦兹力的作用而发生偏转。这种偏转随磁畴中磁化矢量方向不同而异，因而描绘出磁畴图形。故用透射电镜直接观察磁畴常称为洛伦兹电镜术。图 38.53 示出的是电子束通过具有 180° 畴结构的薄膜时发生偏转的示意图。这种方法的优点是分辨率高，可改变温度以及跟踪动态过程，并可同时观察磁畴与晶体缺陷，从而便于研究二者间的相互作用。但透射电镜要求样品厚度减薄到 100nm 以下。除透射电镜外，扫描电镜亦可用于观察磁畴，它的原理在于磁畴产生的局部散磁场对电子束运动的影响，它可对大块样品的表面畴方便地进行观察。

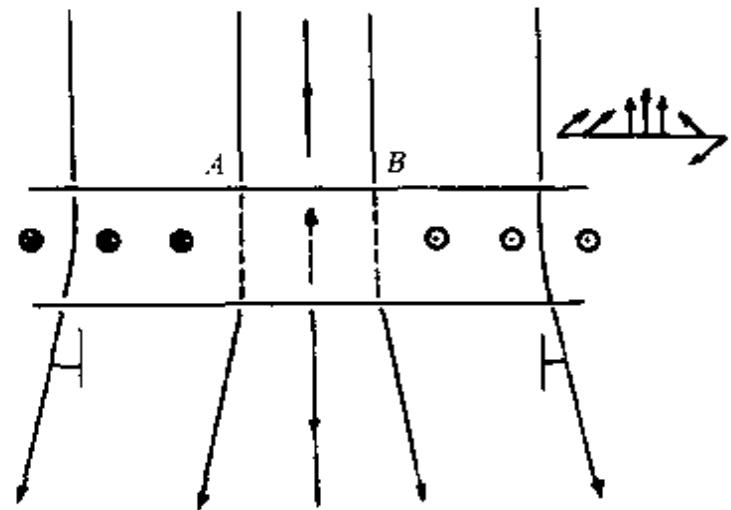


图 38.53 洛伦兹显微术的原理。

(4) 磁力显微镜。这是近几年在隧道电子显微术的基础上发展的新技术，原理基于磁畴在样品表面产生的散磁场对磁性探针的磁作用力已有操作方便的商品。

(5) X 光技术。由于磁畴的自发形变依赖于磁化方向，因而透射 X 光的衍射可以给出磁畴结构的图形。这个方法可以观察到相当厚的样品的内部磁畴结构。

(6) 其他方法。观察磁畴结构的方法还有

(i) 利用偏振中子射线的去偏效应和偏振面旋转效应来观察磁畴结构的方法。

(ii) 铁磁探针法。例如利用玻莫合金探针或克尔效应探针等检

测磁畴散磁场.

(iii) 此外利用对巴克豪生效应的检测和磁致伸缩及磁电阻的测量也可取得有关磁畴结构的信息.

§ 38.4 磁化过程和磁化曲线

(a) 磁化过程和磁化曲线的基本特征

(1) 三种磁化过程. 铁磁体的磁化强度 M 为单位体积中磁畴磁矩的矢量和, 若第 j 个磁畴的体积为 V_j , 磁化强度为 M_j , 其 M_j 与测量方向夹角为 θ_j , 则沿测量方向的磁化强度为

$$M = \sum_j M_j V_j \cos \theta_j.$$

退磁状态时, 相应于示意图 38.54(a), 且

$$M = \sum_j M_j V_j \cos \theta_j = 0.$$

与外磁场改变量 ΔH 相对应的磁化强度的变化为

$$\Delta M_H = M_s \sum_j \cos \theta_j \Delta V_j + M_s \sum_j V_j \Delta \cos \theta_j + \sum_j V_j \cos \theta_j \Delta M_s.$$

上式相当于三种磁化过程, 第一项只有磁畴体积的相对变化或畴壁移动, 称为畴壁位移过程, 即图 38.54(b). 第二项只有磁畴磁化方向的变化, 称为磁畴转动过程, 见图 38.54(c). 第三项只有 M_s 的数值的增长, 称为内禀磁化过程, 示于图 38.54(e). 前两项乃由于磁场作用磁畴结构发生重新调整, 为强磁物质磁化的主要来源, 第三项是指磁场使磁畴的磁化强度超过自发磁化强度的部分. 通常, 磁场远小于分子场, 故第三项对技术磁化的贡献远小于前二者. 此过程为铁磁状态下的顺磁磁化过程, 又称顺行过程.

一般来说, 在磁化曲线的任意部分, 这三种过程都可能存在. 但定量地考虑, 在不同材料(特别是不同磁场下)各有所重. 图 38.55 示出一条典型的磁化曲线, 多数强磁材料在低磁场下, 如图中 I、II 部分, 即膝点以下, 常以畴壁位移为主, 第 III 部分以转动过程为主, 在这三部分中, 内禀磁化的贡献的绝对量和相对量都很

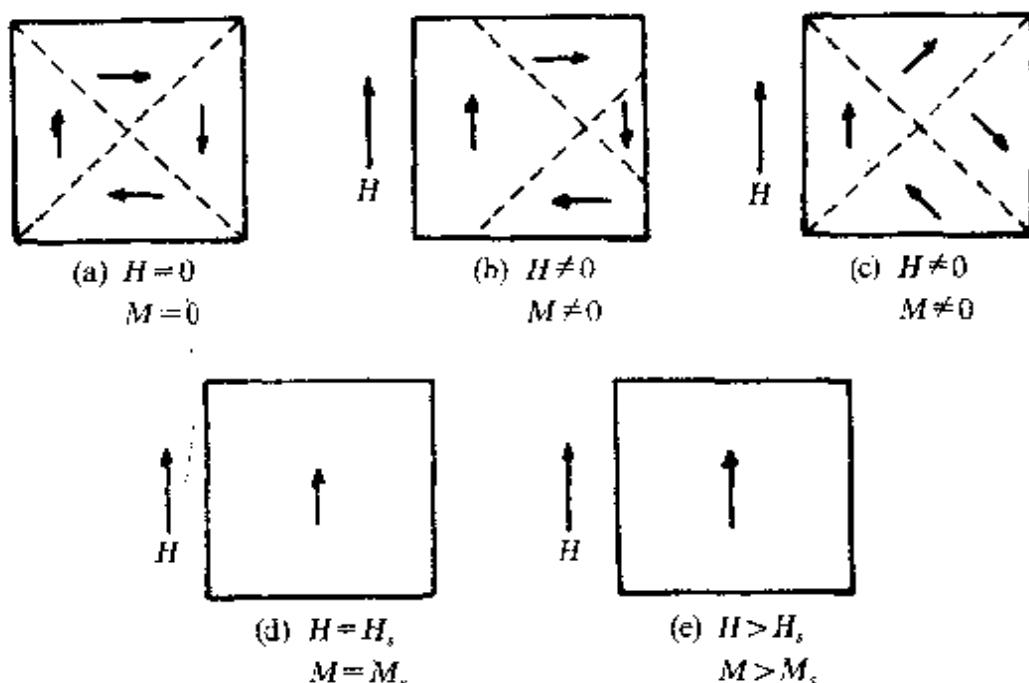


图 38.54 三种磁化过程示意图.

小,可以略去. 磁化曲线的高场部分(IV)称为趋近饱和部分, 才逐渐以内禀磁化为主. 图 38.54(d)示出的饱和磁化点在实验上是难以确定的. 在趋近饱和曲线上, 三种磁化过程常同时存在, 需要通过外插来确定自发磁化强度.

(2) 可逆和不可逆磁化过程. 强磁物质常具有磁滞的特征, 图 34.2 中曾示出磁带回线, 这说明技术磁化过程中有不可逆过程. 在较低的正、负磁场土 H_s 间反复磁化都可得到磁带回线, 如图 38.56 所示. 不可逆磁化过程在相当大的磁场范围中存在, 直到磁场使磁化达膝点以上时, 不可逆过程逐渐消失. 此时, 可测得最大磁带回线, 称为极

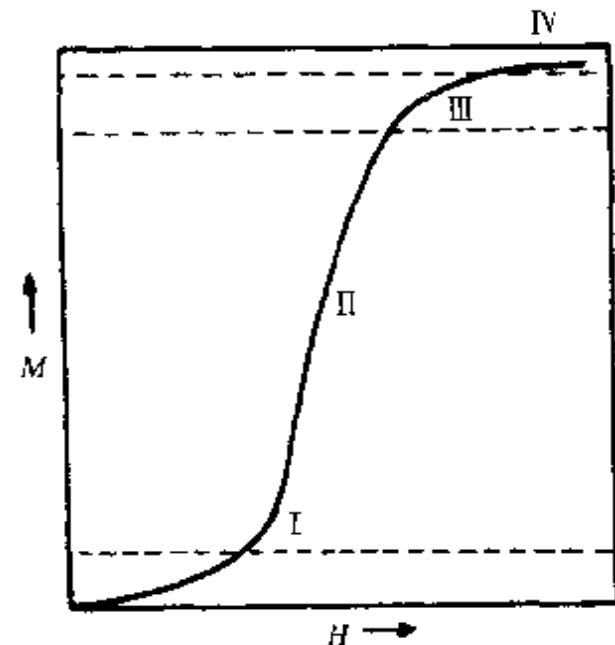


图 38.55 磁化曲线的四部分.

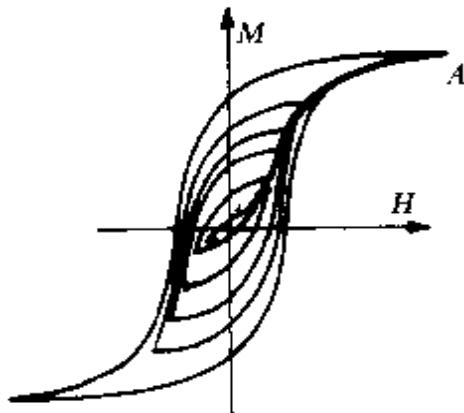


图 38.56 局部磁滞回线.

限回线. 强磁物质的矫顽力和剩磁指极限磁带回线上的 H_c 和 M_r .

强磁物质有多种用途, 其磁化率和磁导率有多种定义, 最重要的有下述几种.

(i) 全磁化率 $\chi = \frac{M}{H}$, 其极大值称最大磁化率 χ_m . 当磁场趋于零时, 其极限为初始磁化率, $\chi_i = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{M}{H}$, 为磁化曲线上零点的斜率.

(ii) 微分磁化率 $\chi_d = \frac{dM}{dH}$, 为磁化曲线上各点的斜率.

(iii) 微增磁化率 $\chi_A = (\frac{\Delta M}{\Delta H})_{\Delta H > 0}$, 示于图 38.57, 微分磁化率 $\chi_d = \lim_{\Delta H \rightarrow 0} \chi_A$.

(iv) 可逆磁化率 $\chi_r = \lim_{\Delta H \rightarrow 0} (\frac{\Delta M}{\Delta H})_{\Delta H < 0}$, 亦示于图 38.57.

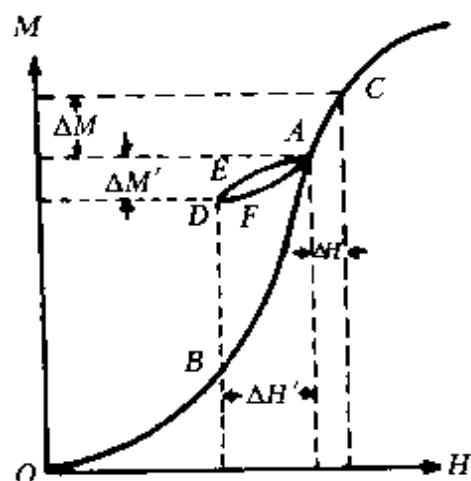


图 38.57 几种磁化率.

设磁状态原处于图中 A 点, 当磁场增加 ΔH 时, M 沿磁化曲线上升至 C 点, 增加 ΔM , 但当 H 减小 $\Delta H'$ 时, M 不沿磁化曲线而沿一局部回线下降至 D 点而非 B 点, 说明磁化的不可逆和可逆过程. 可逆磁化率只包含可逆磁化过程, 微分磁化率包含了可逆及不可逆磁化

$$\chi_d = \chi_r + \chi_{ir}.$$

图 38.58 示出典型的 $\mu-H$ 和 $\mu'-H$

曲线. μ 与 $(\mu_r)_i$ 相等. 一般, 在极低磁场下和极高磁场下的磁化过程以可逆为主. 在磁化曲线的陡峻部分有大量的不可逆磁化过程.

(b) 磁壁位移过程

(1) 磁壁位移的外力, 外磁场和外应力均可引起磁壁位移, 我

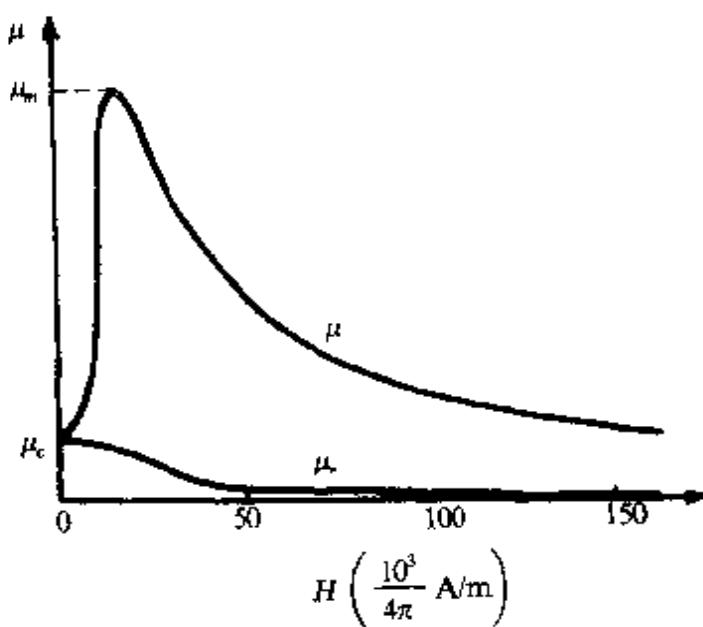


图 38.58 μ 及 μ_s 对 H 的依赖关系.

们将只讨论外磁场的作用. 这里的外磁场是指作用于磁畴的外磁场. 由于外磁场的作用, 磁场作用能密度高的磁畴体积膨胀, 密度低的畴缩小以降低总自由能, 即为畴壁位移. 壁移并非物质的移动而是形成畴壁的自旋排列改变位置及畴壁扫过的体积中磁畴的 M_s 改变方向. 但从能量变化来分析, 畴壁位移可看作是受一等效外压力的结果. 考虑在外场 H 下处于平衡状态下的畴壁元面积 δs_{jk} , 如图 38.59 所示, H 与两侧磁畴 i, k 的夹角为 θ_i 和 θ_k . 设畴壁沿法线由 j 到 k 的方向移动 δx , 畴壁元扫过的体积元 $\delta s_{jk} \delta x = \delta v_{jk}$ 中的物质的 M_s 改变方向, 磁场作用能的变化为

$$\delta E_H = \mu_0 H M_s (\cos \theta_k - \cos \theta_i) \delta v.$$

故等效外压力为

$$p_e = -\frac{\delta E_H}{\delta v_{jk}} = \mu_0 H M_s (\cos \theta_i - \cos \theta_k). \quad (38.121)$$

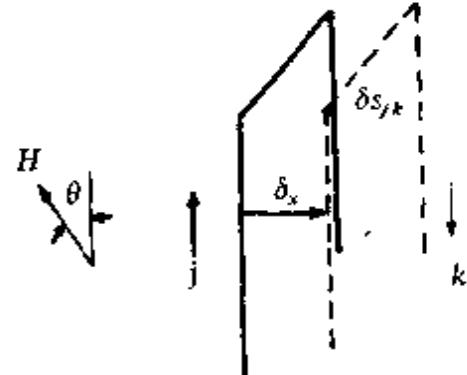


图 38.59 畴壁面积元的移动.

若为 180° 畴壁，则

$$p_e = 2\mu_0 H M_i \cos\theta. \quad (38.122)$$

$p_e > 0$ 时，方向为从 j 指向 k .

(2) 畴壁位移的阻滞力——内力. 无外场时，畴壁处于使磁体自自由能 E_f 最低的位置. 外场使畴壁位移，从自由能的增加可给出畴壁位移受到的内压力或阻滞力

$$p_i = -\frac{\delta E_i(x)}{\delta v_{jk}} = -\frac{1}{ds_{jk}} \frac{\delta E_i(x)}{\delta x}, \quad (38.123)$$

p_i 的方向与 p_e 相反. 式中 $E_i(x)$ 为畴壁位置的函数，来自固体缺陷与畴壁及磁畴的相互作用，磁体自由能的一般表达式可写为

$$E_f = \int (E_r + E_{ex} + E_K + E_s + E_M) dv. \quad (38.124)$$

各种类型的固体缺陷可使 E_f 随畴壁位置而变化. 例如缺陷产生的内应力起伏可使畴壁能 E_r 及 E_s 变化. 各种缺陷可能使局部地区的交换能、各向异性能及退磁场能产生起伏，但它们又依赖于畴壁位置. 这个问题将在第三十九章中进行专门讨论.

(3) 可逆畴壁位移和可逆磁化率. 在外磁场作用下，畴壁的平衡位置应使磁体总自由能极小

$$\delta(E_H + E_f) = 0,$$

即

$$p_e = -p_i. \quad (38.125)$$

上式为畴壁位移的平衡方程， $H=0$ 时，畴壁不受力， p_e 和 p_i 均为零. 加入外磁场时， p_e 使畴壁位移， p_i 阻滞位移，最后达到一满足上式的平衡位置. 若在畴壁位移过程中始终满足上式，壁移将是可逆的.

处于平衡位置的某畴壁 s_{jk} 在磁场增量 ΔH 作用下的可逆位移量 Δx 应满足

$$\Delta p_e = \mu_0 M_i (\cos\theta_j - \cos\theta_k) \Delta H = \left(\frac{dp_i}{dx_{jk}} \right) \Delta x,$$

$$\Delta x = \frac{p_e}{\left| \frac{dp_i}{dx_{jk}} \right|} = \frac{\mu_0 M_i (\cos\theta_j - \cos\theta_k)}{\left| \frac{dp_i}{dx_{jk}} \right|} \Delta H,$$

j, k 为畴壁两侧的磁畴, 相应的磁畴体积相对变化为

$$\Delta v_{jk} = \int_{s_{jk}} \Delta x ds_{jk}.$$

上式对单位体积中的畴壁 s_{jk} 的面积积分, 与 Δx 相应的外磁场方向磁化强度的变化为

$$\Delta M_{ij} = M_i (\cos\theta_j - \cos\theta_k) \Delta v_{jk}.$$

对所有畴壁求和, 即得到总磁化强度的变化

$$\Delta M_H = \sum_{j < k} \Delta M_{jk} = \mu_0 M_i^2 \left[\sum_{j < k} (\cos\theta_j - \cos\theta_k)^2 \int \left(\frac{ds_{jk}}{\frac{dp_i}{dx_{jk}}} \right) \right] \Delta H.$$

可逆磁化率的一般表式为

$$\chi_r = \frac{\Delta M_H}{\Delta H} = \mu_0 M_i^2 \sum_{j < k} (\cos\theta_j - \cos\theta_k)^2 \int \left(\frac{ds_{jk}}{\frac{dp_i}{dx_{jk}}} \right). \quad (38.126)$$

畴壁位移的可逆磁化率 χ_r 正比于 M_i^2 , 并有角度依赖性. 若均为 180° 畴壁, 设 H 与易向夹角为 θ , 则

$$\chi_r = 4\mu_0 M_i^2 \cos^2 \theta \int \left(\frac{ds_{jk}}{\frac{dp_i}{dx}} \right)_k. \quad (38.127)$$

当 $\theta=0$ 时, χ_r 为最大; 当 $\theta=90^\circ$ 时, $\chi_r=0$. $\frac{dp_i}{dx}$ 依赖于各种固体缺陷及其分布, 其值愈小, χ_r 愈大. 初始磁化率代表在极低磁场下的磁化率, 它与 χ_r 有相似的表式和规律.

(4) 不可逆畴壁和临界场. 畴壁位移的阻滞内力 p_i 在磁体中不可能是单调变化的, 而有一定起伏, 如图 38.60 所示. 当 $H=0$ 时, 畴壁处于 $p_i=0$ 的 a 点处. 当 $H \neq 0$ 而畴壁在 a 至 b 间移动时, 为可逆畴壁位移. 当 H 使畴壁移动至 p_i 的极大值 b 点时, 畴壁处于一个不稳定点, 这里只要外磁场 H 或内力 p_i 的涨落导致了瞬时的 $p_i > p_c$, 使畴壁向右移一小量, 便出现内力 p_i 减小及畴壁继续位移的状况, 直至畴壁跨过内力极小值 d 达到另一个与 b 点等高的 b' 点, 才能稳定下来. 从 b 点到 b' 点的位移是跳跃式的, 不可能

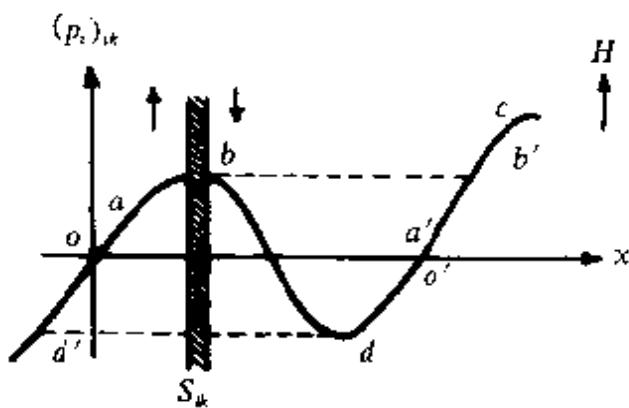


图 38.60 内力起伏的示意图.

保持准静止过程, 称为巴克豪生跳跃. 到 b' 点后, 如 H 再加大, 又可继续沿 c 作可逆位移, 直至到达第二个极大时发生第二个跳跃. 因此, 瞬壁位移是连续的可逆过程和不连续的跳跃过程相间地进行的. 不连续的跳跃是不可逆过程, 当瞬壁处于 b' 以后磁场降低时, 瞬壁不可能沿原路线跳回 b 点而是沿 a' 进行, H 回到零时瞬壁移到 O' 点, 只有 H 变为负值使瞬壁到达 d 点时才发生反向的不可逆跳跃到达 d' . 这一封闭曲线 $oabb'd'o'dd'o$ 与这块瞬壁位移导致的磁滞回线相应. 因 $M \sim x$, $H \sim p_e = p_i$, 将图 38.60 中的坐标变换并旋转 90° 即得到相应的磁滞回线, 如图 38.61 所示.

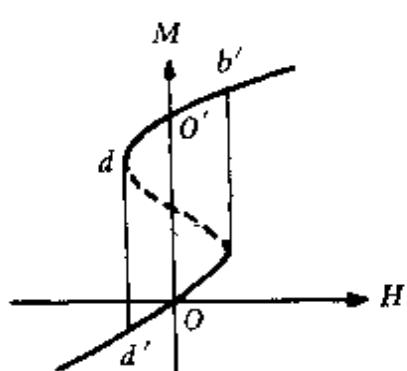


图 38.61 一片瞬壁位移的磁滞回线. 对于 180° 瞬壁, 当 H 与易磁化方向夹角为 θ 时,

$$H_0 = \frac{p_{i\max}}{2\mu_0 H M_s \cos\theta} \quad (38.129)$$

与可逆瞬壁位移比, 跳跃式的不可逆瞬壁位移提供幅度较大的磁

出现不可逆瞬壁位移的临界条件为 $p_i = p_{i\max}$, 或 $\frac{dp_i}{dx} = 0$, 使瞬壁移动到此临界位置的临界磁场为

$$H_0 = \frac{p_{i\max}}{\mu_0 M_s (\cos\theta_j - \cos\theta_k)} \quad (38.128)$$

图 38.61 一片瞬壁位移的磁滞回线.

对于 180° 瞬壁, 当 H 与易磁化方

向夹角为 θ 时,

$$H_0 = \frac{p_{i\max}}{2\mu_0 H M_s \cos\theta} \quad (38.129)$$

与可逆瞬壁位移比, 跳跃式的不可逆瞬壁位移提供幅度较大的磁

化强度变化。

在磁化曲线的初始阶段，磁畴离开 $p_i=0$ 的位置不远，磁化以可逆壁移为主。一般，磁化曲线较平缓，如图 38.55 中曲线的 I 处，随着 H 的增大，有的畴壁移动至其 p_{\max} 处而发生不可逆壁移，磁化曲线变陡， χ 逐渐增大。每个畴壁不只一个 p_{\max} ，而磁体中畴壁常不只一个，故多畴结构的磁体中可有多次不可逆壁移，相应于多个 H_0 。当磁场在 H_0 的平均值附近，将有大量不可逆壁移出现，为磁化曲线最陡的部分，即图 38.55 中曲线的 II 处。巴克豪生效应的直接观察证明此处有大量不连续磁化强度的变化。将图 38.60 和图 38.61 进行比较，可以看出，180°畴壁位移的最大磁化率 $\chi_m = \frac{M_b'}{H} = \frac{M_o'}{H_0} - (\frac{M_R}{H_0})$ 。若磁场与易向不平行，夹角为 θ 时， $M_R = M_s \cos \theta$ ，

$$\chi_m \approx \frac{2\mu_0 M_s^2 \cos^2 \theta}{p_{\max}} \quad (38.130)$$

对于多晶材料，各晶粒易磁化方向各不相同

$$\chi_m \approx \frac{2\mu_0 M_s^2 \overline{\cos^2 \theta}}{p_{\max}} \quad (38.131)$$

(c) 磁化矢量转动过程

(1) 可逆转动及其磁化率。当磁畴受磁场作用时，除畴壁位移外还可出现自发磁化方向的改变，称为磁畴转动，可逆转动决定于包括磁场作用能 E_H 在内的总自由能极小， $\delta E = 0$ 。一般， $E = E_K + E_s + E_H$ 。若用极坐标 θ, φ 来表征 M_s 的方向，可逆转动的一般条件为

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial \theta} &= 0, \frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} > 0, \\ \frac{\partial E}{\partial \varphi} &= 0, \frac{\partial^2 E}{\partial \varphi^2} > 0. \end{aligned} \right\} \quad (38.132)$$

举一铁型晶体为例，并设磁场沿 [110] 方向。若磁弹性能 $E_s \ll E_k$ ，可略去，磁畴中的 M_s 从 [100] 方向在 (001) 面中转出，故可只取一个坐标变量 θ ，如图 38.62 所示。取单位体积，总自由能可表

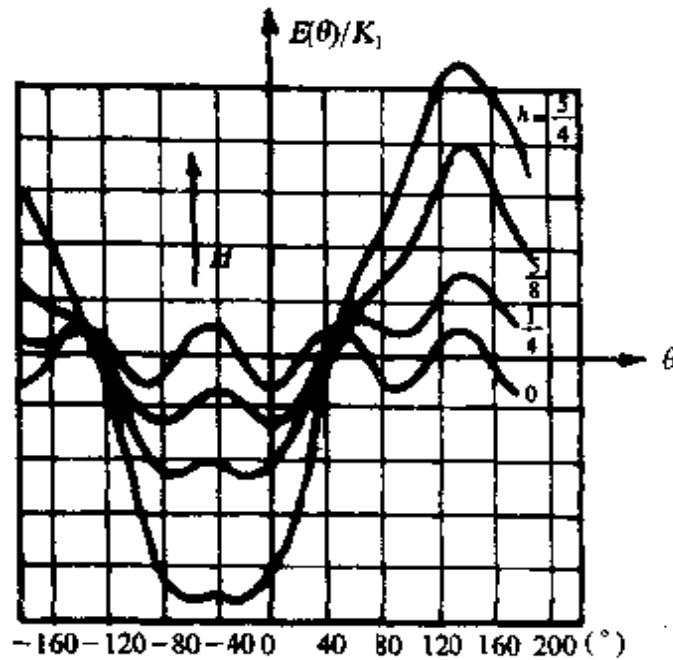


图 38.62 转动过程的自由能曲线.

为

$$E = E_K + E_H = \frac{K_{u1}}{4} (2\cos^2\theta - 1)^2 - \mu_0 M_s \cos\theta. \quad (38.133)$$

图中 $h = \frac{\mu_0 M_s H}{K_{u1}}$, $h = 0$ 的实线为磁晶各向异性能的曲线. [100] 为易磁化方向, [110] 为难磁化方向, $h \neq 0$ 的曲线为 H 取不同数值时的总自由能曲线, 它随 H 的大小和方向而变, 平衡时, 有

$$\frac{dE}{d\theta} = 0,$$

即

$$\frac{dE_K}{d\theta} = - \frac{dE_H}{d\theta}, \quad (38.134a)$$

式中 $-\frac{dE_H}{d\theta} = -\mu_0 M_s H \sin\theta$ 为磁场作用于磁畴的外力矩 L_H , 它要求 M_s 转向与 H 平行; $-\frac{dE_K}{d\theta}$ 为来源于磁各向异性能的内力矩 L_i , 它要求 M_s 不离开易磁化方向, 反对磁场的转动作用. 当 M_s 转至 $L_H = -L_i$ 的方向时, 二者平衡. 可逆转动的平衡方程为

$$L_H = -L_i. \quad (38.134b)$$

为处理式(38.133)方便,将变量 θ 用 $\cos\theta$ 代替,从 $\frac{dE}{d\cos\theta}=0$,可得到

$$2K_{u1}(2\cos^2\theta - 1)\cos\theta = \mu_0 HM_s. \quad (38.135)$$

通常 M 为沿磁场方向测得的磁化强度, $M = M_s \cos\theta$,故上式可写为

$$2K_{u1}\left[2\left(\frac{M}{M_s}\right)^2 - 1\right]\frac{M}{M_s} = \mu_0 HM_s. \quad (38.136)$$

上式即为这个特例的转动过程磁化曲线方程式. 相应的 $M-H$ 关系示于图 38.63. 当 $H=0$ 时, $M=\frac{M_s}{\sqrt{2}}$, 即为图中 D 点, 相应于未转动前这个畴的 M_s 在磁场方向的投影. 当 $M=M_s$ 时, 相应的磁场 $H=H_c=\frac{2K_{u1}}{\mu_0 M_s}$. 为饱和磁场. $H>0$ 时, 可逆转动的磁化曲线为 $DC-BA$. BA 为水平线, 已达到饱和, 从式(38.136)可求得可逆磁化率

$$\chi_r = \frac{\Delta M}{\Delta H} = \mu_0 \frac{M_s^2}{2K_{u1}} \frac{1}{6\cos\theta^2 - 1}. \quad (38.137)$$

令上式中的 $\theta=\frac{\pi}{4}$, 得到初始磁化率为

$$\chi_i = \frac{\mu_0 M_s^2}{4K_{u1}}. \quad (38.138)$$

铁的 $M_s \approx 1.7 \times 10^6 \text{ A/m}$, $K_{u1} = 4 \times 10^4 \text{ J/m}^3$, 其 $\chi \sim 20$. 此值可代表铁的转动过程 χ_r 的数量级. 但实验值 $\chi \sim 10^3 - 10^4$. 可见转动过程对纯铁 χ_r 的贡献很小, 几可略去, 主要贡献为畴壁位移.

(2) 不可逆转动和临界场. 与畴壁位移相似, 转动过程也有跳跃式的不可逆转动. 不同的是, 不可逆转动不是发生在阻滞力矩 L_r 最大的角度, 不可逆转动的临界条件为总自由能的二次导数为

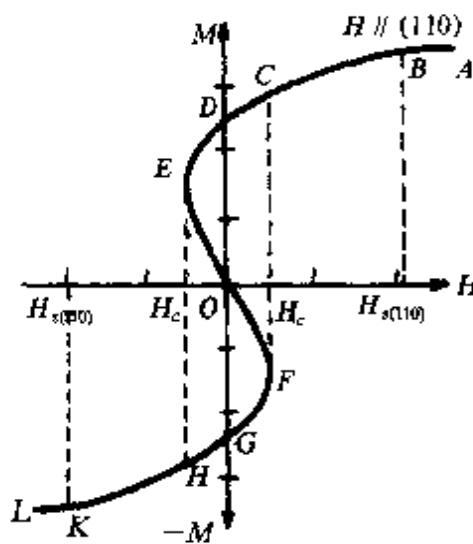


图 38.63 转动磁化曲线一例.

零,有

$$\frac{d^2E}{d\theta^2} = \frac{d^2E}{d\varphi^2} = 0, \quad (38.139)$$

仍以 H 沿[110]的铁型晶体为例,临界条件为

$$\frac{d^2E}{d(\cos\theta)^2} = 0,$$

即

$$2K_1(6\cos^2\theta - 1) = 0 \quad \text{或} \quad \cos\theta = \frac{1}{\sqrt{6}},$$

代入式(38.136),得到临界场为

$$H_0 = -\frac{4}{3} \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{K_{\kappa 1}}{\mu_0 M_s}, \quad (38.140)$$

不难证明,当 $|H| < H_0$ 时,式(38.136)有 3 个解,曲线上 CDE 和 FGH 两支相应于两个能量极小,EF 段相应于极大,由于中间能量极大的阻隔,当 H 从正的 H_0 下降并变负时, M 沿 BCDE 可逆地下降,到达 E 点时, $H = -H_0$,发生不可逆转动使 M 跃变到 H 点. 然后随 H 在负方向继续增长, M 沿 HKL 可逆地增长,K 为负向饱和点. 这就是单个磁畴转动磁滞回线的下降枝. 其上升枝为相似的过程.

从上述特例,可以看到磁畴转动的磁化与畴壁位移有相似的特点,若强磁体为多畴,在磁场作用下从退磁状态转动磁化时,在起始阶段为可逆转动,磁化曲线较为平缓,到达 H_0 时,出现一次不可逆转动,使磁化曲线陡增. H_0 相应于 χ_m 的磁场,磁场再增加时,又为可逆转动,直到饱和,反磁化过程与之相似, H_0 相当于矫顽力. 但一般强磁物质中,畴壁位移比磁畴转动容易. 低磁场下的初始磁化率常以畴壁位移为主

$$\chi_i = \chi_{\text{壁}} + \chi_{\text{转动}} \approx \chi_{\text{壁}},$$

畴壁位移的临界场常远小于转动过程的临界场. 当 $H \approx H_{\text{壁}}$ 时,通过许多不可逆壁移完成了大部分磁化,只有当 $H > H_{\text{壁}}$ 时,才会逐步过渡到以可逆转动为主的阶段.

只有当材料由单畴颗粒组成时,磁化过程及反磁化过程才是由磁畴转动来完成的。

(d) 高场磁化曲线、趋近饱和律^[8,9] 强磁物质的高场磁化曲线可以用一个普遍公式表示,即

$$M = M_s(1 - \frac{a_1}{H} - \frac{a_2}{H^2} - \dots) + \chi_p H. \quad (38.141)$$

称为趋近饱和律,括号中 H 的负幂级数乘以 M_s 的这部分相当于技术磁化的最后阶段,当 $H \rightarrow \infty$ 时,这一项趋于 M_s ,相应于磁体成为 M_s 与 H 平行的单畴, $\chi_p H$ 项为强磁体的内禀磁化的贡献,又称为顺行磁化过程(paraprocess)。

为了精确测定强磁物质的饱和磁化强度 M_s 的数值,应测出高场磁化曲线,然后用外插法或拟合法处理。例如对于纯铁,磁场在 $1(\times 10^6/4\pi)$ A/m 至 $10(\times 10^6/4\pi)$ A/m 的范围内,高场磁化曲线满足

$$M = M_s(1 - \frac{a_1}{H}) \quad (38.142)$$

的关系,其 a_2 项和 $\chi_p H$ 项均可略去,于是有

$$\frac{M}{H} = \frac{M}{M_s} \frac{M_s - M}{a_1}.$$

$\frac{4\pi M}{H}$ 与 $4\pi M$ 成线性关系,如图

38.64 所示,外插到 $H \rightarrow 0$,可确定 M_s ,在更高的磁场范围内,可有

$$M = M_s + \chi_p H, \quad (38.143)$$

M_s 值可通过外插到 $H \rightarrow 0$ 来确定,利用计算机对高场磁化曲线拟

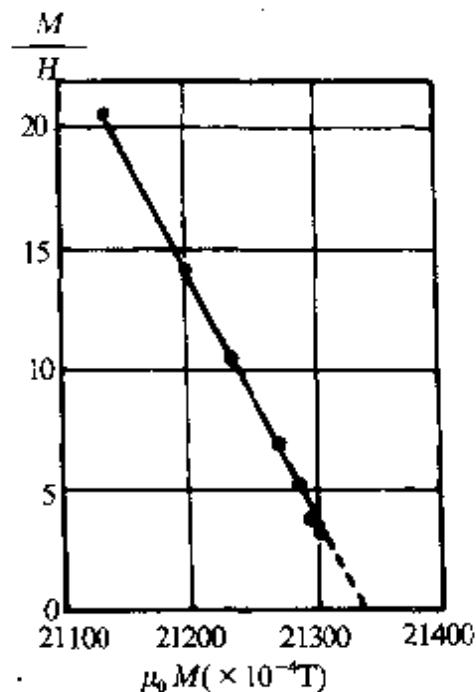


图 38.64 $\frac{4\pi M}{H}$ 与 $4\pi M$ 成线性关系。

合, 可同时确定 a_1 , a_2 , χ_p 和 M_s 的数值, 可从 a_1 , a_2 , χ_p 的数值及其温度依赖性获得有关固体缺陷, 磁各向异性和内禀磁化的信息.

(1) a_2 项和磁各向异性. 可以证明 a_2 项为磁化矢量转动过程趋近饱和阶段的表现, 可逆转动过程决定于

$$\delta(E_H + E_K + E_\sigma) = 0,$$

即

$$-L_H = \mu_0 H M_s \sin \theta = -\nabla (E_K + E_\sigma) = L_i, \quad (38.144)$$

式中 L_i 为磁晶各向异性能 E_K 和内应力的磁弹性性能 E_σ 相关的内力矩, 趋近饱和时, $\sin \theta \sim \theta$,

$$\theta = - \left[\frac{\nabla (E_K + E_\sigma)}{\mu_0 H M_s} \right]_{\theta \rightarrow 0}. \quad (38.145)$$

当 H 沿 $E_K + E_\sigma$ 的对称轴方向, 即难、易磁化方向时, $\nabla (E_K + E_\sigma) = 0$ 时, H_i 为有限值, 一般, $H_i = \infty$. 沿 H 方向的磁化强度

$$M = M_s \cos \theta = M_s (1 - \frac{\theta^2}{2}) = M_s (1 - \frac{b}{H^2}), \quad (38.146)$$

$$b = \frac{[\nabla (E_K + E_\sigma)]_{\theta \rightarrow 0}}{2 \mu_0^2 M_s^2}. \quad (38.147)$$

对于多晶体, 可将上式对坐标求平均以得到 a_2 项, 如为立方晶体, 当应力分布为混乱时, 有

$$\begin{aligned} a_2 = b &= -\frac{1}{\mu_0^2 M_s^2} \left[\left(\frac{8}{105} K_1^2 + \frac{16}{1155} K_1 K_2 + \frac{8}{5005} K_2^2 \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{3}{25} (2 \lambda_{100}^2 + 3 \lambda_{111}^2) \sigma^2 \right]. \end{aligned} \quad (38.148)$$

上式反映了磁晶各向异性及混乱分布的应力各向异性对转动过程的阻滞. 因此, 确定 a_2 为测定多晶样品磁晶各向异性常数和研究内应力及其来源的方法之一.

测定多晶样品磁晶各向异性的另一个方法为奇点检测法^[140]. 多晶磁化曲线为所有晶粒的磁化曲线的总和. 那些晶体对称轴与磁场平行的晶粒具有有限的饱和场 H_s . 当 $H = H_s$ 时多晶高场磁化曲线上出现奇点. 图 38.65 示出混合稀土-铁-硼合金的高场磁

化曲线及其二次导数 $\frac{d^2 M}{dH^2}$ ^[141]. 其明显的奇点给出 $H_s = H_K = \frac{2K_1}{M_s}$.

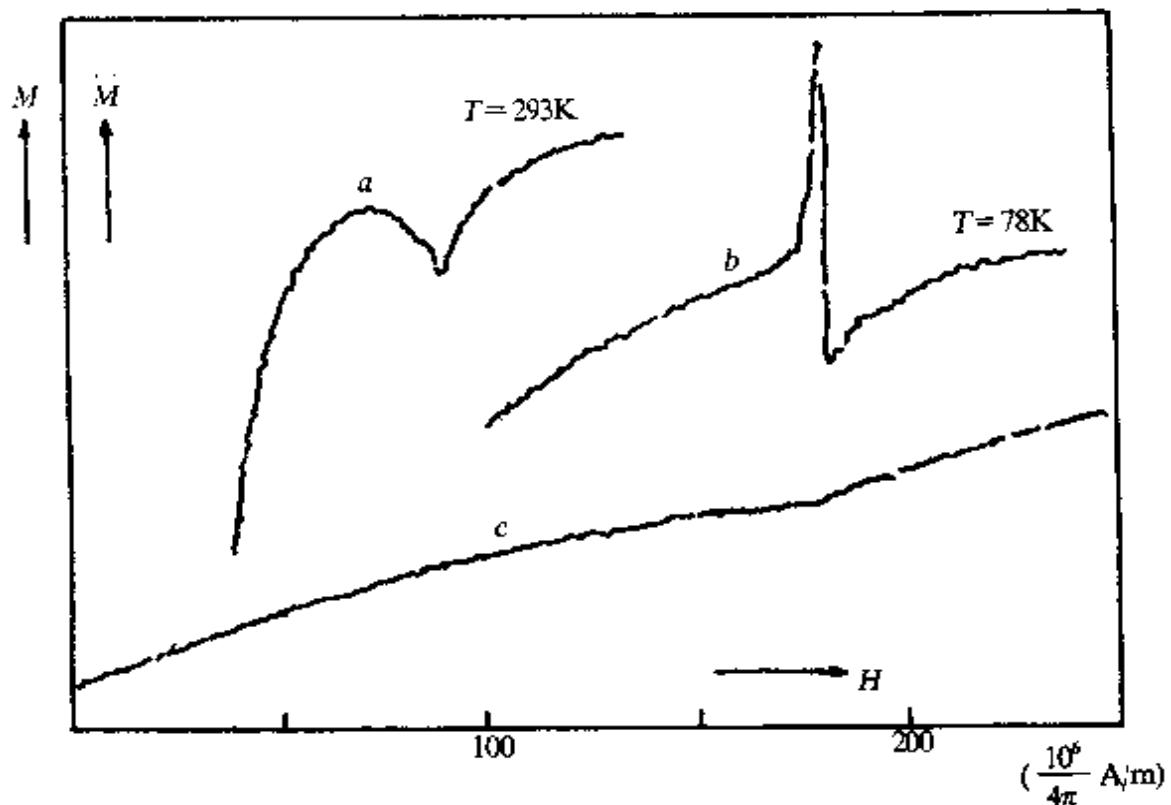


图 38.65 稀土合金高场磁化曲线上的奇点.

(2) a_1 项及固体缺陷. 一些研究指出, a_1/H 项来源于固体缺陷引起的局部磁化不均匀. 当整个磁体趋于饱和时, 这些微小区域的磁化偏离周围的自发磁化方向, 成为对饱和磁化的阻滞.

引起局部磁化不均匀的一个原因是局部地区尖锐的内应力导致的局域磁弹性性能, 据此原理布朗给出的高场磁化曲线为^[142]

$$M = M_s \left(1 - \frac{a'_1}{H^{1/2}} - \frac{a_1}{H} - \frac{a''_1}{H^{3/2}} - \frac{a_2}{H^2} \right), \quad (38.149)$$

其中 a'_1, a_1, a''_1 相应于点的, 线的和面的局部应力, a_2 则相应于体应力分布, 即式(38.148)中包含的应力. 在镍、镍铁合金中得到部分证实^[143].

奈耳提出 a_1 项的另一个来源^[144]. 材料中非磁性杂质或空泡产生的局部退磁场对完全磁化饱和产生阻滞, 在压制的铁粉样品及烧结铁氧体中得到证实.

(3) χ_p 项. 强磁体的 M_s 随温度升高而降低, 因此加入磁场使磁畴的磁化强度略高于自发磁化强度, 即内禀磁化 $\Delta M_H = M(H) - M_s(H=0)$. 局域模型的 ΔM_H 可从图(36.6)中曲线(3)与(1)的交点 A' 略高于 A 点来理解. 从该图中还可看到, 内禀磁化率 χ_p 随温度升高而增大, 在居里温度时最大. 这是与顺磁态下的磁化率的居里-外斯律不同之处, 根据自旋波理论计算的结果有

$$\chi_p \sim \frac{T}{\sqrt{H}}. \quad (38.150)$$

当 $T \rightarrow 0$ 时, $\chi_p \rightarrow 0$. 因为根据局域模型, $T \rightarrow 0$ 时, $M_s = M_0$, 达到了完全的饱和.

应该注意的是, 过渡金属铁磁材料不遵守上述对温度的依赖性. 以铁为例, 交换劈裂后的正负自旋次带均未被电子填满, 加入磁场总会使两次带的劈裂进一步增大, 因而即使 $T=0K$, χ_p 也不等于零. 严格地说, 铁磁过渡金属的 χ_p 应包括如下的贡献: d 及 s 电子的泡利顺磁性 χ_{p} 、范弗来克顺磁性 χ_{m} 、传导电子轨道磁性 χ_d 、各种来源的抗磁性及顺磁性, 其中 χ_d 及 χ_m , 特别是后者比较重要. 表 38.11 列出一些理论值及实验值^[52].

表 38.11 一些 χ_p 的数值

	χ_{p}	χ_{m}	$\chi_{\text{d}} + \chi_{\text{m}}$	χ_p (实验)
Fe	86	159	245	266
Co	65	202	267	265
Ni	55	82	137	129

(e) 反磁化过程 当磁化到饱和后降低磁场并反向使强磁体从正向饱和转变为负向饱和的过程称为反磁化, 相应于磁滞回线的下降枝. 相关的主要参量为矫顽力 H_c 和剩磁 M_R . 反磁化可通过两种过程实现, 磁化矢量转动和畴壁位移. 单畴微粒及其集合体是通过磁化矢量转动进行反磁化的, 大块材料的反磁化主要是畴壁位移过程.

(1) 单畴微粒的转动过程及其磁滞回线

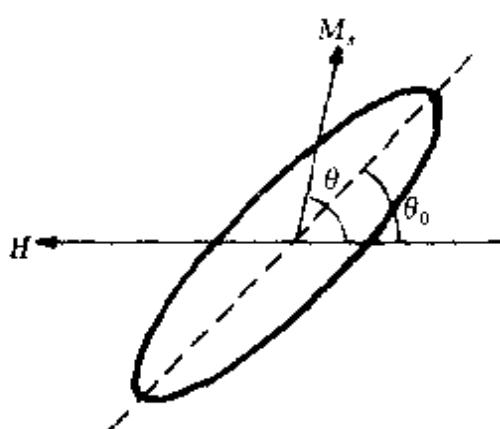


图 38.66 单畴微粒的反磁化. 示, 总能量为

(i) 均匀转动过程. 均匀转动是指, 在转动过程中磁化矢量在微粒中始终保持平行, 其绝对值 M_s 保持恒定. 在本节(c)(2)中曾给过一个例子. 这里再对优质永磁的方向之一, 具有单易轴磁各向异性的单畴微粒的转动磁化作较全面的介绍. 设微粒的易磁化轴与磁场及 M_s 的方向如图 38.66 所示,

$$E = E_K + E_B = K \sin^2(\theta - \theta_0) - \mu_0 H M_s \cos \theta, \quad (38.151)$$

式中 K 为磁各向异性常数. 图 38.66 所示的为长旋转椭球的形状各向异性, 其 $K = \frac{1}{2}(N_{\parallel} - N_{\perp})M_s^2$. 若为磁晶各向异性, $K = K_1$.

若为应力各向异性, $K = \frac{3}{2}\lambda\sigma$. M_s 的平衡方向决定于 $\frac{d}{d\theta}E = 0$, 即

$$\frac{K}{2} \sin 2(\theta - \theta_0) + \mu_0 H M_s \sin \theta = 0, \quad (38.152)$$

而

$$M = M_s \cos \theta. \quad (38.153)$$

图 38.67 示出根据上两式得到的磁滞回线, $\theta_0 = 0$, 即 H 与易磁化方向平行时, 磁滞回线为矩形, 反磁化的全部过程是一个不可逆转动, 没有可逆转动. H_c 和 M_R 均为最大

$$H_c = H_0 = \frac{2K}{\mu_0 M_s}, \quad M_R = M_s. \quad (38.154)$$

视各向异性的不同来源, $H_c = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s}$, $(N_{\parallel} - N_{\perp})M_s$ 或 $\frac{3\lambda\sigma}{\mu_0 M_s}$. 若 $\theta_0 \neq 0$ 时, H_c 和 M_R 均下降, 磁滞回线的曲线部分相应于可逆转动, 竖直部分为不可逆转动. H_0 与 θ_0 的关系见图 38.68. $\theta_0 < 45^\circ$ 时,

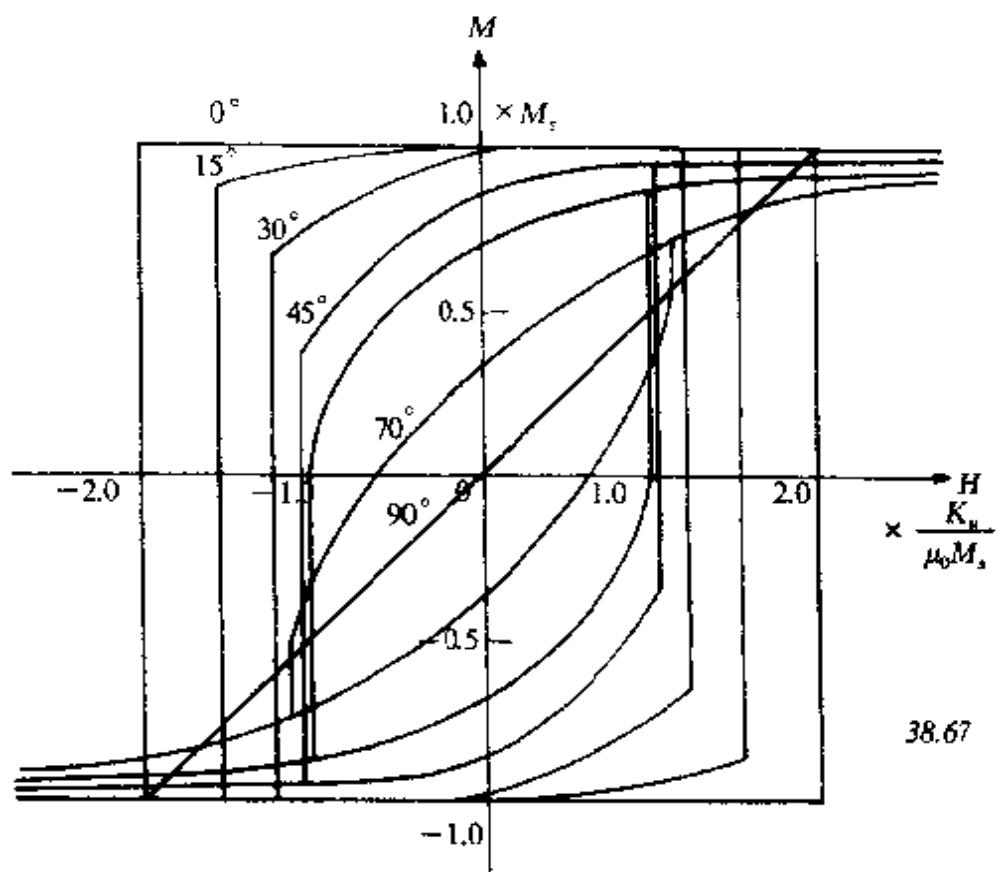


图 38.67 单易轴单畴粒子的磁滞回线。

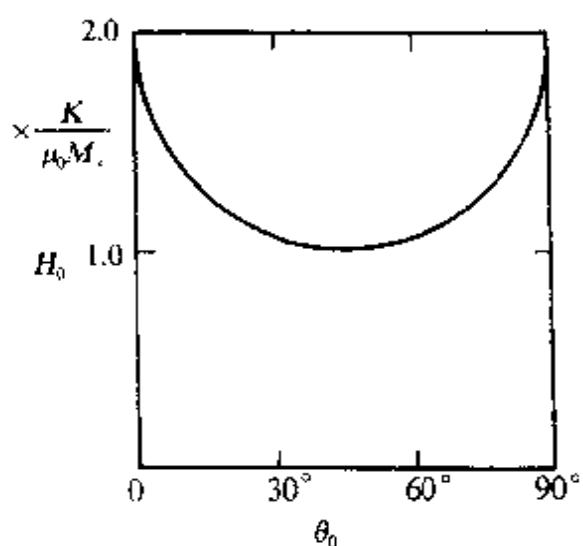


图 38.68 H_c 对 θ_0 的依赖关系。

$H_0 = H_c$ 且随 θ_0 增大而降低， $\theta_0 = 45^\circ$ 时， $H_c = \frac{K}{\mu_0 M_s}$ ， $\theta_0 > 45^\circ$ 时， H_c 继续降低，而 H_0 随 θ_0 增大而升高。但不可逆转动在整个反磁化过程中所占的比重亦随之降低。当 $\theta_0 = 90^\circ$ 时，全部磁化和反磁化均为可逆转动，无磁滞，磁化曲线成为一条直线。对于一个取向完全混乱的单畴微粒集合体，磁滞回线为各种取向的平均，示于图 38.69， $h =$

$$\frac{H}{2K/\mu_0 M_s}.$$

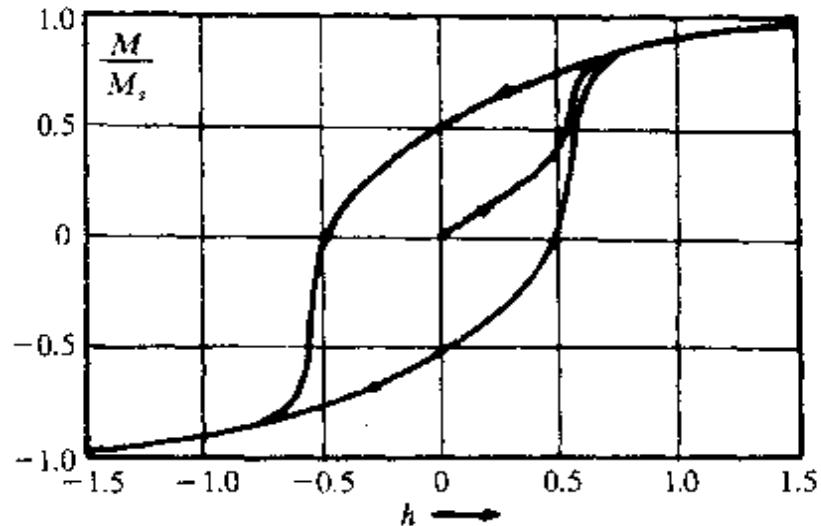


图 38-69 混乱取向单畴粒子集合体的磁化曲线和磁滞回线.

$$\left. \begin{aligned} H_c &= 0.479 \frac{2K_1}{\mu_0 M_s}, \\ M_R &= 0.5M_s, \end{aligned} \right\} \quad (38.155)$$

若单畴微粒为立方晶体,且 $K_1 > 0$,当 $H \parallel [100]$ 轴时,则

$$H_c = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s}.$$

对晶向混乱分布的集合体,平均后得到

$$H_c = 0.64 \frac{K_1}{M_s}.$$

优质永磁材料要求 M_s 和 H_c 高,且具有矩形回线,因此将强磁各向异性的材料制成易磁化轴择优取向的单畴微粒集合体可在其择优方向获得优良的永磁性能,而在垂直方向几无磁滞,称为各向异性永磁. 如易轴完全混乱,为各向同性永磁,单畴转动的原理曾合理地解释了铝镍钴合金的磁硬化^[145],并用于解释和开发六角铁氧体永磁及铁和铁-钴合金细长单畴微粒(ESD)永磁. 表 38.12^[146]列出一些单畴微粒具有不同各向异性时 H_c 的计算值. 其形状各向异性取长轴无限长的细长粒子,应力 σ 值取 10^{10} dyn/cm²,稀土合金的实验值取自烧结永磁.

表 38.12 单畴微粒的矫顽力

物 质	$H_{C\max}$ 均匀转动理论值 ($\times 10^3/4\pi$) A/m			$H_c (\times 10^3/4\pi)$ A/m 实验值
	$\frac{1}{2}M_s$	$2K_1/\mu_0 M_s$	$3\lambda_s \sigma / \mu_0 M_s$	
Fe	10700	520	180	1850
Fe 40Co	12100	50		1950
Co	8800	8000		1560
Ni	3150	180	900	200
BaFe ₁₂ O ₁₉	2300	17000	4200	4500
MnBi	3900	37000		12000
SmCo ₅	5200	4.4×10^5		25000
Sm ₂ Co ₁₇	6250	65000		12600
Nd ₂ B ₁₄ B	9300	75000		15000

(ii) 非均匀转动. 表 38.12 中 Fe 及 Fe-Co 的 H_c 的实验值取自细长单畴微粒, 其测量值远小于计算值. 进一步的研究发现, 不均匀转动理论可以解决此矛盾. 电镜形貌观察发现, 电解法制备的细长单畴微粒似乎是若干球状粒子结合而成, 近似为球链. 因而提出了球链模型的均匀转动和非均匀转动两种模型, 并计算了两种转动过程中静磁相互作用能及相应的矫顽力的数值. 图 38.70(a)示出一个旋转椭球体均匀转动过程, (a')为球链模型的均匀转动,

表 38.13 非均匀转动的矫顽力

伸长率	H_c 计算值 ($\times 10^3/4\pi$) A/m			$H_c (\times 10^3/4\pi)$ A/m 实验值
	(a)	(a')	(b')	
2.7				1360
3	7260	3820	1400	
4	8340	4430	1690	1600
4.6				1850
5	8980	4810	2870	

(b')为球链模型的不均匀转动, 其中每个球的反磁化为均匀转动,

但各球之间磁化矢量不一致,而是对称的不均匀转动,使侧向退磁场能及矫顽力降低.表 38.13 列出了三种转动模型矫顽力的计算值与细长单畴微粒的实验值^[147],球链非均匀转动与实验值相当符合.

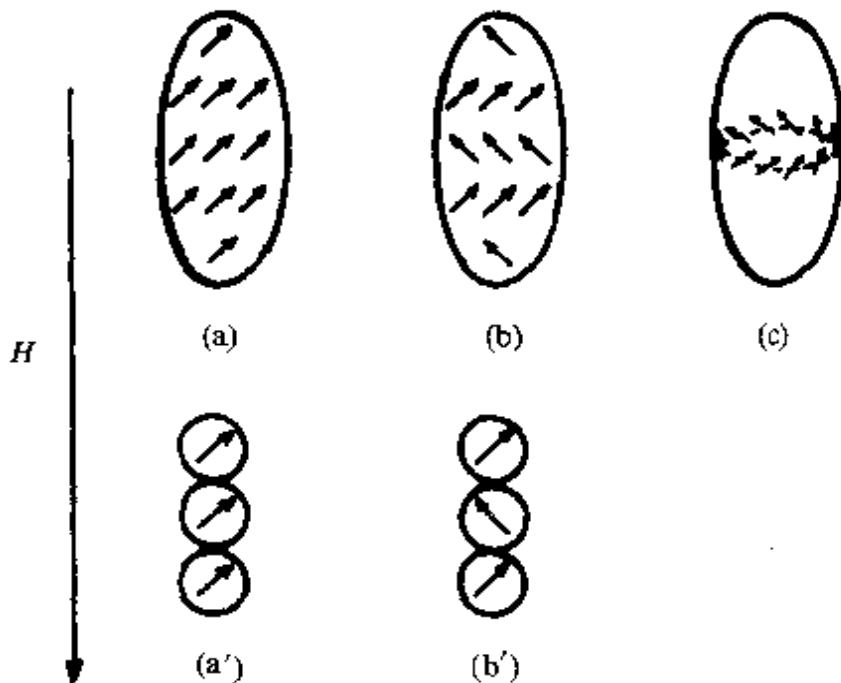


图 38.70 几种非均匀转动过程.

微磁学理论指出^[136,137],均匀铁磁体的反磁化可通过某种非均匀的不可逆转动进行,其临界场(又称为成核场)可以较低.图 38.70(b,c)为两种非均匀转动模式.(b)称为扭旋式(buckling),其转动过程中的磁化分布与(b')相似,侧向退磁场降低,体内出现散磁场和交换作用能.(c)称为涡旋式(curling),其退磁场可完全为零,但交换能不等于零.(a)为均匀转动,交换能为零,但有很高的侧向退磁场.若只考虑形状各向异性,一个无限长圆柱状单畴粒子的三种转动过程的矫顽力对圆柱半径的依赖性示于图 38.71.图中 $h_c = \frac{2H_c}{M_s}$, $r = \frac{R}{R_0}$, R 为柱体半径, $R_0 = A^{\frac{1}{2}}/M_s$.当 R 很小时,均匀转动才能出现,其 H_c 与 R 无关.尺寸较大时,涡旋式的 H_c 最低,并依赖于 R .只在不大的范围内出现扭旋式甚至不出现.

实际观察到的微粒矫顽力与粒子尺寸的定性关系示意于图

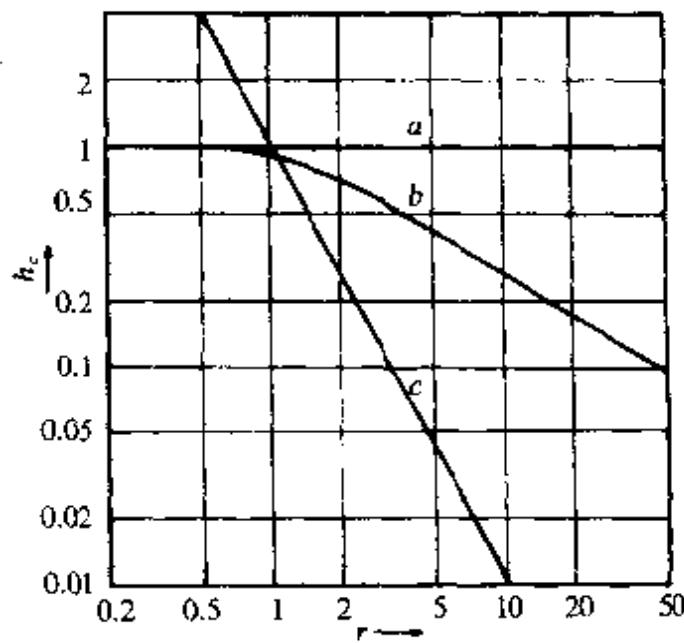


图 38.71 三种转动过程的矫顽力。

38.72^[148]. 横坐标 D 上标出三个临界尺寸. 当 $D > D_{\text{crit}}$ 时, 粒子成为多畴, 其反磁化为畴壁位移过程, H_c 相对较小. 当 $D < D_{\text{crit}}$ 时, 粒子为单畴, 但在 $d_{\text{crit}} < D < D_{\text{crit}}$ 时, 出现非均匀转动, H_c 随 D 减小而增大. $d_{\text{th}} < D < d_{\text{crit}}$ 为均匀转动区, H_c 达极大值. $D < D_{\text{th}}$ 时, H_c 随 D 减小而降低, 是热激发导致的超顺磁性的影响^[149]. 由于微粒体积很小, 通常 $D \lesssim 10^2 \text{ Å}$, 磁化反转需越过的难磁化方向的势垒 KV 随之降低, 当热运动能 kT 与 KV 可以比拟时, 热能的激发有助于反磁化. 因而 H_c 随 D 减小而降低. 计算得到

$$H_c = H_{co} \left[1 - \left(\frac{d_{sp}}{D} \right)^{3/2} \right], \quad (38.156)$$

H_{co} 为无超顺磁性影响时的矫顽力, d_{sp} 为超顺磁性临界尺寸, $D = d_{sp}$ 时, 热激发使 $H_c = 0$, d_{th} 为超顺磁影响开始被觉察的临界尺寸, d_{sp} 和 d_{th} 均依赖于测量的时间或速度. 除热激发外, 宏观量子隧道效应亦提供磁化矢量反转的概率, 使超细微粒在极低温下仍具有类似超顺磁性的行为, 这方面内容将在 § 40.1 中作进一步讨论.

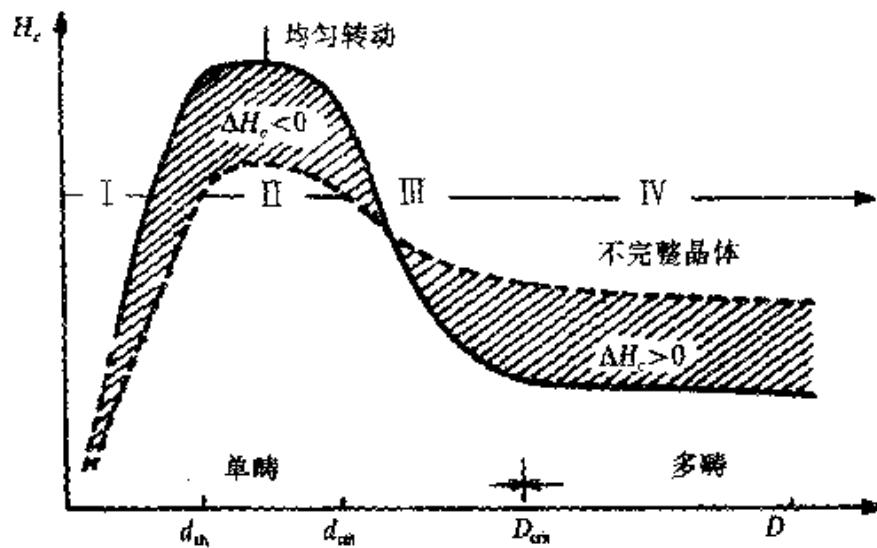


图 38.72 微粒 H_r 与直径的定性关系。

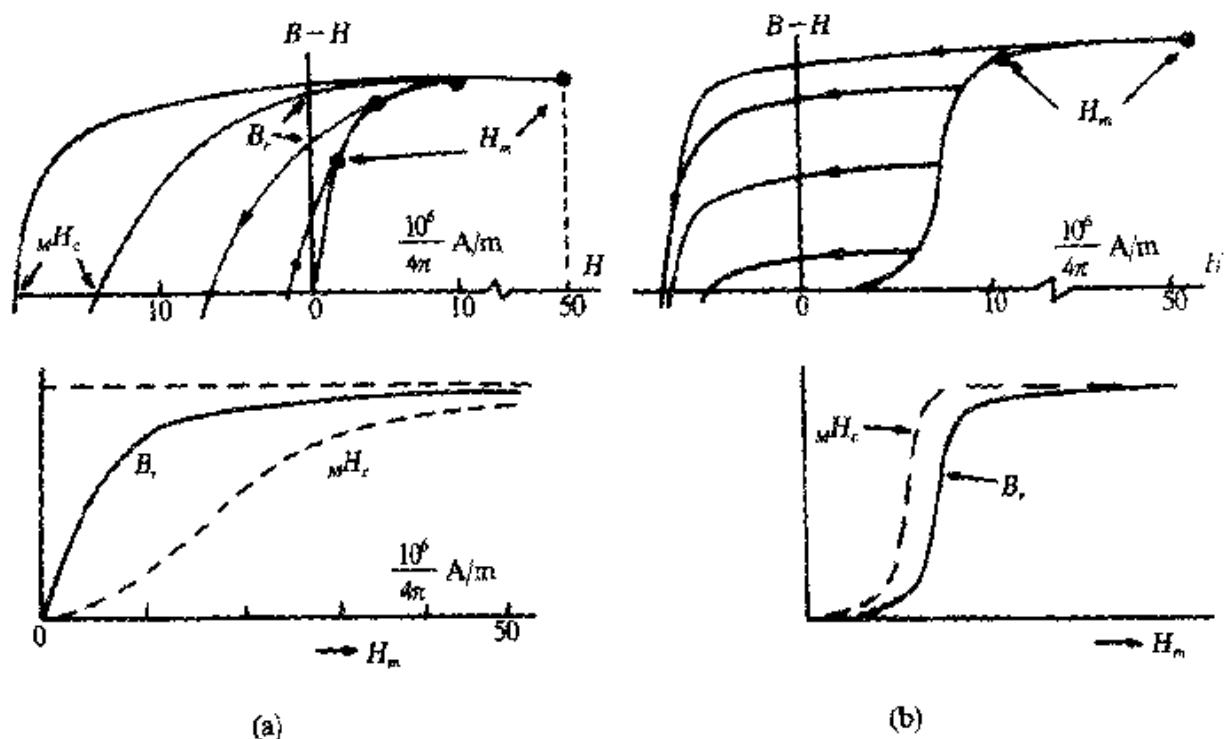


图 38.73 成核型(a)和钉扎型(b)磁化曲线的特征。

(2) 以畴壁为主的反磁化过程及其矫顽力。随着强磁体的尺寸 D 大于 d_m (图 38.72)，出现了多畴结构，矫顽力下降。大块材料的反磁化多以畴壁位移为主，其 H_r 常小于或远小于转动过程的数值。然而理想的饱和磁化意味着磁场使强磁体成为一个 M_s 与磁

场平行的单畴，其中不存在反向磁化畴及畴壁，通过畴壁位移进行反磁化的第一步是在饱和磁化的强磁体中出现反向磁化畴。然后才能通过畴壁位移进行反磁化。反磁化畴的出现是在反向磁场作用下的成核长大过程^[8,9]。成核长大要求磁场超过一临界值 H_n ，称为成核场。另一方面，大量的反磁化要求磁场达到不可逆畴壁位移的临界场的平均值 \bar{H}_n 。若强磁体的 $H_n > \bar{H}_n$ ，则 $H_n \sim H_n$ ，为成核型矫顽力，这类材料常具有图 38.73(a) 所示的特征性初始磁化曲线和磁滞回线^[13]。退磁状态下强磁体为多畴，其已存在的畴壁比较容易位移，故初始磁化曲线较为陡峻，在相当于 \bar{H}_n 处，但一经饱和，畴壁消失，反向畴出现要求较 \bar{H}_n 高的成核场 H_n ，故极限磁滞回线的 $_{M}H_c$ 大于初始磁化曲线上的 \bar{H}_n ，甚至大于饱和场 H_s 。在不同最大磁场 H_m 下测出的小磁滞回线的 $_{M}H_c$ 和 B_r 随 H_m 缓慢增加。图 38.73(b) 示出的磁化曲线相应于 $\bar{H}_n > H_n$ 的强磁物质，其中出现反向畴较容易，但晶格缺陷对畴壁产生较大的阻滞， H_n 较高， $H_n \sim \bar{H}_n$ ，称为钉扎型矫顽力，其初始磁化曲线上 \bar{H}_n 与 $_{M}H_c$ 相当。图 38.73(b) 下图中 $_{M}H_c$ 和 B_r 在 $H_m \sim \bar{H}_n$ 时才急剧上升。这是两个极端，实际上还发现处于中间混合性的矫顽力机制。

不可逆畴壁位移的临界场 H_n 和反磁畴的成核场 H_n 均相关于固体缺陷，在本节(b)(4) 中曾指出， H_n 正比于畴壁位移的内力起伏最大值，而内力起源于各种固体缺陷。在无缺陷的理想单晶体中，内力及 H_n 为零，畴壁可自由位移。故在图 38.72 中，当 $D > D_{crit}$ 时，结构不完整的微粒的 H_n 大于完整晶体微粒的 H_n 。下面从对成核场 H_n 的原理性介绍中将可看到， H_n 的大小也依赖于固体中的缺陷，但与 H_n 相反，理想晶体中的 H_n 较高，某些固体缺陷可以使 H_n 降低，也表示在图 38.72 中。

在反磁化过程中，如出现反磁化核，且其磁化矢量与饱和方向成 180° ，如图 38.74 所示，这意味着磁场与易磁化方向平行。为使核中 M 转动 180° ，该处磁场至少达到或超过不可逆转动的临界

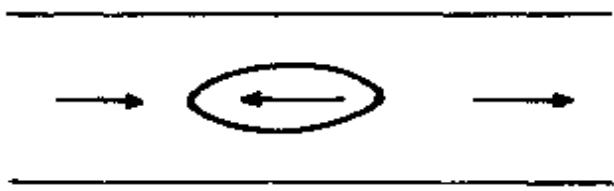


图 38.74 磁化过程中,当出现反磁化核时,其磁化矢量与饱和
磁化矢量方向成 180° .

场 $H_{\text{ur}} = \frac{2K}{\mu_0 M_s}$, 成核场还要克服核的边界上磁荷产生的退磁场及畴壁能所代表的等效场, 分别表为 αM_s 及 H_w , 理想晶体的成核场可写为

$$H_n = \frac{2K}{\mu_0 M_s} + \alpha M_s + H_w. \quad (38.157)$$

但实际材料的成核场 H_n 总是小于 $\frac{2K}{\mu_0 M_s}$, 甚至小的多, 其原因在于某些缺陷可使 H_n 降低, 这种缺陷称为成核位置^[148], 原因如下所述.

- (i) 某种缺陷的局部各向异性场 $\left| \frac{2K}{\mu_0 M_s} \right|_k$ 小于磁体的宏观平均值, 上式中的第一项可用 $\frac{2K}{\mu_0 M_s} \alpha_k$ 代替, $\alpha_k < 1$.
- (ii) 多晶体中某些晶粒的易磁化方向与磁场方向不一致, 转动过程的临界场小于 $\frac{2K}{\mu_0 M_s}$, 亦可用一小于 1 的系数 α_φ 表示. 如(i),
- (iii) 因素同时出现, 则局部地区的转动临界场可为 $\frac{2K}{\mu_0 M_s} \alpha_k \alpha_\varphi$.

(iii) 某种非铁磁异相杂质(如脱溶体)的周围出现局部退磁场. 经计算若杂质呈尖锐奇异形状时, 其边界处的退磁场可达很高的数值, 而方向与饱和磁化矢量相反, 这有助于成核. 当此局部退磁场远大于 $\alpha M_s - H_w$ 时, 后者可略去.

若以上三种因素同时出现, 并略去 $\alpha M_s + H_w$, 成核场可为

$$H_n = \frac{2K}{\mu_0 M_s} \alpha_k \alpha_\varphi - N_{\text{eff}} M_s, \quad (38.158)$$

$N_{\text{eff}} M_s$ 为缺陷产生的局部退磁场.

一般地说，材料中总是存在着固体缺陷，而多晶材料中晶粒取向不可能完全一致， $\frac{2K}{\mu_0 M_s} \alpha_k \alpha_r$ 常小于 $\frac{2K}{\mu_0 M_s}$ ，故大块材料的成核场 H_n 总是小于转动过程的 H_c 。当上式中第一项大于第二项时， $H_n > 0$ ，即必须在反向磁场中才能出现反磁化核的成核长大，当第一

表 38.14 一些强磁金属的剩磁

序号	材 种	处 理	B_s ($\times 10^{-4}$ T)	B_R ($\times 10^{-4}$ T)	B_R/B_s	注 解
1	Fe	退火	21700	6000—14000	0.3—0.65	
2	Ni	退火	6100	2000—4000	0.5—0.56	
3	4Si-Fe	退火	19800	6000—8000	0.3—0.4	
4	4.79Ni-Fe	快冷	8700	3800—5100	0.45—0.65	
5	65Ni-Fe	快冷	14400	5900	0.41	
6	65Ni-Fe	慢冷	14400	1600	0.11	
7	65Ni-Fe	纵向 MA	14400	13000	0.90	MA：磁场退火
8	65Ni-Fe	横向 MA	14400	600	0.04	MA：磁场退火
9	65Ni-Fe	强张力	14400	14100	0.98	
10	碳钢	淬火	19800	9500	0.5	
11	铝镍钴 I	正火	12300	7500	0.6	
12	铝镍钴 V	MA	14000	12000	0.86	
13	铝镍钴柱晶	MA	14000	13500	0.96	
14	SmCo ₅	磁场成型烧结	10000	9800	0.98	
15	Nd ₂ Fe ₁₄ B	磁场成型烧结	16200*	12300		* 为 Nd ₂ Fe ₁₄ B 相的 B_s

项小于第二项时， $H_n < 0$ ，即当磁场尚未反向，在磁滞回线的第一象限中已经出现了反磁化核的成核长大，而在 $H_n > 0$ 的材料中又有 $H_n > H_c$ 及 $H_n < H_c$ 两种情况，这些都决定于材料的磁性和结

构。

(3)剩磁。强磁材料的剩磁 M_R 或 $B_R = 4\pi M_R$ 是一个重要的应用参量。表 38.14 列出一些金属磁性材料的剩磁。剩磁比 $\frac{B_R}{B_s} = \frac{M_R}{M_s}$ 可以低达小于 0.1，高达近于 1。永磁合金及信息存储材料要求剩磁比尽可能高，而有些软磁材料的应用要求低剩磁。

剩磁决定于磁场从饱和值下降到零的区间磁体中磁畴结构的变化及相应的沿磁场方向磁化强度的下降 ΔM 。 $M_R = M_s - \Delta M$ 。显然， ΔM 有两个来源：其一为可逆转动， M_s 转向与磁场最近的易磁化方向；其二若 $H_s < 0$ ，出现多畴结构，若略去后者，只考虑可逆转动，并令磁场与最近的易磁化方向的夹角为 θ ，则剩磁为

$$M_R = M_s \cos \theta.$$

适用于单晶体，强结晶组织多晶，和由强应力或感生各向异性占主导地位的多晶。当 H 沿易向时， $M_R/M_s \sim 1$ ， H 垂直于易向时， $\frac{M_R}{M_s} \sim 0$ ，上表中 7, 8, 9, 13 至 14 均属此类晶体。若晶粒取向完全混乱，单易轴晶体的多晶材料的剩磁比为

$$\frac{M_R}{M_s} = \overline{\cos \theta} = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos \theta \sin \theta d\theta = \frac{1}{2}.$$

若为立方晶体，对于铁型晶体，各晶粒的 M_s 沿与 H 最近的 [100] 轴，根据晶体对称性，可有

$$\frac{M_R}{M_s} = \overline{\cos \theta} = \frac{12}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{4}} \int_0^{\cot^{-1}(\cos \theta)} \cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi = 0.831.$$

对于镍型，各晶粒的 M_s 沿与 H 最近的 [111] 轴，令 Θ 为 H 与 [111] 夹角，则有

$$\begin{aligned} \frac{M_R}{M_s} = \overline{\cos \Theta} &= \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{\sqrt{3}} (\sin \theta \cos \varphi + \sin \theta \sin \varphi + \cos \theta) \sin \theta d\theta d\varphi \\ &= 0.866. \end{aligned}$$

然而表 38.14 中 1—5, 10 及 11 均为立方晶体材料，它们的 $\frac{M_R}{M_s}$ 比上述计算值小。其可能的原因是 (i) $H_s < 0$ ，剩磁状态出现了多畴结

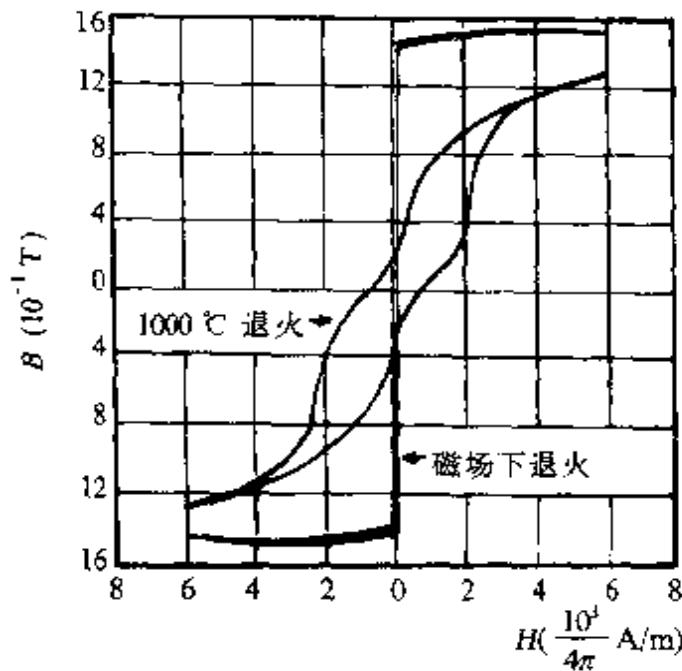


图 38.75 恒磁导率合金的磁滞回线. (a)1000 °C 时退火; (b)磁场退火.

构;(ii)材料中存在着内应力,应力各向异性为单轴性.这两个因素均使 M_R 下降.表 38.14 中 12, 铝镍钴 V 虽经磁场热处理,但并不导致通常的单轴性感生各向异性,磁场热处理引起沿三个[100]方向的细长单畴颗粒的脱溶分解,其剩磁比与立方晶体多晶材料的计算值相近.表 38.14 中 6, 65Ni-Fe 合金慢冷后具有很低的 $\frac{M_R}{M_s}$ 的原因在于感生各向异性.由于慢冷时未加磁场,其磁畴及畴壁处均获得随自发磁化分布的感生各向异性,使畴壁钉扎.磁滞回线呈细腰形, M_R 低, 低场下的磁导率几乎不随磁场变化而变化,称此材料为恒磁导率材料(permivar).若慢冷时有外加磁场,感生各向异性使回线呈矩形,则 $\frac{M_R}{M_s}$ 高.若从居里温度以上进行速冷,则避免了感生各向异性,具有正常的磁滞回线.图 38.75 示出的是典型的恒磁导率合金 43Ni34Fe23Co 磁场下退火及无磁场退火后的磁滞回线.

第三十九章 固体缺陷与技术磁化性能

强磁体的技术磁化性能灵敏地依赖于固体缺陷，固体缺陷对磁化的影响有下述二重性：其一，缺陷阻碍技术磁化，缺陷为畴壁位移阻滞的来源；缺陷产生的应力场和内退磁场阻碍磁化矢量的转动，因而缺陷使矫顽力升高，磁化率降低，并阻碍磁化的饱和；其二，缺陷有助于反磁化畴的成核生长，从而降低成核场。对于一些矫顽力决定于成核场的材料，缺陷使矫顽力降低。当成核场为正时，缺陷亦可使剩磁降低。

缺陷与磁化的相互作用可以用有关的各种能量的变化来表示，即

$$\Delta E = \Delta(E_{ex} + E_K + E_s + E_M + E_H),$$

从能量变化的角度可将缺陷与磁化作用按作用的尺度分为两类，即长程作用及短程作用。

(1) 长程作用，包括缺陷的两种效应。

(i) 缺陷产生的应力场，如直线位错的应力随 $\frac{1}{r}$ 而减弱，位错偶极子的应力场服从 $\frac{1}{r^2}$ ，点缺陷的应力场服从 $\frac{1}{r^3}$ 等，均属长程效应。通过磁弹性耦合，磁化与长程的应力场发生相互作用，或引起畴壁能的变化，或引起磁化不均匀，并间接引起 E_{ex} 、 E_K 及 E_M 的增加。

(ii) 缺陷产生局部退磁场，或称散磁场。如非磁性或弱磁性杂质及晶界等在其周围产生散磁场。局部磁荷及偶极子场分别服从 $\frac{1}{r^2}$ 及 $\frac{1}{r^3}$ ，亦属长程场。磁化受长程的散磁场作用，或引起畴壁能及退磁场能的变化，或引起磁化不均匀并间接引起 E_{ex} 、 E_K 的增加。有时还引起附加精细畴及其有关能量。

(2) 短程作用. 点缺陷、位错中心和面缺陷, 如堆垛层错、反相畴和晶界等在其所在的局部地区, 原子组成和排列发生变化, 因而使该处的交换常数 J 和轨道-自旋耦合导致的磁各向异性常数和磁致伸缩系数发生局域变化. 这些变化的范围为原子尺度, 属短程效应. 它们与磁化的相互作用为短程的. 但由于交换耦合, 其引起的磁化不均匀区可扩展到数十纳米的尺度.

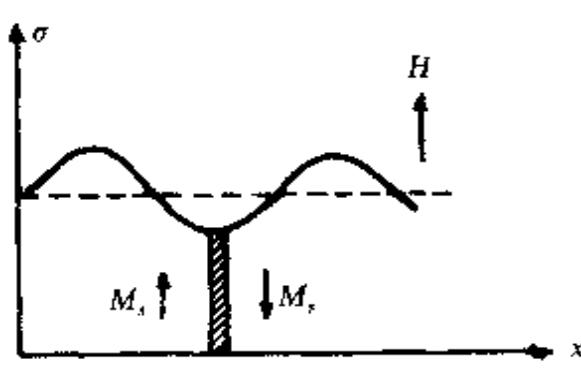
直觉的考虑可以设想, 对于磁各向异性, 畴壁较宽的铁磁材料, 缺陷的长程作用较为重要, 短程作用的缺陷如点缺陷常可略去. 相反, 对于磁晶各向异性很高的窄畴壁材料, 短程作用的缺陷变得较为重要, 事实上缺陷与磁化的短程作用理论正是在 70 年代高磁各向异性的稀土合金出现后逐渐发展起来的.

本节首先讨论缺陷对技术磁化的阻碍作用, 包括早期的内应力和掺杂理论, 以后发展起来的位错应力场理论, 以及缺陷与磁化的短程相互作用. 在窄畴壁材料中的畴壁内钉扎效应亦将给予简介. 最后, 将对缺陷的另一方面, 即对成核场的影响给予讨论.

§ 39.1 早期的模型、内应力和掺杂理论

早期, 将固体缺陷对磁性的影响归结为内应力和非磁性掺杂, 均属长程作用.

(a) 内应力理论^[150, 151]



(1) 低弥散度内应力. 考虑到固体中的内应力分布有起伏, 包括数值的变化和符号的变化, 用简谐变化的应力分布来描述. 设内应力不变号, 但强度有起伏. 取近似模型(如图 39.1), 用下式表示:

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{\Delta\sigma_0}{2} \sin \frac{2\pi x}{l}, \quad (39.1)$$

图 39.1 内应力起伏的简化模型 σ_0 为内应力的均匀部分, $\Delta\sigma_0$ 为最大起伏, l 表征起伏的波长. 图 39.1 示出低弥散度应力起伏, $l \gg \delta$.

由於应力不变号,设畴壁为 180° . 按表 38.9, 设 $\gamma_{180} = 2K_{\text{eff}}\delta_0$, K_{eff} 及 δ_0 见式(38.97). 在畴壁厚度 δ 范围内, 应力近似为常数, 但畴壁能密度按式(39.1)随畴壁位置变化, $\gamma = \gamma(x)$. 按畴壁位移的平衡方程, 式(38.125)

$$p_r = 2\mu_0 H M_s \cos\theta = \frac{d\gamma}{dx} = -p_r. \quad (39.2)$$

退磁状态时, 畴壁应处于 $\frac{d\gamma}{dx} = \frac{d\sigma}{dx} = 0$ 处, 即图中 σ 极小处. 磁场变化 ΔH 时, 可逆畴壁位移服从

$$2\mu_0 M_s \Delta H \cos\theta = \frac{d^2\gamma}{dx^2} \Delta x. \quad (39.3)$$

设畴壁位移过程中, 单位体积中的畴壁面积 s 不变, 用畴宽 D 的倒数 $\frac{1}{D}$ 表之, 可逆磁化率为

$$\chi_r = \frac{2\mu_0 M_s \cos\theta \Delta x}{\Delta H} \frac{1}{D} = \frac{4\mu_0 M_s^2}{D} \frac{1}{d^2\gamma} \cos^2\theta. \quad (39.4)$$

根据式(39.1), 180° 畴壁位移初始磁化率为

$$\chi_i = \frac{4\mu_0 M_s^2 \cos^2\theta}{3\pi^2 \lambda_s \Delta \sigma_0} \frac{l^2}{\delta_0} \frac{1}{D}. \quad (39.5)$$

将式(39.1)的应力分布用于不可逆畴壁位移, 根据式(38.129), 临界场的表式为

$$H_0 = \frac{3}{4} \frac{\pi}{\mu_0} \frac{\lambda_s \Delta \sigma_0}{M_s \cos\theta} \frac{\delta_0}{l}. \quad (39.6)$$

设内应力起伏使其符号发生变化, 如图 38.30 所示, 用下式表示:

$$\sigma = \sigma_0 \sin \frac{\pi x}{l}. \quad (39.7)$$

张力区与压力区交替出现, $\sigma = 0$ 处为 90° 畴壁, 畴壁位移扫过的体积中的 M_s 改变 90° , 使该体积中的磁弹性性能增加, 即为畴壁位移阻滞内力的来源. 根据此原理可得到 90° 畴壁初始磁化率

$$\chi_i = \frac{4\mu_0 M_s^2}{3\pi \lambda_s \sigma_0}. \quad (39.8)$$

(2) 高弥散度内应力. 对于高弥散度的内应力, 极端情况是应力变化波长远小于畴壁厚度, $l \ll \delta$, 如图 38.36 所示. 这种局部应力引起的畴壁能密度变化依赖于畴壁中点相对于局部应力的距离, $x = x_1 - x_0$. 按式(38.99), 有

$$\Delta\gamma_s = \frac{3}{4} \Delta\sigma_i \lambda_s l \frac{1}{\operatorname{ch}^2 \frac{x}{\delta_0}}. \quad (39.9)$$

用式(39.2)至式(39.5)的关系, 可以得到 180° 畴壁位移的初始磁化率为

$$\chi_s = \frac{8\mu_0}{3} \frac{M_s^2 \cos^2 \theta}{\lambda_s \Delta\sigma_i} \frac{\delta_0^2}{l} \frac{1}{D}. \quad (39.10)$$

同样, 根据式(38.129), 可得相应于式(39.9)的不可逆畴壁位移临界场为

$$H_0 = 0.3 \frac{\lambda_s \Delta\sigma_i}{\mu_0 M_s \cos \theta} \frac{l}{\delta_0}. \quad (39.11)$$

与 H_0 相应的畴壁位移最大阻滞力 P_{\max} 相当于

$$-\frac{d^2\gamma}{dx^2} = \frac{3}{2} \frac{\lambda_s \Delta\sigma_i l}{\delta_0^2} \left(\frac{1}{\operatorname{ch}^2 \frac{x}{\delta_0}} - \frac{3 \operatorname{sh}^2 \frac{x}{\delta_0}}{\operatorname{ch}^4 \frac{x}{\delta_0}} \right) = 0,$$

即 $\operatorname{sh} \frac{x_0}{\delta_0} = \frac{1}{\sqrt{2}}$, 或 $x_0 = 0.658\delta_0$. 设 $\lambda_s \Delta\sigma_i < 0$, $H = 0$ 时, 畴壁中点处于局部应力 $\Delta\sigma_i$ 峰值处, 即 $x = 0$ 或 $x_0 = x_1$ (图 38.36). 则在磁场 $H \leq H_0$ 时, 畴壁位移量 $x \leq x_0 = 0.658\delta_0$, 即壁移量小于 δ_0 , 更小于畴壁厚度 $\delta = b\delta_0$. 对单轴晶体的 180° 畴壁, $b = \pi$ (见表 38.9). 在低场下, 畴壁位移量很小的现象称为低场下的畴壁位移钉扎. 相应的临界场又称为钉扎场 H_p . 对于具有高弥散度应力的材料, 由于 $H < H_p$ 时畴壁被钉扎, 畴壁位移对磁化贡献很小.

(b) 掺杂理论^[152,153] 非磁掺杂与畴壁的相互作用可有 3 个可能, 其一为掺杂在畴壁中穿洞, 减少畴壁总面积; 其二为掺杂表面出现磁荷分布, 其退磁场能随畴壁位置而变, 图 39.2 和图 39.3 为其示意图. 前者为掺杂尺寸 d 远大于畴壁厚度 δ 的情况, 后者相

应于 $d \ll \delta$; 其三, 当掺杂尺寸超过某临界尺寸 d_c 时, 掺杂上出现次级畴以降低退磁场能, 如图 39.50 所示, 当畴壁跨过掺杂时, 能量最低, 如图 39.4 所示。从这 3 个示意图中可以看到, 当畴壁跨过掺杂时, 能量随畴壁位置而变, 引起对畴壁位移的阻滞。对图中形状规则的掺杂, 畴壁处于掺杂中点时能量为最低。下面对几种不同情况给予讨论。

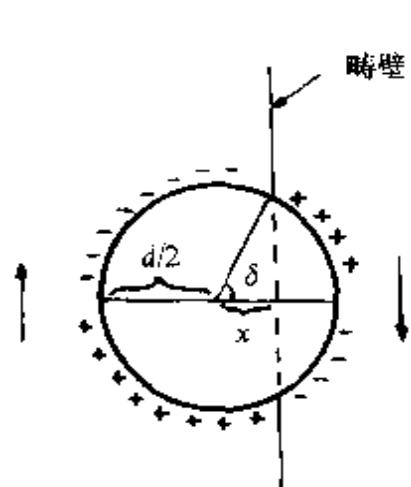


图 39.2 掺杂效应示意 ($d \gg \delta$)。

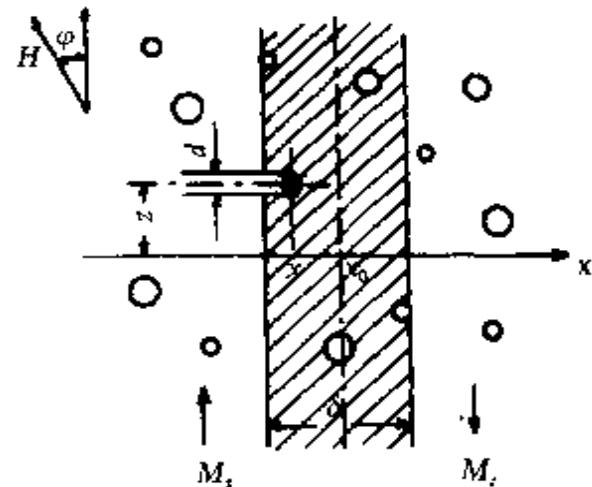


图 39.3 掺杂效应示意 ($d \ll \delta$)。

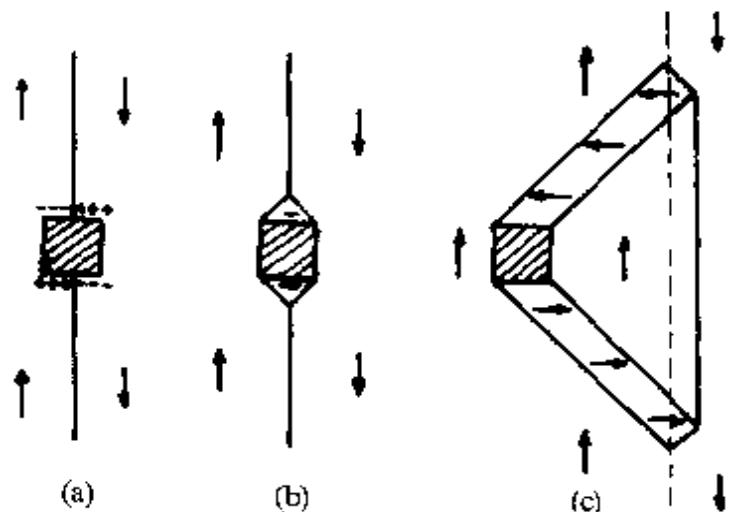


图 39.4 掺杂上的次级畴。

(1) 低弥散度掺杂, $d \gg \delta$ 的情况。为简单计, 设掺杂颗粒为球状, 直径均为 d , 在晶体中呈以 l 为间距的简立方分布。若只考虑掺杂对平面畴壁的穿洞作用, 如图 39.2 所示, 当畴壁通过掺杂且距离球中心为 x 时, 一个掺杂单胞的面积 l^2 上畴壁的实际面积为

$$s = l^2 - \pi \left(\frac{d^2}{4} - x^2 \right),$$

这片 180° 瞬壁位移的平衡方程为[见式(39.2)]

$$2\mu_0 H M_{\text{cos}\theta} = \gamma \frac{1}{l^2} \frac{ds}{dx} = \frac{2\pi\gamma x}{l^2}.$$

可逆壁移的方程为

$$2\mu_0 \Delta H M_{\text{cos}\theta} = \gamma \frac{d^2 s}{dx^2} = \gamma \frac{2\pi}{l^2} \Delta x.$$

$$\begin{aligned} \text{令掺杂体积分数为 } \beta, \text{ 则 } \beta &= \frac{\pi}{6} \left(\frac{d}{l} \right)^3 \\ l^2 &= \left(\frac{\pi}{6} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{d^2}{\beta^{\frac{2}{3}}}. \end{aligned}$$

瞬壁能密度 $\gamma = 4K_1\delta_0$, $\delta_0 = \sqrt{\frac{A}{K_{u1}}}$. 可逆磁化率及初始磁化率均为

$$\chi = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\pi}{6} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{\mu_0 M_{\text{cos}\theta} \cos^2 \theta}{K_{u1}} \frac{d^2}{\delta_0} \beta^{-\frac{2}{3}}. \quad (39.12)$$

将此模型用于不可逆瞬壁位移, 按式(38.129), 有

$$H_0 = \frac{p_{\text{max}}}{2\mu_0 M_{\text{cos}\theta}} = 2\pi \left(\frac{6}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{K_{u1}}{\mu_0 M_{\text{cos}\theta}} \frac{\delta_0}{d} \beta^{\frac{2}{3}}. \quad (39.13)$$

掺杂上的次级瞬及退场作用的计算见文献[153].

(2) 高弥散度掺杂, $d \ll \delta$ 的情况. 此极端情况示于图 39.3. 仍设想简化的模型, 掺杂为球状颗粒, 直径均为 d , 在晶体中作边长为 l 的简立方分布, 由于 $d \ll \delta$, 在瞬壁中 d 的范围内磁化矢量的方向近似为恒量, 用 θ 代表, 故当掺杂处于瞬壁中时, 其穿洞作用使瞬壁能 γ 下降为

$$\gamma = \gamma_0 - \frac{\pi}{6} \frac{d^3}{l^2} 2K_{u1} \frac{1}{\text{ch}^2 \frac{x}{\delta_0}}, \quad (39.14)$$

γ_0 为壁中无掺杂的瞬壁能密度, 式中第二项为由于掺杂穿洞, 一个球状洞使瞬壁能密度下降的量. 参看式(38.87)至式(38.95)及式(39.12)和式(39.13)的推导, 可得到单轴晶体中 180° 瞬壁位移的初始磁化率及临界磁场分别为

$$\chi_i = \frac{12}{\pi} \left(\frac{\pi}{6} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{\mu_0 M_s^2 \cos^2 \theta}{K_{s1}} \frac{\delta_0^2}{d} \beta^{-\frac{2}{3}}, \quad (39.15)$$

$$H_0 = \frac{\pi}{9\sqrt{3}} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{K_{s1}}{\mu_0 M_s \cos \theta} \frac{d}{\delta_0} \beta^{\frac{2}{3}}. \quad (39.16)$$

与式(39.11)相似, $d \ll \delta$ 的掺杂对畴壁也有低场钉扎作用。临界场 H_c 即钉扎场 H_p , 当 $H \leq H_p$ 时, 畴壁位移量 $x \leq x_0 = 0.658\delta_0$, 而单轴晶体中畴壁厚度 $\delta = 4\delta_0$.

以上计算中均只考虑掺杂对畴壁的穿洞作用而未考虑掺杂表面的磁荷及其局部退磁场能, 后者对低弥散度、粗大颗粒的掺杂尤其不可忽略, 详见文献[153].

另一方面, 金属材料中的掺杂常为非磁性或弱磁性脱溶体, 其形状可以近于球状, 亦常为片状, 古德以诺夫^[154]对片状脱溶体掺杂界面上磁荷分布及畴壁位移的阻滞的计算给出

$$H_0 = C \frac{\sigma_p^2}{\mu_0 M_s} \beta, \quad (39.17)$$

式中 C 为常数, σ_p 为界面上的磁荷密度, β 为掺杂体积分数。图 39.5 为钢的 H_c 与碳含量的关系。曲线 1 为脱溶体为片状渗碳体的情况, 曲线 2 为球化渗碳体的情况, 与式(39.17)和式(39.13)或式(39.16)的关系相符。

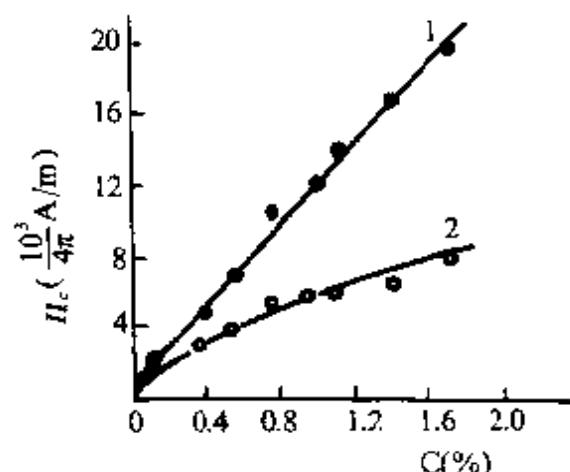


图 39.5 钢的 H_c 与碳含量的关系。

虽然以上内应力和掺杂理论采用了非常简化的模型, 但它们包含了合理的内核, 因而给出了一些有实际意义的结论: 初始磁化率正比于 M_s^2 , 反比于磁各向异性常数 K , 磁致伸缩系数 λ , 应力起伏幅度 $\Delta\sigma_0$ 和掺杂体积分数 β 。 H_0 则与 χ_i 相反, 因子 $\cos \theta$ 表示出 χ_i 和 H_0 的各向异性, 依赖于磁体内磁畴的 M_s 方向的分布。另一个很有意义的结论是, χ_i 和 H_0 均依赖于应力及掺杂的弥散度, 以 H_0 为例, 当 $l \gg \delta$ 时, $H_0 \sim \frac{\delta_0}{l}$,

而当 $l \ll \delta$ 时, $H_0 \sim \frac{l}{\delta}$. 如图 39.6 所示, 不论 $l \gg \delta$ 或 $l \ll \delta$, H_0 均较低. 当 $l \sim \delta$ 时, 应力对畴壁位移的阻滞效应最大. 同理, 摹杂颗粒尺度 $d \sim \delta$ 时对壁移阻滞最大. 由于模型的简化, 各公式的数值系数意义不大.

上述模型中均假设畴壁均保持平面形, 使畴壁面积最小. 但低各向异性、低畴壁能的材料, 当畴壁被钉扎时, 未钉扎部分可以通过畴壁弯曲发生不均匀的壁移. 对弯曲型畴壁位移的阻滞来自畴壁面积的增大及畴壁上出现的磁荷及其退磁场能, 示于图 39.7 之中.

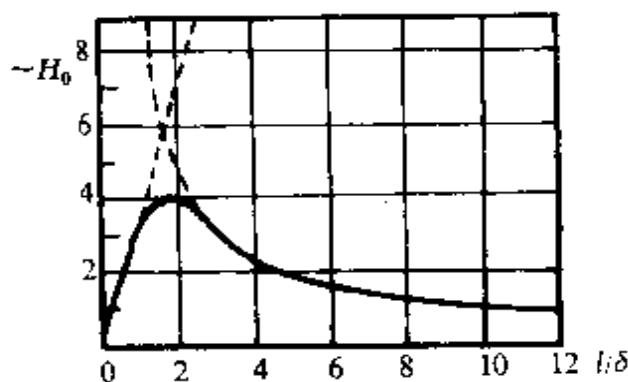


图 39.6 H_0 与应力弥散度的关系.

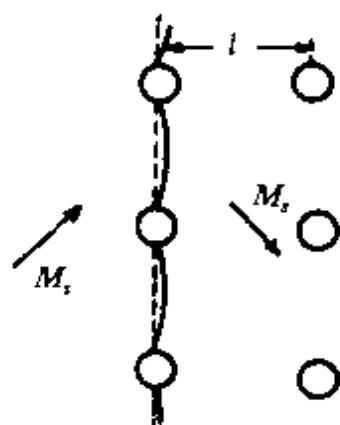


图 39.7 畴壁弯曲过程.

(c) 内应力和掺杂的弥散退磁场理论 针对上述模型过于简化, 奈耳提出了弥散退磁场理论^[153]. 对于内应力, 着重考虑应力的不规则分布造成的磁化不均匀分布及其相应的体磁荷分布和弥散的退磁场对畴壁位移的作用. 图 39.8 为不均匀内应力分布引起体磁荷的示意图. 图 39.9 的畴壁处于不同位置时体磁荷分布的变化.

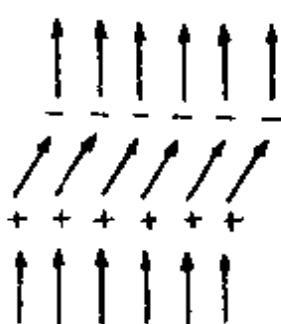


图 39.8 不均匀应力产
生的体磁荷.

对于掺杂, 奈耳考虑了掺杂的不均匀分布, 包括组成的不均匀性这种广义的掺杂, 造成磁化的不均匀及其相应的体磁荷分布和弥散的退磁场对畴壁位移的作用. 亦可用图 39.9 来示意. 对于 $\frac{3}{2}\lambda_i\sigma_i \gg K$ 的材料, 内应力的弥散场

理论给出(cgs 制)

$$H_0 = 1.05 \frac{\lambda_i \sigma_i}{M_i} \left[1.39 + \lg \left(\frac{4 \cdot 6 M_i^2}{\lambda_i \sigma_i} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \alpha \approx \frac{3}{2} \frac{\lambda_i \sigma_i}{M_i} \alpha, \quad (39.18)$$

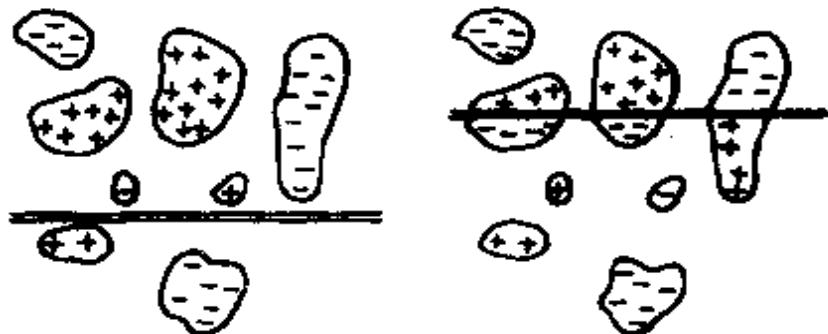


图 39.9 不均匀的体磁荷分布与畴壁位置.

式中 α 为不均匀应力影响区域的体积分数, 对于非铁磁掺杂的情况, 令 β 为其体积分数, 则有

$$H_0 = \frac{2}{\pi} \frac{K}{M_i} \left[0.39 + \frac{1}{2} \lg \left(\frac{2\pi M_i^2}{K} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \beta. \quad (39.19)$$

一般, 可以认为矫顽力为应力与掺杂所致的 H_0 的叠加. 将铁和镍的常数代入上二式, 令内应力幅值 $\sigma_i = 30 \text{ kg/mm}^2$, 可得
铁

$$H_0 \approx 2.1\alpha + 360\beta;$$

镍

$$H_0 \approx 330\alpha + 97\beta.$$

由于镍的 λ_i 大而 K 小, 故内应力对 H_0 的贡献大. 铁则相反, 掺杂的作用强.

§ 39.2 位错应力场与磁化的相互作用^[155]

早期的内应力理论没有涉及到内应力的来源, 不是建立在缺陷的真实应力场的基础上. 位错理论的发展使我们可以对位错应力场与磁化的相互作用进行较准确的理论处理, 从而得到比早期内应力理论更多的结论.

(a) 位错与畴壁的相互作用 位错为晶体内应力的主要来源.

位错产生的应力场通过磁弹性耦合与磁化相互作用. 立方晶体中的磁弹性能见式(38.54).

畴壁能依赖于应力, 如式(38.96)所示. 在位错的应力场中畴壁能 γ 随畴壁与位错的距离和相对取向而变, 因而受力 p_w . 另一方面, 畴壁中磁化矢量的方向与两侧磁畴不同, 随坐标而转动, 自发形变亦随之而变, 在畴壁中及畴壁周围产生应力场. 位错处于畴壁的应力场中受到的作用力 p_d 与畴壁在位错的应力场中受到的作用力 p_w 恰为作用与反作用力, $p_w = -p_d$, 故

$$p_w = - \int (ds \times \nabla) \times \sigma^M b. \quad (39.20)$$

利用斯托克定理, 面积分可表为线积分,

$$p_w = - \int dl \times \sigma^M b, \quad (39.21)$$

式中 b 为伯格斯矢量, σ^M 为畴壁产生的应力张量, dl 为位错线元, ds 为面积元. 上两式分别在位错包围的面积 s 或沿位错线 l 积分. σ^M 张量各分量的表式已被李德尔^[156]作过系统计算. 以一个直线位错为例. 设位错线矢量为 $l(l_x, l_y, l_z)$, 伯格斯矢量 b 为 (b_x, b_y, b_z) , 位错线与畴壁面平行, 按式(39.22)可算出畴壁沿其法线方向受到的力为

$$p_z = \sigma_{11}^M l_x b_z - \sigma_{22}^M l_x b_y + \sigma_{12}^M (l_y b_y - l_z b_x). \quad (39.22)$$

可见, 此力仅依赖于伯格斯矢量及线矢量在畴壁面上的投影. 当位错或其伯格斯矢量与畴壁面垂直时, 作用力 $p_z = 0$.

位错与畴壁作用原理给出的一个重要结论是畴壁可分为两类. 第 I 类型的布洛赫壁的应力基本上局限在畴壁中, 畴壁外应力很小, 可略去. 180° 畴壁属此类. 这类畴壁只与进入或穿过畴壁的缺陷相互作用, 与畴壁不相交的位错与之无相互作用. 第 II 类型布洛赫壁在其周围产生长距离的应力场. 许多 90° 畴壁属此类, 故这类畴壁与晶体中所有位错均有相互作用. 故一般说, 180° 畴壁容易发生位移, 90° 畴壁较难, 低磁场下, 对磁化, 例如 χ 的贡献主要为 180° 畴壁位移, 90° 畴壁位移常需要较高磁场.

为说明位错对畴壁的作用力,以钴晶体为例,图 39.10 示出钴晶体基平面中的一个位错线和 180° 畴壁,纯螺位错的伯格斯矢量为 b_3 ,60° 刃位错分量的伯格斯矢量为 b_1 及 b_2 ,二者只有 b_x 和 b_y 不为零,根据式(39.22),得

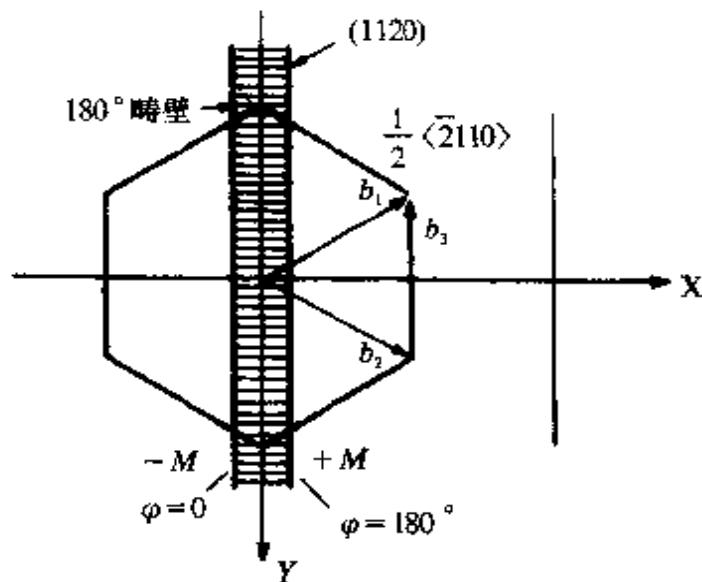


图 39.10 钴中 180° 畴壁与位错.

$$p_z = \sigma_{12}^M l_y b_y \quad (39.23)$$

畴壁产生的应力 σ_{12}^M 为^[156]

$$\sigma_{12}^M = -\lambda_{44} C_{44} \sin \phi \cos \phi, \quad (39.24)$$

λ_{44} 为磁致伸缩系数, C_{44} 为弹性常数, ϕ 为磁化矢量与 X 轴的夹角,于是有

$$p_z = \pm C \sin 2\phi, \quad (39.25)$$

式中 C 为常数. 对螺位错,则

$$C = (b/2) \lambda_{44} C_{44} l.$$

对混合位错,则

$$C = (b/4) \lambda_{44} C_{44} l.$$

图 39.11 示出畴壁穿过位错线时所受的力 p_z 与位移 z 的关系. 图 39.11(a) 相应于式(39.24), 角度 ϕ 表示, 当畴壁中心与位错间距为 z 时, 位错处 M_z 的方向角、单轴晶体中 ϕ 与 z 的关系见式(38.91). 与 $p_z(\phi)$ 相应, $p_z(z)$ 的关系示于图 39.11(b). p_z 的正负

号依赖于位错线及伯格斯矢量的方向,按图中的情况,位错处于 $\phi = 0$ 或 $z \rightarrow \infty$ 时能量最低. 若符号相反,则位错处于 90° 或畴壁中点时能量最低. 可见,位错与畴壁的互作用类似于内应力理论中 $l \ll \delta$ 时,式(39.9)表示的情况,对畴壁有钉扎作用.

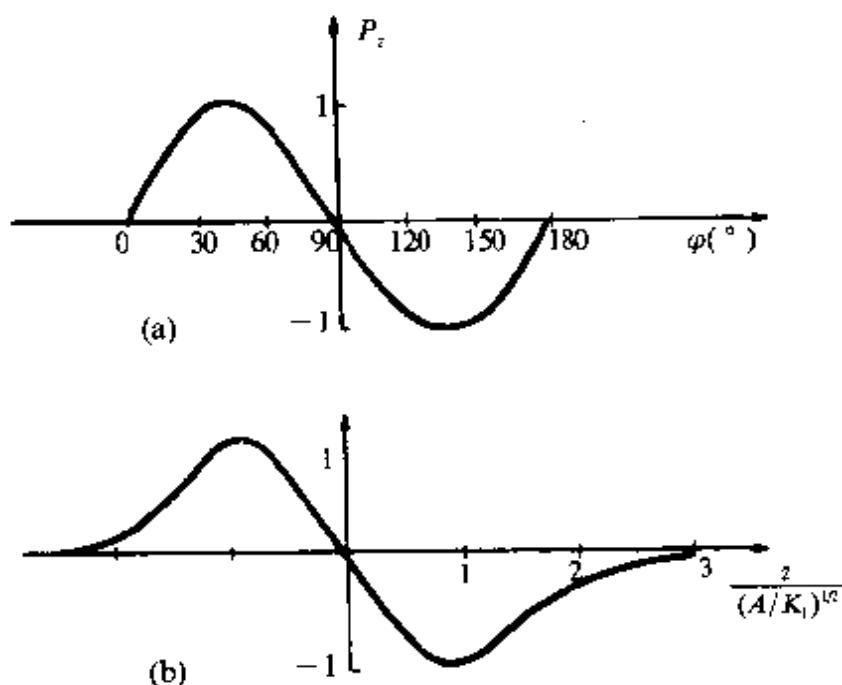


图 39.11 钻中 180° 畴壁穿过位错时受到的力.

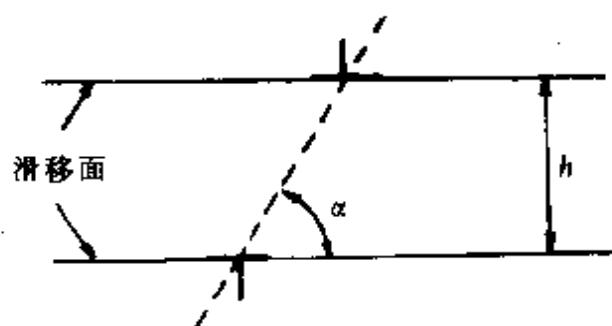


图 39.12 位错偶极子.

在实际晶体中常有多个位错,它们的分布往往不是任意的,常出现种种位错组合,如位错偶极子、三极子、位错墙及位错群,这些位错组合对畴壁的作用可以近似为单个位错作用的叠加. 图 39.12 所示的是位错偶极子示意图、图 39.13(a)示出一 180° 畴壁与位错偶极子的相对取向,图 39.13(b)所示的是畴壁受到的两个位错的力函数,其中 I 为同号位错, II 为异号,图 39.13(c)为 P_z 的均方值 \bar{P}_z^2 对位错对间距离 d 或其间角度差 ϕ' 的依赖关系. 当 d 约为 $\frac{1}{2}\delta$ 时, \bar{P}_z^2 为极值. 位错对畴壁的钉扎作用已在实验

叠合. 图 39.12 所示的是位错偶极子示意图、图 39.13(a)示出一 180° 畴壁与位错偶极子的相对取向,图 39.13(b)所示的是畴壁受到的两个位错的力函数,其中 I 为同号位错, II 为异号,图 39.13(c)为 P_z 的均方值 \bar{P}_z^2 对位错对间距离 d 或其间角度差 ϕ' 的依赖关系. 当 d 约为 $\frac{1}{2}\delta$ 时, \bar{P}_z^2 为极值. 位错对畴壁的钉扎作用已在实验

上被直接观察所证实^[157].

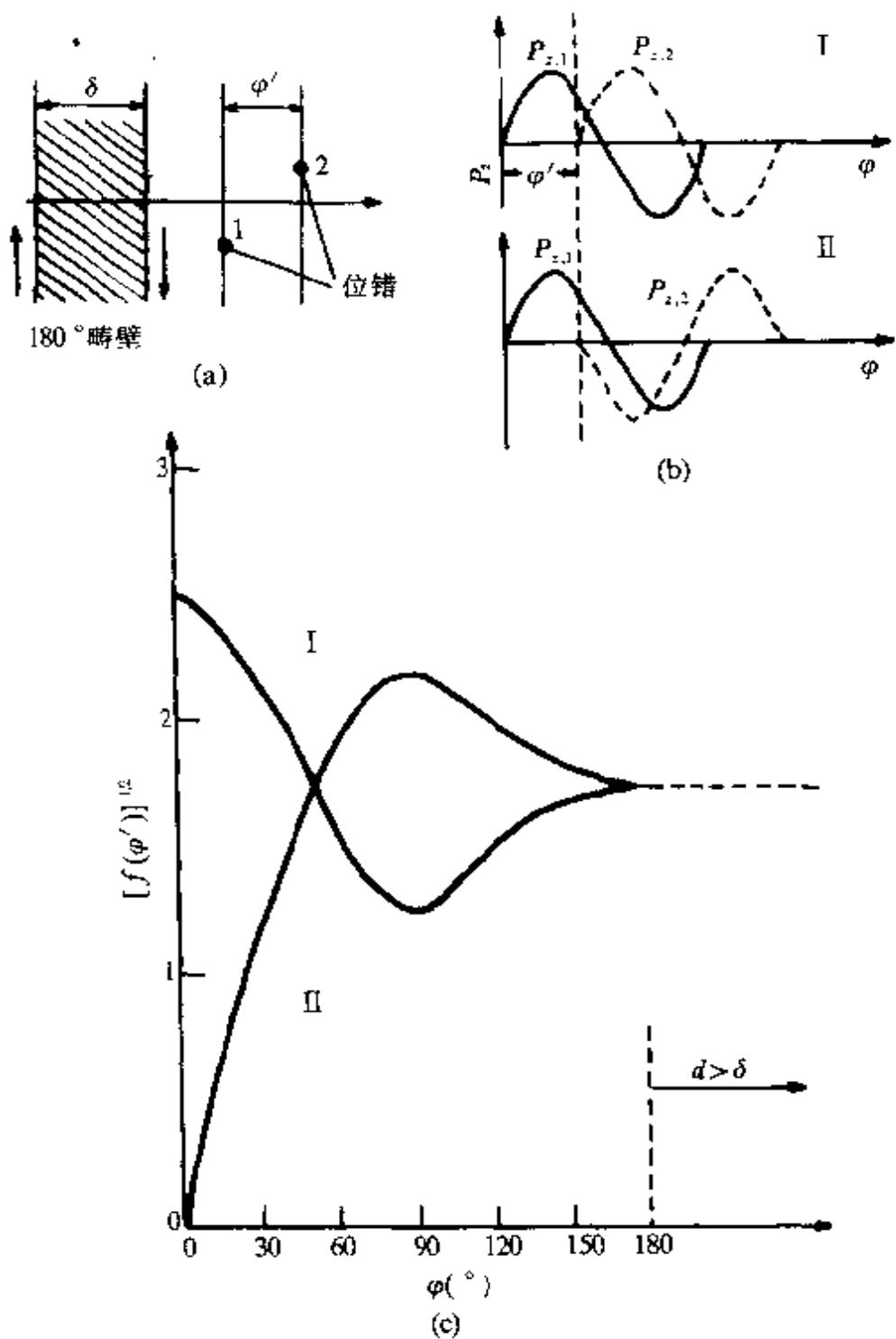


图 39.13 位错偶极子对畴壁作用力.

在以上计算中, 畴壁中不均匀磁化产生的应力 σ^M , 如式 (39.24), 只考虑了各向异性自发形变. 一般地说, σ^M 应包括与磁各向异性能和交换能相关的两部分, 即 $\sigma^M = \sigma_K + \sigma_{ex}$. 在一个 180°

畴壁中^[158],有

$$\sigma^M = B_1^K \sin^2 \theta + B_2^K \sin^2 \theta + B_3^K (\nabla \theta)^2, \quad (39.26)$$

式中前二项相应于磁各向异性能,后项相应于交换作用能.

为了对基于位错与畴壁相互作用的宏观磁化曲线的参数进行计算,必须了解晶体中位错的浓度与分布,由于难以对位错的分布给出精确的描述,常将缺陷的分布归结为按其对畴壁作用力作随几分布而利用统计理论.对于磁各向异性小,畴壁宽度大于10nm的软磁,如铁、镍及其合金,得到临界场的表式为

$$H_0 = \frac{1}{\mu_0 M_s} C_K \delta^{\frac{1}{2}} \rho^{\frac{1}{2}}, \quad (39.27)$$

C_K 与式(39.26)中前二项相关而略去该式中与交换能相关的第三项.对于磁各向异性高、畴壁较窄的硬磁合金,该式第三项不能略去,于是

$$H_0 = \frac{1}{\mu_0 M_s} [C_K \delta + C_{ex}/\delta^3]^{\frac{1}{2}} \rho^{\frac{1}{2}}, \quad (39.28)$$

式中第二项相应于交换作用导致的畴壁附加应力.显然,畴壁厚度 δ 愈小, C_{ex} 项愈加重要.

(b)位错对均匀磁化的影响 在理想晶体的磁畴中或在高磁场下,磁化近于均匀.前者的 M_s 沿易磁化方向,后者的 M_s 近于磁场方向.但在实际晶体中,各种缺陷使均匀磁化受到扰动.位错附近的应力场通过磁弹性能的耦合使均匀磁化发生局部不均匀,因而影响该局部地区的转动过程并阻碍饱和磁化.转动过程的理论处理的原理仍基于自由能极小

$$\delta(E_{ex} + E_K + E_e + E_M + E_H) = 0.$$

对于位错,主要问题在于引入其应力场导致的磁弹性能 E_e 及局部应力引起的磁化不均匀区域的尺度.

由于交换作用要求磁化矢量尽量均匀,缺陷造成的磁化不均匀区往往大于缺陷本身及其局域应力区域.为此,常引入交换长度来描述这个问题.当平均磁化方向分别决定于外磁场及磁晶各向异性时,交换长度分别为

$$l_H = (2A/\mu_0 H M_s)^{1/2}, \quad (39.29)$$

$$l_k = (A/K_1)^{1/2}. \quad (39.30)$$

在高磁场下趋近饱和区域,位错产生的局部应力场使局域磁化与磁场决定的平均磁化方向

偏离。其偏离大小依赖于应力场和磁致伸缩系数,但偏离的区域比应力区有所扩展。图 39.14 示出一个片状局域应力及其引起的磁化矢量的局域不均匀。在应力中心,磁弹性耦合使 M_s 与 H 不平行,偏

离角为 γ , γ 随 x 而变小,当 $x=l_H$ 时, γ 减小至应力中心的 $\frac{1}{e}$ 。图

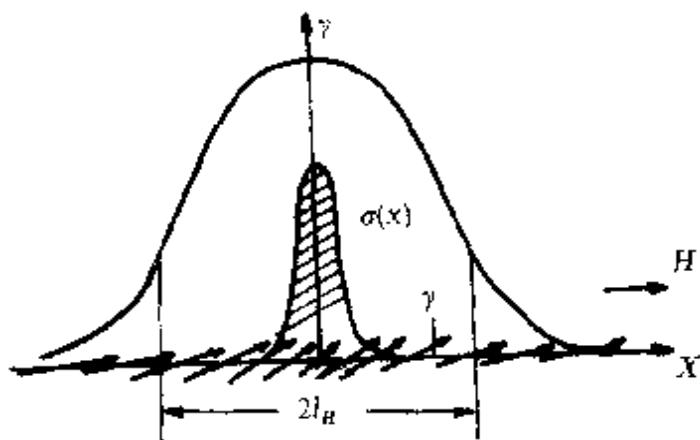


图 39.14 局域应力及

39.15 所示的是镍中一个刃位错附近的磁化矢量的分布图,计算中设 $H = 10^6/4\pi$ (A/m),为了能辨别清楚,图中磁化矢量的偏离角度放大了 5 倍。

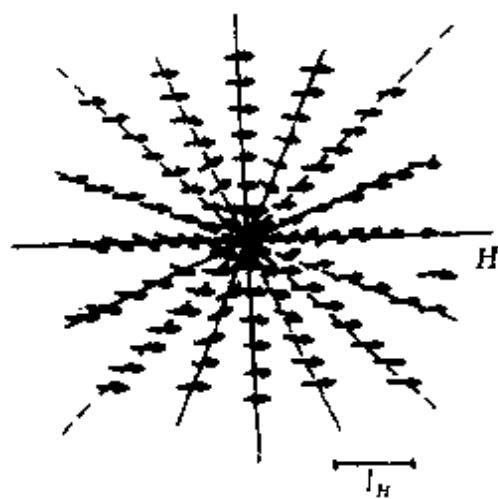


图 39.15 镍中刃位错附近的磁化矢量分布。

图 39.16 示出了两个极端的情况,图 39.16(a) 为 $R_d \gg l_H$ 的情况,磁化矢量的分布完全反映单位错的应力场,图 39.16(b) 为相反 $R_d \ll l_H$ 的情况,磁化矢量在此位错群附近的分布与一个强度较大的单位错相似,故称为超位错。

位错及其组合的应力场引起的磁化不均匀区阻碍磁化及趋于饱和,单个位错和位错组态均与趋近不趋近饱和律中的 $\frac{a_2}{H^2}$ 项和 $\frac{a}{H}$

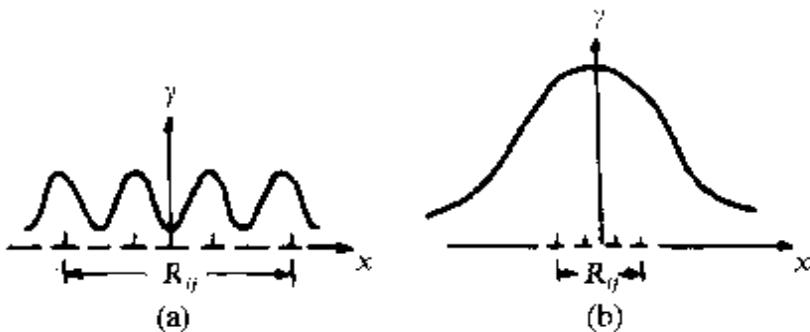


图 39.16 位错群附近的磁化分布 (a) $R_0 \gg l_H$; (b) $R_0 \ll l_H$.

项相关。

在低磁场时, 磁畴中的 M_s 近似地指向磁晶各向异性的易磁化方向, 位错及其集合体引起的应力场和磁化不均匀区亦阻碍转动过程。磁化不均匀区用 l_K 表示, 位错的应力场引起附加的应力各向异性, 使等效各向异性常数为

$$K_{\text{eff}} = K_1 + C\rho G b^2 / K_1,$$

式中 K_1 为磁晶各向异性常数, ρ 为位错密度, G 为切变模量, b 为伯格斯矢量, C 为一常数, 依赖于磁致伸缩系数及位错分布。

§ 39.3 点缺陷和面缺陷与磁化的短程相互作用

任何固体缺陷在其所在处均会有交换作用和磁各向异性的异常, 因而引起与磁化的短程相互作用。这种短程作用对具有高磁各向异性窄畴壁的稀土过渡族合金尤为重要。

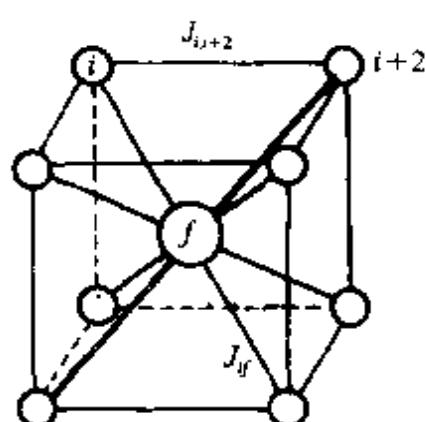


图 39.17 bcc 晶格中的杂质原子 i 及 f , 及它们的轨道-自旋耦合常数分别为 λ_i 和 λ_f , 其间的交换积分为 J_{fo} 。替代原子的总磁性能为

$$\phi_f = -2 \sum J_{if} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_f + \sum \lambda_i \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i + \lambda_f \mathbf{L}_f \cdot \mathbf{S}_f, \quad (39.31)$$

上式亦可用于其他类型的点缺陷。对于间隙式缺陷, f 相应于间隙

原子. 如 f 为空穴, 则 (i, f) 对应由 $(i, i+2)$ 代替, 以考虑次近邻间的交换作用. 若在点缺陷周围的自旋方向变化缓慢, 上式中的自旋矢量可用自发磁化的方向余弦 α_i 代替. 于是

$$\phi_f = \phi_h - \sum_{m,n} A_{mn} \sum_i (\nabla_m \alpha_i) (\nabla_n \alpha_i) + W_K(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3), \quad (39.32)$$

式中 A_{mn} 为交换常数, W_K 为磁各向异性函数, ϕ_h 为均匀磁化时的能量. 当上式用于表示点缺陷与畴壁的短程相互作用时, $(\nabla \alpha_i)^2$ 可用 $\left(\frac{d\theta}{dx}\right)^2$ 代替. 点缺陷在其附近产生的应力场与磁化还有长程相互作用. 点缺陷对畴壁的总作用力为长程及短程作用力之和, 一般表式如下:

$$p = \sum_j [Q_j \nabla \sigma^M(r_j) + \nabla \phi_{fj}(r_j)], \quad (39.33)$$

式中第一项为长程相互作用, Q_j 为点缺陷引起的应变偶极张量, 包括了容积变化及切应变, $\sigma^M(r_j)$ 为缺陷 r_j 处畴壁产生的应变张量; 第二项为短程作用力, 相应于式(39.32)表示的能量变化. 点缺陷引起的临界场相应于畴壁作用力的最大值. 经计算^[158]

$$H_0 = \frac{1}{\mu_0 M_s} [(a_k + a_{kf})/\delta + (a_{ex} + a_{exf})/\delta^5]^{1/2} \rho^{\frac{1}{2}}, \quad (39.34)$$

式中 a_k 和 a_{ex} 相应于与磁各向异性能和交换能有关的长程作用, a_{kf} 和 a_{exf} 相应于短程相互作用, 后者只有当畴壁较窄时才必须考虑, 其中交换作用项随畴壁厚度 δ 变小而明显地比磁各向异性项重要.

(b) 面缺陷与畴壁的相互作用^[159] 在一些合金和金属间化合物中, 面缺陷, 如晶界, 堆垛层错, 反相界及脱溶体的相界等均可与畴壁有较强的相互作用. 作用的机制在于缺陷

处的交换常数 A' 和磁各向异性常数 K' 与母体的常数 A 和 K 不同. A 和 K 的局部变异来自缺陷处原子组成及排列的变异. 图

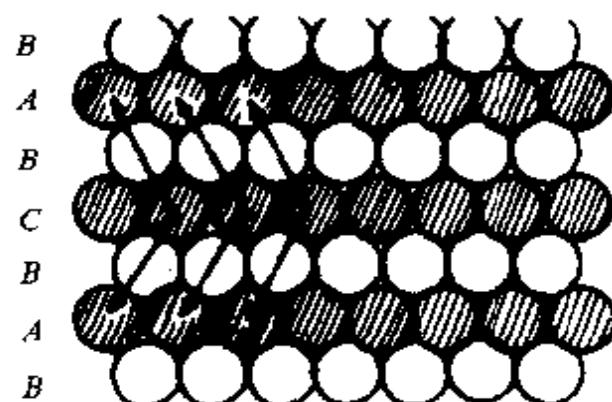


图 39.18 六角晶体中的堆垛层错.

39.18 示出六角密堆积结构中的堆垛层错改变了最近邻原子(阴影原子)及局部交换作用和轨道-自旋耦合. 图 39.19 示出 Co_5R 化合物中两种不同的反相界、类型 I 来源于位错, 类型 II 来源于热运动激活.

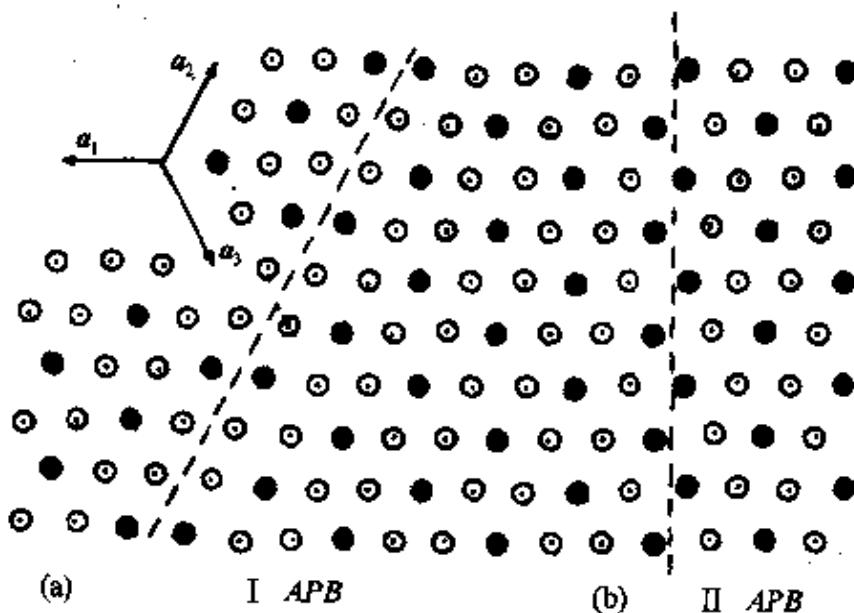


图 39.19 Co_5R 化合物中的两种反相界.

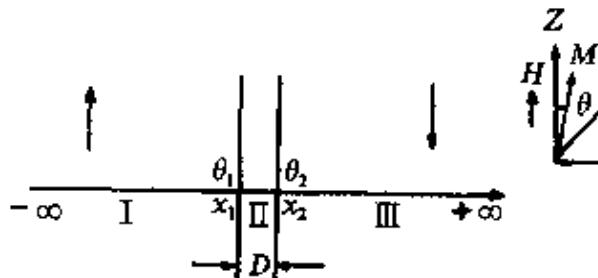


图 39.20 面缺陷处的 3 个区域.

为计算方便, 设畴壁面积与面缺陷面积均为无穷大, 且相互平行, 如图 39.20 所示. 晶体可分为 3 个部分. I、II 在缺陷之外, 其交换常数及各向异性常数均为 A 和 K .

I 为厚度为 D 的面缺陷, 其相关常数为 A' 和 K' , 若 $A' < A, K' < K$, 则当畴壁经过缺陷时, 畴壁能量降低, 缺陷对畴壁有吸引力及钉扎效应. 图 39.21 示出 $A' < A$ 时, 畴壁中磁化矢量分布的示意图. 虚线为未受缺陷扰动的自旋分布, 实线为缺陷的影响的示意. 在缺陷处自旋转动得较快, 使 γ 降低, δ 变窄. 只有当磁场达到与超过临界场或钉扎场时畴壁才能脱离缺陷的钉扎, 发生不可逆畴

壁位移. 相反的情况, 若 $A' > A$ 及 $K' > K$, 磁壁穿过缺陷时磁壁能量增大, 缺陷对磁壁有排斥作用. 无磁场使磁壁远离缺陷. 当磁场使磁壁向缺陷处移动时, 磁壁被缺陷阻滞, 直到 $H \geq H_0$ 时, 才能越过能垒发生不可逆壁移.

理论计算基于微磁学方法. 设晶体为单易磁化轴, 磁壁法线 X 与易轴垂直, H 与易轴 Z 平行. 磁壁能密度的表式与式(38.100)相似,

$$\gamma = \sum_i \int \left[A_i \left| \frac{d\theta}{dx} \right|^2 + K_i \sin^2 \theta - \mu_0 H M_i \cos \theta \right] dx, \quad (39.35)$$

式中 θ 为 M_i 与 Z 轴夹角, 足符 i 相应于 3 个区域. 由于 A 及 K 不是常数, 一般 $i=1, 2, 3$. 变分处理只能在每个区域中进行. 欧勒方程为

$$-2A_i \theta'' - 2K_i \sin \theta \cos \theta + \mu_0 H M_i \sin \theta = 0. \quad (39.36)$$

若 $\delta > D$, 且磁壁跨过缺陷时, 在 I, III 区, $A_1 = A_3 = A$, $K_1 = K_3 = K$, $A_2 = A'$, $K_2 = K'$. 磁壁磁化分布的边界条件取

$$\begin{aligned} \theta(-\infty) &= 0, & \theta(+\infty) &= \pi, \\ \left(\frac{d\theta}{dx} \right)_\infty &= 0, & \left(\frac{d\theta}{dx} \right)_\infty &= 0. \end{aligned}$$

设 3 个区域的边界处 $\theta = \theta_1$ 及 $\theta = \theta_2$, 有连续条件

$$A_i \frac{d\theta}{dx} = \text{常数.}$$

根据 γ 极小的条件, 可求出 θ_1 和 θ_2 随 H 而变, 即磁壁位置随 H 而移动, 其最大的 H 即为临界场 H_0 . 严格的求解遇到非线性方程. 只有当 $D \ll \delta$ 及 $D \gg \delta$ 两个极端条件下可得到近似的解析解, 相应的临界场的表式为^[159]

$$H_0 = \frac{1/\mu_0}{3\sqrt{3}} \frac{2K}{M_i} \frac{D}{\delta_0} \left(\frac{A}{A'} - \frac{K'}{K} \right) \quad \delta_0 \gg D, \quad (39.37)$$

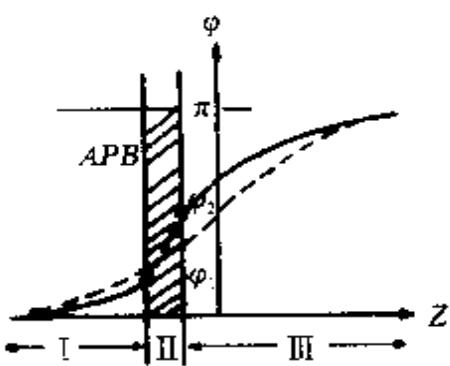


图 39.21 面缺陷处磁壁中自旋分布的变化.

式中 δ_0 为畴壁的基本厚度, $\delta_0 = \sqrt{A/K}$, 而

$$H_0 = \frac{2K}{\mu_0 M_s} (1-pq) \frac{(1-\sqrt{p})^2}{(1-p)^2} \quad \delta_0 \ll D, \quad (39.38)$$

式中 $p = \frac{A'}{A}$, $q = \frac{K'}{K}$. 以上计算中, 畴壁中的磁化矢量取连续分布近似, 只考虑缺陷处交换常数和磁各向异性的总变化, A' 及 K' . 为了更正确地反映窄畴壁中自旋分布的不连续性和缺陷中各原子层的交换常数和交换常数可各不相同, 可用海森堡模型代替连续函数 $\theta(x)$ 来描述畴壁中的自旋分布和畴壁能量^[159]

$$\gamma = \frac{1}{F_0} \sum_{s \neq s'} s^a s^{\beta} J^{s\beta} [1 - \cos(\theta^a - \theta^{\beta})] + \sum_s d (K^a \sin^2 \theta^a + \mu_0 M_s H \cos \theta^a), \quad (39.39)$$

式中 θ^a 及 θ^{β} 为不同原子层中自旋 s^a 及 s^{β} 的方向角, $J^{s\beta}$ 为 s^a 与 s^{β} 间的交换积分. 求和沿垂直于畴壁的一行单位晶胞进行. F_0 为平行于畴壁的单胞的面积, d 为相邻原子层的间距. 经计算, 得到临界场的表式为

$$H_0 = \frac{1/\mu_0}{3\sqrt{3}} \frac{2K}{M_s} \frac{d}{\delta_0} \sum_i \left[\frac{A^{i,i+1}}{A^{i,i+1}} - \frac{K^i}{K'} \right], \quad (39.40)$$

式中 i 代表原子层, $A^{i,i+1}$ 为相邻原子层间交换常数, 对比式 (39.37) 与式 (39.40), 可得到前式中的 K' 为原子层的 K^i 的简单平均, 即

$$K' = \frac{1}{N-1} \left[\sum_{i=2}^{N-1} K^i + \frac{1}{2} (K^1 + K^N) \right].$$

而 A' 为倒数的平均为

$$\frac{1}{A'} = \frac{1}{N-1} \left[\sum_{i=1}^{N-1} \frac{1}{A^{i,i+1}} \right].$$

从式 (39.37) 等式可以看到, H_0 依赖于 A' 及 K' 的局部异常, 若 $A' = A$, $K' = K$, 则 $H_0 = 0$. 由于 A' 在分母, 故 A' 的异常比 K' 有更大的影响.

在多晶体中普遍存在的面缺陷为晶界, 文献 [160] 论述中用类似的原理得到与式 (39.37) 相似的表式, 并用于解释多种材料的矫

表 39.1 不同材料的矫顽力的理论值及实验值

材料名称	饱和磁化强度 $M_s(10^3 \text{ A/m})$	各向异性常数 $K(10^4 \text{ J/m}^3)$	交换能常数 $A(10^{-6} \text{ erg/cm})$	畴壁基本厚度 $\delta_0(\text{nm})$	矫顽力 [$(\times 10^3 / 4\pi) \text{ A/m}$]	
					根据式 (39.37)	根据式 (39.38)
超坡莫合金	630	0.015	1.5	32	0.0004	0.002
坡莫合金	860	0.02	2.0	32	0.0004	0.05
Ni	485	-0.42	0.5	3.45	0.20	0.7
Fe-3%Si	1590	3.7	2.2	2.4	0.65	0.1
Fe-4%Si	1570	3.2	2.1	2.6	0.51	0.5
Fe	1707	4.8	2.4	2.2	0.83	1
Co	1400	45	4.7	1.0	20.7	10
铝镍钴	915	260	2.0	0.28	656	620
等轴晶铝镍钴	1165	304	2.0	0.256	659	640
半柱状晶铝镍钴	1115	297	2.0	0.259	665	650
柱状晶铝镍钴	1110	322	2.0	0.249	754	730
等轴晶铝镍钴	800	384	2.0	0.228	1361	1440
SmCo ₅	855	1500	2.0	0.12	12610	16840
YCo ₅	845	550	1.5	0.17	3293	6226
CeCo ₅	794	520	1.3	0.20	2824	6287
PrCo ₅	1150	1000	1.1	0.11	6819	8346
CeFe _{0.5} CuCo _{3.5}	477	290	1.2	0.20	2622	5835
LaCo ₅	725	630			8340	3600
CeMnCo ₅	879	650			7098	4600
MnAl	581	130			2418	5000
MnBi	700	89			1220	4000
Pt-Co	756	200			2540	4200

顽力,包括 H_c 低达 $10^{-4} (\times 10^3/4\pi) \text{ A/m}$ 的软磁到高达 $10^4 (\times 10^3/4\pi) \text{ A/m}$ 的稀土永磁合金,列于表 39.1 之中^[146]. 表中对各种材料取相同的有关缺陷的数据: $D = 12 \times 10^{-10} \text{ m}$, $A/A' = 1.10$, $K'/K = 0.96$, 而 H_c 的理论计算值与实验值的数量级基本相符,说明多晶材料中的晶界等面缺陷对畴壁位移的阻滞,并决定其矫顽力是一个相当普遍的现象. 表中坡莫合金的计算值比实验值小得多,其原因可能是由于其各向异性很小,畴壁很宽,短程作用的贡献相对减小而长程作用的影响较大. 在文献[152]论述中曾对整个 Fe-Ni 合金系的软磁性能用早期的内应力理论给予了解释. 表中还给出了用式(39.39)给出的计算值,其中设 $p=q=0.9$.

§ 39.4 窍畴壁与内禀矫顽力^[141, 146]

在以前讨论中的一个普遍概念是畴壁位移的阻滞来源于固体缺陷. 矫顽力、磁导率等量灵敏地依赖于缺陷. 同一种材料的微结构不同时, H_c 等的数值可有很大的差别. 一般认为,若材料中无缺陷, H_c 应趋于零. 然而在稀土-过渡族合金的研究中发现若干材料,在低温下具有很高的矫顽力,其数值与材料的微结构几乎无依赖性. 块状样品与粉末样品,单晶与多晶或经过不同的热处理的样品的矫顽力变化不大. 表 39.2 和表 39.3 列出一些例子. 这些特异的性能是由于这些材料的磁晶各向异性很高,而居里点和交换常

表 39.2 SmCo_{1.4}Cu_{3.6}在不同热处理后的磁性

热处理状态	居里点 T_c (K)	$H_c = 10^7/4\pi(\text{A/m})$ 时的温度 T (K)
铸造	273	205
400°C, 2.5h (小时)	272	204
650°C, 一星期	210	132
780°C, 1d(天)	220	135
780°C, 一星期	226	137
1020°C, 10min	225	118

表 39.3 几种合金在单晶和多晶状态时的_{Hc}

样品成分	结晶状态	$\mu H_c(T) [(10^6/4\pi) A/m]$
$SmCo_{2.5}Ni_{2.5}$	单晶	60(0K), 35(38.5K)
	多晶	70(0K), 38.3(38K)
$LaCo_2Ni_3$	单晶	33(4.2K)
	多晶	28(4.2K)
YCo_2Ni_3	单晶	17(4.2K)
	多晶	11(4.2K)

数较低因而其畴壁很窄的缘故。这类材料，即使是无缺陷的理想晶体，亦具有不为零的矫顽力，称为内禀矫顽力。它不是来源于缺陷的作用，而来源于窄畴壁中自旋排列的不连续性。图 39.22 示出 RCo_5 化合物晶格基面中原子排列。其中 \otimes 为稀土离子 R， \odot 为 Co 原子，它们的自旋呈反铁磁耦合。图中的虚直线代表两种不同取向的畴壁， $(\bar{2}110)$ 和 $(\bar{1}010)$ ，分别处于不同位置，A 和 B。虚线为畴壁中心线。若畴壁足够厚，其中磁化矢量的转动可用连续函数描述，畴壁能用式(39.35)表示。畴壁处于位置 A 和 B 时的能密度 γ_A 与 γ_B 几乎无差异。因而畴壁可自由移动，矫顽力接近于零。但对于足够窄的畴壁，其中自旋分布不能用连续理论而必须采用海森堡模型。畴壁能应用公式(39.39)表示，这种窄畴壁处于位置 A 和 B 时能量明显地不同。如图 39.23 所示，A 位置的畴壁中心原子层的自旋方向正好是难磁化方向，而 B 位置则否，故 γ_A 大于 γ_B 。当畴壁处于任意中间位置时， γ 可表为

$$\gamma = \gamma_B + \Delta\gamma \sin^2 \left(\frac{\pi x}{d} \right). \quad (39.41)$$

$\Delta\gamma = \gamma_A - \gamma_B$ ， d 为能量变化的周期，完全决定于晶体在畴壁两侧的对称性。对 RCo_5 晶体的 $(\bar{2}110)$ 和 $(\bar{1}010)$ 畴壁， d 与晶格常数 a 的关系分别为 $d = \frac{3}{2}a$ 和 $d = \frac{\sqrt{3}}{2}a$ 。内禀矫顽力可按

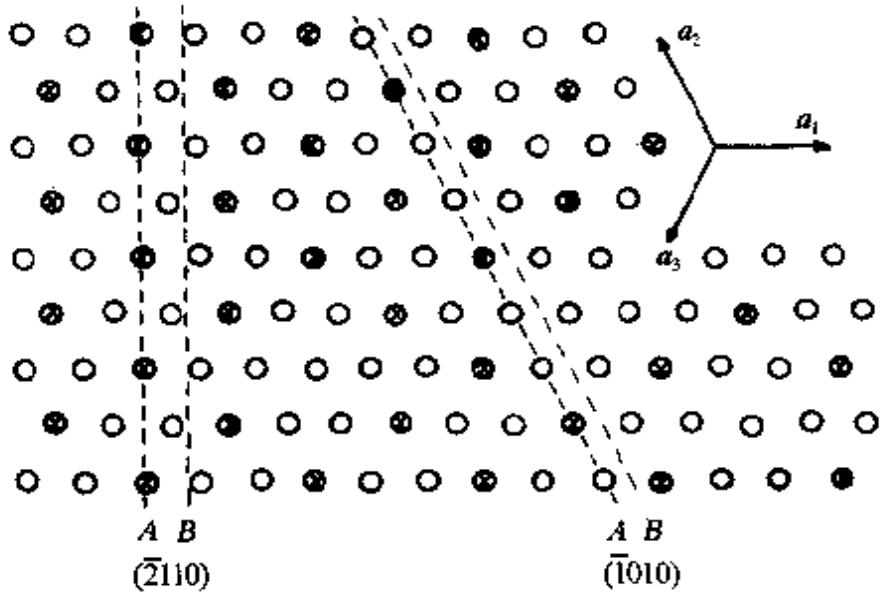


图 39.22 RCo_5 晶格基面原子排列.

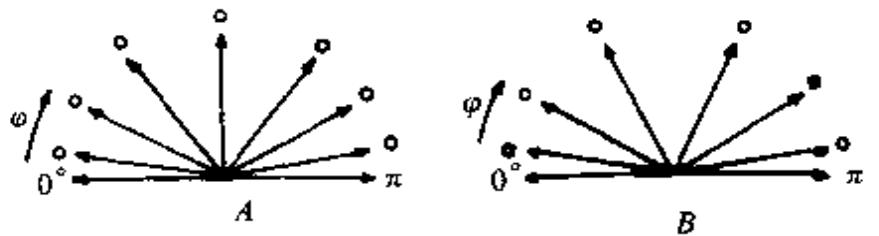


图 39.23 窄畴壁中的不同自旋分布.

$$H_c = \frac{1}{2\mu_0 M_s} \left(\frac{d\gamma}{dx} \right)_{\max}$$

求出为

$$H_c = \frac{\pi \Delta \gamma}{2\mu_0 M_s d}. \quad (39.42)$$

此内禀矫顽力不依赖于晶体缺陷而来源于晶体对称性及窄畴壁中自旋分布的不连续性.

呈现巨大内禀矫顽力的合金多为二元金属间化合物 RnTm 被第三组元无序置换的赝二元化合物, 如 $\text{Sm}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$. Ni 的代入使合金的居里温度和交换常数下降, 畴壁致窄, 而且 Ni 原子作为替代式杂质原子引起交换常数和轨道-自旋耦合的局部变异, 并可使其近邻的 Co 原子的原子磁矩发生剧烈变化. 因而在这种无

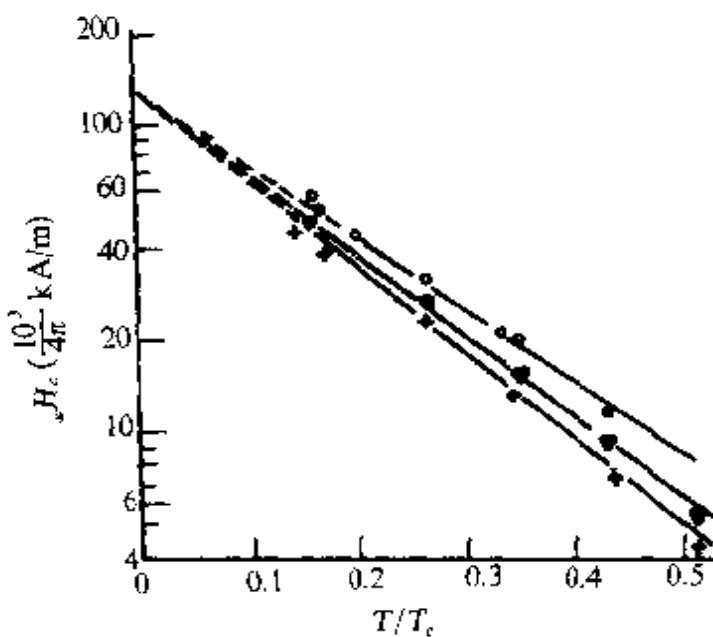


图 39.24 SmCoNi₁ 单晶在不同 $\frac{dH}{dt}$ 下 H_c 与温度的关系.

序置换的赝二元化合物中存在着窄畴壁与随几分布的点缺陷的相互作用, 其矫顽力既来源于窄畴壁中自旋分布的不连续性, 又来源于窄畴壁与随几分布的点缺陷间的相互作用, 以 Sm(Co_{1-x}Ni_x)₅ 为例. 当无序置换使某个 Co 原子最近邻的 Co 原子数降到两个以下时, 该 Co 原子的磁矩剧烈下降, 从 $1.6\mu_B$ 降为 $0.3\mu_B$, 可以想像, 形成这种弱磁 Co 原子的 Ni 原子分布是一种与畴壁相互作用的重要缺陷组态. 基于此原理可以解释该合金系内禀矫顽力随成分变化的关系^[146]. 这类合金常有特殊的磁后效. 当反向磁场小于 H_c 时, 磁化强度随时间作指数衰减, $\frac{dM}{dt} \sim e^{-U/kT}$, U 为激活能.

因此在不同的磁场变化速度 $\frac{dH}{dt}$ 下, 内禀矫顽力有不同数值, 但此现象随温度下降而减弱. 外插到 0K 时, H_c 值趋于相同的数值. 这个现象可用热激发使窄畴壁克服钉扎势垒发生移动来解释. 假设热激活的窄畴壁移动以成核长大的方式进行, 如图 39.25 示出的圆盘状的畴壁位移核, 核中心的畴壁移动了一个原子间距. 埃加米^[162]对窄畴壁的热激活运动及矫顽力的温度依赖性进行了计算.

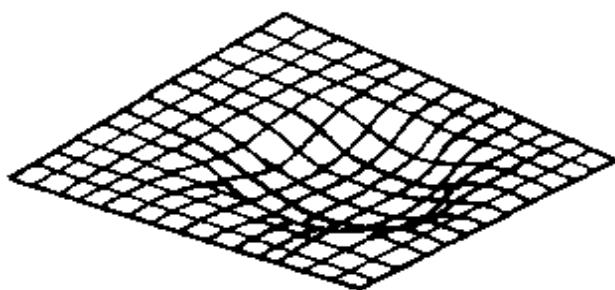


图 39.25 窄畴壁的热激发成核.

在一定温度范围内与实验颇一致.

§ 39.5 缺陷与反磁化成核场

在 § 38.4 中曾原则性地指出, 当缺陷的磁各向异性低或产生反向退磁场时, 缺陷处

的反磁化成核场降低甚至成为负值, 这样的缺陷称为成核位置. 固体中存在多种缺陷. 在反磁化过程中, 成核位置可不只一种. 其中起作用的是那些成核场最低的缺陷.

(a) 缺陷散磁场的成核作用 早在三、四十年代就有人提出, 铁磁体中的非磁掺杂或空泡的退磁场有助于反磁化畴的成核^[153]. 以后得到实验的直接证实. 图 39.26 示出具有矩形回线的恒磁导率合金环状样品的磁滞回线^[154]. 虚线为正常测量得到的回线, 其 $H_c \sim H_n > H_o$, 在该样品表面上加一刻痕时, 刻痕成为新的成核位

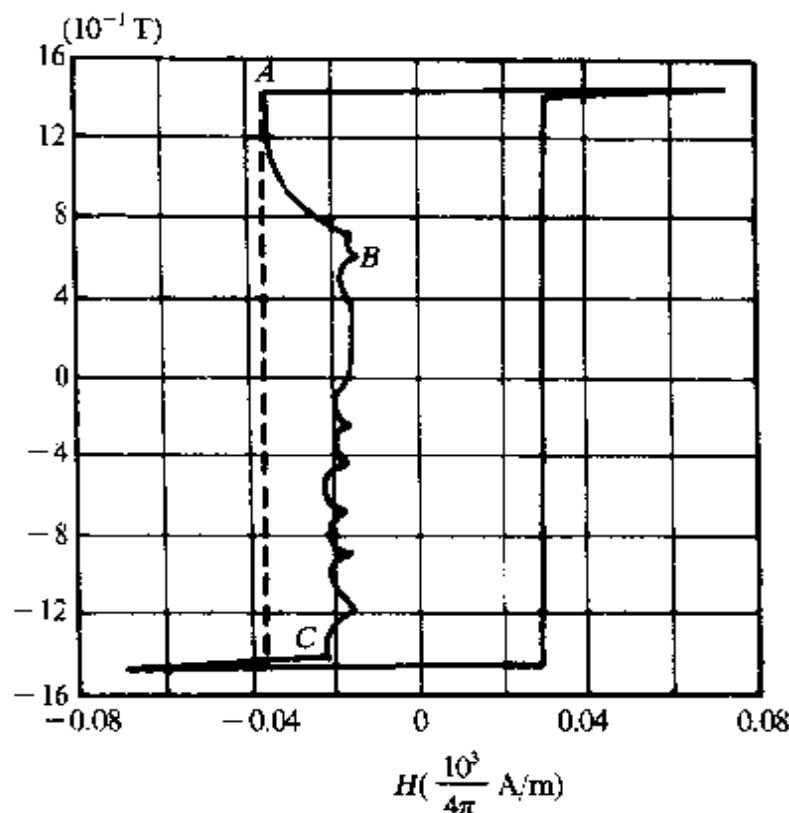


图 39.26 恒磁导率合金的回线.

置，其局部退磁场使成核场 H_n 降低，结果 H_c 降低约一半。若 H 作用下反磁化核长大后，迅速将反向磁场降低至适当值，但只要磁场 $H \geq H_n$ ，反磁化仍可继续进行，得到图中的 BC 部分，在文献 [165] 中介绍了对硅钢单晶中反磁化成核生长过程，证明了表面的空泡等非磁掺杂等缺陷可成为成核中心。图 39.27 表明，一个缺陷周围的退磁场有助于出现 90° 精细畴，这种精细畴在磁化时不易消失，反磁化时长大，并产生 180° 反磁化畴。缺陷周围的精细畴为核的趋形。

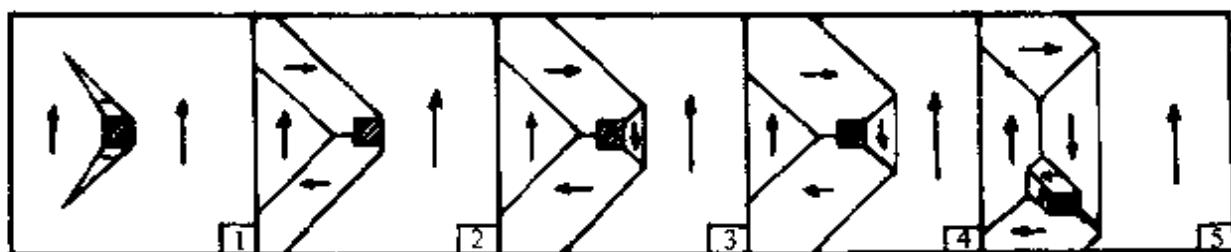


图 39.27 硅钢单晶中观察到的反磁化核的生长。

古德以诺夫^[166]对作为成核位置的几种缺陷的近旁出现精细畴和这些精细畴的长大作了计算。他证明晶界和片状脱溶体易于成为成核位置，它的界面上的表面磁荷和局部散磁场有助于形成作为核的精细畴。图 39.28 示出一块晶界，其面积为 D^2 ，在外场 H 作用下出现了一对剑状畴，即反磁化核，其基面半径为 r ，各长为 l 。与无剑状畴的界面比较，出现一个剑状畴后能量的变化可用下式表示：

$$\Delta E = (E_o - E_m)D^2 - [\gamma_s + 2\mu_0 N M_s^2 V - \mu_0 H M_s (\cos \theta_1 + \cos \theta_2) V + E_p + E_{np}] \quad (39.43)$$

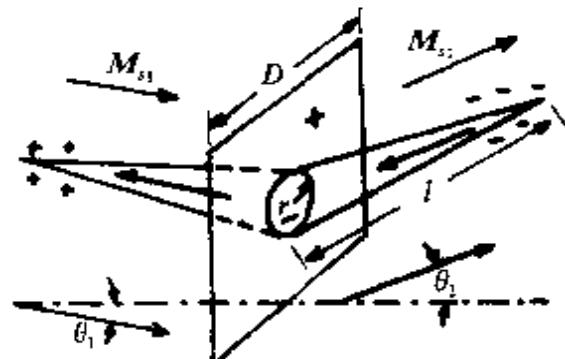


图 39.28 晶界上的剑状畴。

上式各项的意义分别为无精细畴时的晶界退磁场能 $E_o D^2$ ，出现精细畴后的晶界退磁场 $E_m D^2$ ，精细畴的畴壁能 γ_s 和退磁场能

$2\mu_0NM_s^2V$, 精细畴出现前后 M_s 改变 180° 相应的磁场作用能 $\mu_0HM_s(\cos\theta_1 + \cos\theta_2)V$, 以及精细畴畴壁上的磁荷与晶界和邻近畴壁间的作用能 E_p 和 E_{np} . 设磁场不高, 畴中 M_s 仍沿易磁化方向, θ_1 和 θ_2 为磁场与晶界两侧易磁化方向夹角. 根据 $\Delta E = 0$, 近似地可得到成核场的表式

$$H_n = \frac{3b^2[(3\pi\gamma m/2b^2) - E_c/\pi]}{4\mu_0M_s l(\cos\theta_1 + \cos\theta_2)}, \quad (39.44)$$

式中 $b = D/r$, $m = l/r$. H_n 的符号是这样规定的, 当 H 与精细畴中 M_s 同向时为正, 上式分子中第一项与精细畴的畴壁能相应, 第二项与晶界退磁场相应. 若不考虑晶界退磁场的影响, 则

$$H_n = \frac{9\pi\gamma}{16\mu_0M_s} \frac{1}{r} \quad (39.45)$$

恒为正, 且随 r 变小而增高. 成核十分困难, 实际材料的 H_n 受晶界退磁场的影响而减小. 当式(39.44)分子的第二项大于第一项时, 可有 $H_n < 0$ 的结果. 晶界退磁场能 $E_c \sim \sigma_b^2$, σ_b 为晶界磁荷密度, 而

$$\sigma_b = M_s(\cos\alpha_1 - \cos\alpha_2), \quad (39.46)$$

α_1 和 α_2 为晶界两侧易磁化方向与晶界法线的夹角, 从以上几个表式中可以看到 $H_n > 0$ 的条件为

- (1) M_s 要低.
- (2) $(\cos\alpha_1 - \cos\alpha_2)$ 要小, 即具有磁畴或结晶学结构.
- (3) 各向异性 K 及 γ 的数值要高. $H_n < 0$ 的条件与之相反.

以上只讨论了缺陷退磁场对成核场的影响, 既没有考虑缺陷本身的磁性, 也没有考虑精细畴中 M_s 转动 180° 需要克服的临界场, 因而是不全面的. 但对低磁晶各向异性的软磁材料近似地可以适用.

(b) 面缺陷的成核及其长大^[161, 162] 对于高磁晶各向异性的稀土合金, 其成核位置的缺陷产生的退磁场和缺陷的磁性均须考虑. 例如, SmCo₅ 合金的 H_n 可高达 $43000[(\times 10^3/4\pi)A/m]$, 但仍比 SmCo₅ 单畴的理论值 $\sim 300000[(\times 10^3/4\pi)A/m]$ 小 7 倍. 公认的原因在于 SmCo₅ 体中含有少量的 Sm₂Co₁₇ 脱溶体. 在反磁化

过程中,后者成为成核位置,使合金在较低的磁场下通过畴壁位移实现反磁化。图 39.29 示出的是基体 SmCo₅(I) 和厚为 D 的片状脱溶体 Sm₂Co₁₇(II) 在成核前后的磁化分布的示意图。图 39.29(a) 为剩磁状态,基体与脱溶体的磁化矢量 M_1 和 M_2 均与 Z 轴平行,但数值不同。脱溶体内的退磁场为 $-N(M_1 - M_2)$ 。当在负 Z 方向的外磁场下进行反磁化时,由于 II 区的磁晶各向异性常数 K_2 较基体的 K_1 小,其转动过程的临界场 $H_c = \frac{2K_2}{\mu_0 M_2}$ 亦小。图 39.29(b) 为反磁场核形成过程中的磁化分布。区 I 中 M_1 仍沿 Z 轴,而区 II 中的 M_2 发生了转动。图 39.29(c) 为成核之后的磁化分布。II 区的 M_2 转动了 180°,成为反磁化核。其 4 个边界分别为奈耳畴壁和布洛赫壁。

设在成核阶段[图 39.29(b)],磁化矢量发生转动,与 Z 轴夹角为 φ ,且随 Z 而变,各个磁学量亦为 Z 的函数,则与 Z 垂直的单位面积的能量为

$$E = \int \left[A(z) \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)^2 + K(z) \sin^2 \varphi(z) + \mu_0 H M(z) \cos \varphi(z) - \frac{1}{2} \mu_0 H_M(z) M(z) \cos \varphi(z) \right] dz, \quad (39.47)$$

式中各项分别为交换能,磁晶各向异性能,磁场(H)作用能和局部退磁场(H_M)能。在 H 给定时, $\varphi(z)$ 的分布使能量 E 最小,按变分原理得到欧勒方程,求解后取最小的成核场,可得到

$$H_n = \frac{2K_2}{\mu_0 M_2} - M_2 + \frac{1}{2} M_2 + \frac{2A_2 \pi^2}{\mu_0 M_2 D^2}, \quad (39.48)$$

式中第一项为脱溶体内磁化矢量转动 180°的临界场,第二项为脱溶体的退磁场。故前二项为一个自由片状脱溶体的成核场,后二项分别为片状脱溶体与基体间的静磁及交换相互作用能。上式的推导中设各磁性参数在 I, II 区内是均匀的。将 SmCo₅ 和 Sm₂Co₁₇ 的磁性参数代入上式,即 $K_2 = 2 \times 10^6 \text{ J/m}^3$, $M_2 = 9.55 \times 10^5 \text{ A/m}$, $M_1 = 8.50 \times 10^5 \text{ A/m}$, $A_2 = 1.2 \times 10^{-11} \text{ J/m}$, 可得到 SmCo₅ 合金的 $H_n = [35000 + (2.3 \times 10^{-12}/D^2)] \times 10^3 / 4\pi (\text{A/m})$, 当脱溶体厚度

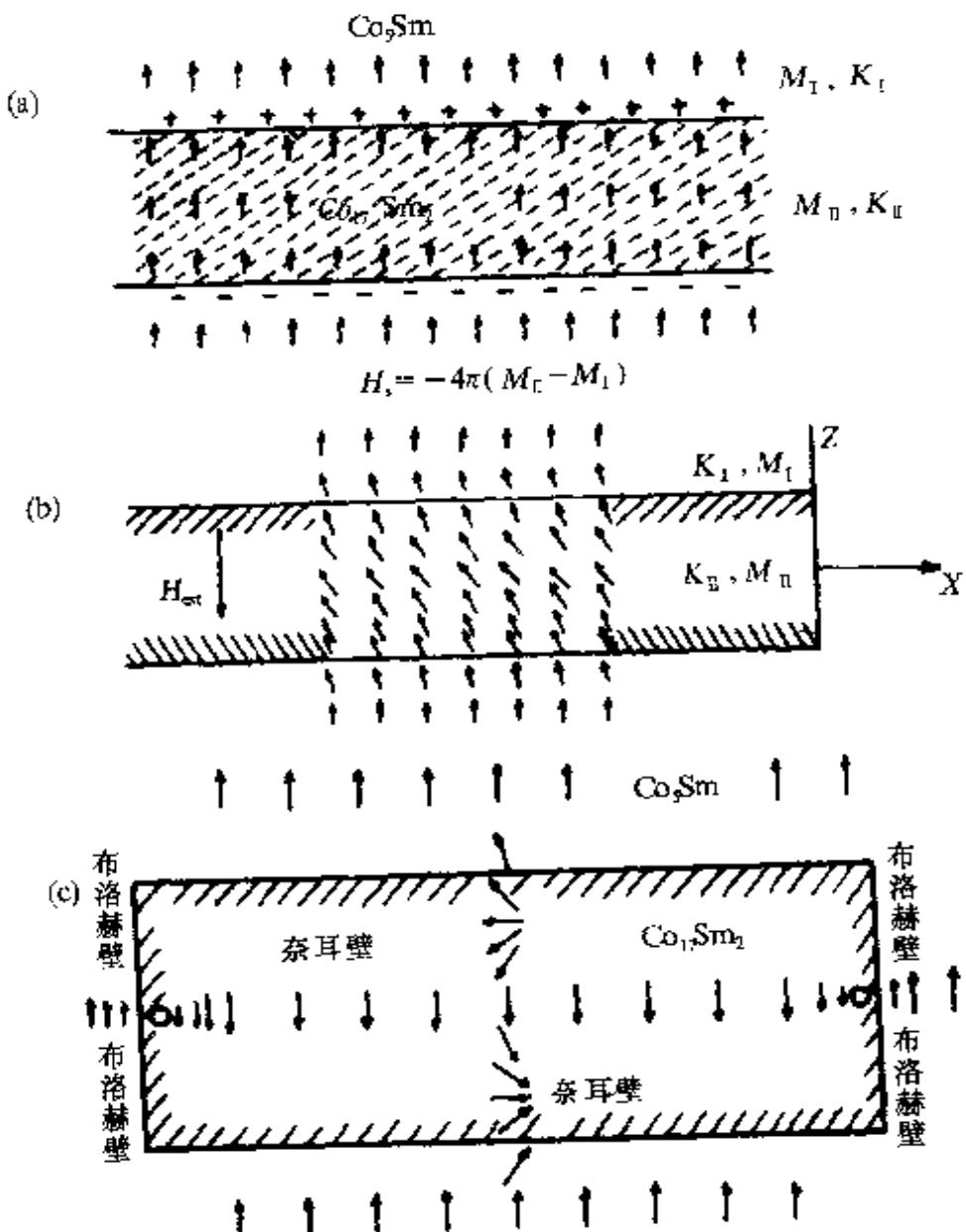


图 39.29 片状脱溶体中的磁化分布.

达到或小于 10nm 时, 上式中的第二项有明显的作用.

晶界为多晶体中普遍存在的面缺陷. 当晶界中的磁各向异性低于基体时, 其低的转动临界场和局部退磁场使晶界具有较低的成核场. 原则上, 式(39.47)亦可用于计算晶界成核场, 把晶界等效为晶粒的表面层, 厚度为 d , 设晶粒中磁晶各向异性常数为 K_1 , 表面层中为

$$K(z) = K_1 + \Delta K (1 - e^{-z/d}), \quad (39.49)$$

$\Delta K = K_1 - K_1$, 晶粒表面上的磁各向异性常数为 K_1 , 相应的坐标为 $z=0$, 用相似的方法可得到

$$H_n = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s} - \frac{3}{4} M_s + \frac{2}{\pi} \frac{\Delta K}{\mu_0 M_s} \frac{\delta_B}{d}. \quad (39.50)$$

上述缺陷本身形成的反磁化核需进一步长大才能通过畴壁位移使整个磁体反磁化. 图 39.29(c)中的奈耳壁或布洛赫壁从低各向异性的缺陷边缘向高各向异性的基体移动引起了畴壁能 γ 的提高, 即畴壁位移的阻滞. 换言之, 成核后反磁化核的畴壁被钉扎在缺陷的边缘. 只有当磁场达到或超过某一临界值, 称为去钉扎场 H_c 时, 畴壁挣脱钉扎, 不可逆地从边界向基体移动, 实现反磁化核的长大及反磁化. 去钉扎场的计算仍然可用式(39.47)的能量表达式出发, 得到表示磁化分布与磁场关系的微磁学方程, 作具体计算, 对于图 39.29 中的 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 脱溶体, 因与脱溶体平面平行的界面与六角基面平行, 两相晶格参数相差不大, 相界厚度可略去时, 利用 I, II 两区的微磁学方程及相界面上的连续条件可解出奈耳壁的去钉扎场为

$$H_{PN} = \frac{K_1 - K_1}{\mu_0 M_1 + M_1}. \quad (39.51)$$

在布洛赫畴壁的两个侧面, 由于 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相沿 c 轴的晶格常数较基体大, 两相的共格产生内应力, 沿侧面方向的相界为一相当厚的过渡区, 如图 39.30 所示. 其磁晶各向异性常数逐渐变化, 设与

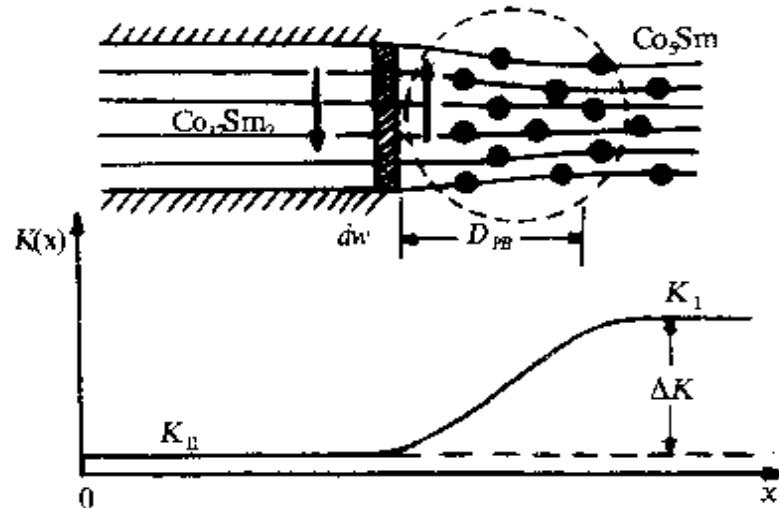


图 39.30 片状脱溶体的侧面相界.

坐标 x 为线性关系,亦示于图中. 经计算, 布洛赫壁的去钉扎场为

$$H_{PB} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\mu_0} \frac{\bar{\gamma}}{M_s} \left\{ \frac{\pi}{D} + \frac{1}{D_{PB}} \right\}, \quad (39.52)$$

式中 D_{PB} 为侧面相界厚度, $\bar{\gamma} = 4 \left(A \frac{K_1 - K_2}{2} \right)^{\frac{1}{2}}$. 将有关磁性参数代入上两式发现, 当 $D = 10^{-6}$ cm 时, $H_{PN} < H_{PB}$, 核的长大由奈耳壁的移动所控制, 当片厚 $D = 2 \times 10^{-6}$ cm 时, $H_{PN} > H_{PB}$, SmCo₅ 合金的反磁化将主要由布洛赫畴壁的不可逆位移进行.

第四十章 特殊状态下的金属磁性

§ 40.1 超细微粒磁性

尺寸约介于 1—10nm 的微粒称为超细微粒，亦可包括新近发展的原子分子簇、纳米材料及颗粒膜等。从维度而言，常归为准零维范畴。它是介于原子、分子与块状固体之间的过渡区的物质形态。它具有与二者相异的某些性能，又常兼有某些特殊的微观与宏观效应或性能。早在 50 年代，基于对单畴微粒磁性的研究已成功地制出细长单畴微粉永磁。但从整体而言，近 20 年来才对超细微粒作为一大类特殊的物质状态及新材料领域多方面地开展研究。

(a) 磁有序超微粒的尺寸效应，超顺磁性 在 § 38.4 中曾讨论过强磁物质的小尺寸效应，并在图 38.72 中示出矫顽力与颗粒尺寸 D 的依赖关系的示意。图 40.1 示出铁和铁-钴合金微粒的矫顽力 H_c 和剩磁比 $\frac{M_r}{M_s}$ 对微粒平均尺寸 D 的依赖性的实验结果^[168]。颗粒尺寸大于单畴临界尺寸时为多畴结构，通过畴壁位移进行反磁化， H_c 较小。随着 D 的减小， H_c 逐渐增大。其起始部分是由于表面缺陷和表面畴对畴壁位移的阻滞或钉扎效应随 D 的减小而增大。 D 的进一步减小，接近和达到单畴临界尺寸时， H_c 继续增大，相当于不均匀转动和均匀转动的反磁化过程。然而， H_c 的最大值仍小于均匀转动的理论值 $\frac{2K}{\mu_0 M_s}$ 。可能的原因有三：其一，实验值来自对微粒集合体的测量，集合体中粒子间磁相互作用使 H_c 值小于孤立的单畴微粒的数值；其二，微粒及其表面的不均匀性和缺陷导致不均匀反磁化过程；其三，为超顺磁性的影响。超顺磁性的明显表现为图中左侧当 D 很小时 H_c 和 M_r 随 D 减小而降低的普遍现象。超顺磁性是当微粒体积足够小时热运动能对微粒

自发磁化方向的影响引起的磁性^[169],

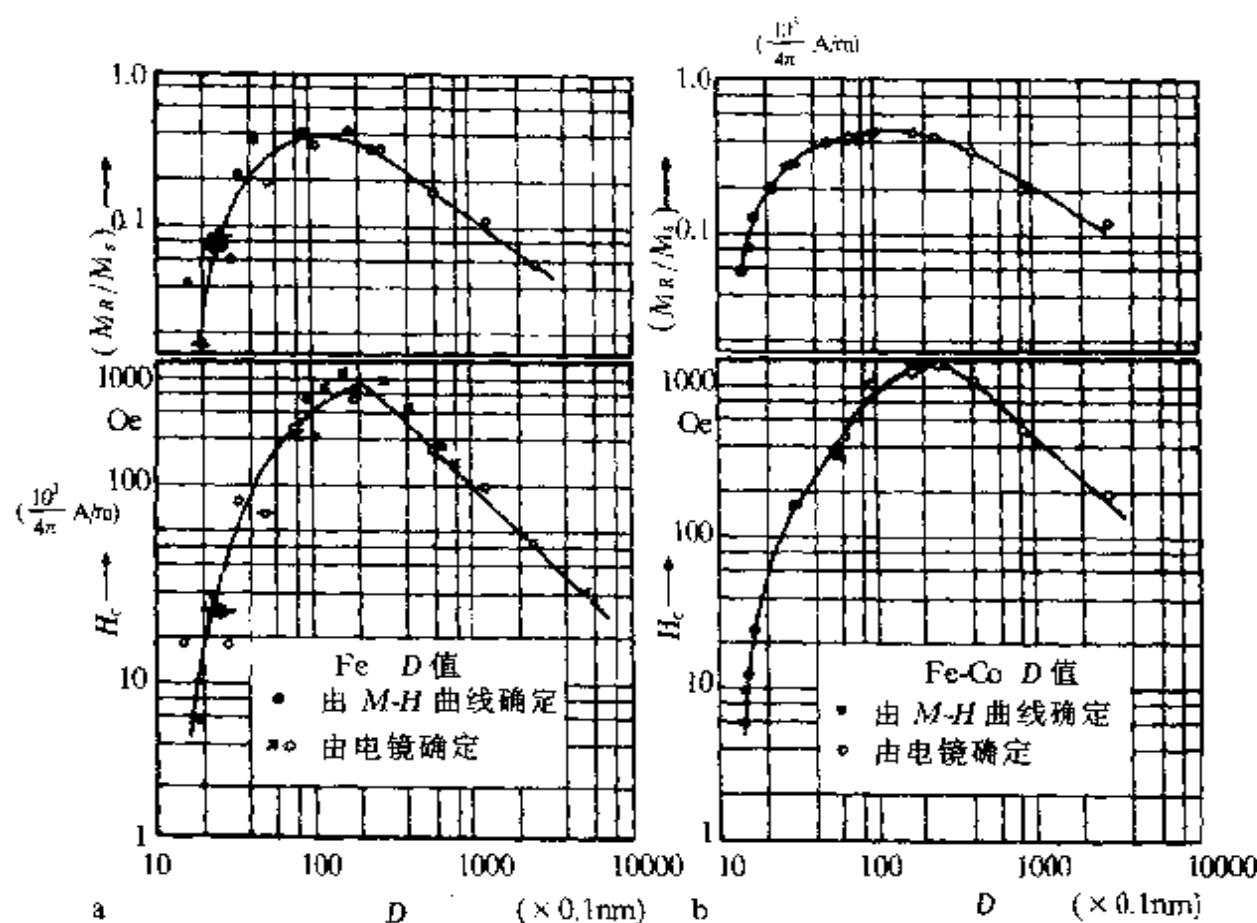


图 40.1 铁(a)和铁·钴(b)微粒磁性的尺寸效应.

考虑一各向同性的单畴粒子集合体, 粒子体积为 V . 在居里点下各个粒子自发磁化而具有磁矩 $M_s V$. 当 V 足够小, 粒子的磁化方向受热运动影响作“磁布朗运动”, 呈完全的混乱, 故集合体的磁化强度 $M = 0$. 在磁场 H 作用下, 粒子的磁势能为 $E_H = -\mu_0 V \bar{M} H \cos\theta$. 不难证明, 热力学平衡时, 微粒集合体的磁化强度 \bar{M} 服从下式:

$$\frac{\bar{M}}{M_s} = \coth \alpha - 1/\alpha = L(\alpha), \quad (40.1)$$

$$\alpha = \mu_0 V M_s H / K T, \bar{M}_s = n V M_s,$$

式中 n 为单位体积中的粒子数, $L(\alpha)$ 为朗之万函数. 式(40.1)代表了超顺磁性磁化曲线. 它与顺磁气体一样由朗之万函数描述. 不

同的是,后者的磁性粒子为原子或分子,其磁矩 μ 的数值约为几个玻尔磁子,而超顺磁体中每个粒子的磁矩为 VM_s ,由于 VM_s 的数值高,故可在通常的磁场和不太低的温度下观察式(40.1)的全部函数关系,如图 40.2 所示。图中为脱溶分解后的 Co-Cu2%at 合金中处于超顺磁态的强磁相 10Cu90Co 微粒($D \sim 2.7\text{nm}$)的磁化曲线^[170],磁化曲线的饱和值 $M_s = nVM_s$,其零点斜率为 $\frac{nV^2M_s^2}{3K}$ 。因而可从实验曲线来确定 VM_s 的数值,若考虑微粒的磁晶各向异性,决定自旋取向分布的能量为 E_h 与磁晶各向异性能之和,对单轴各向异性,

$$E = KV \sin^2 \theta \pm \mu_0 VM_s H \cos(\theta - \varphi), \quad (40.2)$$

式中 θ 和 φ 为 M_s 与易磁化方向及磁场 H 的夹角。

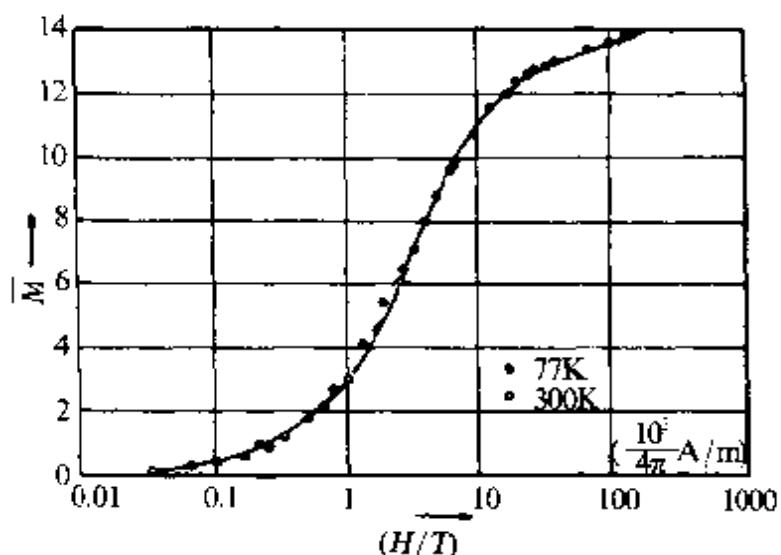


图 40.2 Co-Cu 合金中富 Co 粒子的超顺磁性。

为了考虑超顺磁性对 M_s 及 H_c 的影响,考虑一个单轴的单畴粒子集合体,各粒子的易磁化方向平行,磁场沿易磁化方向将其磁化,当磁场刚取消后,其剩磁为 $M_s(0) = M_s$,磁化反转变受难磁化方向的势垒 $\Delta E = KV$ 的阻滞,只有当外加磁场足以克服势垒时才能实现反磁化,均匀转动的 $H_c = \frac{2K}{\mu_0 M_s}$,如粒子尺寸足够小,出现了热运动能使 M_s 越过势垒的概率,其大小 $p \sim \exp(-KV/kT)$.

经过足够长的时间,剩磁趋于零,其衰减过程为

$$M_R(t) = M_R(0) \exp(-t/\tau), \quad (40.3)$$

τ 为弛豫时间.

$$\tau = \tau_0 \exp(KV/kT) = \frac{1}{f_0} \exp(KV/kT) \quad (40.4)$$

$f_0 \sim 10^8 \text{ s}^{-1}$, 相应于在各向异性场中粒子磁矩的进动频率. 驰豫时间剧烈地依赖于 K, V 和 T , 令磁各向异性常数 $K = 10^{+7} \text{ J/m}^3$, $T = 100 \text{ K}$, τ 与 V 及 $D = V^{\frac{1}{3}}$ 的关系列于表 40.1.

表 40.1 超顺磁性弛豫时间 τ 与微粒尺寸的关系 ($K = 10^7 \text{ J/m}^3, T = 100 \text{ K}$)

$\tau(\text{s})$	10^{-3}	10^{-1}	1	10^1	10^3	10^5	10^7	10^9
$V(10^{-17} \text{ cm}^3)$	1.9	2.5	2.9	3.2	3.8	4.4	5.1	5.7
$D(\times 0.1 \text{ nm})$	58	63	66	68	73	76	80	83

如实验观察的时间为 t_m , 则随着 t_m 与 τ 的相对大小不同, 对超顺磁性可有不同的实验结论.

(1) 当 $\tau \ll t_m$ 时, 在实验观察的时间里, 超顺磁性有充分表现. 设 $t_m = 100 \text{ s}$, 将 $\tau = t_m = 100$ 代入式(40.4), 可有超顺磁性临界尺寸 V_{sp} 为

$$V_{sp} = \frac{kT}{K} \ln \frac{\tau}{\tau_0} \approx 25kT/K. \quad (40.5)$$

当粒子的体积 $V \leq V_{sp}$ 时, 粒子处于超顺磁态, $M_R \approx 0, H_c \approx 0$. 对给定的 V , 上式可确定超顺磁性的冻结温度 T_E . $T < T_E$ 时, $\tau > t_m$, 超顺磁性不明显.

(2) 当 $\tau \gg t_m$ 时, 在实验中观察不到热起伏效应. 粒子为通常的稳定单畴. 令 $\tau \geq 10^7 \text{ s} [\sim 1 \text{ a(年)}]$

$$V \approx 37kT/K.$$

粒子体积 $V > V_{sp}$ 时, 才为稳定的单畴.

在反磁化过程中, H 不等于零, 正、负方向的能量由式(40.2)表示. 负磁场的加入使原来正方向的能量与反向位垒的差 ΔE 降

低. 按文献[171]的记载的估计, $\Delta E = KV(1 - \mu_0 HM_s/2K)^2$. 令测量 H_c 的时间 $t_m = 1\text{ s}$, 则得到式(38.156)表示的 H_c 与颗粒尺寸的依赖关系, 有

$$H_c = H_{c0} \left[1 - \left(\frac{V_{sp}}{V} \right)^{\frac{1}{2}} \right] = H_{c0} \left[1 - \left(\frac{d_{sp}}{D} \right)^{\frac{3}{2}} \right],$$

定性地描述了图 40.1 左侧 H_c 随 D 减小而降低的现象. 当 $D \rightarrow d_{sp}$ 时, $H_c \rightarrow 0$.

穆斯堡尔谱学是研究超顺磁性的另一个方便的方法. 这时测量时间 $t_m \approx 10^{-8}\text{ s}$, 从而得到

$$V_p \approx 2.3kT/K. \quad (40.6)$$

与静磁测量($t_m \sim 1\text{--}100\text{ s}$)确定的 V_p 不同. 莫洛普等^[172]进行过系统的研究.

反铁磁物质的超细微粒的尺寸很小时, 其反铁磁性的磁矩抵消不完全, 表现出与超顺磁性相似的性能. 奈耳称之为超反铁磁性^[173].

超顺磁性可用来研究物质磁性及复相合金和化合物中磁性相的尺寸、分布、形状、含量及成分等及相变的成核生长等过程. 超顺磁性是制备磁性流体的条件.

随着微粒尺寸变小, 磁有序相变温度亦会改变. 例如 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 Morin 相变温度为 260K, 当 $D < 8\text{ nm}$ 时相变消失^[174]. Fe_3O_4 的 Verwey 转变温度为 119K, D 减小至纳米级时相变温度降低^[175].

(b) 宏观量子隧道效应和量子尺寸效应 当微粒尺寸很小时出现量子效应. 量子效应随尺度减小而显著, 这是可以想像的. 更令人注目的是宏观量子隧道效应(MQT).

(1) 宏观量子隧道效应^[176]. 微观粒子具有贯穿势垒的能力, 即隧道效应. 宏观量子隧道效应是指一些宏观量(如磁通量、磁化强度等)可以穿过宏观势垒使状态发生变化的现象. 最早发现的明确的宏观量子隧道效应为约瑟夫森结. 近几年来在强磁体中的宏观量子隧道效应日益引起人们的重视. 大量电子自旋($10^3\text{--}10^{10}$ 个)构成的集体的宏观磁化强度的分布表现出通过位垒以一个状态达

到另一状态的能力。宏观量子隧道效应不仅在物质磁性及量子物理上有特殊的基础研究意义，并与实际应用相关。当前，宏观量子隧道效应的研究主要有3个方面：单畴微粒中磁化矢量的方向越过易磁化方向间的势垒从一个易向改变到另一易向的隧道效应^[177]；反磁化过程的量子成核^[178]；及被钉扎的畴壁越过势垒的量子运动^[179-181]。

在超顺磁性理论中，单畴粒子磁化方向因热激发而变化，磁化强度的驰豫时间用式(40.4)来表示，随温度下降而变长。对给定尺寸 D 的粒子可有一冻结温度 T_B 。当 $T < T_B$ 时，驰豫时间比测量时间 t_m 长，超顺磁性不明显。当趋于绝对零度时，驰豫时间应趋于无限长。但早在50年代就发现镍粉样品中有部分镍颗粒在4.2K低温下仍呈现类似超顺磁性能，无法达到冻结温度 T_B 。这意味着零点运动，量子隧道效应可能起着类似于热激发作用，引起单畴颗粒的磁化反转。理论预期，与宏观过程相似，可能存在两种机制。其一为量子成核过程，在颗粒的一侧出现了畴壁的核，然后通过畴壁

位移实现反磁化。如图40.3所示^[180]。另一种机制为磁化矢量转运过程。但二者都可在磁场为零的条件下通过隧道效应进行^[177]。奥沙罗姆等人用扫描隧道显微镜技术控制纳米尺度磁性超细颗粒的沉积，用超导量子干涉磁强计研究其磁化率在

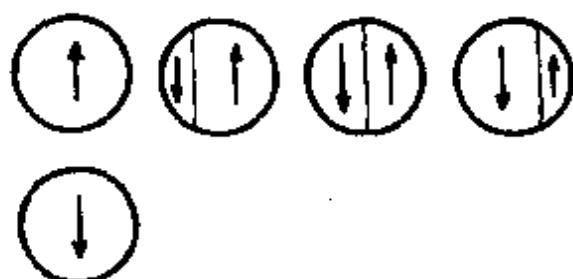


图40.3 成核及壁移过程。

低温下对频率的依赖性，进一步证明低温下超细微粒中的宏观量子隧道效应^[181]。此外，对单层和多层膜中的宏观量子隧道效应也开始研究^[182]。

受钉扎的畴壁的宏观量子效应在窄畴壁的稀土合金中有所表现。在高温下，这类合金的畴壁的热激活运动使其矫顽力随温度上升而减小，已示于图39.24。但在更低的温度下出现了反常， H_c 不随温度下降而增加，从而在被称为交界(crossover)温度处出现

极大值。图 40.4 示出 $Dy(Fe_{1-x}Ga_x)_2$ 合金的内禀矫顽力与温度的关系^[183]。 $T > T_c$ 时，畴壁受热激活而移动， ${}_mH_c^{\frac{1}{2}}$ 与 $T^{\frac{1}{2}}$ 成线性关系^[184]，有

$$H_c^{\frac{1}{2}} = H_c(0) \left(1 - CT^{\frac{2}{3}} \right). \quad (40.7)$$

在 $T < T_c$ 时， ${}_mH_c$ 与上式的关系偏离，为量子隧道效应的表现。低温下退磁曲线的实验提供了畴壁移动的量子隧道效应的另一个可能的证据。 $SmCo_{3-x}Cu_{x.5}$ 单晶的退磁曲线在 4—50K 区域中为连续的，且有磁性后效。但在更低的温度（2.1K）下，当磁场接近成核场时，退磁曲线中出现了大的不连续性。当温度进一步降低时，不连续跳跃式的反磁化的数目增加，到 1.8K 时退磁曲线由一系列台阶组成，相应于连续的跳跃式反磁化过程。如图 40.5 所示^[185]。仔细的研究指出，这种低温下的跳跃式反磁化很可能是由畴壁隧道效应引发的雪崩式热激活畴壁位移造成的。

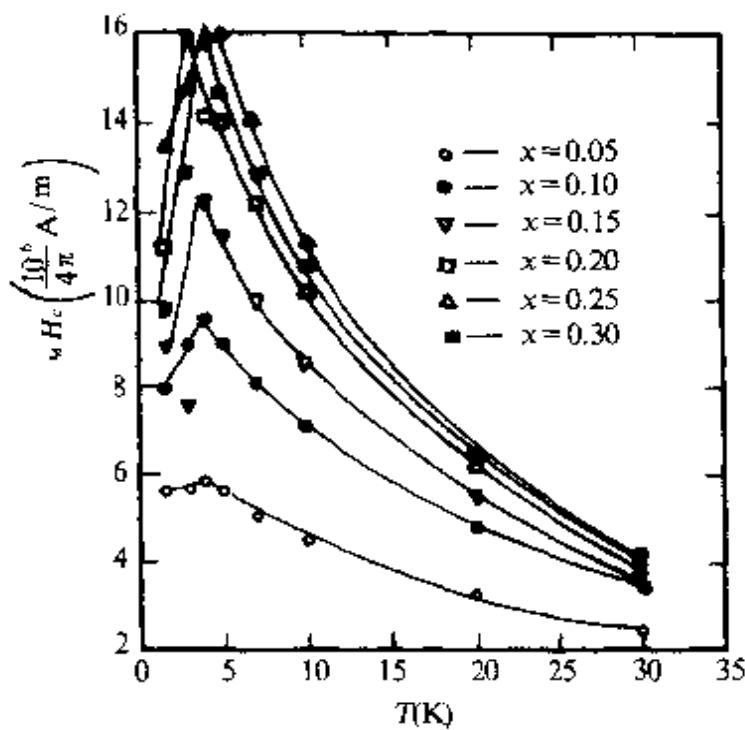


图 40.4 $Dy(Fe_{1-x}Ga_x)_2$ 的矫顽力与温度的关系。

理论预期，反铁磁性的不同状态间也存在着宏观量子隧道效应^[186]。最近对纳米尺度的马脾中提取的铁蛋白反铁磁性超细微粒

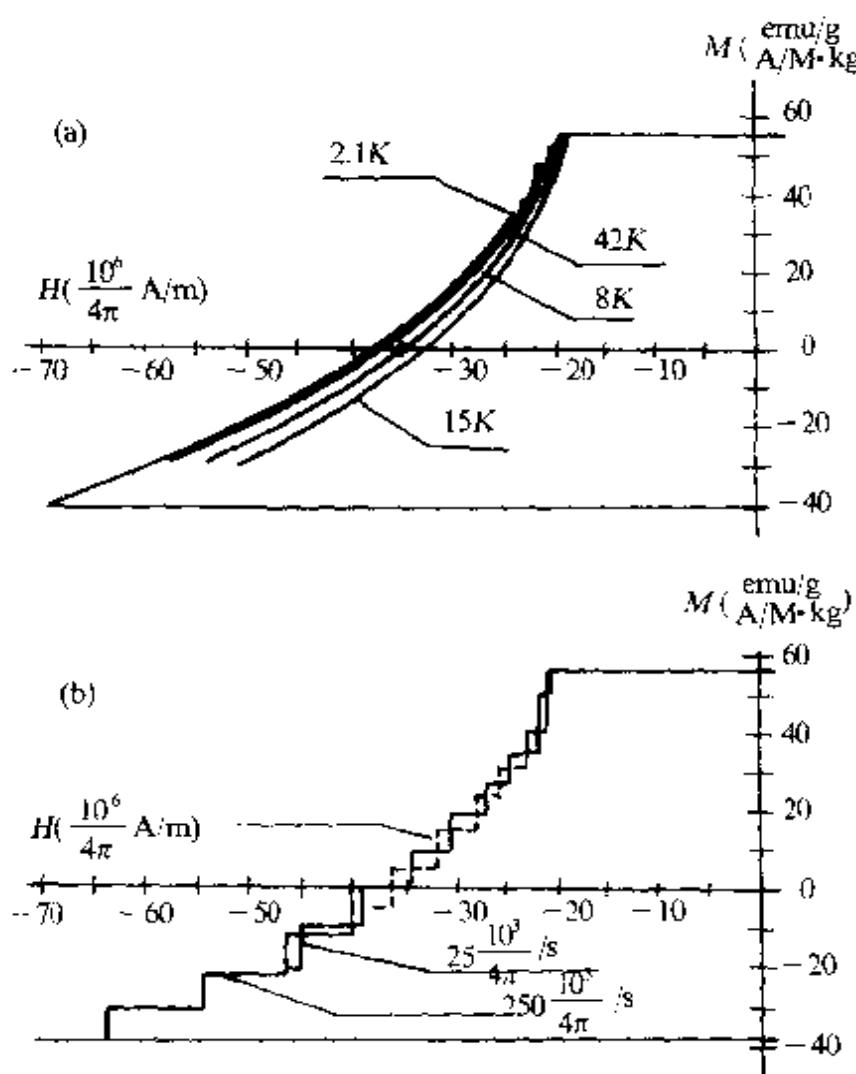


图 40.5 SmCo_{3.4}Cu_{1.5}晶体的退磁曲线.

的电磁吸收实验研究得到了与理论计算相符的结果.

宏观量子隧道效应显然给出了磁记录微粒及其他超微型磁性元件的最小尺寸及寿命极限. 另一方面, 人们也开始设想, 利用宏观量子隧道效应实现超快速超低温的量子元件和量子计算机^[187].

(2) 量子尺寸效应^[188]: 当超微粒子的尺寸足够小, 约介于 1--10nm 时, 微粒中电子的状态、能谱及其相关的物性表现出对微粒尺寸的依赖性, 称为量子尺寸效应^[189]. 不同的物性与不同的量子效应相关, 如光学性能密切相关于表面等离子激元, 故灵敏地依赖于粒子的尺寸和粒子间及与周围介质的相互作用. 超微粒子的磁

性则直接与粒子中电子能态的分布相关。

金属中传导电子形成准连续的能带。按自由电子模型，费米能 $E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 n}{2m} \right)^{\frac{2}{3}}$ ，仅依赖于电子浓度 n ，与微粒尺寸无关。但当微粒尺寸很小时，传导电子总数 N 亦小，0K 时， E_F 以下的能态被占据。故电子能级的平均间距 Δ 与 N 成反比例。较精确的关系为 $\Delta = \frac{4}{3} \frac{E_F}{N}$ 。 N 与颗粒体积成正比例。因此能级平均间距 Δ 随颗粒体积减小而增大。例如直径为 14nm 的银颗粒的 $\Delta/k \sim 1\text{K}$ 或 $\Delta/\mu_B \sim 10^6 \text{A/m}$ 。因此，在低温下或低磁场下，这种分立的电子能谱使其有关性能与大块金属不同。

在块状金属中， N 很大， Δ 很小，电子能级为准连续的，自由电子呈几乎不随温度变化的泡利顺磁性。具有分立能级的超细微粒的磁性则完全不同，且因微粒中电子数 N 的奇偶而有根本的差异，在 0K 温度下，电子占据费米能以下的能级。在弱磁场下的电子分布示于图 40.6 中最右侧， N 为偶数时无总自旋磁矩，磁化率 $\chi = 0$ ， N 为奇数时，费米面上有一个电子，微粒有未抵消的自旋磁矩，故呈顺磁性，当温度上升使 $T \gtrsim \Delta/k$ 时，电子具有处于激发态的概率，激发态电子分布依次示于图中基态的右侧，统计理论给出， N 为偶数时，微粒的磁化率随温度上升而增加。

$$\chi_{\text{基}} = 7.63 \mu_B^2 k T / \Delta. \quad (40.8)$$

N 为奇数时， χ 服从居里定律， χ 与 T 成反比。

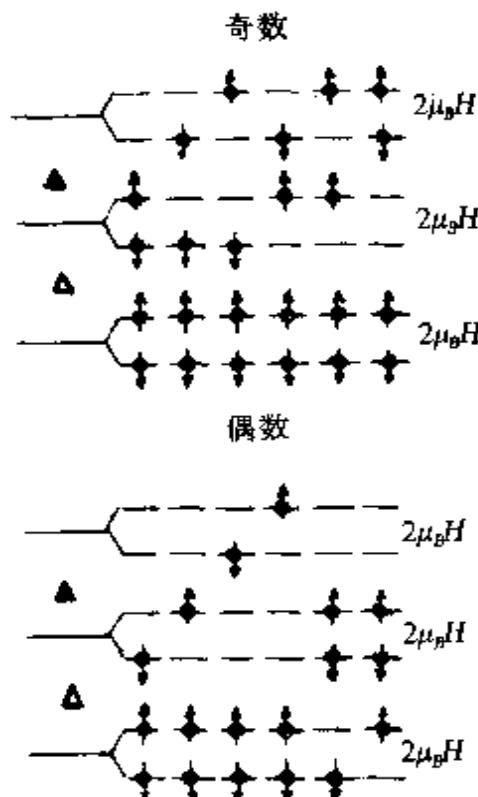


图 40.6 总电子数为奇偶时的电子能级示意图。

$$\chi_{\text{奇}} = \mu_B^2 / kT. \quad (40.9)$$

只有在高温,强磁场及强轨道-自旋耦合, kT 或 $\mu_B H$ 或 $E_{L,S} \gg \Delta$ 时,量子尺寸效应被淬灭,使 $\chi_{\text{偶}} \sim \chi_{\text{奇}} \sim \chi_{\text{泡利}}$. 在低温下,对不同尺寸的超细微粒或原子簇的磁化率对温度的依赖性进行测量可以获得奇偶电子数的颗粒的量子尺寸效应的信息. 常用的实验方法有静磁测量,核磁共振及顺磁共振等. 金属的核磁共振确定的奈特位移正比于传导电子的顺磁磁化率,电子顺磁共振线积分强度,共振位置, g 因子位移,线宽及纵向驰豫时间的测定均可得到磁化率等量子尺寸效应的信息.

一般地说,二价简单金属的微粒的传导电子总数 N 为偶数,一价金属的微粒则可能一半为奇,另一半为偶数. 图 40.7 示出平

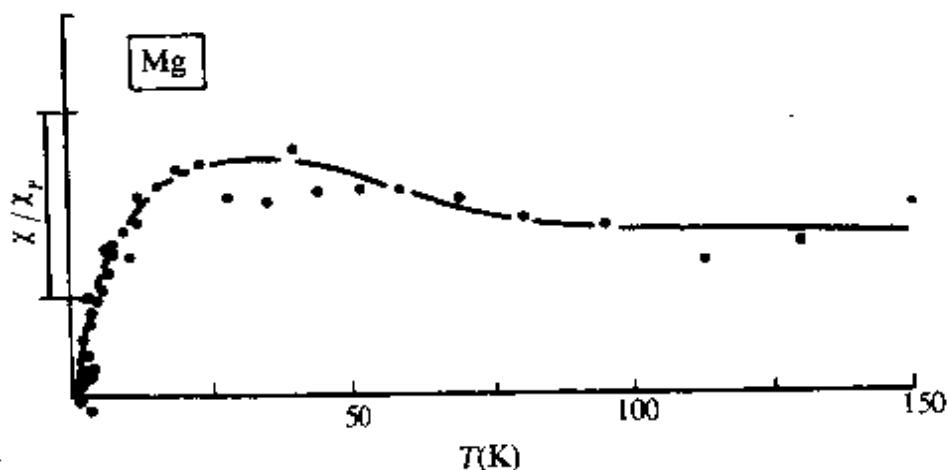


图 40.7 镁微粒的 χ 与温度的关系.

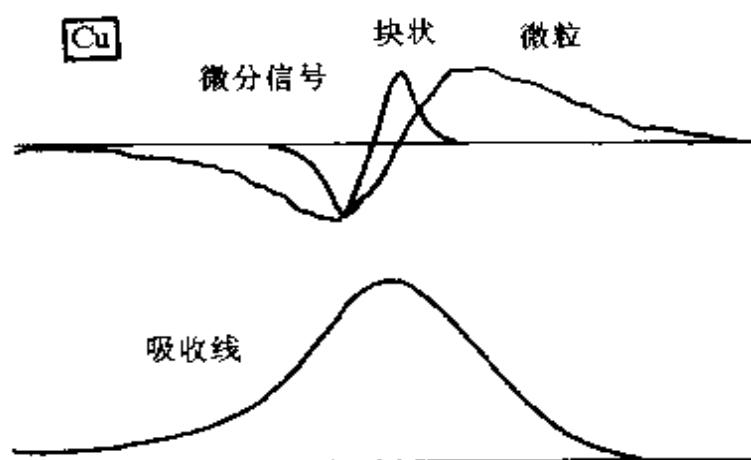


图 40.8 铜微粒的核磁共振信号.