

以及受制备工艺等因素影响的晶体结构等。

① 层厚的影响 GMR 的幅值随非磁层厚度按 $1/t_N$ 增大而衰减，一般认为这是由两方面的原因造成的：一是非磁层的稀释效应，即沿膜面的电流被非磁层所短路，使 GMR 按 $1/t_N$ 衰减；二是非磁层内自旋无关散射的作用。电流虽沿膜面，但电子的热运动使它们可以从一个磁层跨过非磁层进入另一相邻磁层，其中在非磁层中的自旋无关体散射对总阻 ρ 有贡献而对 $\Delta\rho$ 无贡献，因而使 M_R 比值随其发生指数衰减，如图 7-5。

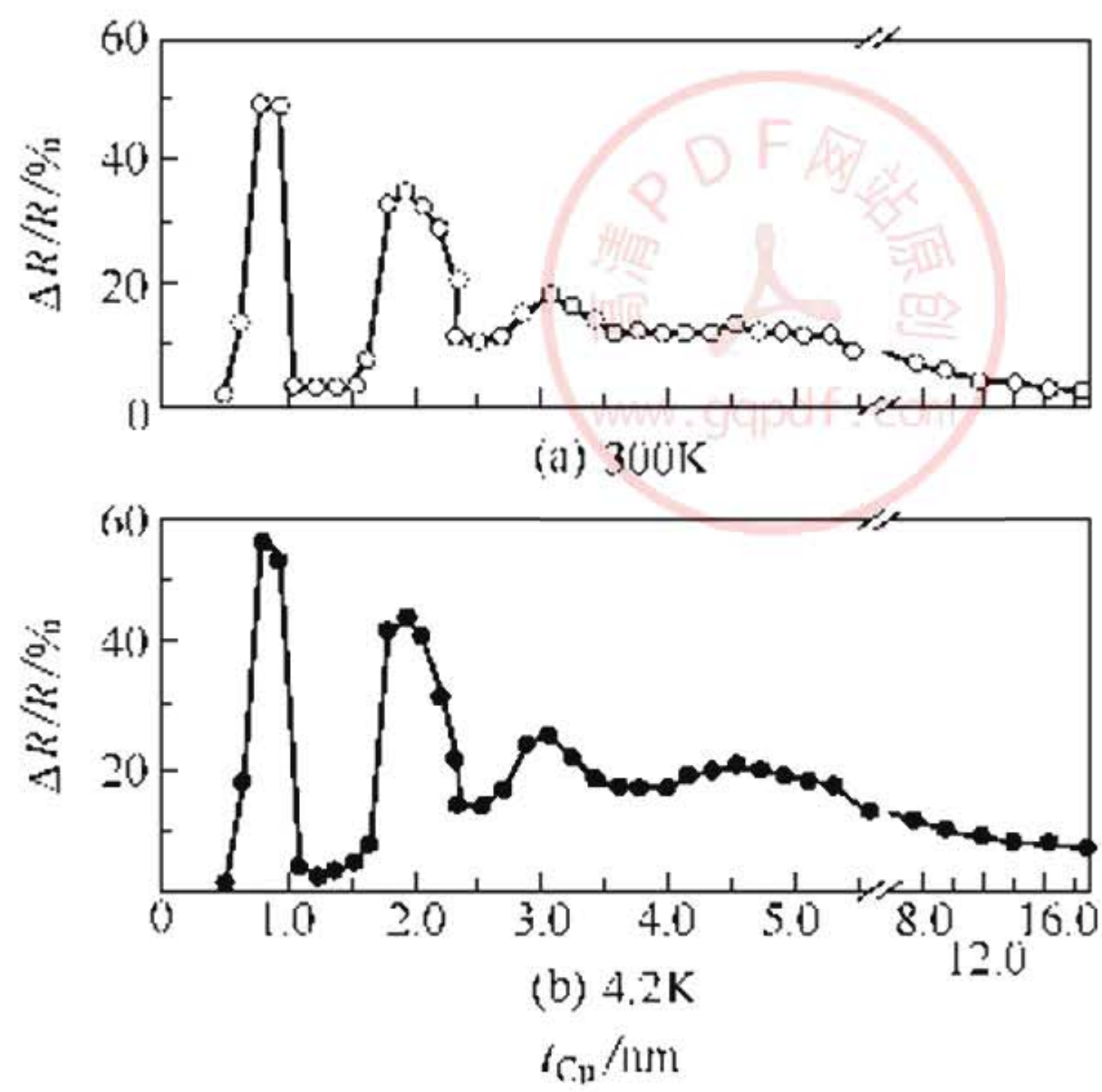


图 7-5 Si/Fe/(Co/Cu)_n 多层膜中，GMR 效应随 Cu 层厚度 t_{Cu} 的变化关系^[13]

② 周期数的影响 多层膜的 GMR 随总周期数的增加而增大，当总膜厚达到与平均自由程相当时，GMR 值渐趋饱和，不再随周期数而增大。随周期数增加，界面粗糙度增大，界面自旋相关散射作用增强；表面散射作用减弱，界面散射作用权重增强。此外，随周期数增加，缓冲层和覆盖层的分流作用相对减弱，这也是 GMR 增大的一个原因。但也有结果表明^[15]，界面粗糙度增大只会导致 GMR 减小。当然，膜厚增加会影响到多层膜中晶粒的生长情况，不同膜厚产生的晶界的变化也将影响到 GMR 的值。

③ 缓冲层与覆盖层 为了制备良好的多层结构，常在衬底上沉积 5~10nm 的缓冲层，如 Fe、Zr、Ru 等，这样可改善多层膜

织构，降低层厚起伏和界面粗糙度，有利于获得平整的界面。为防止氧化，要在表面沉积覆盖层。然而这两种附加层会对多层膜的电阻起短路作用和分流的作用，因而减小 M_R 比值。但是，最近有人发现^[16]，在 Co/Cu/Co、NiFe/Cu/NiFe、NiFe/Cu/Co 三明治结构的表面和底部各长一层 NiO，有助于 GMR 的提高，其原因可能是外部边界自旋无关散射减小，界面自旋相关散射作用相对增强。

④ 温度依赖性 M_R 比值随温度上升而减小。因为温度上升时引入了更多的散射，如声子、磁振子散射，使电阻率上升， M_R 比值下降。另外，高温附加散射不同于低温下杂质及缺陷散射，改变了不对称散射因子。再者，磁振子散射导致自旋混合效应，从而减弱了巨磁电阻效应。

⑤ 界面结构 包括界面结构取向、界面粗糙度、能使磁性层间发生耦合作用的针孔效应、界面区不同成分的原子相互渗透的程度等。例如，在 Ni/Cu 和 NiFe/Cu 自旋阀结构中^[17]，界面原子磁矩因界面原子互扩散而减小并变得杂乱无序，从而导致 GMR 的显著降低。

在多层膜中，采用自旋阀的构型显著地提高了磁场灵敏度，作为高密度读出磁头已实用化；另一途径是将多层膜在合适温度下进行退火处理，使其成为间断膜，类似于颗粒膜，磁场灵敏度高达 $S_H = 8 \times 10^3 \% T^{-1}$ ^[18]。形成间断膜后可以降低层间的反铁磁性耦合，达到降低饱和磁场的目的。基于相似的考虑，亦可制备成层状与颗粒状混合型的纳米结构。总之，GMR 效应的发现开创了凝聚态物理学和材料科学的新篇章，带来了信息存储领域的新气象。

7.3.2 自旋阀 GMR 材料

出于应用目的，人们在寻找低饱和场、单位磁场电阻变化率高的 GMR 材料方面做了大量的工作。1991 年，Dieny 等在 (NiFe/Cu/NiFe/FeMn) 多层结构中发现了一种低饱和场 GMR 效应，尽管 M_R 比值不大，但灵敏度高、频率性好，从此揭开了信息存储等领域新的一页。广义地讲，薄膜电阻与多层膜各层中自旋之间的相对取向有关的现象称为自旋阀 (Spin valve) 磁电阻效应。其典型

结构为 $F_1/N/F_2/AF$ ，是由一个较厚的非磁性导体层 N 分隔两个磁性层， F_1 是自由层， F_2 是硬磁性层或被钉扎层， F_1 和 F_2 两铁磁层之间交换耦合很弱或没有交换耦合。

图 7-6 为室温下 $NiFe(6nm)/Cu(2.2nm)/NiFe(4.5nm)/FeMn(7nm)$ 自旋阀的磁化强度和相应的电阻变化^[19]。为了防止 $FeMn$ 氧化，一般再镀上一层 Ta 的保护层。 $NiFe$ 层为坡莫合金 ($Ni_{80}Fe_{20}$)，它是很好的软磁材料，有很小的矫顽力。 $FeMn$ 合金是在自旋阀中用得最广泛的一种反铁磁材料，通过磁场退火可以沿磁场方向产生一个单向各向异性。由于被钉扎的 $NiFe$ 层和 $FeMn$ 层存在强交换耦合作用，导致 $NiFe$ 层中出现单向各向异性。因此，钉扎层的磁滞回线将以一非零场 H_B 为中心， H_B 即所谓的交换偏置场，所以这种结构有时也叫做交换偏置三明治结构 (Exchange biased sandwiches)。在磁场强度等于 $NiFe(6nm)$ 层的反向矫顽力的外场作用下， $NiFe(6nm)$ 层中的磁化矢量首先翻转，这时，在两个 $NiFe$ 层中的磁化矢量成反平行排列，这就形成了电子自旋相关散射的高电阻态。如果磁场在反方向上继续增加，当磁场强度等于 H_B 时， $NiFe(4nm)$ 层也转向磁场方向，这就形成了电子自旋相关散射的低电阻态，于是，在这种结构中形成了 GMR 效应。由于多层膜的电阻值是由自由层和钉扎层中磁化矢量的相对取向决定，它们对电子自旋的散射起着一种阀门作用，这种利用磁矩的转动来控制电子的散射作用被称为“自旋阀”。除了上述的类

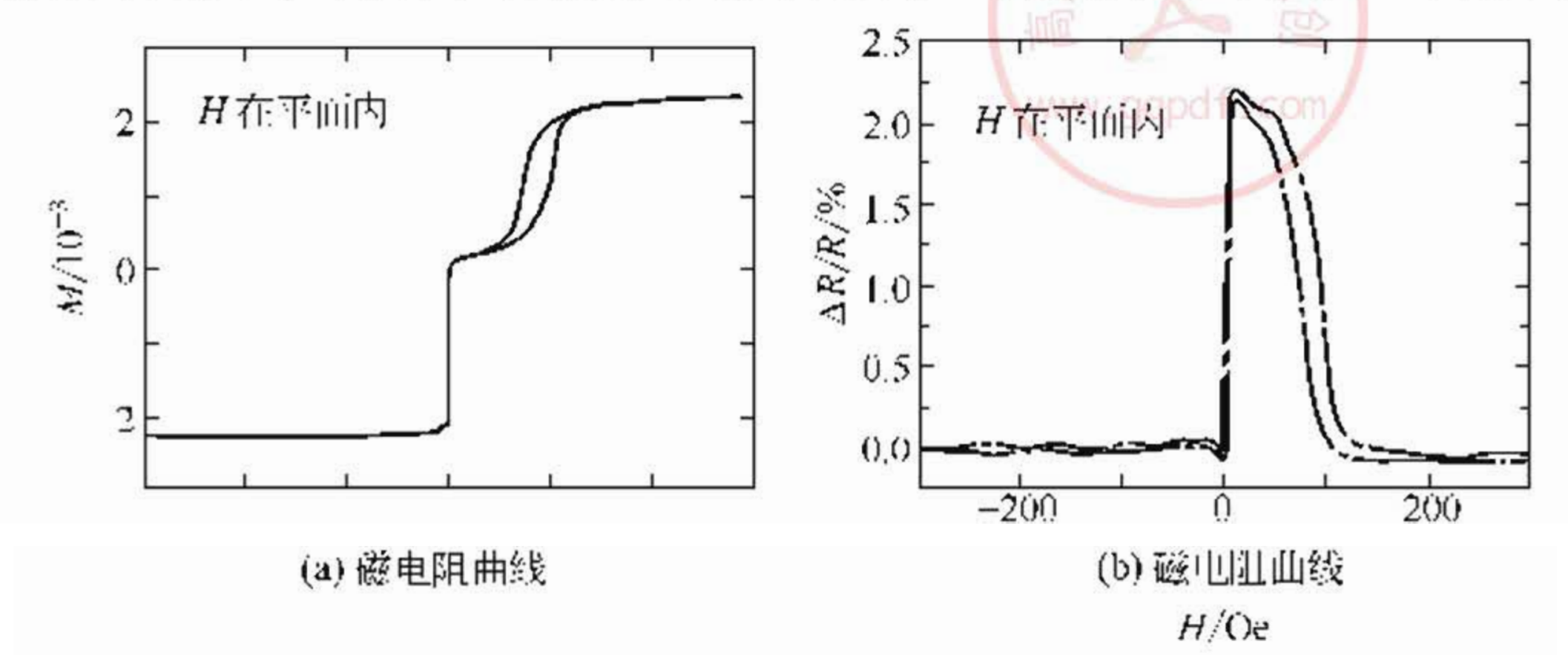


图 7-6 $Si/NiFe/Cu/NiFe/FeMn/Ag$ 自旋阀多层膜的磁化曲线和磁电阻曲线

型，也可以用硬铁磁层（如 PtCo）代替反铁磁层和钉扎层，因为二者的矫顽力不同，在适当磁场下亦可使相邻铁磁层的磁化方向从接近反平行变化到平行的饱和状态，从而也得到巨磁电阻。它的优点是结构简单，且可选择抗腐蚀和热稳定性好的硬磁材料，克服了自旋阀的不耐腐蚀和稳定性差的缺点。它的缺点是硬磁层与自由层之间存在耦合，自由层的矫顽力增大，因而降低了自旋阀的灵敏度。

自旋阀多层膜的磁电阻变化量并不大，但它的磁场灵敏度很高，因此是最具实用价值的 GMR 材料。目前，在自旋阀多层膜中，磁电阻的磁场灵敏度最高已经达到 $20\%/mT$ ，远远高于各向异性磁电阻和耦合型磁电阻材料的值，在各种磁电阻材料中它是室温下灵敏度最高的一种。为了降低饱和磁场和提高巨磁电阻效应，两铁磁层选取不同的成分。自由层选取矫顽力小的软铁磁性材料如 Co、Fe、CoFe、NiFe、NiFeCo、CoFeB、CoMnB、CoNbZr 等，而钉扎层选取自旋相关散射大的材料，如 Co、Fe、CoFe、NiFe、NiFeCo、CoFeB 等。自旋阀具有如下优点：磁电阻变化率 $\Delta R/R$ 对外磁场的响应呈线性关系，频率特性好；低饱和场，工作磁场小；与 AMR 相比，电阻随磁场变化迅速，因而操作磁通小，灵敏度高；利用层间转动磁化过程能有效地抑制 Barkhausen 噪声，信噪比高。因此，它率先进入实用化阶段。1994 年，IBM 公司宣布成功研制出读出磁头为自旋阀结构的硬盘驱动器。随后，世界各大公司纷纷公布各自 GMR 硬盘驱动器读出磁头的雏形。从目前发展形势看，自旋阀是新一代高密度读出磁头的首选方案。

7.3.3 纳米颗粒结构的 GMR 效应

1992 年，Barkowitz^[20] 和 Chien 等分别独立地在 Co/Ag 及 Co/Cu 金属颗粒膜中发现了 GMR 效应。在这之后，金属/绝缘体型颗粒膜（Co/Al₂O₃ 等）^[22] 以及金属/半导体型颗粒膜（Fe/In₂O₃ 等）^[23] 中都发现了 GMR 效应。此外，采用熔淬、机械合金化以及熔融淬冷等工艺制备而成的纳米颗粒固体中同样存在 GMR 效应^[24,25]。

金属颗粒膜是指铁磁性金属（如 Co、Fe 等）以颗粒的形式分

散地镶嵌于非互熔的非磁性金属（如 Ag、Cu 等）的母体中所构成的复合材料。可以采用共蒸发、共溅射、离子注入以及化学方法制备，实验室中常采用磁控溅射、离子束溅射等方法，颗粒的尺寸大小可以通过控制退火温度或者衬底温度在几个纳米到几十个纳米之间任意变化。颗粒膜是以微颗粒的形式弥散于薄膜中，不同于合金、化合物，属于非均匀相组成体系。与多层膜结构不同的是纳米微粒在颗粒膜中呈混乱的统计分布，而多层膜中相分离具有人工周期结构，可以存在一定的空间取向关系。

颗粒膜的微结构及组成通常用两个量来描述：金属颗粒的体积份数 x_v ($0 < x_v < 1$)；颗粒的尺寸。当两个组成相的体积百分数接近时， $x_p = 0.5$ ，二者相互连结成网络状的迷宫形，称为逾渗阈值 (Percolation)。当 $x_v < x_p$ 时，金属颗粒在基体中是分散的。Sheng^[26] 的理论计算上也得出相似的逾渗阈值。不同系列颗粒膜产生巨磁电阻效应极大值的组成范围，大致与铁磁微粒体积百分数（介于 15%~25% 之间）相似，低于形成网络的逾渗阈值。产生最大 GMR 效应的颗粒膜中，微颗粒的最佳尺寸为几个纳米到十纳米左右，这样大小的铁磁颗粒在室温下通常处在超顺磁态。

普遍认为 GMR 效应是与自由传导电子在颗粒与母体的界面上及磁性颗粒内部的自旋相关散射有关，而以界面散射为主。与多层膜结构的 CPP 磁电阻效应极为相似，所不同的是颗粒膜的 GMR 效应是各向同性的，其垂直磁电阻 (Perpendicular) 和纵向磁电阻 (Longitudinal) 相同，但在多层膜中，由于有退磁因子，它们略有不同。

通常，颗粒膜系统中的铁磁颗粒的磁矩在空间混乱分布，加磁场后，导致颗粒的磁矩趋向沿磁场方向排列，从巨磁电阻源于与自旋相关的散射这一机制出发，传导电子的散射必然与颗粒磁矩的取向排列有关，因此唯象的巨磁电阻效应可以表述为：

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} \propto \frac{(M_i M_j)}{M^2} = \frac{M_i M_j (\cos\theta_{ij})}{M^2}$$

θ_{ij} 为 M_i ， M_j 磁矩的夹角，假定颗粒尺寸相同，则 $M_i = M_j =$



M , 从上式可得到:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho}\approx -A\left(\frac{M}{M_s}\right)^2 \quad (7-2)$$

即 GMR 效应为 $(M/M_s)^2$ 的偶函数。式中 A 为比例常数, 是与磁性颗粒的尺寸、体积分数有关的常数。对于 $\text{Co}_{16}\text{Cu}_{84}$ 颗粒膜样品, 实验曲线和理论曲线 $\Delta\rho/\rho = -0.065(M/M_s)^2$ 在低磁场下符合得相当好, 高场部分采用 $\Delta\rho/\rho = a(M/M_s)^2 + (1-a)(M/M_s)^4$ 进行拟合也符合得很好。

20 世纪 90 年代以来, 对金属颗粒膜巨磁电阻效应的理论分析研究迅速兴起, Zhang 等人正是根据与 CPP 巨磁电阻效应的相似性用相同的方法研究了金属颗粒膜的巨磁电阻效应, 得到了巨磁电阻效应的定量表达式; Zhao 和 Pu 采用一个自相关函数描述了颗粒膜内颗粒与母体之间界面的粗糙度, 并用量子力学方法分析了颗粒膜的巨磁电阻效应; Gu 等人则在 Rubinstein 的基础上采用宏观理论, 分析了颗粒膜的巨磁电阻效应, 杨新娥等人采用量子唯象模型推导出巨磁阻依赖于颗粒尺寸及其分布和外磁场的函数关系表达式。综合理论与实验结果, 可以有以下结论:

① 存在一个平均颗粒尺寸 D_0 , 在这个尺寸标度上 (与电子平均自由程相当) 所测得的磁电阻值最大;

② 磁电阻极大值的大小与外磁场、平均自由程、磁性颗粒体积分数以及样品材料的选取和制备条件等诸多因素有关;

③ 基片温度 T_s 越高, 颗粒尺寸的分布越不均匀, 大颗粒所占比例越大, 磁电阻的饱和场强值越小。

上述的实验结果可以这样来理解: 当磁性颗粒体积百分数低时, 颗粒数目少, 散射中心少, 此外颗粒间距大, 如间距大于电子在介质中的平均自由程时, 将降低巨磁电阻效应, 因此随着铁磁颗粒浓度增加, 总的趋势是增大巨磁电阻效应的。然而在颗粒浓度增大的同时, 颗粒尺寸亦将变大, 当颗粒尺寸超过电子在颗粒内的平均自由程时, 又将降低巨磁电阻效应。此外, 随着颗粒浓度增加, 颗粒间相互作用增强, 在一定浓度时在颗粒膜中可以形成磁畴结构, GMR 效应将消失, 于是在一定铁磁颗粒浓度时将呈现 GMR

效应极大值。除颗粒尺寸外，GMR 效应还与颗粒形态相关，对颗粒膜进行退火处理可以促使进一步相分离^[27]，从而影响 GMR 效应。

颗粒膜的 GMR 效应的最大特点是各向同性，当应用于磁阻传感器件中时，磁场可以沿任意方向取向，非常方便。另外，材料的化学稳定性及耐腐蚀性也可以通过改变颗粒及基体相来得到提高。所存在的问题是由于铁磁颗粒处于超顺磁态，获得 GMR 效应常需要较高的饱和磁场，磁场灵敏度并不高。为了降低产生 GMR 效应的饱和磁场，兼备多层膜与颗粒膜的优点的间断膜与混合膜不失为好的选择。

7.3.4 隧道磁电阻 (TMR) 效应

在结构和磁场依赖关系方面，自旋隧道效应结构类似于自旋阀和自旋开关，但其磁性隔层是绝缘体，基本构型为“铁磁金属/非磁绝缘体/铁磁金属”(FM/I/FM)。若在垂直于膜面即横跨绝缘体材料层的电压作用下，就可以产生隧穿电流，形成隧道磁电阻 (Tunneling magnetoresistance, TMR) 效应。早在 20 世纪 50 年代，科学家就已在金属/绝缘体/金属 (M/I/M) 多层膜中观察到电子隧道效应，随后又在超导体/绝缘体/超导体 (S/I/S) 夹层膜中观察到超导隧穿电流。1971 年，Meservey 等人利用“超导体/非磁绝缘体/铁磁金属”隧道结直接测量了铁、钴、镍等磁性金属的自旋极化。之后不久，Slonczewski 提出将隧道结中的超导体用另一铁磁金属层来替代的设想，他认为对于 FM/I/FM 隧道结来说，如果两铁磁层磁化方向平行，一个铁磁层中多数和少数自旋子带的电子将分别进入另一铁磁层中的各自的自旋子带空态，但如果两铁磁层的磁化方向反平行，一铁磁层中的多数自旋子带的电子将进入另一铁磁层的少数子带的空态，而少数自旋子带的电子也将进入另一个铁磁层多数子带的空态，因而其隧道电导必然与两铁磁层的磁化方向平行时的电导有所差别，Slonczewski 把这种隧道电导与铁磁层的自旋极化方向相关的现象称为磁隧道阀效应。1975 年，Julliere 在 Fe/Ge/Co 隧道结中首先观察到了 14% (4.2K) 的 TMR 效应，并给出了一个简单的计算公式：

$$TMR = \frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\rho_{AP} - \rho_P}{\rho_{AP}} = \frac{2PP'}{1+PP'} \quad (7-3)$$

式中 ρ 和 ρ_{AP} ——两铁磁层磁化方向平行和反平行时的电阻率；

P 和 P' ——两边铁磁层中传导电阻的自旋极化率，最高为 1。

从上式可以看出，两铁磁层的自旋极化度越大，TMR 值也越高。我们知道 Fe、Co、Ni 的自旋极化度分别为 40%、34% 和 11%，由 Julliere 模型可得 Fe/Ge/Co 的 TMR 值应为 24%，可见实验结果与理论值有一定的差距。1989 年，Slonczewski 进一步从能带理论的角度讨论了自旋极化效应，从而发现隧穿电子的自旋方向受铁磁体和绝缘体的界面处方形绝缘体势垒高度的强烈影响，这种量子力学隧穿方法在计算极化电流和 TMR 方面取得很大成功^[28,29]。

早期的 TMR 实验值不大，4.2K 下均小于 7%，室温下的最大值只有 2.6%。自从 1988 年多层膜中 GMR 效应被发现以来，人们对电子的自旋极化传输展开了广泛而又深入的研究。受其鼓舞，1995 年有关隧道结的研究有了突破性的进展，这一年 Miyazaki 在 Fe/Al₂O₃/Fe 中发现室温下的 TMR 高达 15.6%，低温下更高。图 7-7 为 Fe(100nm)/Al₂O₃(5.5nm)/Fe(100nm) 隧道结在室温下的磁电阻的磁场关系曲线 [图 7-7(a)] 和磁化曲线 [图 7-7(b)]^[30]。Ando 等人在以 CoFe 合金为电极，Al₂O₃ 做绝缘层的隧道结中获得了室温下达 49.7%，4.2K 下高达 691% 的 TMR。研究表明，TMR 与两边铁磁层的自旋极化率有关，Lu 等人利用掺杂的类钙钛矿结构锰氧化物的电子自旋几乎完全极化的特点，在由 La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃/SrTiO₃/La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ 组成的隧道结中得到高达 83% 的 TMR。都有为课题组在 Zn_{0.41}Fe_{0.29}O₄-(α -Fe₂O₃) 复相多晶铁氧体中所发现的 TMR 效应，室温下可高达 158%，4.2K 温度下为 1280%。并且，在相当宽的温区内，磁电阻效应几乎不随温度变化，室温附近磁电阻效应对温度不灵敏，这在应用上是十分重要的。从理论上考虑，半金属材料具有高自旋极化率，由其构成的隧道结可获得高 TMR，促使人们对 Fe₃O₄、CrO₂ 等一系列化合物开展了 TMR 效应的研究工作，在这些化合物中，尽管在低温

可获得较大的磁电阻效应，但随着温度的升高，磁电阻效应显著地下降，不利于应用。

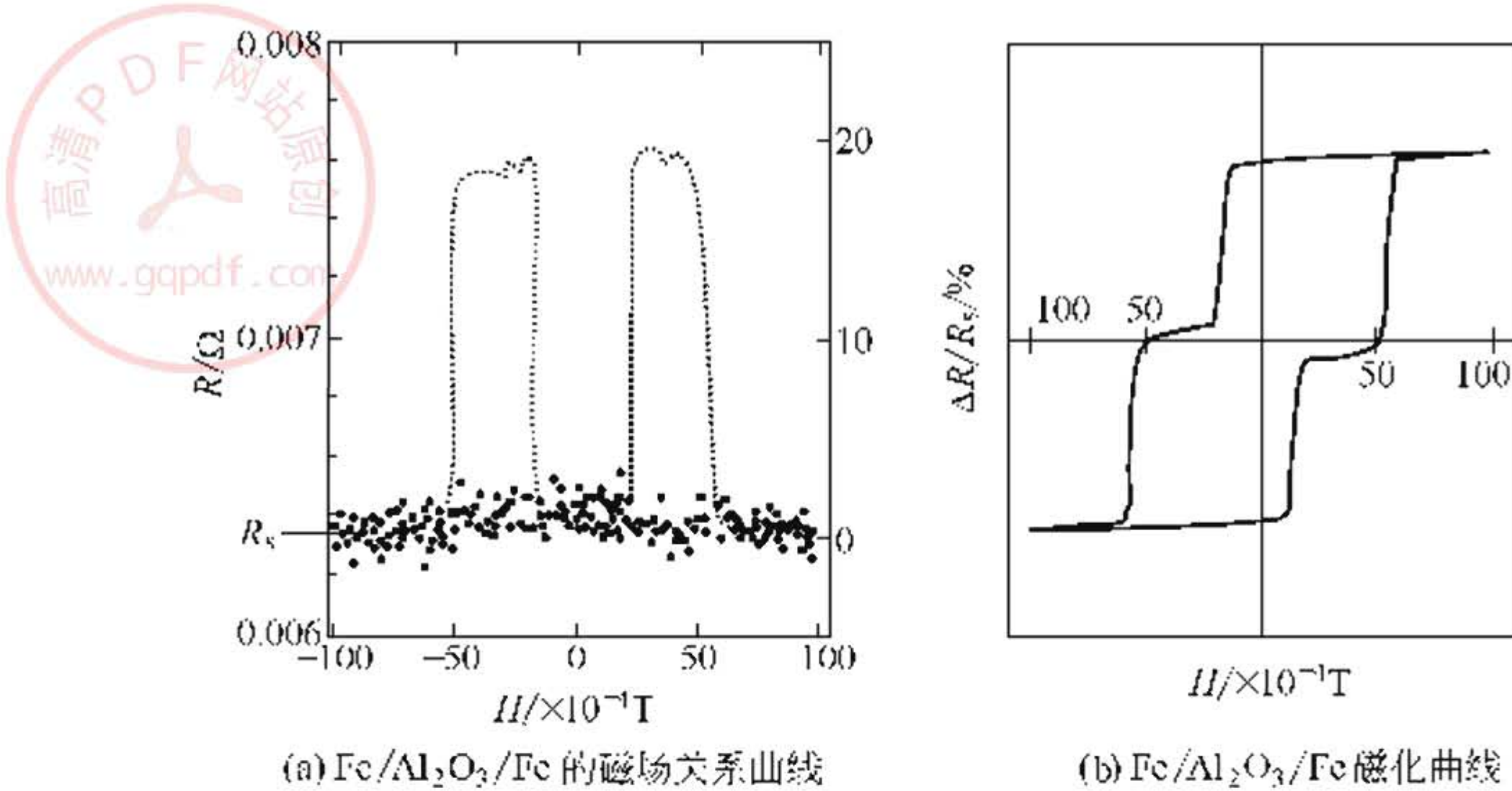


图 7-7 $\text{Fe}(100\text{nm})/\text{Al}_2\text{O}_3(5.5\text{nm})/\text{Fe}(100\text{nm})$ 隧道结在室温下的磁电阻的磁场关系曲线和磁化曲线

磁隧道结巨磁电阻效应的研究经过近几年的努力已经取得很大进展，从过去的简单 FM/I/FM 结构发展到 AF/FM/I/FM 自旋阀型的结构，室温下的磁电阻值也在不断提高。早期制备隧道结大都采用掩模法^[31]，由于在薄膜制备过程中要破坏真空，成品率比较低。而采用微细加工技术^[32]来制备隧道结，不但克服了这一弱点，而且可以和半导体一起集成，有利于做成器件。

由于隧道结中两铁磁层间不存在层间耦合，隧道结的饱和磁场很低，只需要一个很小磁场就可以实现两铁磁层从平行到反平行的转变，所以，TMR 效应具有很高的磁场灵敏度。和多层膜巨磁电阻相比，隧道结具有较高的电阻，其电阻可以通过调整绝缘层厚度在很宽的范围内改变，这有利于和外路电路实现匹配。尤其，磁隧道结的阻抗和电压值比 GMR 与半导体装置具有更好的兼容性。同时，隧道巨磁电阻需要的是小电流、低电压信号，因而进入时间短，这些优点使得磁隧道结在磁传感器、磁存储器等领域极具有应用价值，能够进一步提高存储密度和实现快速存取，TMR 磁头业已问世。

7.4 庞磁电阻效应 (CMR)

具有钙钛矿结构的稀土-过渡族氧化物的组成形式一般为： $\text{RE}_{1-x}\text{A}_x\text{TO}_3$ ，其中，RE 为三价轻稀土元素，如 La^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 等；A 为掺杂的二价碱土金属，如 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 等；T 为过渡族元素，如 Mn^{3+} 、 Co^{3+} 等。早在 20 世纪 50~60 年代，就有人就对它的结构、超交换作用、双交换作用、输运特性等做过大量的研究工作^[33,34]。但是，其磁场下的输运特性在很长时间内并未受到重视。直到 90 年代，受金属多层膜中 GMR 效应研究的推动，1993 年 Helmut 等人在 $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 铁磁薄膜中发现了在室温 5T 外场下 150% 的磁电阻效应；而 1994 年 Jin 等人在外延的 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 薄膜中观察到数值达 $10^5\%$ 量级的磁电阻效应。从此，有关巨磁电阻效应的成功实验又重新唤起人们对稀土氧化物的研究热情。1995 年 Briceno 等人采用 Cominatorail 方法发现在钙钛矿钴氧化物中可以获得大的磁电阻，1996 年 Tokura 小组发现在层状钙钛矿锰氧化物单晶 $(\text{La}, \text{Sr})_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 中亦可获得约为 20000% 的磁电阻变化。随后的几年中，具有 FM/I/FM 型“三明治”结构的 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 隧道结薄膜在低场下的隧穿磁电阻以及稀土锰酸盐纳米颗粒复合体系中增强磁电阻效应等新的实验现象使这一研究领域更加激动人心。在短短几年里，大量新材料和现象得以研究并被报道，为区别于 GMR 效应，人们把这种超大磁电阻效应取名为庞磁电阻 (Colossal magnetoresistance, CMR) 效应。

具有 CMR 效应的化合物包括：钙钛矿结构的 $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{TO}_3$ 氧化物、双钙钛矿结构的 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ^[35]、烧绿石结构的铊锰氧化物 ($\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 或其衍生物 $\text{Tl}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$)^[36]、尖晶石结构的硫属化合物 (如 $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$)^[37]，甚至一些变价稀土的二元硫化物或它们的掺杂衍生物^[38]等。第一、二类材料在双交换模型和 Jahn-Teller 极化子框架下可被定性解释，而后三种材料不存在变价的 Mn 离子，也就没有双交换作用。其中， $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 的铁磁性和金属型输运特性被认为来源于 Tl (6s)、O (2p) 和 Mn (3d) 之间

的杂化，并且导电的电子是自旋极化的^[39]，CMR 归因于居里温度附近强烈的自旋涨落的散射。而后两种材料的 CMR 效应近几年只有少量报道，相关数据较少。在迄今已发现的表现出磁电阻效应的材料中，具有 ABO₃ 型钙钛矿结构的稀土锰氧化物是磁电阻效应最为显著的一类。这类材料属于电子的强关联体系，存在复杂的相互作用，如电子-声子耦合、自旋-声子耦合、自旋-自旋耦合等，从而表现出丰富多彩的磁电特性，其中包括金属-半导体相变、晶格效应、热滞效应、磁场诱导铁磁性、与磁场作用和温度相关联的结构相变、“压阻”效应^[40]、“光阻”效应^[41]、Hall 效应^[42]和热力学特性^[43]等。

7.4.1 CMR 材料的晶体结构

理想的 ABO₃ 钙钛矿型氧化物的结晶学单胞是一个具有 Pm3m 对称的立方结构，实际的 ABO₃ 晶体都畸变成正交（Orthorhombic）对称性或菱面体（Rhombohedral）对称性。发生畸变的原因有两个：一是 A 位离子和 B 位离子半径相差过大，造成晶格不匹配。另一个原因是 Jahn-Teller 效应。为了描述晶体结构的稳定性和晶格畸变程度，通常引入公差因子 t （Tolerance factor），它定义为：

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \tag{7-4}$$

式中 r_A, r_B, r_O ——A、B 和 O 位离子的半径；

t ——A-O 间距离在立方晶格上的投影与 B-O 间距离的比值，该值越接近于 1，晶格畸变越小，晶体结构越接近理想的立方对称结构。当 t 在 0.75~1.00 范围时，所形成的钙钛矿结构稳定。当掺入二价碱土元素时，由于 Mn⁴⁺ 的出现，MnO₆ 八面体的静态 Jahn-Teller 畸变逐渐减小，其结构可以随掺杂量的增加从低对称性变化到高对称性。

另外，由于这类氧化物在制备及后期退火处理过程常存在氧成分不正确（即氧含量为 $3 \pm \delta$ ， $\delta \neq 0$ ），使 a 、 b 和 c 晶轴长度发生变化，带来结构上的复杂性。例如，La_{1-x}MnO_{3-δ}，随 δ 值的不同，

晶体可以具有五种结构类型，它们是立方、菱方、两种正交（即 $a < c < b/\sqrt{2}$ 和 $b/\sqrt{2} < a < c$ ）和单斜。钙钛矿型稀土掺杂锰氧化物的结构除了与掺杂量和氧缺位有关外，还与许多其他因素有关，例如温度、压力、磁场等。

7.4.2 CMR 材料的 Jahn-Teller (JT) 效应

1937 年，Jahn 和 Teller 证明：如果一个分子的基态或最低能级是简并的，它就会自动畸变而解除简并，并使一个能级更稳定，这被称为 Jahn-Teller 效应。在 LaMnO_3 化合物中， Mn^{3+} 是 Jahn-Teller 离子，它的 d^4 轨道在接近立方对称的晶场中会劈裂成三重态 t_{2g} 轨道和 e_g 轨道，其中三个电子按 Hund 法则占据能量较低的 t_{2g} 轨道，另一个电子占据能量较高的 e_g 轨道，电子与配体之间的相互作用，使能级简并消除，体系对称性下降，晶体结构产生畸变。前面已经指出，二价碱土元素的掺入能够导致晶体结构从低对称性变化到高对称性。由于该体系是电子的强关联系统，晶格形变将引发一系列其他效应，所以 Jahn-Teller 效应在这类化合物中起了十分重要的作用。

7.4.3 双交换作用

1951 年 Zener 为解释混价锰氧化物的磁性和输运性质而提出了双交换作用模型。在 LaMnO_3 中，锰氧层中具有 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$ 共价结构， Mn^{3+} 的未满 d 壳层有 4 个电子，3 个处于局域态 (t_{2g})，一个处于巡游态 (e_g)，其自旋取向都相同。由于 e_g 电子和氧离子的 $2p$ 电子有强烈的杂化，以及 $d-d$ 电子之间的库仑作用较大， e_g 电子不大可能在相邻 Mn^{3+} 之间转移，故样品在未掺杂时表现为绝缘特性和反铁磁性。当用二价碱土元素部分替代 La^{3+} 时，就存在一定量的 Mn^{4+} ，其 e_g 态是空态，在锰氧面上形成 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 半共价结构。当 O_{2p} 电子转移到 e_g^0 态后，剩下的另一个 $2p$ 电子与 t_{2g} 的电子发生直接交换作用。这样， Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的磁矩就互相平行，而且 Mn-O 层之间的磁矩也互相平行。由于具有与 t_{2g} 电子同样自旋取向的巡游电子来往于两个 Mn 离子之间，而系统的能量并不改变，这一方面产生了铁磁性，同时也产生了电导。

影响双交换作用的因素有三个：一是 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的值，最强的双交换作用对应于 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+} = 2:1$ 的情况，任何偏离都会导致双交换作用的减弱；二是 A 位平均离子半径 (r_A) 的大小，(r_A) 越大，双交换作用越强；三是 A 位及 B 位上具有不同离子半径的离子任意分布引起的失配效应，彼此之间半径相差越大，失配效应越明显，双交换作用越弱。

对于具有类钙钛矿结构的 ABO_3 材料，可以通过掺杂或其他手段改变 A、B、O 位置的原子种类或大小。例如改变 A 位稀土和二价金属离子的种类及掺杂量、对 B 位进行掺杂，甚至用同位素 ^{18}O 取代 ^{16}O [44] 等，这三处原子的变化将导致 Mn-O 的键长、键角及网络结构发生变化。Hwang 等人曾用 A 位平均离子半径和容忍因子来描述 $\text{A}_{0.7}\text{A}'_{0.3}\text{MnO}_3$ 锰氧化物的相结构。事实上，除了 A 位离子的替代对钙钛矿锰氧化物的载流子输运和磁性有强烈影响外，B 位 Mn 离子的替代 [45,46] 以及晶体构型（如纳米钙钛矿锰氧化物）等因素都将影响电子传导和自旋排列，从而形成多种的磁结构，如反铁磁有序、自旋倾斜结构、螺旋磁结构、自旋玻璃态等。稀土掺杂锰氧化物中的一种重要结构是电荷有序态 (Charge ordering)。一般情况下化合物中的 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 是成混乱分布的，但当 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 含量满足公度比 (1:1、1:2) 时， Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 交替地处在晶格的各层中，体系进入电荷有序态 (Charge ordering)。由于出现电荷的有序排列，使 Mn 离子间的双交换作用受到抑制，从而材料表现出反铁磁性。强磁场能够“熔解”电荷有序态，导致电阻大幅下降，CMR 效应明显增强。

7.4.4 CMR 效应及其机理

未掺杂的稀土锰氧化物的电阻率在低温下都很高，随温度的上升大多数样品的电阻率降低，具有半导体的特性。当碱土金属的掺杂量在 20%~50% 范围内时，这类氧化物在低温下具有铁磁性和金属性电导 ($d\rho/dT > 0$)；高温时转变为半导体型导电 ($d\rho/dT < 0$)，在某一温度（相应为电阻率峰值 T_p ）附近发生由金属态-半导体态的转变，掺杂量越大，转变温度越高。加磁场后，电阻值减小， T_p 向高温移动。图 7-8 (a) 给出外延生长的 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 薄膜的电

阻率 ρ 、磁电阻比 $\Delta R/R_H$ 和磁化强度 M （在 1T 的磁场下）随温度 T 的变化关系，图 7-8(b) 给出在磁电阻的峰值温度附近（77K），电阻率的磁场关系^[47]。从图 7-8 可以看出，材料电阻率存在敏感的温度关系，在 95K 附近发生金属态-半导体，相变温度比居里温度稍低一些，而 CMR 效应最强的温度比相变温度又低一些。由于存在磁场感应铁磁性，在 1T 的磁场下，材料难以找到一个明显的居里温度，要获得较准确的居里温度，一般只能在低磁场下由 $M \sim T$ 关系得到。

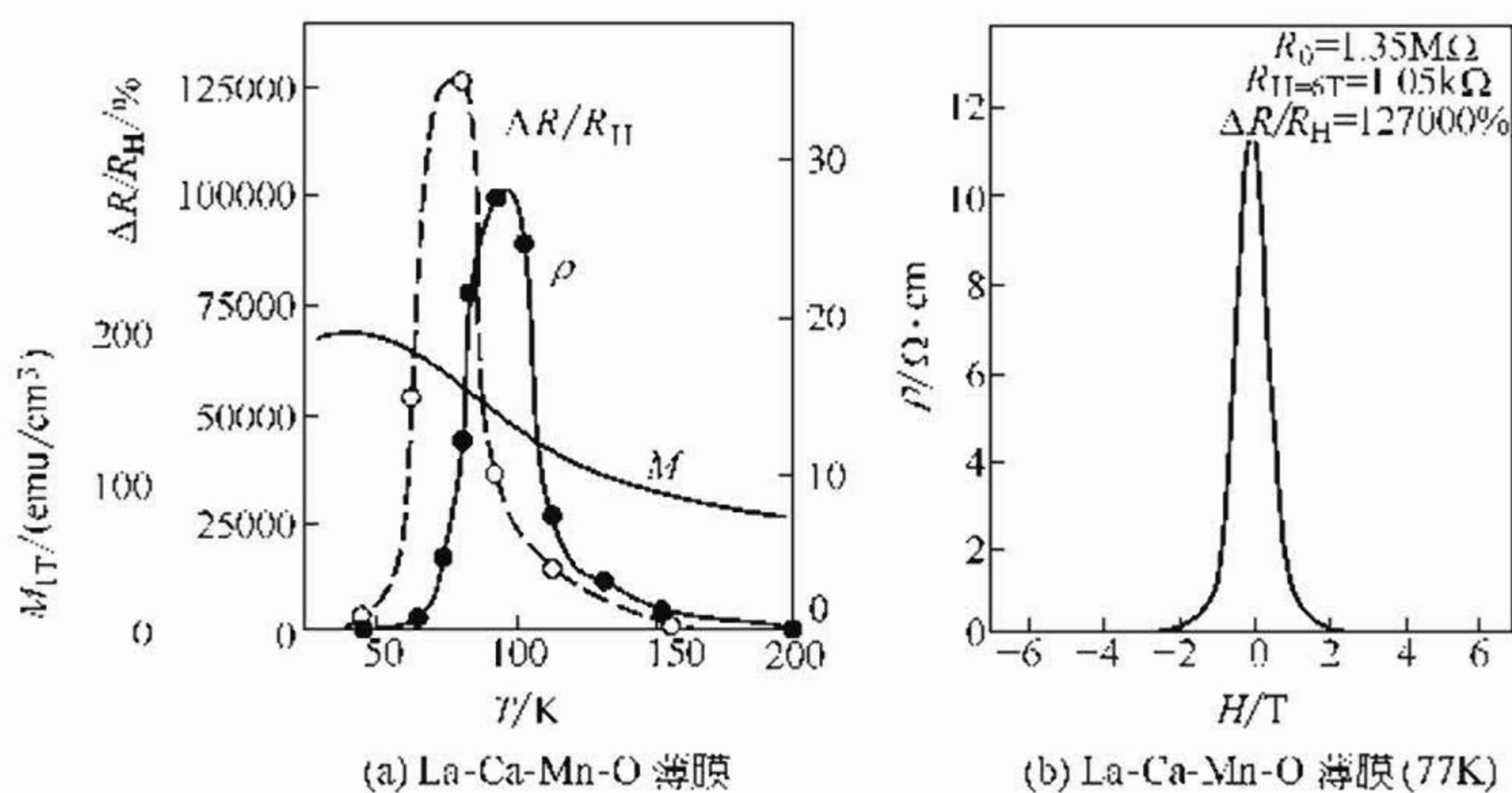


图 7-8 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 薄膜的电阻率 ρ 、磁电阻 $\Delta R/R_H$ 和磁化强度 M （在 1T 的磁场下）随温度 T 的变化关系在磁电阻的峰值温度附近（77 K）， ρ - H 关系^[47]

CMR 效应是温度的敏感函数，一般总是在相变温度附近达到最大值。但是，对于某些样品在低温时 M_R 随温度的降低而升高，在某一温度的磁电阻效应甚至比 T_p 处的效应还大。另外，电阻在低场下总是经历一个快速下降过程之后，才近似的随外场的增加而线性降低^[48,49]。如图 7-9 所示，小颗粒系统的 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 样品（ $D=95\text{nm}$ ）在不同温度下的磁电阻随磁场变化趋势大致相同，磁电阻在小于 0.5T 磁场时有一个快速下降过程，而在高于 0.5T 磁场时，这种下降趋势明显变缓。

由于和低场的磁化过程很好地对应，早期人们将其归因于磁畴

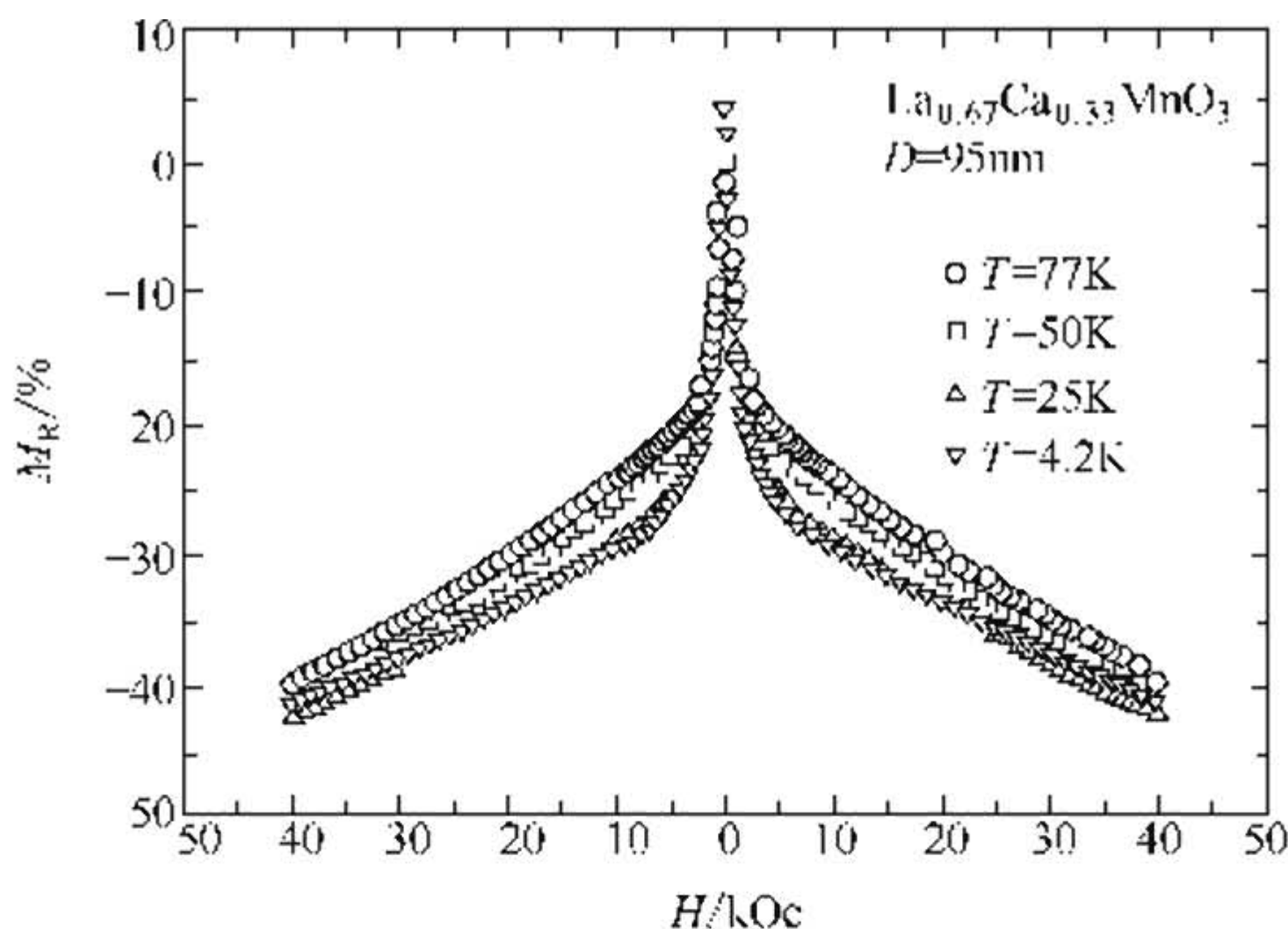


图 7-9 不同温度下 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 样品的磁电阻随磁场的变化关系（颗粒大小为 95nm）

边界对输运的影响^[50]。随后，Schiffer 等人在 $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ 也观察到类似现象，他们认为晶界的散射作用不容忽视。后来，Hwang 等人通过对不同晶粒尺寸多晶 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 和单晶样品性质的研究，提出低场磁电阻（Low-field magnetoresistance, LFMR）效应是由自旋极化的电子在晶粒间的隧穿引起的。他们发现 $1 - \rho(H)/\rho_0$ 随 T 的变化可用 $a + b/(T + c)$ 来描述，而这是颗粒状铁磁体自旋极化隧道效应的特征。对于多晶体系，当晶粒足够大的时候，界面、表面相对于晶粒本体部分可以忽略不计，因此主要呈现本体的磁电阻行为；但是当晶粒尺寸逐渐减小时，界面、表面的影响就越来越突出。由于晶粒在表面处的晶化程度远不如体心部分，界、表面不仅处于磁混乱状态，而且还充当了载流子输运过程的阻挡层，电子只能通过隧穿或散射进行传导。张宁等把这种晶粒内部为金属铁磁态、表面层为自旋玻璃态或反铁磁有序的结构形象地描述为芯-壳结构（Core-shell structure）^[51]。在外场的作用下，铁磁性内芯的磁矩发生转动而表面的自旋玻璃层也进行缓慢地弛豫，这也是界面隧穿 CMR 效应产生的基础。在这个隧穿过程中，跳跃电子自旋取向受局域双交换作用的约束。

双交换理论指出：电子或空穴从一个位置转移到另一个位置取

决于两个位置处自旋的相对角度 θ_{ij} ，电子的跃迁率正比于 $\cos(\theta_{ij}/2)$ 。随温度升高，局域自旋逐渐趋于无序，减小双交换电导，使电阻率增大。外加磁场减小了自旋排列无序，降低了电阻率，产生 CMR 效应。但 Millis 等人^[52]利用双交换作用计算了预期的磁电阻比率，认为仅考虑双交换作用还不足以解释掺杂氧化物的电阻-温度特性及金属-半导体转变问题。他提出，居里温度 T_c 以上的高阻起因于晶格畸变与载流子耦合的所谓极化子效应；而在 T_c 以下，畸变松弛，载流子退局域，从而导致金属性电导。这与在实验上观察到的伴随样品磁矩有序晶格也有相应变化的结果是一致的^[53]。近年来，国内外的许多学者纷纷发表文章，从不同的角度探求 CMR 的产生机制。Nagaev 在分析大量实验事实的基础上提出 JT 效应不是产生 CMR 效应的必要条件，CMR 效应是与磁性杂质与载流子的相互作用对局域磁化强度的影响有关。外场抑制了这种起伏，降低了对载流子的散射和束缚作用，从而产生 CMR 效应。Wagner 等人用自旋团模型（大极化子）来解释 CMR 效应，他们认为：材料中局域的磁不均匀性可诱发自旋团，这使进入自旋团的自旋极化载流子变为自陷态，电荷的输运过程是依靠这些载流子在自旋团之间的跳跃和隧穿来完成的，外加磁场增加了载流子的迁移率，引起 CMR 效应。其他科学家也从导带极化、自旋激发以及相分离等方面进行了探讨，到目前为止，有关 CMR 产生的机理及实用化问题仍需要深入研究。

近年来，稀土掺杂锰氧化物中的磁性和传输特性引起人们的广泛关注。这一方面是由于这类氧化物包含着丰富的电子结构和磁结构，另一方面是由于磁电阻效应的发现，使之在信息存储、磁传感器等方面具有潜在的应用价值。但是，其单晶、块体或外延薄膜材料的磁电阻通常需要工作于高达几个特斯拉的磁场下，而且使用温度一般低于室温，呈现磁电阻效应的温度区域也往往很窄，这就严重限制了实用性。因此，减小磁场量级和提高可操作的温度成为研究的焦点。一方面，通过基础物理学的方法实现低场化，如采用磁场放大的方法或自旋阀技术可使外加磁场降低；另一方面，由于电阻、磁结构、晶体结构之间存在着密切的关系，使得利用结构和工

艺实现低场化成为可能,例如制备纳米颗粒膜或合成特殊结构缺陷的磁电阻材料。Ramirez 等合成的 $\text{Tl}_2\text{Sc}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$ 以及 Mathur 等采取脉冲激光沉积 (PLD) 法,在 SrTiO_3 (001) 双联晶基质上定向生长 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LCMO) 外延膜,在低磁场下都能获得较好的磁电阻效应。最近,以稀土锰氧化物纳米多晶体系为基体,引入第二相材料,如绝缘性氧化物、铁氧体磁性材料以及异质或不同颗粒尺寸的同质材料,能在低磁场下获得可观的磁电阻效应。例如: $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3/\text{Pr}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 超晶格体系在 50mT 下 M_R 可达 55% (219K),而 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{CeO}_2$ 复合体系在接近渗流阈值时也具有增强的低场磁电阻 (LFMR) 效应,甚至室温下 LFMR 也很显著 (0.1mT 时 M_R 为 1.5%)。另外,研究表明这种两相结构的复合体系,能够在很宽的温度范围内获得磁电阻效应,这就为磁电阻的实用化提供了一种新的探索途径。总之,室温和低温磁电阻是一个亟待解决的重要课题,只有突破这一瓶颈,才能使其应用价值得以实现。

7.5 巨磁电阻材料的应用

7.5.1 传感器

自旋电子器件最先得到应用的领域是磁传感器。磁传感器主要用来检测磁场的存在、强弱、方向和变化等。磁传感器的品种很多,如感应线圈、磁通门、霍尔效应器件、超导量子干涉以及磁电阻等。目前市场上磁电阻器件有半导体和磁性合金两种,半导体磁电阻元件具有磁电阻比值大及线性度好的优点,但所需的磁场较高,灵敏度低,温度稳定性也不够好。磁性薄膜如 FeNi 及 CoNi 单层合金膜的磁电阻比有饱和值,虽数值不高 (仅 2%~5%),但饱和场低,故低场下灵敏度高;此外还有线性范围宽、响应频率高、温度系数小、可靠性高、成本低等优点。使用 GMR 和 TMR 效应的传感器除了拥有 AMR 传感器的优良性能外,还具有磁电阻变化率高的优势,能够对微弱磁场进行传感,可以用来制作电子磁罗盘、验钞机、大功率电流计等。由于磁传感器灵敏度不受物体变化速度的影响,再加上抗恶劣环境和长寿命的优点,使其在

各类运动传感器中有极大的竞争力。广泛地使用于电流传感器、位置传感器、角速度传感器等许多领域，是霍尔传感器、感应线圈、干簧管等产品的换代产品，在机电自动控制、家用电器、商标识别、卫星定位、导航系统以及精密测量技术等领域有广阔的应用前景。

7.5.2 磁电阻读出磁头

磁电阻读出磁头目前是自旋电子器件最为突出、最有代表性的应用。硬盘读取数据是通过磁头来完成的。最早的传统磁头是电磁感应式磁头，这些磁头是读写合一的，由于硬盘读、写操作的不同，这种二合一磁头就必须同时要同时兼顾到读/写两种特性，对硬盘的设计造成了不便。后来的硬盘开始采用 MR 磁头这种分离式的磁头结构：写入磁头仍采用磁感应磁头，而 MR 磁头则作为读取磁头，这样便可以得到更好的读/写性能。MR 磁头是通过阻值变化来感应信号幅度，对信号变化相当敏感，准确性也较高，而且由于读取的信号幅度与磁道宽度无关，故磁道可以做得很窄，从而提高了盘片密度，扩大了盘片的容量。然而，随着单碟容量的不断增加，终于到了 MR 磁头的读取极限，于是 GMR 磁头应运而生。用磁感应原理做成的磁头读出的是磁通量的变化量，而 GMR 材料做磁头时读出的是磁通量本身，因而它可以大幅度提高读出密度。由于自旋阀的自由层受到外场作用改变磁化方向时是转动过程，因此 GMR 磁头成功克服了巴克豪森噪声，有利于改善磁头信噪比。

1987 年美国 IBM 公司首先将 AMR 读出磁头用于该公司的 IBM3480 磁带机上，到 1994 年感应式磁头基本上已被 AMR 磁头取代。同年，IBM 公司把自旋阀 GMR 材料用于计算机硬盘的读出磁头，这使硬盘的记录密度从 1Gb/in^2 提高到 10Gb/in^2 ，并进一步提高到 56Gb/in^2 。1997 年利用这种磁头的计算机硬盘正式进入市场，现在已形成一个年产值逾 10 亿美元的产业。虽然人们又陆续推出了各种结构的 GMR 磁头，但是商业化的磁头基本上都采用了 IBM 提出的结构。这些年来人们对自旋阀的结构进行了一系列改进，磁头的灵敏度得到很大提高。通过引入纳米厚度的氧化物反射层和人造反铁磁耦合结构，自旋阀磁头的 GMR 值已经从最初的

5%提高到了 15%~20%。相应的磁记录密度也有了大幅度的提高。现在硬盘的记录密度已经高达 100Gb/in²，记录单元宽度接近于 0.1μm。作为后 GMR 技术，目前正在开发研制 TMR 磁头。2001 年 TDK 公司在“CEATEC JAPAN”上已展出 TMR 磁头，从 2002 年 7 月起就开始用于制造 120Gb/in² 的 TMR 磁头工业样品。日立制作所计划于 2004 年底推出采用垂直记录方式的产品，记录密度为 200Gb/in² 左右。在当今的信息时代里，计算机、网络、多媒体等的快速发展要求高密度大容量及小型化的以硬盘为主的磁存储设备发展，而实现这一目标的关键就在于提高磁头的读出灵敏度，相信在不久的将来，由巨磁电阻材料带动的这场存储革命必将给人类创造一个更加丰富多彩的世界。

7.5.3 自旋开关器件

自旋开关是一种磁性薄膜装置，其构造非常类似自旋阀：两个磁性薄层夹一个非磁性金属层。不过，自旋开关中的电流流过夹层薄的方向。用通电导线产生的磁场可以控制多层膜中自由铁磁层的磁化状态，正向通电流时，电流所产生的磁场使自由层磁矩与钉扎层磁矩平行，多层膜处于低电阻态，反向通电流时产生的磁场使自由层磁矩与钉扎层磁矩反平行排列，呈高电阻态，这样即构成了一个自旋开关器件，它也可以作为‘0’、‘1’状态的信号存储器。用它做基本单元可以构成随机存储器（RAM）。人们利用该原理已经研制出 RAM 的原型，其开关速度达到纳秒数量级，可与半导体器件相比拟。

7.5.4 磁性随机存储器（MRAM）

MRAM（Magnetic Random Access Memory）是一种非挥发性的磁性随机存储器，所谓“非挥发性”是指关掉电源后，仍可以保持记忆完整，功能与 FLASH 雷同；而“随机存取”是指中央处理器读取资料时，不一定要从头开始，随时可用相同的速率，从内存的任何部位读写信息。MRAM 运作的基本原理与硬盘驱动器相同。和在硬盘上存储数据一样，数据以磁性的方向为依据，存储为 0 或 1，它存储的数据具有永久性，直到被外界的磁场影响之后，才会改变这个数据。运用磁性材料存储数据，大大降低容量成本，

价格上自然就比现在的 Flash Memory、DRAM 更有竞争力。它的速度与我们 PC 机所使用的内存相比更接近，拥有静态随机存储器 (Static Random Access Memory, SRAM) 的高速读取写入能力，以及动态随机存储器 (Dynamic Random Access Memory, DRAM) 的高集成度，而且基本上可以无限次地重复写。但是，在装有 GMR 薄膜的 MRAM 上，会执行两次读取程序。不论每次读取的速度有多快，都需要花时间重复读取，从而使得读取时间较长。另外，由于 GMR 薄膜与 MOSFET 串联，这就要求两者的阻抗必须匹配，而 GMR 薄膜的阻抗本来就很低，高阻抗的 MOSFET 使 GMR 薄膜的感应很困难。要和 MOSFET 相匹配，则 GMR 薄膜必须要有较大的面积。在这方面 TMR 薄膜极具发展潜力，当 MRAM 采用了 TMR 薄膜之后，上述问题都可迎刃而解。以 TMR 代替 GMR 组成存储元件后，不但可以减小 MOSFET 的面积，而且不需要进行重复读取。GMR 薄膜的 M_R 比为 10%，而 TMR 薄膜的 M_R 比在 20% 以上，因此可以在一次读取中完成检测，无需再重复读取。2001 年，IBM 公布了目前使用 TMR 薄膜生产的最大型 MRAM 原型，读取写入速度为 10ns，容量增加了 10 倍。2002 年日本阿勒努瓦株式会社开发了一种独特的低压遥控等离子体成膜法，用于 TMR 元件制膜，并开始销售使用 TMR 元件的 MRAM。

7.5.5 全金属三极管^[54,55]

当电子通过磁化了的铁磁金属时，电子由简并态变成与磁化方向有关的自旋向上或向下的非简并态，因而可以用一个自旋阀多层膜做成一个开关三极管。对一个由铁磁层 F_1 /非磁性金属层 N /铁磁层 F_2 组成的三明治结构器件，当电流由 F_1 流入 N 时，电流被极化为自旋与 F_1 平行的极化电流。极化电流进入 N 层后，当 N 层厚度小于自旋扩散长度时（对 Cu 室温下为微米量级），极化电流可通过 N 层进入铁磁层 F_2 。如果铁磁层 F_2 的磁化方向与 F_1 相同，极化电流将顺利通过铁磁层 F_2 ，返回电源。如果铁磁层 F_2 的磁化方向与 F_1 相反，极化电流就不能通过 F_2 ，电流将通过 N 层返回电源。这样的三明治器件类似于半导体晶体管， F_1 铁磁层为发射极，

非铁磁金属层 N 为基极, F_2 铁磁层相当于集电极。如果用一个反铁磁层钉扎住铁磁层 F_1 的磁化方向, 用一个通电的导线产生的磁场控制 F_2 的磁化方向, 当导线上通过正或负的电脉冲时, 产生的磁场使 F_2 的磁化方向与 F_1 钉扎层的磁化方向成平行或反平行状态, 这样即构成了一个自旋极化的开关三极管, 同样也是一个存储元件。由于构成三极管的所有材料都是金属, 所以被称为全金属三极管。全金属三极管与半导体器件相比有如下优点: 全金属三极管能耗可低 10~20 倍, 集成密度高 40~100 倍, 而且散热快、耐辐射、对温度不敏感, 是非易失性的存储器件。其缺点是工作速度低, 与半导体 Si 器件相比, 其工作速度低 5~10 倍。

参 考 文 献

- 1 Pipprd A B. *Magnetoresistance in Metals*. Cambridge University Press. 1989
- 2 Rossiter P L. *The Electrical Resistivity of Metal and Alloys*. Cambridge U.P. 1987
- 3 Mitchell E N. *J Appl. Phys.* 1964, 35: 2604
- 4 O'handley R C. 现代磁性材料原理和应用, 周永洽等译, 北京: 化学工业出版社, 2004
- 5 Van Elst H C. *Physica*. 1959, 25: 708
- 6 McGurie T R. *IEEE. Trans. Magn.* 1975, 11: 1018
- 7 Grünberg P. *Phys. Rev. Lett.* 1996, 57: 2442
- 8 Baibich M N. *Phys. Rev. Lett.* 1988, 61: 2472
- 9 Parkin S S P. *Appl. Phys. Lett.* 1991, 58: 2710
- 10 Parkin S S P. *Phys. Rev. Lett.* 1990, 64: 2304
- 11 Parkin S S P. *Phys. Rev. Lett.* 1991, 67: 3598
- 12 Unguris J. *Phys. Rev. Lett.* 1991, 67: 140
- 13 Parkin S S. *Phys. Rev. Lett.* 1991, 66: 1991
- 14 Chaikenetal A. *J. Appl. Phys.* 1991, 70: 6864
- 15 Schad R. *Magn. Magn. Mater.* 1996, 156: 339
- 16 Swagten H J. *Metal. Phys. Rev. B.* 1996, 53: 9108
- 17 Nicholson D M C. *J. Appl. Phys.* 1994, 76: 6805
- 18 Hylton T L. *Science*. 1993, 261: 1021
- 19 Dieny B. *Phys. Rev. B.* 1991, 43: 1297
- 20 Berkowitz A E. *Phys. Rev. Lett.* 1992, 68: 3745
- 21 Xiao J Q. *Phys. Rev. Lett.* 1992, 68: 3749
- 22 Milner A. *Phys. Rev. Lett.* 1996, 76: 475
- 23 Huang B X. *J. Phys. Condens. Matter*. 2003, 15: 47

- 24 Ounadjela K. *J. Appl. Phys.* 1994, 75: 6921
- 25 Altbir D. *Phys. Rev. B.* 1996, 54: R6823
- 26 Sheng P. *Phys. Rev. Lett.* 1988, 45: 60
- 27 都有为. 物理学进展. 1997, 17: 180
- 28 Mathon J. *Phys. Rev. B.* 1997, 56: 11810
- 29 Barnas J. *Phys. Rev. Lett.* 1998, 80: 1058
- 30 Miyazaki T. *J. Magn. Magn. Mater.* 1995, 139: L231
- 31 Moodera J S. *J. Appl. Phys.* 1996, 79: 4724
- 32 Lu Y. *Appl. Phys. Lett.* 1997, 70: 2610
- 33 Jonker G H. *Physica.* 1950, 16: 337.
- 34 Goodenough J B. *Phys. Rev.* 1955, 100: 564
- 35 Tomioka Y. *Phys. Rev. B.* 2000, 61: 422
- 36 Shimakawa Y. *Nature.* 1996, 379: 537
- 37 Ramirez A P. *Nature.* 1997, 386: 156
- 38 Shapira Y. *Phys. Rev. B.* 1972, 5 (12): 4877
- 39 Shimakawa Y. *Phys. Rev.* . 1999, B59: 1249
- 40 Zhou J S. *Phys. Rev. B.* 2000, 61: R9217
- 41 Kirykhin V. *Nature.* 1997, 386: 813
- 42 Baily S A. *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80: 3138
- 43 Uhlenbruck S. *Phys. Rev. B.* 1998, 57: R5571
- 44 Dinesen T R. *Res. Chem. Inter.* 1991, 15: 113
- 45 Raveau B. *J Alloys & Compounds.* 1998, 277: 461
- 46 Gutiérrez J. *Phys. Rev. B.* 2000, 61: 9028
- 47 Jin S. *J. Appl. Phys.* 1994, 76 (10): 6929
- 48 Hwang H Y. *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77: 2041
- 49 Rivas J. *J. Magn. Magn. Mater.* 2000, 221: 57
- 50 Ju H L. *Solid State Commun.* 1997, 102: 463
- 51 Zhang N. *Phys. Rev. B.* 1997, 56: 8138
- 52 Millis A J. *Phys. Rev. Lett.* 1995, 74: 5144
- 53 Booth C H. *Phys. Rev. Lett.* 1998, 80: 853
- 54 Prinz G A. *Physics Today.* 1995, 58 (4): 58
- 55 Johnson M. *Science.* 1993, 260: 571

第 8 章 磁阻抗材料

8.1 巨磁阻抗效应的发现

8.1.1 近零、负磁致伸缩系数的非晶丝中的巨磁阻抗 (GMI) 效应

1992 年日本名古屋大学毛利佳年雄 (K. Mohri) 教授等用旋转水中纺丝法, 喷制成直径为 $125\mu\text{m}$ 的近零、负磁致伸缩系数 $(\text{Co}_{0.94}\text{Fe}_{0.06})_{72.5}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{15}$ 非晶丝, 并发现, 在几毫安的高频 ($0.1\sim 10\text{MHz}$) 交变电流激发下, 在丝的轴向上施加外磁场, 将引起丝的阻抗 ($Z=R+Xi$) 发生巨大的变化, 最大的相对变化率可达 $10\%\sim 100\%$ ^[1]。这一效应和 IBM 公司发现并首先应用于计算机磁头的巨磁-电阻 (Giant Magneto-Resistance, GMR) 多层膜的最大相对变化率相比, 要高 1~2 个数量级。因此, 这一重要效应被称为巨磁-阻抗 (Giant Magneto-Impedance, GMI) 效应。这一发现使人们看到了很快能投入实际生产和应用的一种新材料和高灵敏度的微磁传感器的光明前景。一个以 GMI 非晶丝和微磁传感器的生产和应用为主体的高新技术产业-微磁电子产业开始形成。

8.1.2 GMI 效应的基本概念

巨磁-阻抗 (GMI) 效应是指在高频交变电流激发下, 材料的阻抗 Z 随外加磁场强度的变化而显著变化的现象。关于 GMI 效应的起因, 普遍认为是与试样在高频电流激发下的趋肤效应有关^[2~4]。

由于趋肤效应, 导体横截面上各点的电流密度不再相等, 且越接近导体外表面, 电流密度越大。趋肤深度 δ 被定义为

$$\delta = \sqrt{\frac{\rho}{\pi f \mu_{\varphi}}} \quad (8-1)$$

式中 ρ ——试样电阻率;

f ——电流频率；

μ_φ ——试样周向（横向）磁导率。

δ 的物理意义为：导体内电流密度减小为表面处电流密度 $1/e$ （约 37%）的那一点与外表面之间的距离。按照经典电磁理论，高频电流激发下导体的阻抗 Z 是电流趋肤深度 δ 的函数，其中，丝状导体的阻抗可表示为：

$$Z = \frac{R_{dc} k a J_0(ka)}{2J_1(ka)} \quad \text{和} \quad k = \frac{1+j}{\delta} \quad (8-2)$$

式中 R_{dc} ——导体直流电阻；

a ——导体直径；

$J_0(ka)$ 和 $J_1(ka)$ ——贝塞尔函数， $j^2 = -1$ 。

由于 $\text{Co}_{68.1}\text{Fe}_{4.4}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{15}$ 非晶合金丝的磁致伸缩系数 λ_s 略小于

零（ -0.8×10^{-7} ），在熔体通过快速凝固制成非晶丝的过程中，在丝中留下了快淬应力，并由此诱发了丝的周向磁各向异性，形成如图 8-1 所示的竹

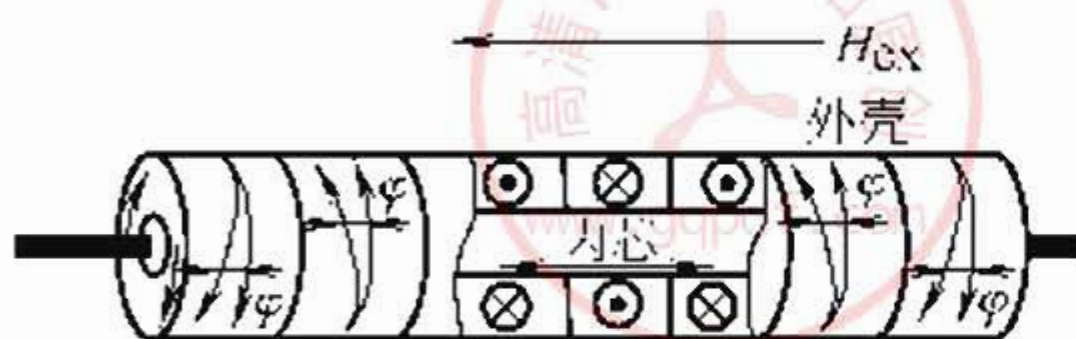


图 8-1 竹节状的磁畴结构^[5,6]

节状的磁畴结构^[5,6]。在丝的外壳层内，磁畴的易磁化方向是沿圆周方向的，在丝的芯部，易磁化方向为轴向排列。对于具有这样磁畴结构的丝，周向磁导率 μ_φ 很大。如果在这样的非晶丝中通以交变电流 $I = I_m \sin \omega t$ ，在丝的周围就将产生周向交变磁场 H_θ ，并导致丝的动态磁化过程。如果再在丝的轴向上施加外磁场 H_{ex} ，磁畴将在 H_θ 和 H_{ex} 的共同作用下运动。但是由于 H_{ex} 的强度相对较小，丝的轴向是难磁化方向，因此，丝的电导率 ρ 不会发生明显的变化。但是，施加的轴向外磁场对丝的周向磁化过程却有很大的影响，它们显著改变了 μ_φ 的大小，这将导致丝的阻抗的变化，从而导致 GMI 效应的产生^[7]。

8.1.3 GMI 效应的测量

通常，材料的 GMI 效应都是在惠普公司（HEWLETT · PACKARD）生产的 HP-4192A LF 型阻抗分析仪和 4191A RF 型阻抗分析仪上测定的。前者测量电流频率范围为 5Hz~13MHz，

测量电流的大小可以调节，可以同时测量阻抗的实部 R 和虚部 X ，也能直接测定材料的阻抗值 Z 和相位角 θ 。因为测量电流的频率不高，因此测量导线的发射并不严重，可以采用四点法进行测量，测定精度十分高。4191A RF 型阻抗分析仪的测量电流不能调节，所测阻抗是整个测量外电路的阻抗，因此必须减去采用空白样品（短路）时所测的值，才能得到样品的阻抗值。此外该设备的测量电流频率范围为 $1\sim 1000\text{MHz}$ ，测量过程中导线和被测试样的射频发射十分严重，必须特别设计测量系统，尽量缩短导线长度，减少杂散电容等对测量的干扰。因此，测量精度不高。测量时采用亥姆霍兹线圈施加均匀的外磁场，均匀磁场的方向应保证与该处地磁场的方向相垂直，以避免地磁场对测量的干扰。

8.1.4 GMI 效应的表征和非晶丝的正、负 GMI 效应

(1) 巨磁-阻抗效应的表征 当然，材料的 GMI 效应可以用样品阻抗 Z 随外加磁场 H_{ex} 变化的 $(Z-H_{\text{ex}})$ 曲线来表征。但是，这样的曲线不能明显地反映磁-阻抗效应的强弱程度，特别是由于样品测量长度无法严格地控制，不同样品的 $(Z-H_{\text{ex}})$ 曲线无法相互比较。因此，经常采用阻抗的相对变化值随外加磁场的变化曲线来表征。但是，“阻抗的相对变化”也有几种不同的定义。在 Co 基非晶丝的 GMI 效应被发现之初，由于采用的测量电流频率较低，阻抗随外加磁场的增大而下降，故采用材料在饱和磁场下的阻抗或 $Z-H_{\text{ex}}$ 曲线上的阻抗最大值 Z_{max} 作为相对变化的基准，如 $|(Z_{\text{max}}-Z)/Z_{\text{max}}|$ ，以消除阻抗随外磁场增加和减少的差别。事实上，这样定义的“阻抗的相对变化”并不能真实地反映 GMI 效应的特点，而且在设计 GMI 微磁传感器的电路时，从这种 GMI 曲线上无法选择传感器的工作点，更无法确定应该施加的偏磁场。

选用没有外加磁场时的样品阻抗 Z_0 作为“阻抗的相对变化量”的变化基准是合理的，即 $\Delta Z/Z_0 = (Z-Z_0)/Z_0$ 。进一步，采用 $(\Delta Z/Z_0-H_{\text{ex}})$ 曲线的最大斜率，即阻抗的相对变化对 H_{ex} 的导数 $d(\Delta Z/Z_0)/d H_{\text{ex}}$ 表示 GMM 效应的最大灵敏度。

(2) GMI 非晶丝中的正、负 GMI 效应 （激发电流 10mA ）
根据以上对 GMI 效应的定量描述，可以清楚地表示出测量电流频

率由 0.1MHz 经由 1MHz 变为 10MHz 时，快淬状态的 Co-Fe-Si-B 非晶丝的正、负 GMI 效应（图 8-2）。在测量电流频率为 0.1MHz 时，呈现负 GMI 效应；10MHz 时为正 GMI 效应；在 1MHz 和较低外加磁场时，曲线向上，随着外加磁场的提高，曲线重又向下，主要表现为负 GMI 效应^[8]。从 $(Z-Z_0)/Z_0-H_{ex}$ 曲线的斜率看，正、负 GMI 效应的最大灵敏度都具有应用价值。

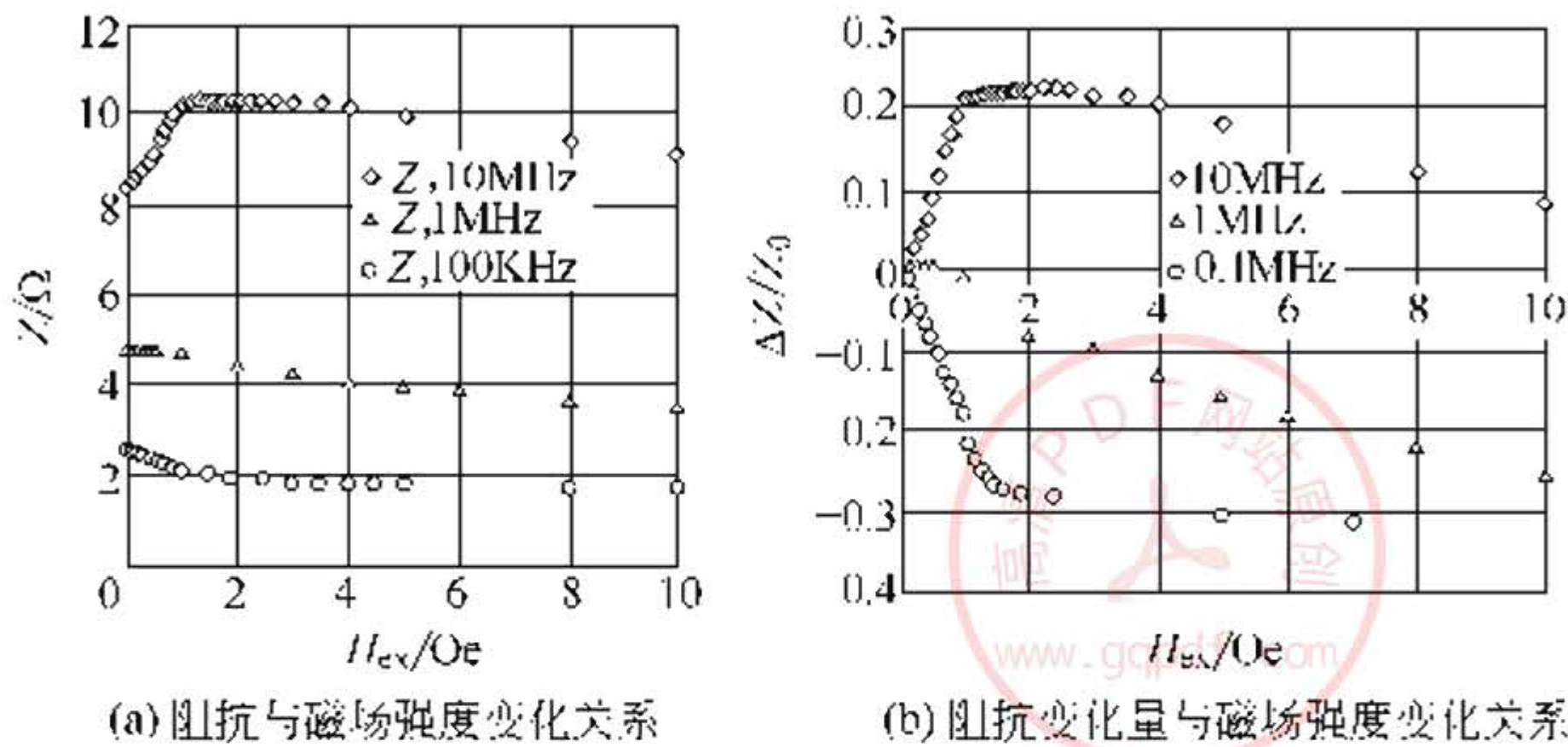


图 8-2 $\phi 74\mu\text{m}$ 快淬状态的非晶丝的阻抗 Z 和阻抗相对变化量随外加磁场 H_{ex} 的变化

(3) 正 GMI 效应的 $(Z-Z_0)/Z_0-H_{ex}$ 曲线的特征

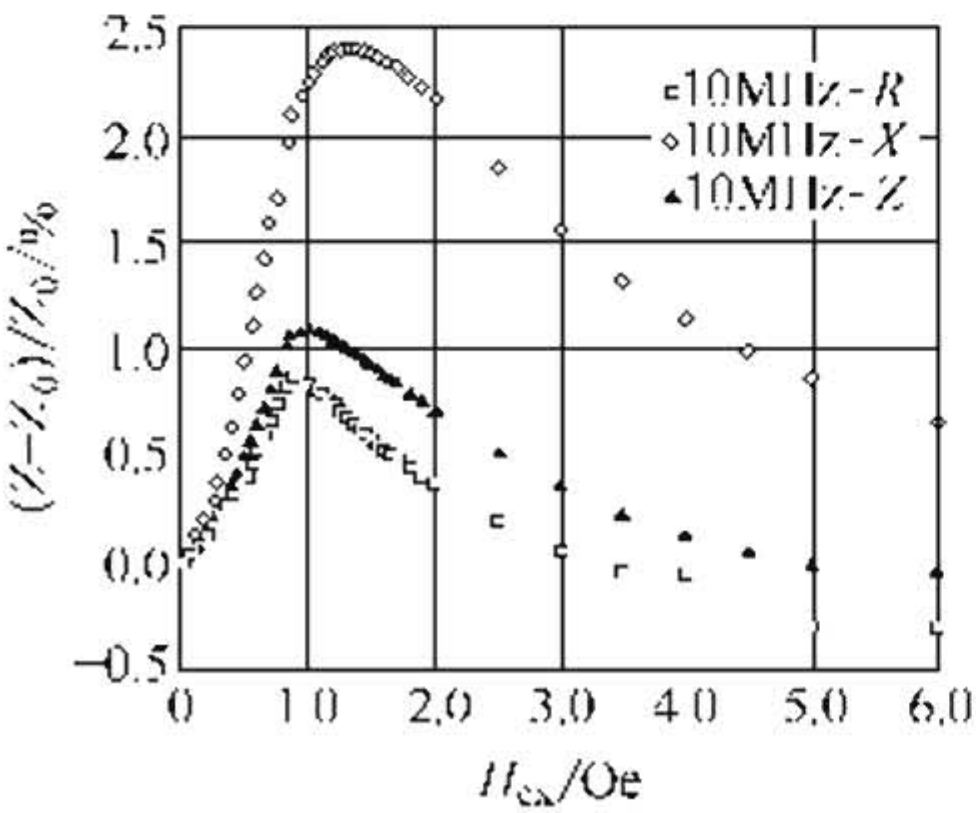


图 8-3 $\phi 57\mu\text{m}$ 冷拔状态的
非晶丝的阻抗 Z 、阻抗的虚部 X
和阻抗的实部 R 的相对变化量
 $\Delta Z/Z_0$ 、 $\Delta X/X_0$ 和 $\Delta R/R_0$ 随外加
轴向磁场 H_{ex} 的变化^[8]（激发电流
频率 10MHz，电流 10mA）

图 8-3 是直径为 $57\mu\text{m}$ 的冷拔状态的非晶丝的 Z 、 R 和 X 的相对变化量 $\Delta Z/Z_0$ 、 $\Delta X/X_0$ 和 $\Delta R/R_0$ 随 H_{ex} 的变化曲线。对于具有正 GMI 特征的曲线，随着 H_{ex} 的增加，阻抗相对变化量不断增加，曲线的斜率也不断增加，直到在曲线上出现“拐点”，斜率开始下降，但是，阻抗相对变化量仍在继续增大，直到曲线的峰值，从此，开始下降，并不断向横坐标趋近。

在 $\Delta Z/Z_0-H_{ex}$ 曲线上共有两

个“拐点”，这两个“拐点”都可以被选作 GMI 微磁传感器的工作点。曲线峰值处的磁场即为 GMI 非晶丝的等效各向异性场 H_{k*} 。由图 8-3 可以看出 H_{k*} 越高，曲线的最大斜率越大，用以制成的 GMI 传感器的灵敏度也就越高。

8.1.5 非晶丝 GMI 效应产生的机制

(1) GMI 非晶丝中形成竹节状磁畴结构的可能机制 一般都认为，Co 基非晶丝中存在着竹节状的磁畴结构，在丝的半径和给定频率的电流的趋肤深度达到同一个数量级时，才能观察到 GMI 效应。有人宣称，在磁各向异性常数相当大的富钴的非晶丝中观察到了这类磁畴结构^[9]。

但是，对于非晶组织，谈不上磁晶各向异性的存在，而只能说有不同的磁化强度的分布。后者应该主要取决于磁弹性交互作用和存在的退磁场。Antonov 等人根据磁弹性交互作用的理论，计算了整个丝体积内残余快淬应力的分布，认为丝的静磁能应当为零，没有任何证据可以说明丝的长度方向上能有磁畴结构存在^[10]。因此，不清楚在富钴非晶丝中竹节状磁畴结构形成的原因。

Usov 等工作^[11]提出了竹节状磁畴结构形成的可能原因。他们通过理论计算，研究了轴对称丝的微小扭曲对丝外壳磁化强度分布的影响。认为，只要饱和磁化强度和丝表面附近的各向异性常数足够大，哪怕是对丝轴对称性的很小一点的破坏，例如，丝的圆截面发生变形而成为椭圆形，就可能引起相当大的表面或体积“磁荷”的存在。如果，在丝的长度方向上，这种椭圆变形不断地缓慢发展，“磁荷”就可能对丝的静磁能做出贡献。如果“磁荷”的变化周期在数量级上与丝的半径相当，就可导致丝的静磁能达到最小，从而形成竹节状的磁畴结构。但是，竹节状的磁畴结构形成的必要条件仍然没有搞清楚。

(2) 具有不同类型磁各向异性的非晶丝中 GMI 效应产生的机制 Usov 等从理论上对具有不同类型磁各向异性的、磁致伸缩系数较低的非晶丝的 GMI 效应谱进行了研究，提出了有关 GMI 效应产生机制的两个模型^[12]。第一个模型针对轴向易磁化轴的情况，

第二个模型针对周向易磁化轴的情况。在具有轴向各向异性的丝中，横向磁导率是外磁场 H_{ex} 和丝的其他磁参数的函数。他们用横向磁导率和外磁场的强烈的相关关系解释了丝的 GMI 效应，而 GMI 效应的大小则很大程度上取决于各向异性场的大小和唯象衰减参数 k 的值。对于具有周向各向异性的非晶丝，在 $0 \leq H_{\text{ex}} \leq H_k$ (H_k ——各向异性场) 的磁场下，Landau 和 Lifshitz 的丝阻抗的连续介质电动力学经典表达式不正确^[13]，丝的阻抗变成了一个张量，而这个张量的纵向分量和横向分量都可以实验地测定。在此情况下，作为 H_{ex} 的函数，丝阻抗峰值的纵向分量就是在 $H_{\text{ex}} = H_k$ (各向异性场) 时的值；在有轴向易磁化轴的磁各向异性的情况下，丝阻抗的纵向分量的峰值则出现在零磁场下。计算结果表明，非晶丝所固有的卓越的软磁性是观察到 GMI 效应的最重要的条件之一，而磁畴的结构和周向各向异性都不是特别必需的。GMI 效应的大小主要取决于非晶材料的内禀磁参数，如饱和磁场强度 M_s ，平均各向异性场 H_k 以及唯象衰减系数 k 。

事实上，在其他不完全是、或完全不是非晶态的金属细丝和金属薄膜中也发现了 GMI 效应。这些材料包括纳米结构的磁性合金细丝^[14]、表面电镀 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 的 BeCu 丝^[15]、FeNi 等急冷凝固的金属纤维和细丝^[16] 和具有 F/Cu/F (F——铁磁层) 三明治结构的金属薄膜^[17,18] 等。这些材料中出现的 GMI 效应证明了 Usov 他们关于 GMI 效应产生机制的理论是合理的。只要金属细丝或金属膜的软磁性优良，并且存在磁各向异性，就有可能观察到 GMI 效应。

(3) 复合非晶丝中 GMI 效应产生的机制 针对带有电镀 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 非晶铁磁性膜的 BeCu 丝^[15]，以及 GMI 效应比单层铁磁性薄膜大很多的具有 F/Cu/F (F——铁磁层) 三明治结构的多层膜^[17~19] 的情况，Usov 等通过计算，提出了一个非晶铁磁性膜(管) 复合丝产生 GMI 效应的可能机制^[20]。具有 F/Cu/F 三明治结构的多层膜也可近似地按复合丝模型来处理。

Usov 等将复合丝看作是由足够高的导电率的金属内芯和低导电率的非晶铁磁性膜所组成。当交变电流流过复合丝的时候，丝的内芯中的电磁场满足 Maxwell 方程。假设铁磁金属膜是单轴各向

异性的，而易磁化轴和丝的起始磁化强度都与丝轴相平行，由此可得到外壳的磁导率张量。解 Maxwell 方程，计算金属芯体内电场 z -分量和磁场、铁磁性镀膜层中的电场 z -分量、有效横向磁导率和磁场分量，得到流过金属内芯和铁磁外壳层的总电流，从而求得丝的阻抗和外加磁场以及电流频率之间的关系。在给定频率下，复合丝的 Z/Z_0 比将随金属内芯半径而大幅增加。当内芯半径 a 为 $39\mu\text{m}$ 时， Z/Z_0 比达到极大值。芯体半径的最佳值相当于非晶外壳的厚度 $(b-a)$ 与趋肤深度相等时的情况。最后，他们计算了粗、细复合丝 (b 分别等于 $60\mu\text{m}$ 和 $1\mu\text{m}$) 的 GMI 值与驱动电流频率之间的关系。对于具有最佳 a/b 比值的粗的复合丝，GMI 比值可能非常大，甚至达到 10^2 数量级；对于总半径为 $1\mu\text{m}$ 的细复合丝，GMI 比值至少要比实心非晶丝的值大好几倍。

8.2 非晶丝的主要类型及其相关的物理效应

8.2.1 非晶丝的制备工艺

由液态金属或合金直接喷制成固态细丝的工作是 20 世纪 60 年代初开始的，曾相继发明了上吹式纺丝法、压缩空气喷丝法、流水纺丝法、泰勒纺丝法和旋转水中纺丝法等。目前，旋转水中纺丝法^[21]已被广泛采用。主要因为此方法所用设备比较简单、工艺参数可以控制、可以投入大批量生产。

(1) 真空合金熔融直接喷丝快淬设备 根据旋转水中纺丝法的原理。设计了真空合金熔融直接喷丝快淬设备，设备的示意图如图 8-4 所示^[8]。在合金熔体从坩埚的喷口喷出之前，合金熔化的过程是在真空中完成的。

(2) 合金熔体的流体力学参数 为了得到均匀、连续、光滑的圆截面的合金丝，必须保证熔体射流在完全凝固前能保持均匀连续的状态。这首先要要求熔体射流的雷诺数 Re 应

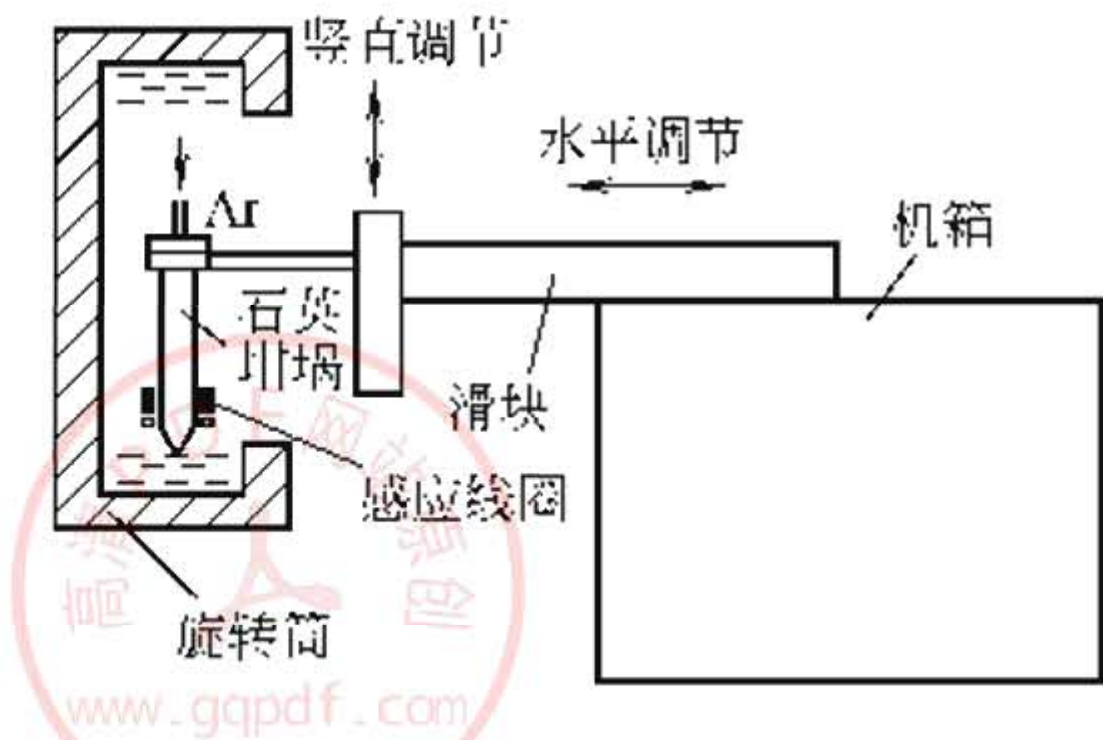


图 8-4 合金熔体射流快淬喷丝系统简图^[8]

小于某个临界值，以保证射流为层流，否则，射流将成为湍流而不能得到均匀的丝。

合金熔体射流的雷诺系数的定义为：

$$Re = \frac{V_j \rho d}{\eta} \quad (8-3)$$

雷诺系数反映了流体运动惯性力与黏性力之比。雷诺系数小，表明流体的黏性力大，能减弱和消除引起流体紊乱运动的扰动，保证层流的稳定；反之，雷诺系数增大并超过临界值，则黏性力小于惯性力，惯性力将造成流体质点发生紊乱运动。

整个射流的流动过程可分为稳定段、收缩段、滴化段三个阶段。射流破断前的长度被称为断流长度 Z ，它与合金熔体的韦伯系数 W_e 有直接的关系。只有断流长度足够长，使熔体射流在凝固前不破断，才能得到连续的丝。

韦伯系数的定义为：

$$W_e = \frac{V_j^2 \rho d}{\sigma} \quad (8-4)$$

式中 V_j ——喷射液流速度，m/s；

d ——射流直径，m；

ρ ——合金熔体的密度，kg/m³；

σ ——熔体的表面张力，N/m。

处于层流状态的射流在流动过程中将不可避免地受到外界的干扰而引起射流的微小变形 δ_0 ，这些干扰包括声音或设备的轻微振动等。由于表面张力的作用，这样的变形将按指数函数随时间迅速增长，直至断裂并收缩成球形。 $\delta = \delta_0 \exp(q_m t)$ 。当 δ 等于射流半径 a 时，即可认为断流已经发生。

因为断流长度 $Z = V_j t$ ，故可得到：

$$Z = \left(\frac{V_j}{q_m} \right) \ln \left(\frac{a}{\delta_0} \right) \text{ 和 } \frac{Z}{d} = \left[(W_e)^{0.5} + \frac{3W_e}{Re} \right] \ln \left(\frac{a}{\delta_0} \right) \quad (8-5)$$

将式 (8-3) 和式 (8-4) 代入式 (8-5) 可以得到：

$$Z = \left(\ln \frac{d}{2\delta_0} \right) V_j \left[\left(\frac{\rho d^3}{\sigma} \right)^{0.5} + \frac{3\eta d}{\sigma} \right] \quad (8-6)$$

式中， $\ln [d/(2\delta_0)]$ 是一个与喷口的设计相关的常数。

为了得到连续的丝，喷口至冷却液面的距离一定要小于断流长度。此距离越短，射流流过这段距离的时间也越短，变形则越小，丝的直径也越均匀。射流进入冷却液后，旋转的冷却液对它也有一个作用力，这个力也可能使熔体射流在完全凝固之前发生变形甚至断裂。

(3) 喷丝快淬工艺^[8] 成功的喷丝工艺不仅要保证能使合金熔体凝固成均匀而连续的丝，而且要保证丝呈非晶态。在影响非晶形成和非晶稳定性的诸要素中，最重要的因素是阻碍原子进行协同重排的势能 $\Delta\mu$ ，其次是原子尺寸的差别效应、过冷度、冷却速率等。 $\Delta\mu$ 越高，原子尺寸的差别越大，非晶态合金的稳定性及形成非晶态的倾向就越大^[22]。

影响快淬喷丝最终结果的主要工艺参数有十余个。

主要工艺参数有：喷口直径 d 、喷口内顶角 α 、喷口至冷却液面距离 h 、射流与冷却液面夹角 φ 、升温速度、熔体射流的过热度 ΔT 、喷射气压 p 和转筒速度 V_d 等（见表 8-1）。

表 8-1 建议采用的工艺参数^[8]

主要工艺参数	范 围	主要工艺参数	范 围
喷口内顶角/(°)	45~120	熔体过热度/K	0~300
喷口直径/mm	0.07~0.3	喷射气压/MPa	0.1~0.8
射流与液面夹角/(°)	30~80	转鼓速度/(转/min)	150~320
喷口至水面距离/mm	2~10		

8.2.2 非晶丝的三种主要类型

具有优良磁学性能的非晶丝的成分是 $(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})_x\text{Si}_y\text{B}_z$ ，其中过渡族金属占 70%~80%，Si 和 B 占 10%~20%，偶尔还添加一些如 Cr-稀土等金属元素，以期改进非晶丝的制备和使用性能。具有应用价值的非晶丝有三大类：磁致伸缩大而正的 Fe-基非晶丝、磁致伸缩小而负的 Co 基非晶丝、负磁致伸缩系数接近于零的 Co-Fe-Si-B 非晶丝。磁致伸缩对非晶丝的磁学和磁力学性能起着决定性的作用，丝的磁各向异性主要来源于残余应力和磁致

伸缩。

表 8-2 列出了以上三种非晶丝的基本物理性质，其中数据都是取自快淬态的非晶丝。应该特别注意的是：成分的微小变化都将引起这些数据的变化。特别是杨氏模量 E 和纵向声波速度 v_L 将因退火处理而发生很大的变化。

表 8-2 三种有代表性的快淬态非晶丝的基本物理性质^[22]

成 分	$\rho/(\text{g}/\text{cm}^3)$	$E/(\text{GN}/\text{m}^2)$	$v_L/(\text{km}/\text{s})$	$\mu_0 M_s/\text{T}$	$\lambda_s/\times 10^6$
$\text{Fe}_{77.5}\text{Si}_{10}\text{B}_{12.5}$	7.21	164	3.77	1.6	35
$\text{Co}_{72.5}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{15}$	7.74	174	4.73	0.64	-5.6
$(\text{Fe}_{0.06}\text{Co}_{0.94})_{72.5}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{15}$	(7.70)	(173)	4.74	0.8	-0.08

8.2.3 非晶丝的各种物理效应

(1) 非晶丝的脉冲效应

① 大 Bankhausen 效应 许多 Fe 基非晶丝有一个共同的特点，在外磁场方向改变时，磁滞回线在零磁场附近出现一个垂直的台阶（图 8-5），如图中实线表示的在开关场处的低场 $M-H$ 回线。台阶的大小相当于整个磁化强度变化量的一半，即剩磁比 $M_r/M_s = 0.5$ ^[5]。只要非晶丝的磁致伸缩系数足够大，而且存在快淬应力，就会出现这一效应。这就是所谓的“大 Bankhausen 效应”。

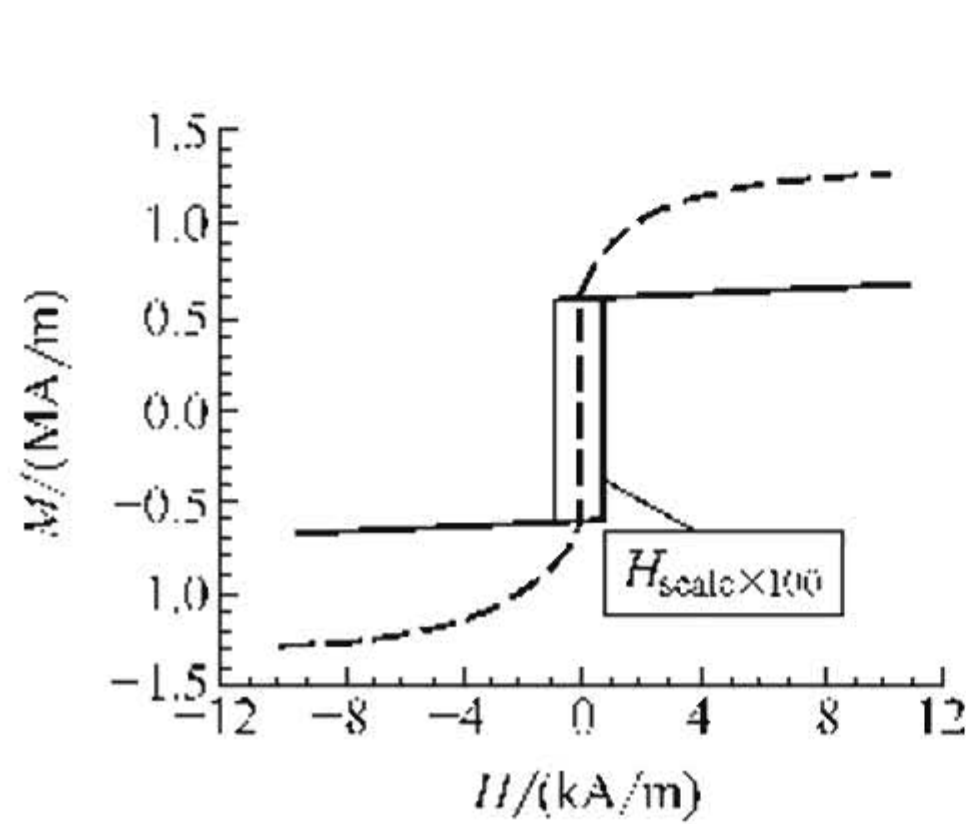


图 8-5 快淬态 $\text{Fe}_{77.5}\text{Si}_{10}\text{B}_{12.5}$ 非晶丝的大 Bankhausen 效应

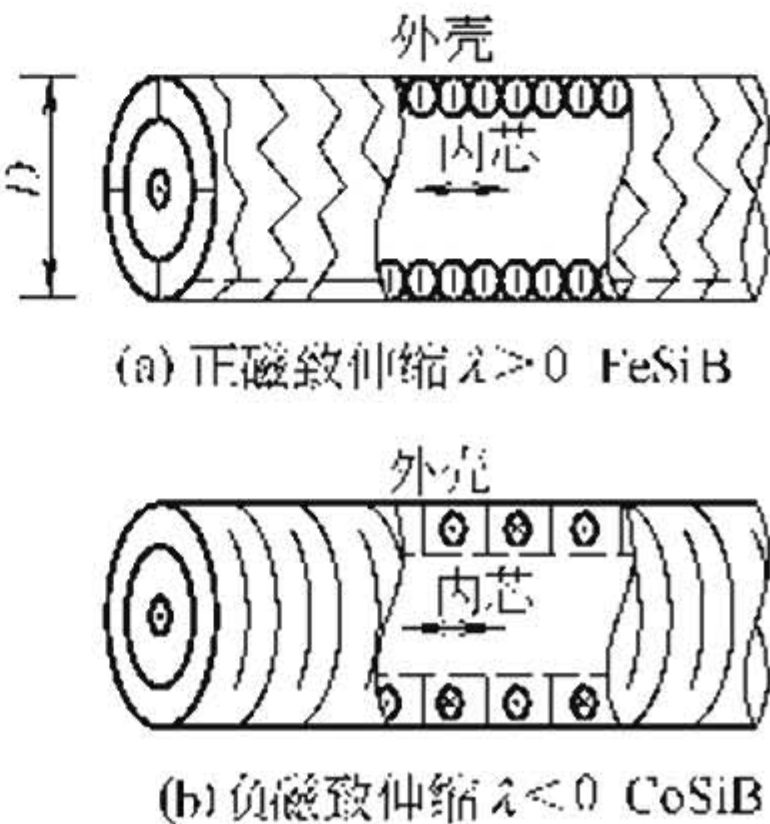


图 8-6 “芯-壳”磁畴结构模型的简图^[5]

大 Bankhausen 效应的出现是和非晶丝中呈现特有的“芯-壳”磁畴结构相联系的（图 8-6）。它们在低场下的磁滞回线具有双稳

态的特征，芯部磁畴结构从一个稳态转换为另一个稳态所需要的磁场被称为开关场 H^* 。产生大 Bankhausen 效应的原因是：在外磁场的作用下， 180° 单畴的畴壁沿丝轴方向传播，触发轴向磁化芯的“开关”。

② Matteucci 效应 这是一个与大 Bankhausen 效应相关的效应。如果将经扭转变形的非晶丝置于交变磁场中，丝的两端将产生数十毫伏的电压差。这一效应被称为 Matteucci 效应^[23]。为了观察 Matteucci 效应，通常在丝的外面，在丝上绕制线圈，通以交变电流，形成交变磁场。另一种观察 Matteucci 效应的方法不需要线圈，而是在非晶丝上通以交变电流，以致在丝的表面产生周向场或螺旋场，如果此交变磁场足够大，就可以诱导磁芯的“开关”，产生 Matteucci 电压。采用高通滤波，就能将它同低频驱动电压区分开。第三种观察 Matteucci 效应的方法是垂直于丝的轴向施加一个交变磁场，造成局部磁芯的“开关”，此时，Matteucci 电压的频率等于激发电流频率的两倍^[5]。图 8-7 表示非晶丝中的 Matteucci 效应。

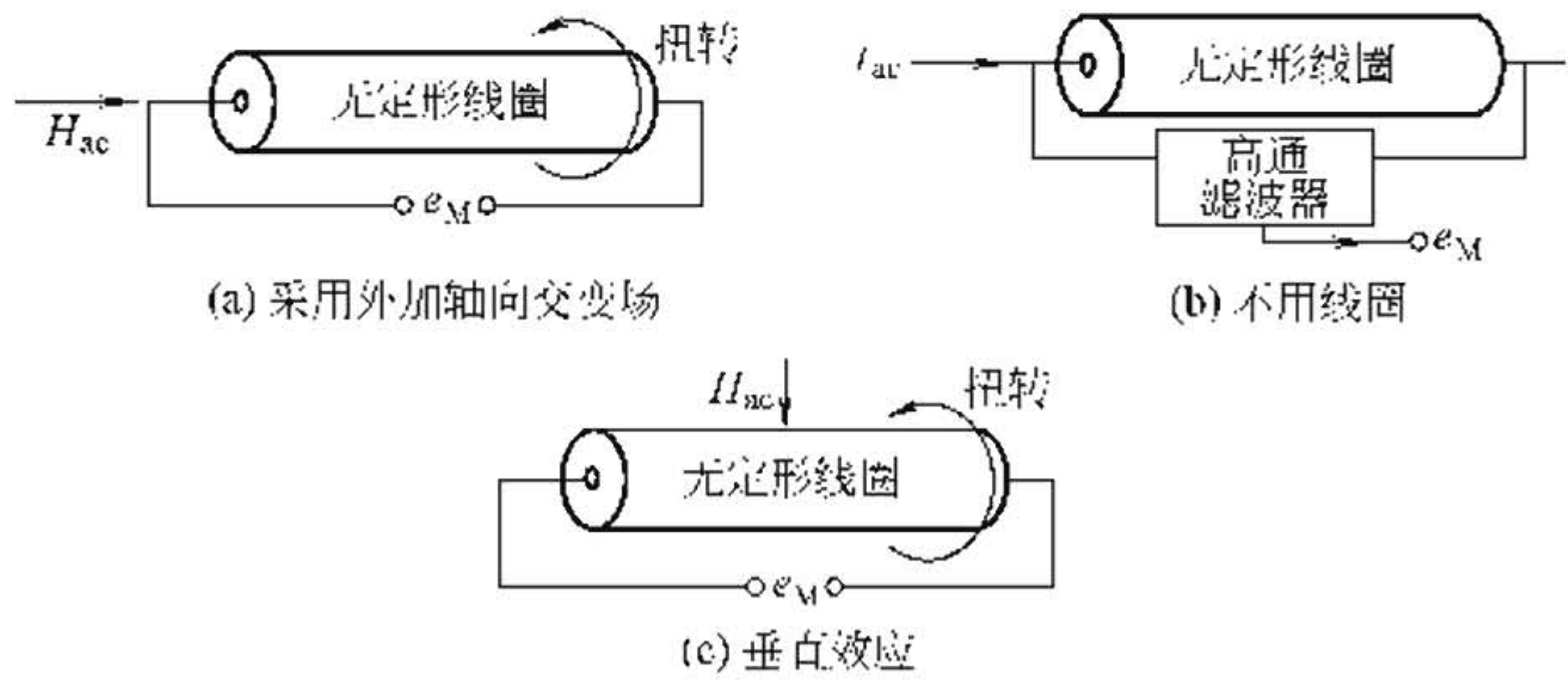


图 8-7 非晶丝中的 Matteucci 效应

③ 逆 Wiedemann 效应^[24] 非晶丝的另一个脉冲效应是逆 Wiedemann 效应。逆 Wiedemann 效应的普遍形式是：如果在丝的两端施加一个扭矩，丝的磁感应强度将会发生变化。逆 Wiedemann 效应的特殊形式是扭矩的施加诱发了双稳态丝开关场的变化。图 8-8 表示逆 Wiedemann 效应的示意图。

以上这些物理效应产生的脉冲电压与激发场频率的变化关系不

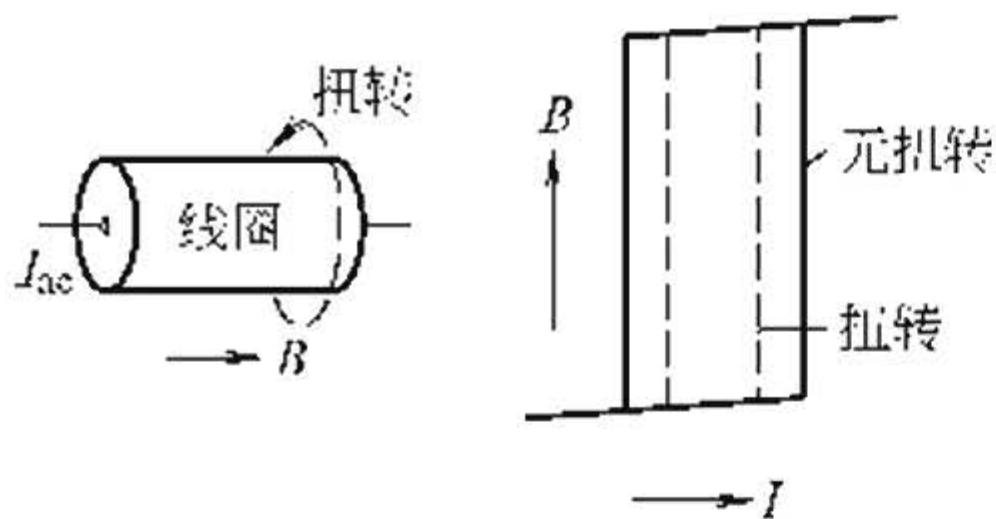


图 8-8 逆 Wiedemann 效应的示意图

是太大。因为它们主要起源于畴壁的移动，和外加磁场变化的速度无关。

(2) 磁-力学效应 磁-力学效应包括材料磁学性能和力学性能之间的一切交互作用。最直接的磁-力学效应就是磁致伸缩效应。适当的退火处理可大大提高

非晶丝的磁致伸缩系数和磁致伸缩应变对磁场的变化率。冷拔以后在 480°C 退火的 $\text{Fe}_{77.5}\text{Si}_{10}\text{B}_{12.5}$ 非晶丝，退火 60min，磁致伸缩应变可以高达近 60×10^{-6} 的水平^[25]，它完全可代替结晶态的坡莫合金丝，用以制造磁致伸缩液面计，提高信号强度，降低噪声，制造 15m 石油油水分分离球罐的液面计。

因为磁致伸缩的缘故，杨氏模量和切变模量都随外加磁场而变化，这就是所谓的 ΔE 效应和 ΔG 效应。此外，还有一种鲜为人知的磁-力学衰减效应。由于力学位移和不可逆的畴壁运动相耦合，引起力学振荡的衰减。这是经适当方法制备的磁致伸缩非晶丝的一个很大的效应。

(3) GMI 效应和应力阻抗 (Stress-impedance, 简称为 SI) 效应

① GMI 效应 在半径 a 、长 l 的 Co-Fe-Si-B 非晶丝中通以角频率为 ω 的交流电，磁性丝的阻抗 Z 可表示如下^[3,26,27] [式(8-7)~式(8-9)]:

$$Z = \left(\frac{1}{2} \right) \frac{R_{dc} k a J_0(ka)}{J_1(ka)}, \quad k = \frac{1-j}{\delta}, \quad \delta = \sqrt{\frac{2\rho}{\omega i t}} \quad (8-7)$$

无趋肤效应时 ($\delta \gg a$):

$$Z = R_{dc} + jL\omega, \quad L = \frac{\mu l}{8\pi} \quad (8-8)$$

有强烈的趋肤效应时 ($\delta \ll a$):

$$Z = \left(\frac{a}{2\sqrt{2\rho}} \right) R_{dc} (1+j) \sqrt{\omega i t} \quad (8-9)$$

式中 R_{dc} ——直流电阻；

a ——半径；

δ ——趋肤深度；

ρ ——电阻；

ω ——丝电流的角频率；

l ——丝的长度；

μ ——丝的周向磁导率（最大微分磁导率）。

因为趋肤效应，丝阻抗 $|Z|$ 的值随外加的磁场而灵敏地变化，如下面式（8-10）：

$$|Z|(H_{ex}) = \left(\frac{a}{2\sqrt{\rho}} \right) R_{dc} \sqrt{\omega\mu(H_{ex})} \quad (8-10)$$

阻抗变化比（GMI 比）可由下面式（8-11）确定：

$$\frac{\partial |Z(H_{ex})|}{\partial H_{ex} |Z(0)|} = \left(\frac{1}{2\sqrt{\mu(0)\mu(H_{ex})}} \right) \frac{\partial \mu}{\partial H_{ex}} \quad (8-11)$$

② 应力阻抗（SI）效应 继 GMI 效应被发现之后，在负磁致伸缩 Co-Si-B 非晶丝中又发现了应力阻抗效应^[28,29]。当以高频电流或尖锐的脉冲电流磁化磁致伸缩非晶丝时，产生趋肤效应，阻抗也灵敏地随所施加的应力而变化 [式（8-12）]。

$$|Z(\sigma)| = \left(\frac{a}{2\sqrt{\rho}} \right) R_{dc} \sqrt{\omega\mu(\sigma)} \quad (8-12)$$

采用直径 $20\mu\text{m}$ 和 $30\mu\text{m}$ 的冷拔后进行张应力退火的 Co-Si-B 非晶丝（ $\lambda = -3 \times 10^{-6}$ ），可以获得应变测量因子为 $2000 \sim 4000$ 的极高的数值。已经开发了 CoSiB 非晶丝 CMOS SI 传感器电路，利用非晶丝的高抗张强度和高抗腐蚀的特性，制成了高灵敏的分辨率达 1mg 的质量传感器^[40]和分辨率达 0.1g 的加速度传感器^[30]。

8.3 GMI 材料

8.3.1 Co-Fe-Si-B 系 GMI 非晶丝

GMI 效应首先是在负磁致伸缩系数接近于零的 Co-Fe-Si-B 非晶丝中发现的，和非晶合金薄带和多层膜等材料不同，非晶丝的阻抗的大小只受外加轴向磁场大小的影响，没有交叉场效应，这样，

其 GMI 效应的大小能精确反映外加的轴向磁场的大小，方向性好。所以，迄今为止，已经成功开发的 GMI 微磁传感器中所使用的材料几乎都是圆截面非晶丝。

(1) 快淬状态非晶丝的 GMI 效应

① 影响快淬状态非晶丝 GMI 效应的因素 由于非晶丝生产过程太复杂，变动的因素太多。第一，合金熔体的成分经常偏离标准成分，特别是元素硼的挥发和烧损很难控制，造成丝的组织不是完全的非晶态组织，有部分纳米晶和微晶的析出。相组成的变化将可能造成了不同炉次的非晶丝 GMI 性能的大幅度的波动。第二，熔体和冷却液的温度不能保持恒定，导致熔体的快淬冷却速度不能恒定，这样，在先后喷制的丝中非晶组织的含量和快淬内应力的大小都不同，性能也会有大的差别。有的脆如玻璃，有的强韧并可冷拔和弯曲。第三，丝的直径很难精确控制，这也是 GMI 性能波动的原因。

用差热分析 (DTA) 和扫描量热仪 (DSC) 实验测定了脆性的和韧性的快淬态丝在晶化过程中的热效应^[8]。发现，韧性 Co-Fe-Si-B 合金快淬丝的非晶态-亚稳态转变和亚稳态-晶态转变的热效应分别为 38.3J/g 和 56.4J/g，而脆性丝的热效应分别只有约 23.29J/g 和 39.98J/g。说明熔体在快淬过程中，因为快淬冷凝速度较低，熔体不能完全转变为非晶态，大约有 10% 的亚稳相和 30% 的稳定相析出^[8]。脆性丝和韧性丝的 GMI 特性数据见表 8-3。

表 8-3 脆性快淬丝和韧性快淬丝的 GMI 特性

项 目	样 品					
	$\phi 42\mu\text{m}$ 脆性快淬丝			$\phi 74\mu\text{m}$ 韧性快淬丝		
频率 f/MHz	0.1	1	10	0.1	1	10
$H_{k*}/(\text{A/m})$	0	0	79.58	0	31.85	143.24
$(\Delta Z/Z_0)_{\text{max}}/\%$	—	—	12.1	—	1.5	22.5
$[d(\Delta Z/Z_0)/dH]_{\text{max}}/\%$	-13.7	-11.4	19.5	-41.2	1.5	30.6
$\Delta H_{\text{ex}}/(\text{A/m})$	0~7.96	55.7~63.7	15.72~23.9	79.58~87.54	0~7.96	39.8~47.75

注： H_{k*} —等效各向异性场； $(\Delta Z/Z_0)_{\text{max}}$ —阻抗最大相对变化量； $[d(\Delta Z/Z_0)/dH]_{\text{max}}$ —GMI 效应最高灵敏度； ΔH_{ex} —GMI 效应最高灵敏度处的外磁场范围，由此处可选取传感器 GMI 元件的工作点。

由表中数据可见，当激发电流频率 f 为 0.1MHz 时，韧性丝的负 GMI 效应强于脆性丝；当 f 为 10MHz 时，韧性丝的正 GMI 效应也强于脆性丝，等效各向异性场 H_{k*} 和阻抗最大相对变化量 $(\Delta Z/Z_0)_{\max}$ 都高；当 f 为 1MHz 时，韧性丝表现为正 GMI 效应而脆性丝仍然表现为负 GMI 效应。

为了获得具有较高 GMI 效应的韧性非晶丝，必须保证熔体成分合格，并保持喷丝过程中合金熔体和冷却液的温度不变，喷口的直径最好能保持在 125 μ m 左右。

② 快淬态非晶丝的 GMI 效应 韧性快淬态非晶丝的 GMI 特性曲线和有关数据可参看图 8-2 和表 8-3。表明， f 最好选取等于或大于 10MHz，这时才能呈现正 GMI 效应。这时，GMI 效应的最大灵敏度大约为 30%， $(\Delta Z/Z_0)_{\max}=20\%$ ，GMI 效应的线性区的磁场范围大小为 795.8A/m。这就是说，丝在制备过程中表面层产生的内应力所诱发的周向磁各向异性还不够强，以致所产生的 GMI 效应还较弱。但是，通过冷拔和张应力退火处理，或电流退火处理可以使非晶丝的 GMI 效应提高到更高的水平，见表 8-4 所列。

(2) 快淬-冷拔的非晶丝中的巨磁-感抗效应 对快淬态非晶丝进行冷拔加工，一是可以严格控制丝的直径，淘汰因不是完全非晶态或非晶组织含量不高而不能冷拔的脆性丝；二是可以控制非晶丝内的应力分布状态。实验表明，通过冷拔加工，韧性非晶丝的直径可以从 125 μ m 减至 30 μ m。如果有孔径更小的拔丝模，丝的直径还可进一步减细。

表 8-4 $\phi 57\mu\text{m}$ 冷拔非晶丝的 GMI 应用技术特性^[8]

项 目	f/MHz								
	0.1			1			10		
$B=Z, R \text{ 和 } X, Z=R+X_j$	R	X	Z	R	X	Z	R	X	Z
$(\Delta B/B_0)_{\max}/\%$	—	79.9	—	34.8	179.6	162.5	84.7	239.7	107.3
$H_{k*}/(\text{A/m})$	0	517.25	0	596.83	875.3	875.3	692.3	1034.5	755.98
$[d(\Delta B/B_0)/dH]_{\max}/\%$	-4.1	34.1	3.8	7.3	27.1	24.3	14.8	32.7	17.1
$\Delta H_{\text{ex}}/(\text{A/m})$	159.16	0	159.16	63.66	278.52	278.52	557.04	437.68	477.47
	~	~	~	~	~	~	~	~	~
	198.94	79.58	198.94	79.58	318.3	318.3	596.84	477.47	517.25

冷拔加工后非晶丝的 GMI 效应特性曲线如图 8-3 所示。可以看到, X 的相对变化大大高于 Z 和 R 的相对变化, 这一效应可称为“巨磁感抗效应”^[8]。但是冷拔加工后非晶丝 Z 的 GMI 效应反倒低于快淬态非晶丝的水平, 尽管冷拔丝的 H_{k*} 提高到了 755.99A/m 和 8.75kA/m 的水平。显然, 冷拔丝中的应力分布状态并不有利于 GMI 效应的提高。

(3) 张应力退火对非晶丝 GMI 效应的增强作用 张应力退火处理对非晶丝 GMI 效应的增强作用是人所共知的。最早 L. V. Panian 等测定了 $\phi 30\mu\text{m}$ 冷拔非晶丝经 19.6MPa 张应力退火后的 GMI 效应^[7]。在 $f=10\text{MHz}$ 时, H_{ex} 在 0~795.78 的范围内, 阻抗随磁场变化的平均变化率达到 30%。他们还测定了在 475℃ 和 19.6MPa、78.4MPa 和 392MPa 三种张应力下退火 1min 的 $\phi 30\mu\text{m}$ 冷拔非晶丝的轴向和周向磁滞回线。发现, 随着退火张应力的增加, 前者不断地变窄, 后者则相应地展宽。说明, 张应力退火在非晶丝中诱发了很强的周向磁各向异性^[27]。Sanchez 等的工作^[31]也表明, 张应力退火处理使原先显示负 GMI 效应的快淬态非晶丝呈现正 GMI 效应的特征。当退火张应力从 100MPa 增加到 700MPa 时, 零磁场时的 Z 值下降, 阻抗达到最大值的 H_{k*} 也增大。

① 张应力退火的工艺参数 张应力退火的加热方法有两种: 在对丝施加张应力的同时, 在 475℃ 的炉子中保温 1min, 或在空气中通电 1min (这时丝的温度可升高到 400℃ 左右)。退火温度一般选择在非晶丝的居里点和晶化温度之间, 张应力则在 20MPa 到 800MPa 的范围内选择。

② 不同张应力对张应力退火非晶丝 GMI 效应的影响 章复中等人系统地研究了张应力退火对 $\phi 74\mu\text{m}$ 快淬态非晶丝和冷拔 $\phi 53\mu\text{m}$ 非晶丝 GMI 效应的影响^[8]。表明, 原来在 $f=0.1\text{MHz}$ 时呈现负 GMI 效应的非晶丝, 在提高张应力退火的应力后可以呈现正 GMI 效应。在 $f=10\text{MHz}$ 和 294MPa 退火张应力下, 非晶丝的 GMI 效应最强。 $(\Delta Z/Z_0)_{\text{max}}$ 为 366.5%。它随 H_{ex} 的最大变化率 $[d(\Delta Z/Z_0)/dH_{\text{ex}}]_{\text{max}}$ 达到 124.2%, 相应地, R 的值

分别为 336.2% 和 123%，X 的值则分别为 854.6% 和 399.6%。图 8-9 是在 49MPa、98MPa、294MPa 张应力和 475℃ 下退火 1min 的 $\phi 53\mu\text{m}$ 快淬-冷拔非晶丝的 GMI 效应特性曲线，激发电流 10mA， $f=0.1\text{MHz}$ 、1MHz 和 10MHz。对比图中曲线，可以很清楚地看到张应力退火对非晶丝 GMI 效应的增强效应。

目前正在进行的工作表明，随着退火张应力的进一步提高，非晶丝的 GMI 效应并不单调地增强。对于不同直径的非晶丝，最佳退火张应力可能位于 294MPa 至 490MPa

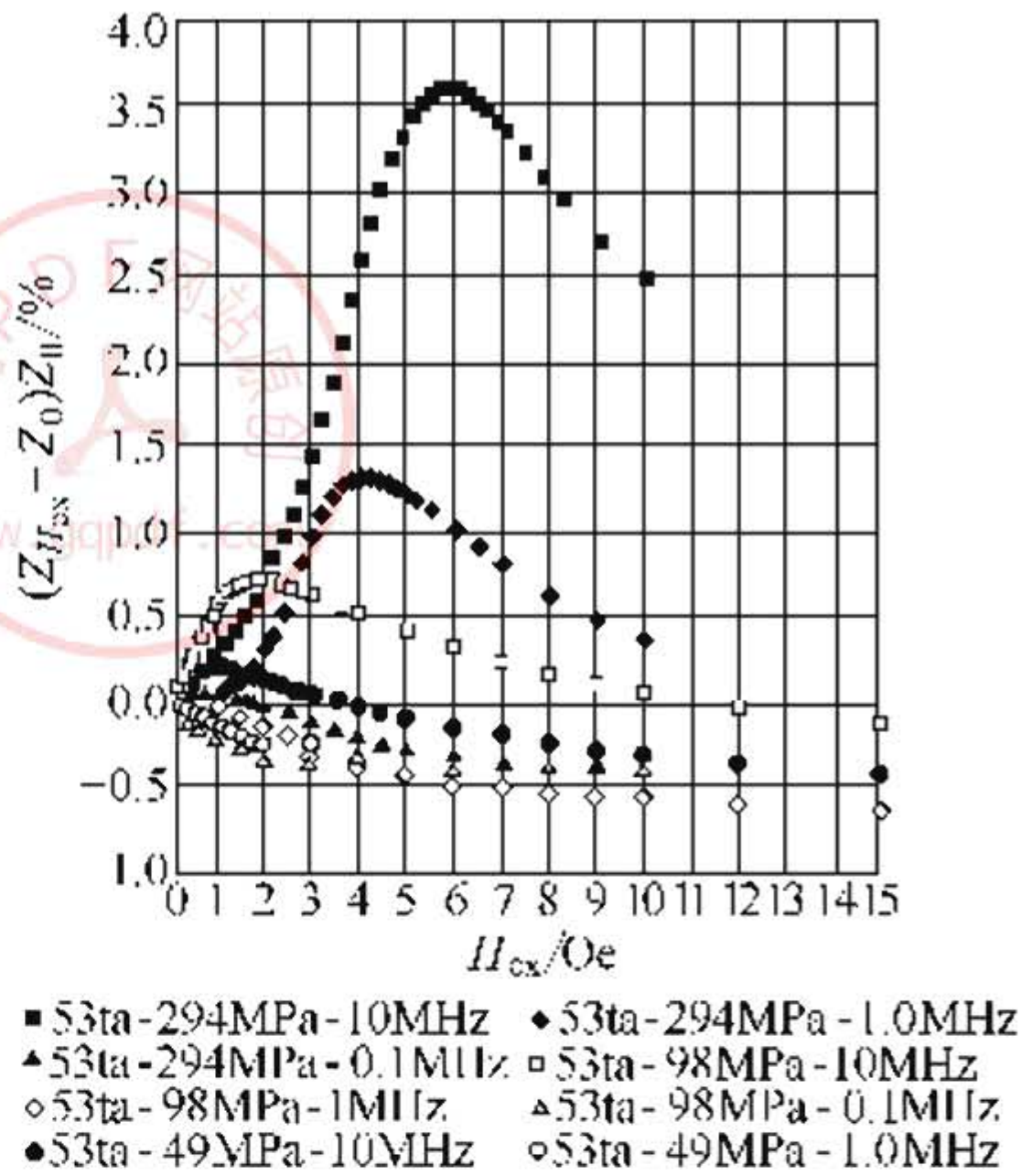


图 8-9 张应力 49MPa、98MPa、294MPa 下退火的 $\phi 53\mu\text{m}$ 快淬-冷拔非晶丝的 GMI 效应特性曲线（激发电流 10mA， $f=0.1\text{MHz}$ ，1MHz，10MHz）

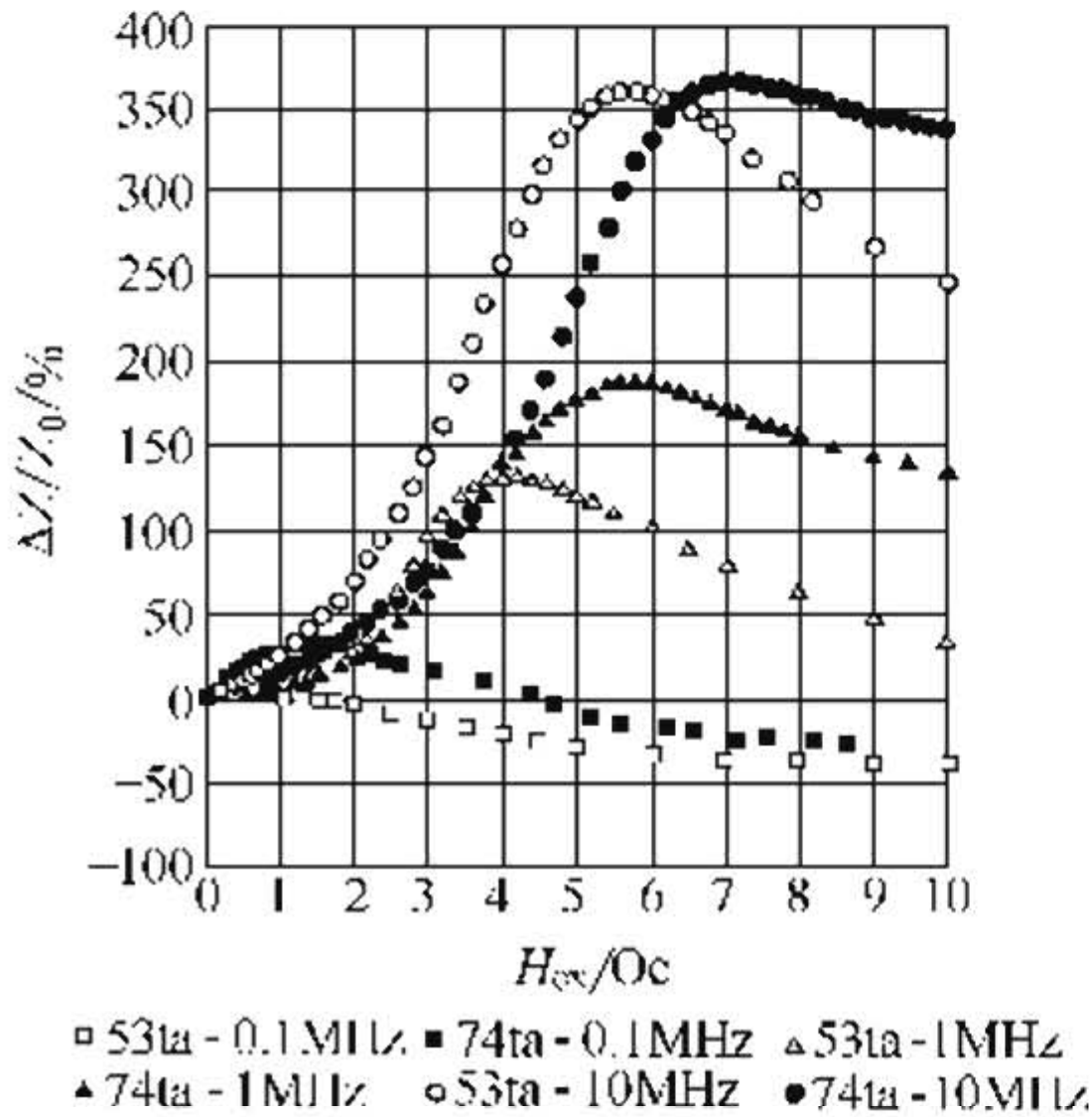


图 8-10 在张应力 294MPa 下退火的冷拔 $\phi 53\mu\text{m}$ 非晶丝和快淬态 $\phi 74\mu\text{m}$ 非晶丝 GMI 效应的对比^[8]

之间。

张应力退火对冷拔态非晶丝和快淬态非晶丝 GMI 效应的增强作用效果几乎是相同的（图 8-10）。可见张应力退火确实可以完全改变退火前非晶丝内原有的应力分布状态，诱发了有利于提高 GMI 效应的周向磁各向异性。能够起到稳定非晶丝 GMI 效应的效果。

③ 张应力退火增强非晶丝 GMI 效应的机制^[8] 测定了 $H_{ex}=0$ 时快淬态非晶丝和

快淬-张应力退火非晶丝的 Z - f 曲线（图 8-11）。发现：在张应力退火非晶丝的 Z - f 曲线上出现了一个阻抗峰，这是快淬态非晶丝的曲线上所没有的。对比快淬态非晶丝和 284MPa 张应力退火态非晶丝的轴向磁滞回线（图8-12）可见，张应力退火丝的轴向磁导率小于快淬态非晶丝的值。由此，可以推测张应力退火增强 GMI 效应的机制。

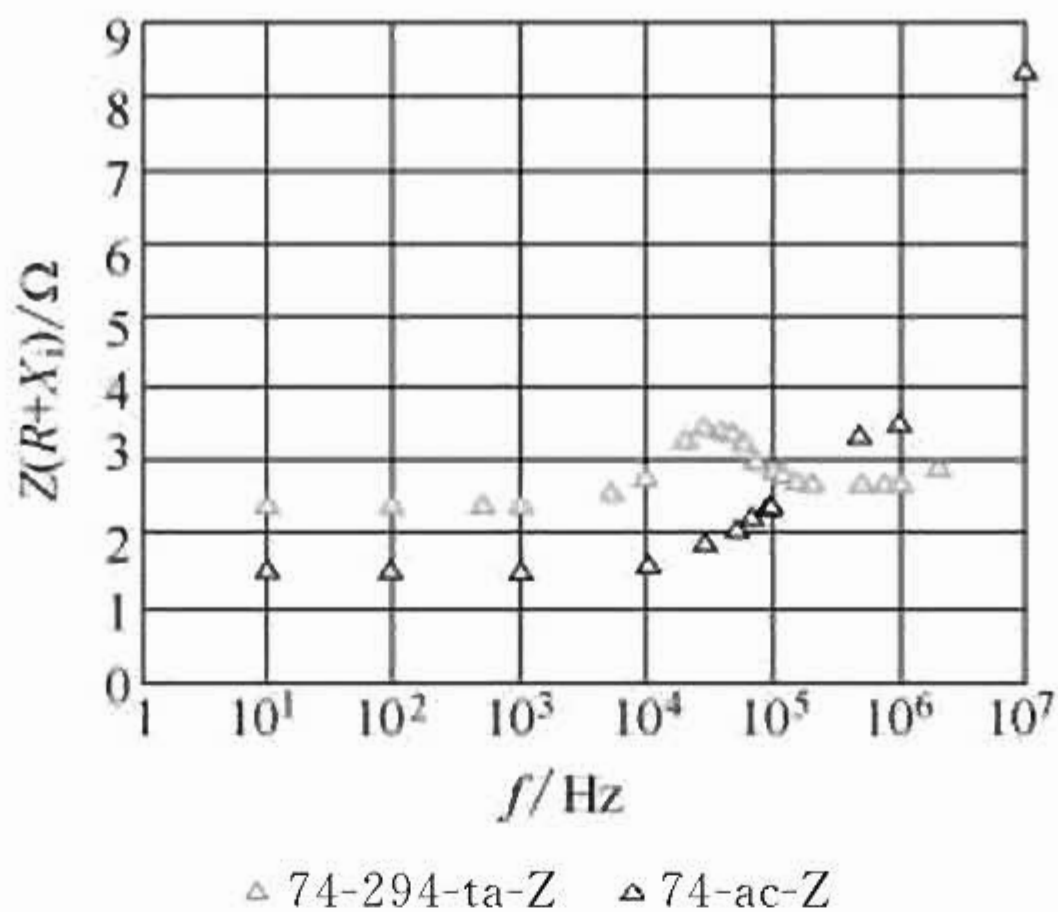


图 8-11 $H_{\text{ex}}=0$ 时快淬态和快淬-284MPa 张应力退火态非晶丝的阻抗 Z 随激发电流频率 f 的变化^[8]

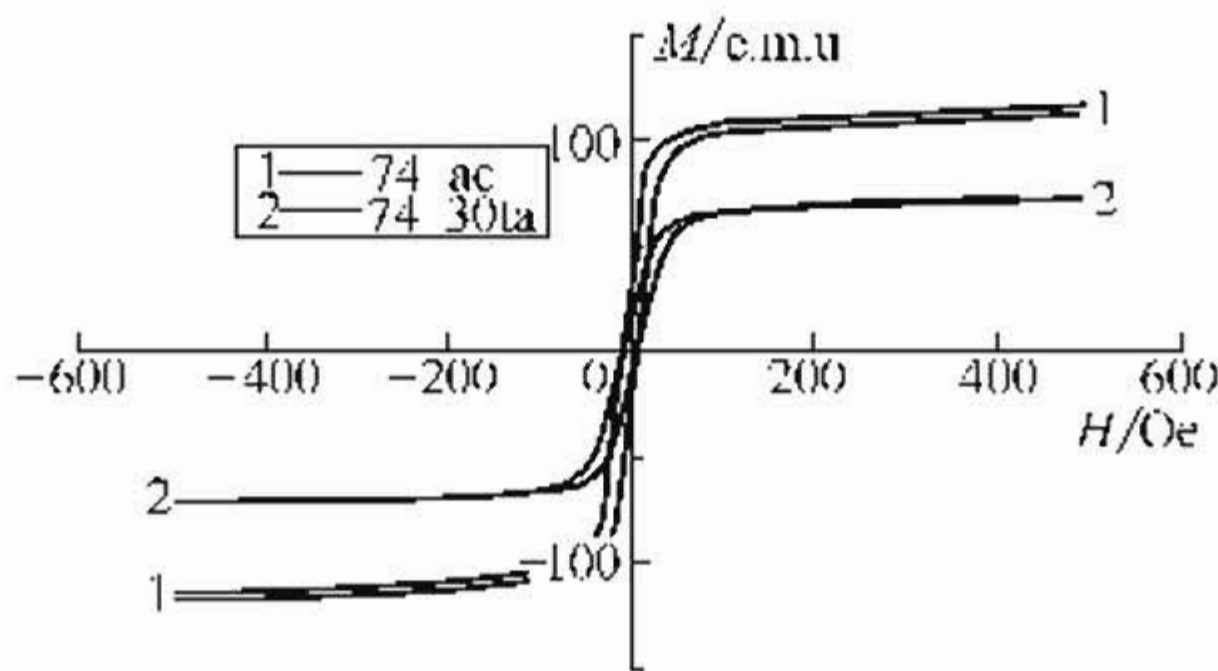


图 8-12 用振动样品磁强计测定的快淬态和 284MPa 张应力退火态 $\phi 74\mu\text{m}$ 非晶丝的轴向磁滞回线^[8]

非晶丝中的磁弹性能 E_{σ} 可表示为：

$$E_{\sigma} = \frac{3}{2} \lambda_s \sigma \sin^2 \phi \tag{8-13}$$

式中 λ_s ——饱和磁致伸缩系数，Co-Fe-Si-B 非晶丝的 λ_s 约为 -0.8×10^{-7} ；

σ ——所加的应力，对于张应力， $\sigma > 0$ ；压应力，则 $\sigma < 0$ ；
 ϕ ——磁化强度与应力方向的夹角。

非晶丝在张应力退火时，受到一个轴向应力的作用，为降低磁弹性能， ϕ 应趋于 90° ，在 $\phi = 90^\circ$ 时，系统的磁弹性能最低，这样，易磁化方向与丝轴方向相同的磁畴体积分数将减少，而易磁化方向沿周向的磁畴体积分数将增加，因此增强了周向磁各向异性，相应地，也增大了等效各向异性场 H_{k*} ，减小了周向畴的实际磁化方向与圆周方向的夹角 Ψ 。因为丝轴的方向是周向畴的难磁化方向，因此 H_{k*} 的增大将增加沿丝轴方向磁化的困难，降低了非晶丝的轴向磁导率。正是由于张应力退火改变了 $H_{ex} = 0$ 时非晶丝的 H_{k*} 和夹角 Ψ ，这才引起了 GMI 效应的变化。

④ 张应力退火处理对非晶丝 $R-H_{ex}$ 和 $X-H_{ex}$ 关系的影响 张应力退火非晶丝的 $\Delta R/R_0$ 随 H_{ex} 变化的行为基本上与 $\Delta Z/Z_0$ 的行为相似，但是与 $\Delta X/X_0$ 的行为完全不同。在采用的 $0.1 \sim 10\text{MHz}$ 的 f 范围内，不论 $\Delta Z/Z_0$ 随 H_{ex} 变化的行为表现为正的或负的 GMI 效应， $\Delta X/X_0$ 始终呈现正磁-感抗效应的特征。而且 $\Delta X/X_0$ 随 H_{ex} 变化的灵敏度都很高。这和在冷拔非晶丝中遇到的现象完全相同。此外，其 H_{k*} 等也随 f 而提高，但是最大正磁-感抗效应却出现在 $f = 0.1\text{MHz}$ 的情况下。图 8-13 中的曲线可清楚地说明这些特点^[8]。

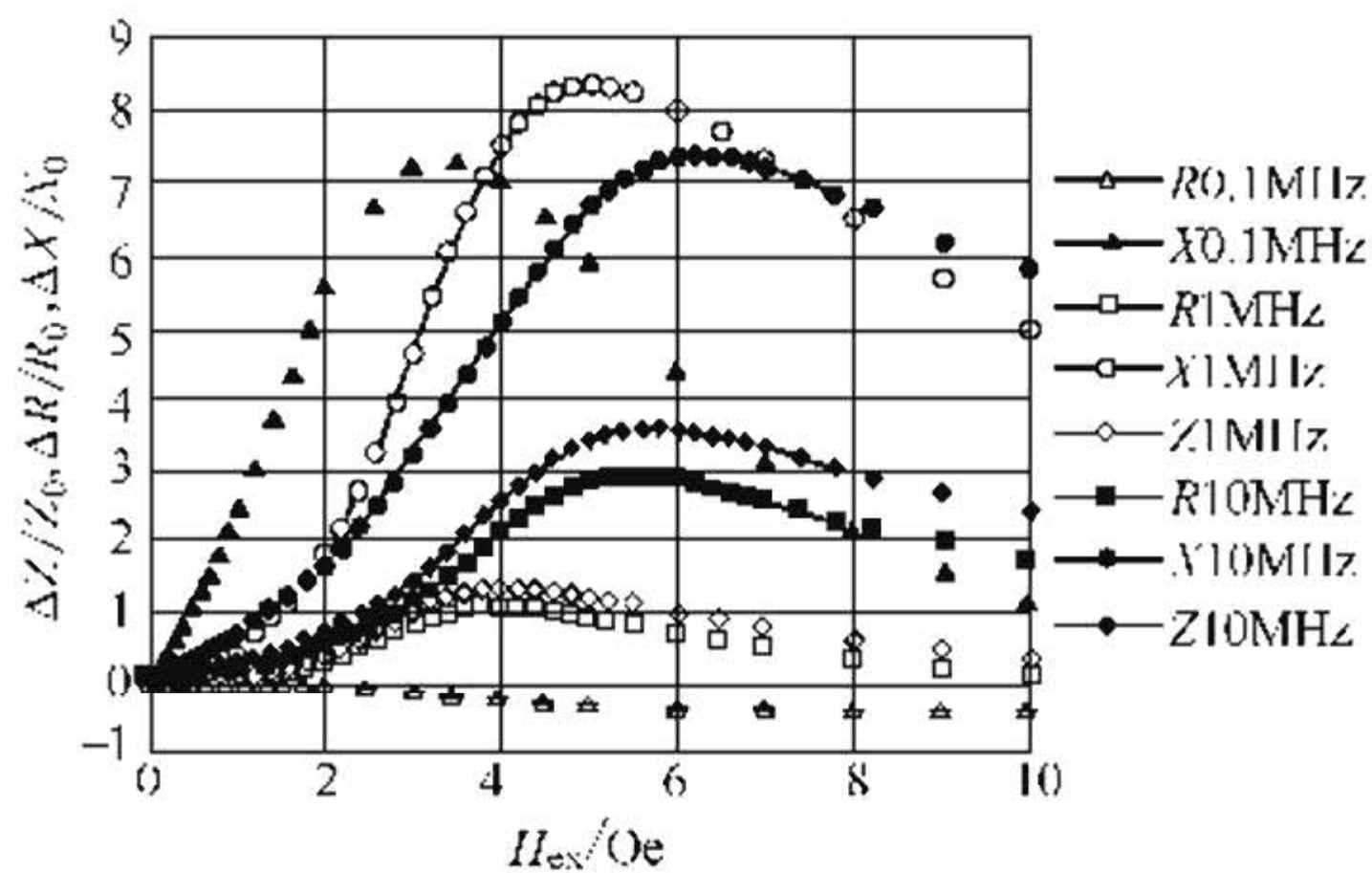


图 8-13 在 294MPa 应力下退火的 $\phi 53\mu\text{m}$ 快淬-冷拔非晶丝的 GMI 效应特性曲线^[8]

Knobel 等^[32]在施加张应力 σ_t 的同时测量了 $\lambda_s = 1.5 \times 10^{-7}$ 的 $\text{Co}_{71.8}\text{Fe}_{1.9}\text{Nb}_{0.8}\text{Si}_{7.5}\text{B}_{15}$ 非晶丝和 $\lambda_s = -0.4 \times 10^{-7}$ 的 $\text{Co}_{68.1}\text{Fe}_{4.4}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{15}$ 非晶丝的 Z 、 R 和 X 随外磁场的变化。在 $f = 100\text{kHz}$ 时，在 $\sigma_t = 0 \sim 246\text{MPa}$ 的范围内， $\lambda_s < 0$ 非晶丝的 R 和 Z 都随 H_{ex} 的增大而减小，只有当 $\sigma_t > 246\text{MPa}$ 时才呈现正 GMI 效应特征。但是 X 在整个张应力试验范围 ($0 \sim 820\text{MPa}$) 内，始终呈现强烈的正磁-感抗效应。 R 和 X 随应力和磁场而变的迥然不同的行为说明，在 GMI 效应背后所牵涉到的磁化机制是十分复杂的。但是，对于 $\lambda_s > 0$ 的非晶丝，虽然 λ_s 很小，不论是 R 和 Z ，还是 X ，都没有出现在 $\lambda_s < 0$ 的非晶丝中出现的现象。

(4) 电流退火对非晶丝 GMI 效应的影响 电流退火也是提高非晶丝 GMI 效应的一个重要的工艺。据报道^[33]：在直径为 $125\mu\text{m}$ 的 Co-Fe-Si-B 非晶丝上，通以振幅为 $290 \sim 350\text{mA}$ 均方根的电流，退火 30min ，在小于 79.5775A/m 的外加轴向直流磁场作用下，丝的阻抗变化 200% 。丝的饱和磁致伸缩系数也随电流振幅的增加而由 -7×10^{-8} 变为 $+6 \times 10^{-8}$ ，GMI 曲线的最大斜率达到 1700% ，获得了惊人的结果。认为这是因为电流退火诱发了周向磁各向异性的缘故。

电流退火所采用的电流有时是低频的交流电，有时是直流电。原则上，电流退火时电流产生的焦耳热，既要使非晶丝得到充分的退火，又要不引起非晶丝发生由非晶态向晶态的转变。

Dominguez 等采用 $f = 100\text{kHz}$ 、不同振幅 i 的激发电流，测定了经 400mA 和 425mA 电流退火的非晶丝和铸态非晶丝的 Z 、 R 和 X 随 i 变化的曲线。发现虽然在电流退火时所采用的电流很低，但是，它们所产生的圆形场仍然相当高，可以完全消除畴壁并使非晶丝达到磁饱和。在退火以后的冷却过程中，因为发生了原子对的取向有序化，畴壁被钉扎，当丝冷却通过居里点 T_c 时，磁畴结构重新形成。因此，在低温退火的情况下，可以用钉扎场的增大来说明较强的周向各向异性形成的原因^[34]。

(5) 激发电流频率 f 和振幅对非晶丝 GMI 效应的影响 图 8-2、图 8-9、图 8-10 和图 8-13 已经充分展示了 f 对非晶丝 GMI 效

应的影响。当 $f=0.1\text{MHz}$ 时, 非晶丝具有负 GMI 效应; 在 $f=1\text{MHz}$ 时, 丝的 GMI 效应正处于从负向正过渡的阶段; 而在 $f=10\text{MHz}$ 处, GMI 效应达到了所试验的频率范围内的最高水平。最近, 我们测定了张应力退火 $\phi 68\mu\text{m}$ 非晶丝在 $f=1\sim 350\text{MHz}$ 范围内的 GMI 效应^[35], 试验结果表明, 在 $f=100\text{MHz}$ 时, 非晶丝具有最佳的 GMI 效应, $(\Delta Z/Z_0)_{\max}$ 达到 211% ($H_{k*}=318.31\text{A/m}$), $[d(\Delta Z/Z_0)/dH_{\text{ex}}]_{\max}$ 达到 150% ($\Delta H_{\text{ex}}: 79.58\sim 159.16\text{A/m}$)。

Panina 等的工作表明, 对于在冷拔加工之后再进一步进行张应力退火处理的富 Co 非晶丝, 当激发电流振幅为 2.5mA 、 5mA 和 10mA 时, 显示巨大的正 GMI 效应; 当电流振幅逐渐增大直至 25mA 时, 正 GMI 效应逐渐减弱; 当大于 25mA 时, 则显示负 GMI 效应^[36]。

在设计和制造 GMI 传感器时, 正确选择激发电流的振幅和频率对传感器的磁场检测灵敏度至关重要。最佳 f 的确定对于传感器的实际电路的设计也有重大意义。

8.3.2 GMI 薄膜

(1) Co-Fe-Si-B 非晶薄膜 Panina 等最早研究 Co-Fe-Si-B 非晶薄膜的 GMI 效应, 但是他们发现由于非晶薄膜中的磁各向异性是横向的, 不同于非晶丝中的周向磁各向异性。因此, GMI 效应的灵敏度只有 8% 左右^[3]。

(2) Fe-Si-B 系纳米晶薄膜 R. L. Sommer 等用磁控溅射法制备了厚 $1.3\mu\text{m}$ 的 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 非晶薄膜^[37]。在频率 100MHz 、振幅 20mA 的激发电流作用下, 制备态不显示 GMI 效应。但是这薄膜经不同退火处理后却能呈现 GMI 效应, GMI 效应的正负取决于外磁场相对于激发电流的方向, 平行为正, 垂直为负。

刘宜华等采用射频溅射方法制备了 FeNiCrSiB 非晶薄膜, 研究了不同退火处理工艺对薄膜 GMI 效应的影响, 发现, 当激发电流频率 f 为 13MHz 时, 横向的和纵向的 $(\Delta Z/Z_0)$ 最大, 约 38% , GMI 效应的最大灵敏度为 $3.4\%/Oe$, 垂直方向上的 $(\Delta Z/Z_0)$ 则在 $f=11\text{MHz}$ 时达到最大值, 约 11% ^[38]。

(3) GMI 多层膜

① CoSiB 系多层膜 日本 Toyota 公司中央研究开发实验室的 T. Morikawa 等采用具有线结构的磁阻抗 (MI) CoSiB/Cu/CoSiB 多层膜开发了汽车稳定性控制的高灵敏度、低磁场 ($\leq 7.96\text{kA/m}$) 传感器^[39]。发现,这种合金薄膜尽管只有几微米厚,在 $100\text{kHz}\sim 10\text{MHz}$ 的频率范围内都能呈现大的 MI 效应。但是,在 10MHz 的频率处,由于涡流改变了激发电流的分布,这种 MI 合金多层膜不能充分发挥其应有的特性。

为了改进,在导电层和软磁合金层之间用绝缘的 SiO_2 层隔开,采用射频磁控溅射法制备了 CoSiB/ SiO_2 /Cu/ SiO_2 /CoSiB 膜^[40], Cu 膜厚 $3\mu\text{m}$,宽 $0.1\sim 0.5\text{mm}$; CoSiB 每层厚 $2\mu\text{m}$,宽 2mm ,长 10mm ; SiO_2 层厚 $1.5\mu\text{m}$,宽 2mm ,长 12mm 。CoSiB 靶材成分为 $\text{Co}_{73}\text{Si}_{12}\text{B}_{15}$,溅射时应保证膜中应力近于零。同时,在溅射沉积时,施加一个和膜表面平行的 7.96kA/m 的稳定磁场,诱发横向易磁化轴。Cu 层周围的横向驱动场是由通过 Cu 层的 9.5mA 正弦电流产生的。元件的各向异性场 H_k 约为 875.35A/m ,在这里, $\Delta Z/Z_0 = (Z_{\max} - Z_0)/Z_0$ 高达 620% ,高于 CoSiB/Cu/CoSiB 多层膜和其他各种膜的水平。由此可见 SiO_2 绝缘层的巨大作用。但是,在 $|H_{\text{ex}}| < 875.35\text{A/m}$ 时,元件的 $\Delta Z/Z_0 - H_{\text{ex}}$ 曲线上存在着轻微的滞后,因此,如果元件要以 $|H_{\text{ex}}| < 875.35\text{A/m}$ 的磁场区作为磁场传感器测量范围,必须减小 CoSiB 的滞后;而当在 $|H_{\text{ex}}| > 875.35\text{A/m}$ 的区域使用时,则必须采用适当的偏磁场技术。

多层膜 MI 元件具有强烈的方向性。对于横向 H_{ex} ,在 875.35A/m 处, Z 仅下降 18% 。对于纵向 H_{ex} 场,元件的 Z 及 R 和 X 对 H_{ex} 的曲线具有相同的趋势。在 $f = 10\text{MHz}$ 时, Z 和 X 都在 875.35A/m 处达到最大值, $\Delta R/R_0$ 高达 300% ;在 $f = 0.1\sim 100\text{MHz}$ 情况下,对比宽 0.1mm 、 0.2mm 和 0.5mm 的 CoSiB/ SiO_2 /Cu/ SiO_2 /CoSiB 膜、宽 0.5mm 、长 2mm 的 CoSiB/Cu/CoSiB 膜和 CoSiB 膜的 $\Delta Z/Z_0$ 可见: CoSiB 膜不显现 GMI 效应, CoSiB/Cu/CoSiB 膜最大 $\Delta Z/Z_0$ 约为 350% ,在 20MHz 激发频率下, Cu 层宽度为 0.5mm 的多层膜的 $\Delta Z/Z_0$ 达到 700% ,最大斜率达到 300% 。

② 纳米晶三明治膜的 GMI 效应 山东大学刘宜华等研究了纳

米晶软磁合金薄膜和多层膜中的 GMI 效应及其起源。由于纳米晶软磁合金所具有的优异的软磁特性，因此得到了高灵敏度的 GMI 效应，这克服了在薄膜中不易得到高灵敏度的 GMI 效应和使用频率过高的缺点。纳米晶 FeCuNbSiB 三明治膜在 13MHz 下 GMI 比达到 80%。100kHz 时，巨磁-感抗比达到 1733% 的高水平。而在 FeCuCrVSiB 纳米晶薄膜和多层膜中，分别获得了 50% 和 135% 的 GMI 效应，使用的频率也比较低。其材料特性如图 8-14 所示^[41]。

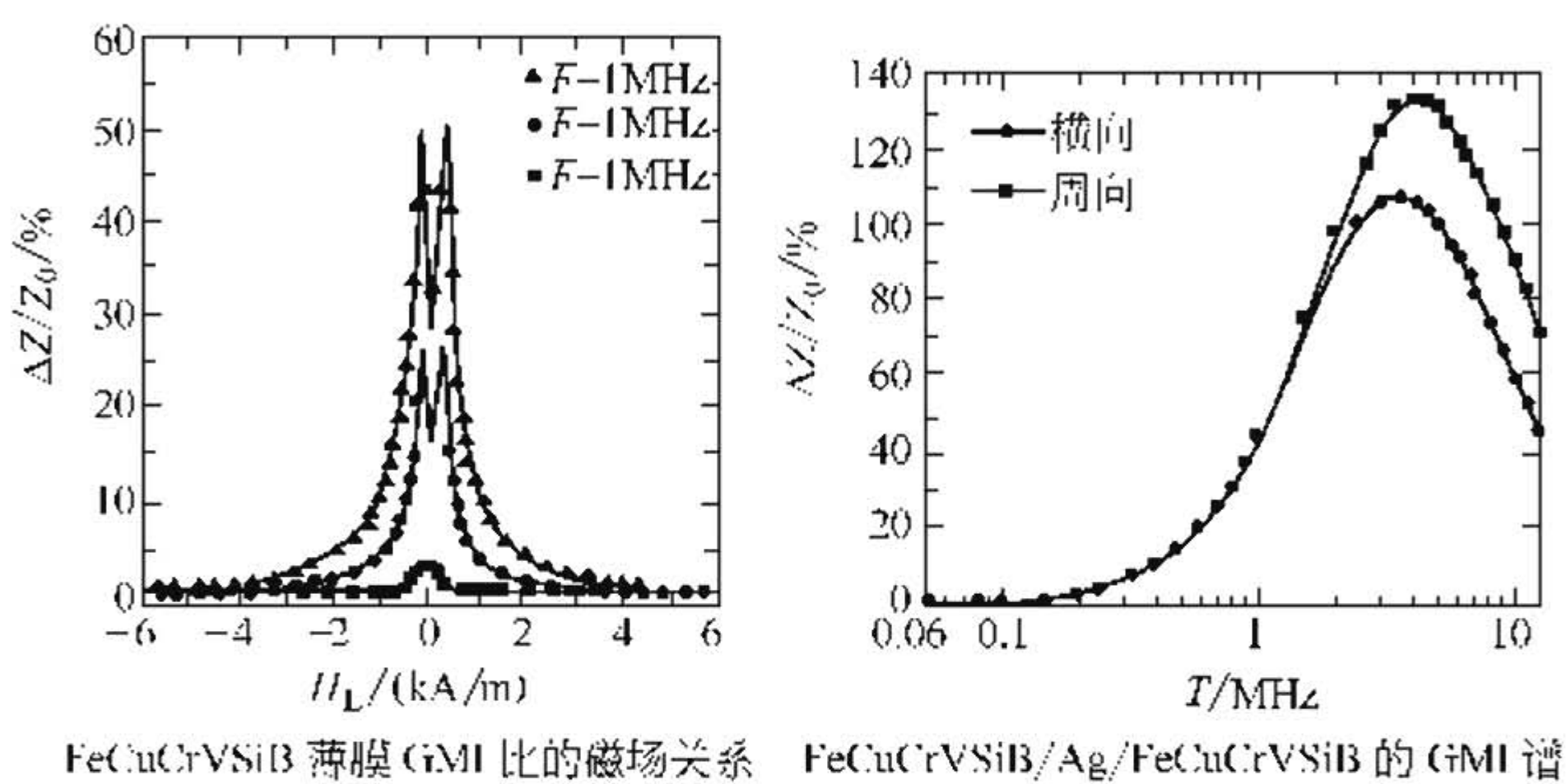


图 8-14 在 FeCuCrVSiB 纳米晶薄膜和多层膜中的 GMI 效应

8.3.3 纳米晶 GMI 合金丝和薄带

(1) 退火 FeSiB 非晶丝和纳米晶软磁合金细丝的 MI 效应 在具有大的、正磁致伸缩系数的快淬态 Fe_{77.5}Si_{7.5}B₁₅ 非晶丝中，呈现径向（外缘）和轴向（芯部）两种易磁化轴的磁畴结构，但是通过电流退火处理，可以使其径向各向异性得到弛豫而增加周向磁导率，由此可以引起原来 Fe 基的非晶丝所没有的 GMI 效应^[42]。他们认为：这一现象是由于退火处理引起丝的表面发生晶化的缘故。虽然它们的 GMI 效应要比近零、负磁致伸缩 CoFeSiB 非晶丝的小得多，而且有很大的 MI 滞后效应，出现滞后的磁场正好和磁滞回线上的矫顽场相同。

Y. Takemura 等研究了在 200~400℃ 的真空和空气炉内退火 10~60min 的和经 0.8A 电流退火 60min 的 Fe_{77.5}Si_{7.5}B₁₅ 非晶丝的 MI 效应。在丝的两端施加 0.9MPa 的恒定应力的情况下测定丝的

阻抗。当外磁场由 0 变为 4.85kA/m 时, $(Z_0 - Z_{4.85\text{kA/m}})/Z_0$ 最大达到 36% ^[43]。由于他们采用的退火温度较低, 直流电阻在退火前后的变化不大。可以认为: 退火 FeSiB 非晶丝 MI 效应产生的原因主要是应力弛豫提高了丝的软磁性。

最早全面研究 GMI 纳米晶合金丝的是 M. Knobel 等^[14]。他们研究了 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 非晶丝退火后的结构变化和 GMI 效应。发现: 丝的 GMI 值随丝的结构变化以及相应的磁性和内禀电阻率的变化而变化。特定的热处理可控制纳米晶化过程中丝的结构, 从而得到周向磁导率 μ_ϕ 和电阻率 ρ 的最佳配合。经 620°C 以上温度退火的晶态丝和非晶丝一样, 它们的 GMI 效应都很小。在经 $550\sim 600^\circ\text{C}$ 退火处理的丝中, 由于 $\alpha\text{-FeSi}$ 纳米晶质点的析出, 软磁特性最佳, 在 $f=500\text{kHz}$ 的电流激发下, $(V_0 - V_{7.96\text{kA/m}})/V_{7.96\text{kA/m}}=200\%$, 呈现负 GMI 效应。相当于在 7.96kA/m 外磁场的作用下, 丝的阻抗降低了 $2/3$ 左右。

他们研究了 550°C 退火 1h 的纳米晶合金丝, 在 $f=100\text{kHz}$ 的电流激发下 R 和 X 随 H_{ex} 的变化, 发现: R 和 X 也呈现负 GMI 效应, 最大 $\Delta Z/Z_{3.58\text{kA/m}}=(Z_0 - Z_{3.58\text{kA/m}})/Z_{3.58\text{kA/m}}$ 达到 120% , 在 $0\sim 79.6\text{A/m}$ 磁场范围内, $\Delta Z/Z-H_{\text{ex}}$ 曲线的斜率达到 -0.4 。由此, 他们提出了一个简单的模型, 将软磁丝的基本物理性能与 R 和 X 的实测值联系起来, 以预测 GMI 的实验值, 并得到结论: 对 GMI 效应的大小起决定性作用的是内禀电阻率以及横向磁导率, 在给定频率下, GMI 效应随横向磁导率 (在丝的情况下为 μ_ϕ) 的增加而增加, 随内禀电阻率 ρ 的减小而减小。最佳 GMI 效应则出现在周向磁导率 μ_ϕ 和电阻率 ρ 最佳配合的情况下。

(2) 快速凝固纳米晶 NiFe 合金纤维中的 GMI 效应
P. Ciureanu 等人用改进的旋转轮熔体抽拉法制成了几种不同成分的快速凝固软磁合金非晶和纳米晶纤维^[16,44], 这种合金纤维具有卵形的截面, 由于这种方法的熔体冷却方式与其他方法的不同, 残留的内应力分布也不同, 导致了完全不同的磁畴结构。实验结果表明: 用这种方法制成的软磁合金纤维, 尽管成分、截面大小和内应力各不相同, 但对每一种合金纤维总能找到一个合适的激发电流频

率,在此频率的电流激发下不同程度的出现 GMI 效应。并且与广泛报道的 CoFeSiB 非晶丝有着相似的行为。从而他们认为: GMI 效应可能是软磁材料的共性,而不限定于某个特定的材料。

他们制备了不同成分的 NiFe 合金纤维,长约 200mm,直径 $30\sim 40\mu\text{m}$ 。扫描电镜分析表明,这些纤维具有柱状纳米晶结构。由于熔体在快速凝固时留下的巨大的淬火应力,形成了特殊的磁畴结构。横向伸长的磁畴贯穿整个纤维截面,并在纤维表面为表面磁畴所封闭。在 NiFe 合金纤维中呈现纵向和横向各向异性磁阻 (AMR) 效应。 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 、 $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ 和 $\text{Ni}_{79}\text{Fe}_{21}$ (质量分数) 纤维分别具有正,近零和负磁致伸缩系数。所有合金纤维的纵向直流响应皆为 +3%,在 15kA/m 的直流磁场作用下,横向响应则由正磁致伸缩的 0.7% 增加到近零磁致伸缩的 1.7% 和负磁致伸缩的 2.4%。同时,所有的 FeNi 合金纤维都显示有负 GMI 效应,不受纤维的磁致伸缩符号、成分和应力分布的影响。在 $f=6\sim 10\text{MHz}$ 的范围内,最大 $(Z_{\text{sat}}-Z_0)/Z_0$ 达到 $-60\%\sim -50\%$;而采用同样方法制备的 $\text{Co}_{25}\text{Ni}_{45}\text{Fe}_6\text{Si}_9\text{B}_{13}\text{Mn}_2$ 非晶合金纤维在 40MHz 时也只达到 -67% 的水平^[45]。他们测定了不同激发电流频率下合金纤维 R 和 X 的 GMI 效应并发现:所有样品中的 GMI 响应可以等同为它们的铁磁共振响应。

V. E. Makhotin 等的报道证实了 P. Ciureanu 等的研究结果,他们首先对铸态多晶 $\text{Ni}_{80}\text{Mo}_{4.2}\text{Fe}_{15.8}$ (质量分数) 坡莫合金丝进行冷拔加工,然后研究了冷拔丝的 MI 效应和 f 的关系。发现只有当 $f=10\text{MHz}$ 时,多晶坡莫合金丝在低磁场下才显示微弱的正 GMI 效应,而当 $f=2\sim 9\text{MHz}$ 时,则全都显示负 GMI 效应,在 2MHz 时, $\Delta Z/Z_{\text{max}}=[Z(H)-Z(H_{\text{max}})]/Z(H_{\text{max}})=50\%$,达到试验频率范围内的最大值^[46]。

由以上研究结果可见,对于软磁性优良的富 Ni 合金细丝,不论是非晶丝、纳米晶合金丝,还是多晶合金丝,只要 f 在 $1\sim 40\text{MHz}$ 的范围内,都可能呈现 GMI 比达到 $50\%\sim 70\%$ 的负 GMI 效应。

(3) 纳米晶 GMI 合金薄带

① FeSiB 系和 FeZrB 系纳米晶 GMI 合金薄带 FeB 系、FeSiB 系和 FeZrB 系非晶合金薄带是大量生产的非晶材料，生产成本也最低。但是，这些快淬态的非晶薄带并不显示 GMI 效应。因此，许多研究者试图通过退火来提高带材的软磁特性，以期得到具有 GMI 效应的一种新材料。这样，纳米晶 GMI 合金薄带应运而生。

研究过的纳米晶合金薄带有 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ [47,48]、 $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}$ [47]、 $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}$ [48] $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Mo}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ [49] 等。

M. Knobel 等将在 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 纳米晶合金丝中所进行的 GMI 效应的研究扩大到 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 和 $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}$ 纳米晶合金薄带中。纳米晶薄带是用快淬态非晶薄带在 550°C 和氩气保护下退火 1h 得到的。非晶薄带经过纳米晶化处理后，不仅磁导率大幅度地增加，而且电阻率也大为减少。沿着薄带的纵向施加磁场 $H_{l\text{-ex}}$ ，在 $f=100\text{kHz}$ 的 12.5mA 电流激发下测定了 R 和 X 的磁场关系。表明：只有 X 的相对变化在低磁场下才表现出一些正磁-感抗效应的特征，并出现与横向各向异性场相关的极大值，而 Z 和 R 则始终表现为负 GMI 效应。对比两种薄带的 GMI 效应可以发现：FeZrBCu 系纳米晶薄带的 GMI 比要更大些，这可能与该材料具有更低的电阻率有关。

细致地研究了厚 $20\sim 30\mu\text{m}$ 的 FeSiB 系和 FeZrB 系纳米晶薄带 GMI 效应的 f 和 $H_{l\text{-ex}}$ 关系之后发现：实际上它们的 GMI 效应是非常显著的 [48]。 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 非晶带在 550°C 退火 3h 可得到晶粒尺寸为 $20\sim 30\text{nm}$ 的完全纳米晶薄带，纵向残留应力减小，横向应力增加，磁导率迅速提高，在 $f=100\text{kHz}\sim 3\text{MHz}$ 的范围内显示正 GMI 效应，在 $f=300\text{kHz}$ 下纵向最大 GMI 比为 227%。继续延长退火时间，将会导致横向应力和磁导率的减小，以及 MI 效应的下降。

文献 [48] 还讨论了纳米晶薄带 GMI 效应产生的机制：当所加的纵向磁场较小时，磁矩方向和纵向相近的磁畴将增大，驱动电流产生的横向磁场将引起薄带磁导率的提高，因此 GMI 效应也随纵向场的增加而升高。一旦外磁场超过了矫顽场，并且使所有的磁

矩都沿纵向排列，磁壁的运动就不再起主导作用，但是，这时交流电流所产生的横向场又不足以引起磁矩的转动，因而在纵向高场区 MI 效应十分低。由于本文将 MI 比定义为 $\Delta Z/Z_{5.97\text{kA/m}} = (Z - Z_{5.97\text{kA/m}})/Z_{5.97\text{kA/m}}$ ，故纵向 GMI 比峰值可达到 435%，在 238.7~572.9A/m 的外磁场范围内的灵敏度达到 60%（图 8-15）。在施加纵向周期性磁场时，纳米晶 $\text{Fe}_{88}\text{Cu}_1\text{Zr}_7\text{B}_4$ 薄带的 MI 曲线显示有明显的滞后（图 8-16）。这表明：这类材料的实际应用特性较差，很难用于高精度传感器。此外，他们发现 MI 的饱和场随电流频率 f 而变化： f 越高，饱和磁场越大，MI 峰的位置也移向更高的磁场方向。和 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 纳米晶薄带相比，其在高频区的特性要好得多，它在 $f=10\text{MHz}$ 处的 $(\Delta Z/Z)_{\text{max}}=409\%$ 。

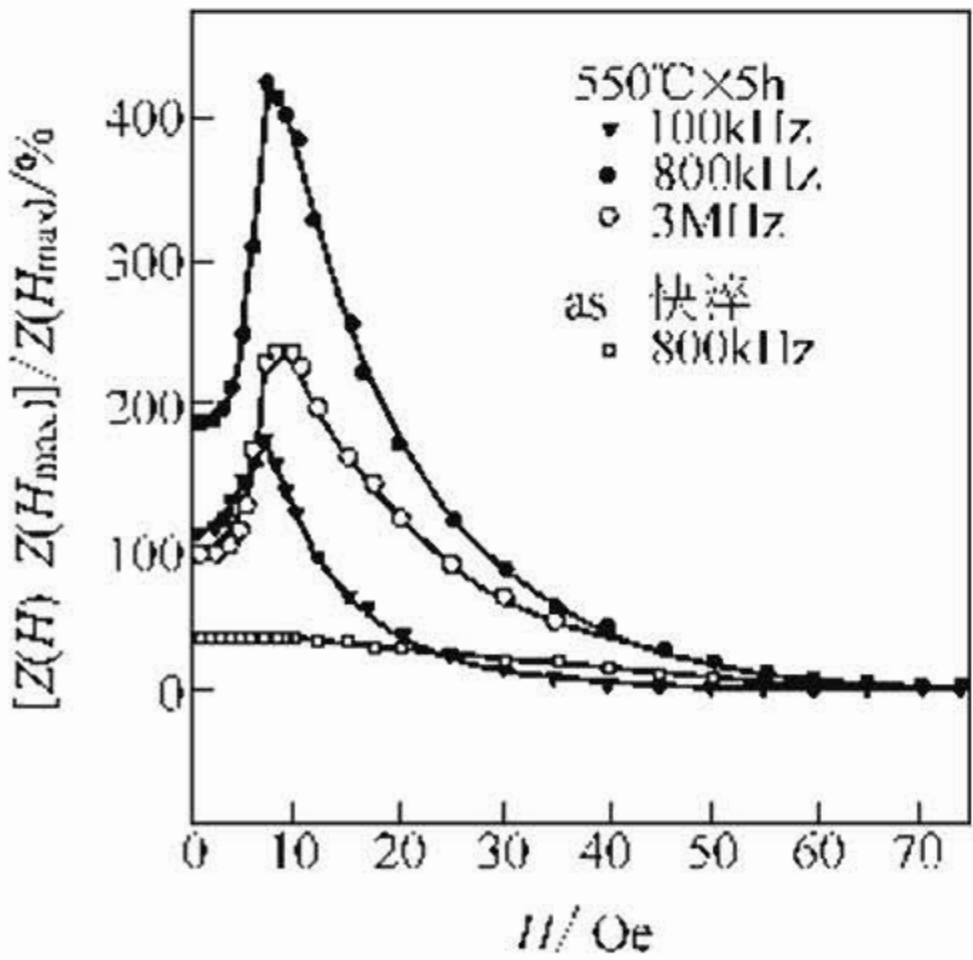


图 8-15 快淬态和退火纳米晶 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 薄带的 GMI 效应^[48]

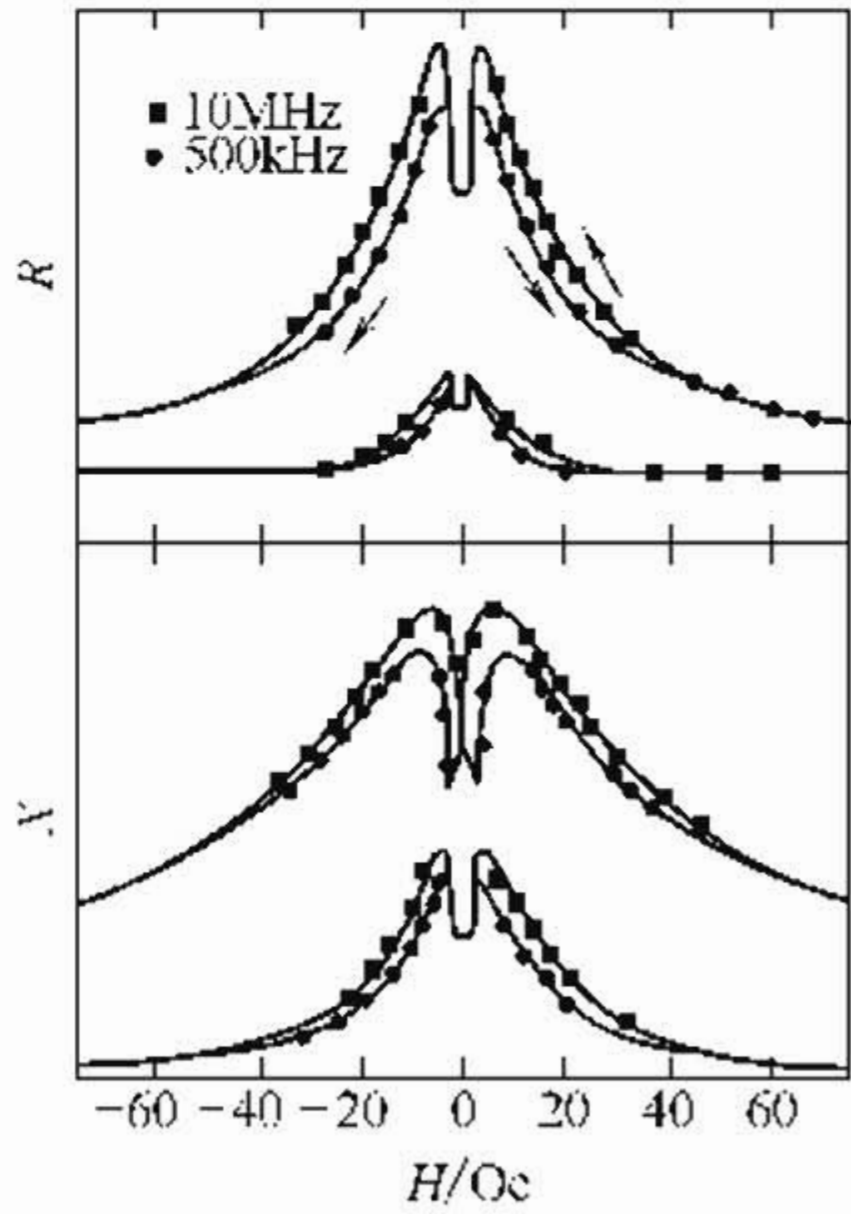


图 8-16 545℃退火 1h 的纳米晶 $\text{Fe}_{88}\text{Cu}_1\text{Zr}_7\text{B}_4$ 薄带 $R-H_{\text{ex}}$ 和 $X-H_{\text{ex}}$ 关系的滞后效应 ($f=500\text{kHz}$ 和 10MHz)^[48]

对比 MI 效应和有效磁导率 μ^* 的退火温度关系可见：薄带 MI 效应的出现是和 μ^* 的极大提高同时发生的。因此，可以得到结论：优良的软磁特性是 GMI 效应产生的基础，而趋肤效应则是 GMI 效应产生的根源。测定并对比了非晶和纳米晶薄带的 MI 效应

和 μ^* 随磁场和频率变化曲线。可见，非晶带的 μ^* 在整个磁场范围内缓慢地下降，没有横向磁各向异性，也不呈现 MI 效应；在纳米晶薄带中由于退火诱导产生的横向磁各向异性，导致 μ^* 在 477.47 左右的纵向磁场处急剧下降。这个磁场正好与 $\Delta Z/Z-H_{\text{ex}}$ 曲线中峰所在的磁场位置相对应。当外加磁场高于横向各向异性场时，磁矩沿纵向排列，从此，磁矩旋转过程开始。两种纳米晶薄带的横向各向异性场 H_k 分别为 278.52 A/m 和 572.96 A/m，在所施加的纵向场小于 H_k 时，畴壁移动为主，MI 效应增大；大于 H_k 时，畴壁移动消失，磁矩转动过程发生，MI 效应减小并达到饱和。

② 横向磁场退火对纳米晶 Fe-基合金薄带 GMI 效应的影响
L. Panina 和 K. Mohri 曾经指出，不论易磁化轴（磁畴的取向）和驱动电流方向相垂直或是相平行，都可能产生 MI 效应。目前，绝大部分有关 GMI 效应的研究都是属于前一种情况的。对于后一种情况，所做的研究却很少。文献 [49] 报道：在 793K 和 24kA/m 横向磁场下退火 1h 增强了 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Mo}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 薄带的 MI 效应。将激发电流和外磁场 H_{ex} 的方向与易磁化轴设定在同一个方向上，测定了薄带的阻抗 $Z(R+X_j)$ 和磁导率 μ ，研究了它们随 f 和 H_{ex} 变化的规律。发现：磁场退火诱发了横向易磁化轴，在 $f=0.5\text{MHz}$ 时，随着 H_{ex} 从 0 增大到 10kA/m， $\Delta\mu/\mu_0=(\mu-\mu_0)/\mu_0$ 大幅地减小，相应地， $\Delta Z/Z_0=(Z-Z_0)/Z_0$ 也由 0 减小到 -45%。对于在不加横向磁场的条件下退火的薄带， $\Delta Z/Z_0$ 则由 0 减小到 -10%，而 $\Delta\mu/\mu_0$ 的变化也小得多。

③ Fe 基纳米晶合金薄带和富 Co 非晶薄带 GMI 效应的对比
普遍认为非晶铁磁材料中的磁各向异性主要起源于磁致伸缩。磁致伸缩的各向异性大小和符号取决于材料的成分和来自制备过程中的应力。纵向张应力来源于非晶薄带的快淬过程，并随 λ 值的不同分别诱发了纵向 ($\lambda>0$) 或横向 ($\lambda<0$) 的磁各向异性。正 λ 的快淬态 Fe 基软磁材料形成纵向各向异性场，它在适当的温度下，经过适当时间的退火后，纵向张应力减小，横向应力增大，从而产生了横向各向异性。相反，近零、负 λ 的 CoFeSiB 非晶带具有横向各向

异性,退火处理将释放其中的应力,从而降低横向磁各向异性。Fe-基纳米晶材料的 MI 行为,和快淬态或者张应力退火态的 Co 基材料的相似,而 Fe 基快淬态材料的 MI 行为却和纵向磁场退火的 Co-基材料的相似。然而,由于 Fe 基纳米晶薄带的 MI 比值远大于 Co 基带的值,因此,即使退火时不加横向磁场或不加张应力,也能导致 Fe 基合金薄带和薄膜横向各向异性的产生^[50]。

FeSiB 系和 FeZrB 系纳米晶薄带具有高的磁导率和相当大的磁致伸缩系数,有完全不同于近零、负磁致伸缩 CoFeSiB 系非晶带的磁畴结构。对比两类薄带材料的 $R-H_{l-ex}$ 和 $X-H_{l-ex}$ 的激发电流频率谱^[1,51],可以看到:在 CoFeSiB 非晶带中 $R-f$ 曲线的曲率为正,而 $X-f$ 的为负,说明随着 f 的提高, R 的增加越来越大,而 X 则趋向于减小并达到饱和;在纳米晶薄带中, X 不但增大,而且增大的速度还高于 R 。这说明两种合金薄带产生 GMI 效应的机制是不同的。

但是,快淬态 $Fe_{80-x}V_xB_{20}$ ($x=0\sim 16\%$) 非晶薄带的情况^[52]却和 CoFeSiB 非晶带的情况很相似。在 $f=10\text{kHz}\sim 5\text{MHz}$ 的 4.5mA 交流电激发下,随着 f 的提高, $\Delta R/R(H_s)=[R_0-R(H_s)]/R(H_s)$ 增大, $\Delta X/X(H_s)$ 减小,其中, H_s 为样品达到饱和所需要的最小磁场。在室温下 $Fe_{75.2}V_{4.8}B_{20}$ 非晶带的最大 MI 约为 20% ,灵敏度为 3% 。

快淬态 CoFeSiB 非晶带在 $f=10.1\text{MHz}$ 和 1MHz , $I_{rms}=10\text{mA}$ 的电流激发下, R 和 X 都随纵向场 H_{ex} 的增加而单调地下降。在 $f=1\text{MHz}$ 时, $\Delta R/R_{11.94\text{kA/m}}=(R_0-R_{11.94\text{kA/m}})/R_{11.94\text{kA/m}}$ 和 $\Delta X/X_{11.94\text{kA/m}}$ 分别等于 22% 和 206.4% 。若以 $\Delta Z/Z_0=(Z_{11.14\text{kA/m}}-Z_0)/Z_0$ 来定义 GMI 效应,则 $\Delta R/R_0$ 、 $\Delta X/X_0$ 和 $\Delta Z/Z_0$ 分别为 -14.75% 、 -91.3% 和 -20% ,显示有负 MI 效应。小于在同样实验条件下测定的富 Co 非晶丝的值: $\Delta R/R_0$ 、 $\Delta X/X_0$ 和 $\Delta Z/Z_0$ 分别为 -78.8% 、 -92% 和 -82% ^[1]。

H. Chiriac 等对比了 CoFeSiB 非晶丝和薄带的 GMI 效应认为:在截面相同的情况下,非晶丝和薄带在 $f\leq 100\text{kHz}$ 低频区 GMI 效应的差异是由于横向各向异性和因此产生的横向磁导率的差异造成

的。在高频区，这种差异减小，唯一可注意到的差异是，在 $H_{\text{ex}} = 0 \sim 40 \text{ A/m}$ 的范围内，薄带的 Z 随 H_{ex} 变化的灵敏度较高。在 $f \leq 6 \text{ MHz}$ 的区间内，总体上非晶丝的 MI 灵敏度都高于非晶带。超过 6 MHz ，带的灵敏度可能要高一些^[53]。

他们进一步研究了 300°C 、 350°C 和 400°C 退火对 CoFeSiB 非晶薄带 GMI 效应的影响，并同时对比研究了 Fe-基纳米晶薄带的 GMI 效应^[54]。他们将 $\Delta Z/Z_0$ 定义为 $(Z_0 - Z_{1\text{kA/m}})/Z_0$ ，并用横向磁导率和电阻率的变化解释了两类材料 GMI 效应的变化规律。快淬态 CoFeSiB 非晶薄带由于存在着横向磁畴结构， $\Delta Z/Z_0$ 最高，超过 25% (f 约为 600 kHz)； 300°C 、 350°C 退火改变了这种磁畴结构，同时由于应力释放而改善了软磁性，退火温度提高，GMI 效应减小，达到最大 $(\Delta Z/Z_0)_{\text{max}}$ 的 f 也移向更高的频率。说明：软磁性改善给 GMI 效应带来的好影响低于磁畴结构变化带来的坏作用。当退火温度超过 400°C 时，软磁性改善的作用更加重要，以致 $(\Delta Z/Z_0)_{\text{max}}$ 的降低并不像 350°C 退火那么严重。对于 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 、 $\text{Fe}_{90}\text{Hf}_7\text{B}_3$ 和 $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ 纳米晶薄带，它们的 $\Delta Z/Z_0$ - f 曲线表明：在 $100 \text{ kHz} < f < 1 \text{ MHz}$ ， $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ 的 $\Delta Z/Z_0$ 最高（约 30% ），其次是 $\text{Fe}_{90}\text{Hf}_7\text{B}_3$ （约 25% ），最后是 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ （约 10% ）。FeZrB 纳米晶薄带的 GMI 比和 CoFeSiB 非晶薄带的相等。这个结果和两个纳米晶薄带的横向磁导率大于非晶薄带的值的事实完全一致。至于三种纳米晶薄带的 GMI 效应的差异，则主要在于它们电阻率的互不相同。值得注意的是：不论是非晶态的薄带，或是纳米晶薄带，它们的最高 GMI 效应出现在 $f < 1 \text{ MHz}$ 的区域。

8.3.4 玻璃覆盖 GMI 材料和镀有软磁合金薄膜的 GMI 复合合金丝

(1) 带有玻璃覆盖层和去掉玻璃覆盖层的 GMI 非晶丝和纳米晶丝 玻璃覆盖的 $\text{Co}_{68.15}\text{Fe}_{4.35}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{15}$ 非晶丝是用玻璃覆盖熔体快淬法制备的，玻璃覆盖的 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 纳米晶合金丝是用快速凝固非晶丝在 550°C 的真空炉中退火 1 h 得到的。玻璃覆盖层厚 $5 \mu\text{m}$ ，金属芯的直径 $15 \mu\text{m}$ 。对比了覆盖玻璃的 $\text{Co}_{68.15}\text{Fe}_{4.35}$

Si_{12.5}B₁₅ 非晶丝、去除了玻璃覆盖层的丝和冷拔非晶丝的 GMI 比的频率关系 (图 8-17)^[53], 表明: 冷拔非晶丝显示有最灵敏的 GMI 效应, 然后是去除了玻璃覆盖层的丝和玻璃覆盖非晶丝。去除了玻璃覆盖层的丝的性能之所以优于玻璃覆盖丝, 其原因是玻璃去除后应力的释放引起磁导率的提高和矫顽力的减小, 即它具有卓越的软磁性能。

他们改变退火温度, 研究了去掉玻璃覆盖层以后 Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ 丝的 GMI 比的频率关系的变化。因为应力已被释放, 这些丝的软磁性能优于玻璃覆盖丝。500℃的退火进一步释放了应力, 丝的最大 MI 比增大到 15% 左右; 纳米晶一旦形成 (550℃退火 1h), 丝的最大 MI 比就提高到 28% 左右; 退火温度超过 550℃, 晶粒尺寸长大, 软磁性能下降。如果对比没有玻璃的纳米晶丝和玻璃覆盖丝, 前者的 GMI 响应灵敏度要高得多。因为其矫顽力仅为 100A/m, 而后者的矫顽力却大于 400A/m。对于无玻璃覆盖层的纳米晶合金丝, 它的 GMI 响应甚至高于无玻璃覆盖层的 CoFeSiB 丝的值 (约 20%), 接近于冷拔态非晶丝的水平。一根直径只有 15μm 的纳米晶合金丝, 它的 GMI 响应居然达到了直径 30μm 的冷拔态非晶丝的水平, 这一结果再次说明: 优良的软磁性能和灵敏的 GMI 效应之间有着极其密切的联系, 是否存在像竹节状磁畴结构那样的特定磁畴结构, 并不是显现 GMI 效应的唯一条件。在某些情况下, 即使没有合适的磁畴结构, 也还是可以通过适当的退火处理, 得到非常优良的软磁性能, 以补偿缺乏特定磁畴结构的不足。Fe 基纳米晶软磁丝和薄带就是这样一些具有大而灵敏的 GMI 效应的材料的很好例证。

(2) 带有 NiFe 和 Co 基电镀膜的 GMI 复合丝 加利福尼亚圣

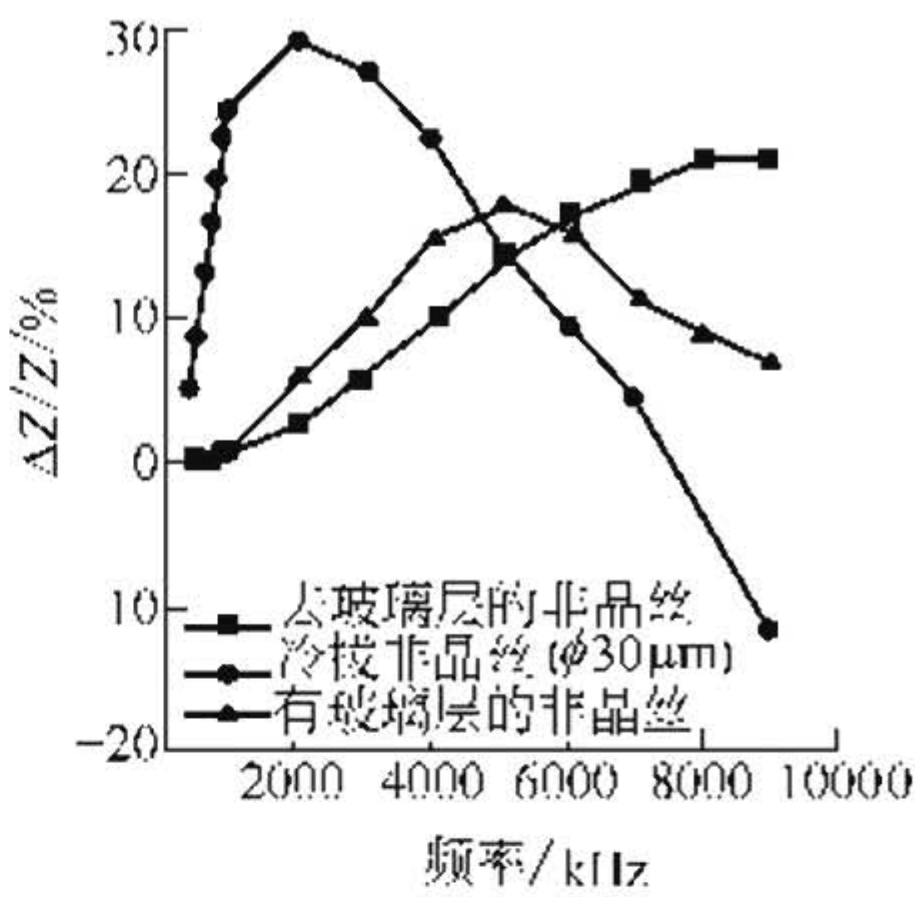


图 8-17 玻璃覆盖 CoFeSiB 非晶丝、去除了玻璃覆盖层的丝和冷拔非晶丝的 GMI 比和频率 f 的关系^[53]

地亚哥大学材料科学与工程研究中心的 R. H. Beach 等发现了一种全新的电镀铁磁膜（管）复合丝，丝的结构如此简单，GMI 效应却高得令人难以置信。图 8-18 是标记着易磁化轴方向的表面电镀 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 的 BeCu 丝的示意图，并给出了在 $f=1\text{MHz}$ 和 $I_{\text{rms}}=60\text{mA}$ 的电流激发下，丝的 R 和 X 随 H_{ex} 变化的曲线。在低磁场区曲线上的陡峭双峰预示着这个材料具有巨大的正 GMI 效应和很高的灵敏度。最近他们和 Eastman Kodak 公司的科学家合作，用这种复合丝制成了尖端的磁场传感器，可以测量强度比地磁场的百万分之一还小的磁场。地磁场将使通着高频电流的丝的阻抗提高 100%。这种传感器有可能应用于超高密度磁信息存储器的读磁头、脑波图、军用传感器和转速计^[15]。

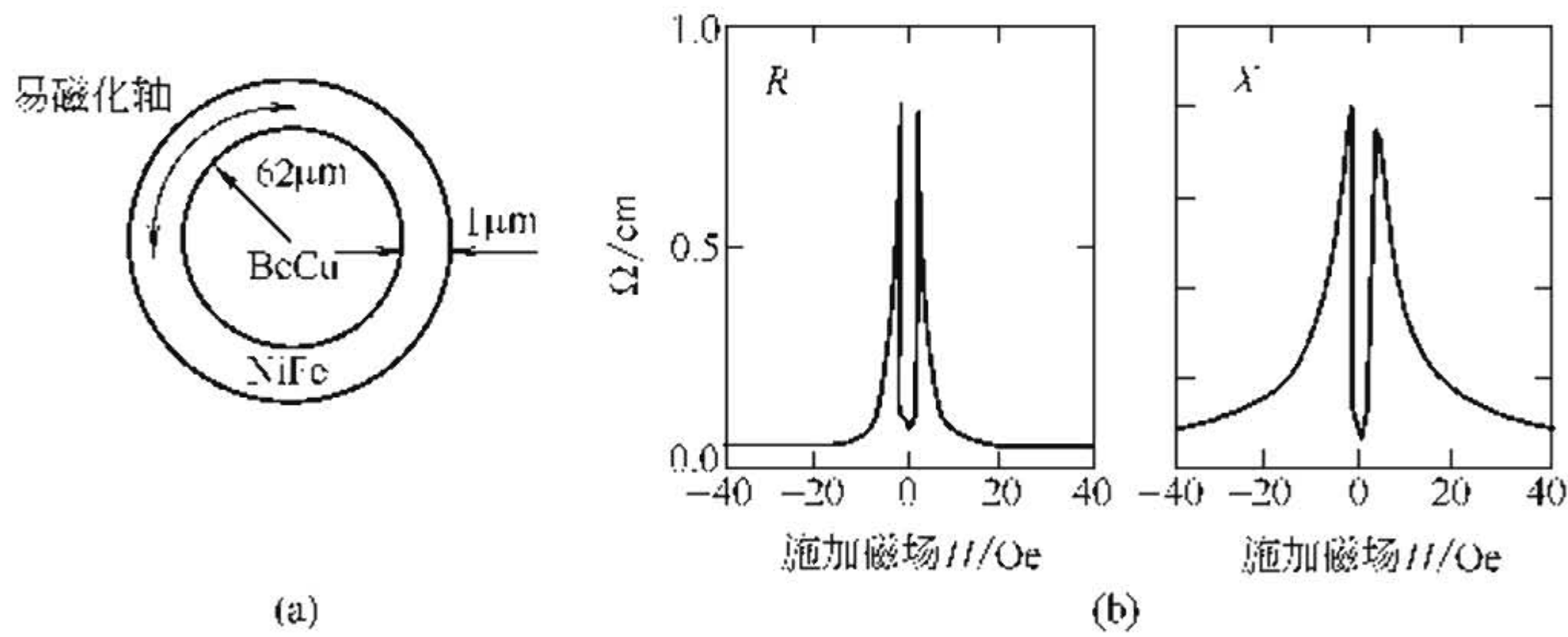


图 8-18 (a)标记着易磁化轴的表面电镀 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 的 BeCu 丝的示意图，每毫安电流在表面产生 2.39A/m 的磁场；(b)丝的电阻 R 和电抗 X 随外加磁场的变化，驱动电流的频率 $f=1\text{MHz}$ ，电流幅值 $I_{\text{rms}}=60\text{mA}$

之后，M. Vazquez 等人进一步深化了上述的这项研究，将电镀了 Co 基和 NiFe 软磁薄膜（管）的 Cu 丝扩大成为他们研究的对象^[42]。他们制备了带有厚度为 $9\mu\text{m}$ 的 CoP 电镀膜的 Cu 芯复合丝，测定了磁滞回线和 $\Delta Z/Z$ ，并用磁力显微镜（MFM）摄取了丝的外表面磁畴结构的照片。通过综合评估发现：这个材料具有径向磁各向异性，同时大致在 $H_k=H_{\text{irrv}}$ 的地方的 $\Delta Z/Z-H_{\text{ex}}$ 回线上，出现了巨大的磁滞效应（在这里， H_{irrv} 是他们所定义的材料“不可逆场”， H_k 是材料的各向异性场）。这和呈现很大 MI 磁滞效

应的电流退火 Fe 基合金丝十分相似。因为两者都存在着径向各向异性分量, 因此, 径向各向异性分量可能是产生巨大的 MI 磁滞效应的原因。此外, 他们还研究了具有轴向磁各向异性的电镀了 NiFe 膜的铜丝的磁滞回线和 $\Delta Z/Z-H_{\text{ex}}$ 回线。从它具有大 Bankhauen 效应特征的轴向磁滞回线 (带有开关场的矩形磁滞回线) 的事实判断, 可以断定, 轴向磁场退火处理在复合丝中诱导产生了的轴向磁各向异性。显然, 在这类复合丝中也出现 MI 的磁滞效应, 但是比具有径向各向异性分量的复合丝的磁滞效应要小得多。

N. Usov 所做的理论计算指出了^[20]: 丝的外壳是软铁磁性非晶薄壁管, 中心的芯体是为非铁磁性金属或合金丝, 其电导率大大高于外壳的导电率。适当选取芯体丝的半径 a 和复合丝的半径 b , 使外壳的厚度 $(b-a)$ 正好等于设定频率下激发电流的趋肤深度 δ 。这时复合丝显示的 GMI 效应对磁场的灵敏度将有比单纯的实心非晶丝更高。

8.4 GMI 非晶材料的应用和 GMI 微磁传感器

8.4.1 微型、高灵敏度、快速响应、低功耗 GMI 微磁传感器的开发和芯片化生产

K. Mohri 在 1993 年 8 月 RQ-8 (第 8 次国际快淬会议) 会议上首先提出利用零磁致伸缩非晶丝中的 GMI 效应开发高灵敏的微磁传感器的计划。之后, 在许多会议上出现了大量有关 GMI 效应和传感器的研究和开发的报道。如在 INTERMAG1994 (1994 年国际磁学会议) 的卫星会-非晶丝讨论会、GMI 分会以及 MMM Conf. 1999 (1999 年在名古屋举办的磁学和磁性材料会议) 的 GMI 分会上, 该项研究计划成了会议讨论的主题。

(1) 灵敏的和低功耗的微磁传感器的开发 K. Mohri 等人首先利用 Co-Fe-Si-B 非晶丝的 GMI 效应, 研制成最初的 GMI 磁场传感器。他们把非晶丝弯成发卡的形状, 长 5mm 的, 以 30mA、10kHz 的电流激发, 在丝轴的方向上施加一个 0.4kA/m 的直流磁场, 感生电压下降 40%^[54]。这种 MI 探头可用于旋转编码器磁头

和无绳数据板。此后，此元件被称为与磁场相关的电感元件，其功能与 Matteucci 元件非常相像，但是，此时的丝不需要作任何扭转处理。

T. Kawashima 等人研制了高线性度的灵敏的小尺寸磁场传感器^[55]。他们采用一对长 2mm 的 MI 元件和用负反馈线圈施加直流偏磁场的方法，对外磁场在 MI 元件上所感生的电压信号进行解调，输入 IC 差动微分器。可用于数字记录的磁记录头，也可用它制成多头阵列磁场传感器，用于探测空间磁通量的分布。利用 30 μ m 非晶丝的倍频 MI 效应可制成笔输入计算机的透明型无绳、无键盘数据输入液晶显示板，笔输入的点的探测分辨率达 0.3mm，输入速度为 150 点/s^[56]。

K. Mohri 用长 5mm、直径 30 μ m 的 MI 元件开发成灵敏的开关二极管多谐振荡电路磁场传感器^[56]。在每个 MI 元件中产生反 MI 效应，用线圈将 20A/m 的直流偏磁场反向地加于 MI 元件上， $H_{\text{ex}}=0$ 时的振荡频率为 1MHz， $H_{\text{ex}}=400\text{A/m}$ 时振荡频率由 900kHz 变到 2.7MHz，可实现显著的频率调制 (FM)。采用这样的 FM 电路可开发快速响应和稳定的遥测型磁场传感器。

Y. Yoshida 等用两根长 10mm、直径 100 μ m 或长 1mm、直径 30 μ m 的非晶丝和两个 N 沟道结场效应管 (FET) 开发了振荡频率 200MHz (或 220MHz) 的 N-沟道，耗散型多谐共振振荡器。在每一根丝上加一个适当的偏磁场，开发了高速电流传感器^[57]，应用调幅 (AM) 原理可以线性地探测小至几个奥斯特、截止频率达 20MHz 左右的高频场。用于等离子炉中 13.5MHz 等离子电流的非接触测量，以及用于放电电流和其他高速电磁现象的探测。虽然其振荡频率非常高，但其测量灵敏度仍能与磁通门传感器相当。

K. Mohri 等采用两个 1mm 长的 MI 效应元件和两个场效应管构成了一个 200MHz 的共振多谐振荡桥路，研制成高灵敏度、快速响应磁场传感器。可以灵敏地检测直径为 30mm、有 512 个极的旋转编码器的表面磁通量^[27]。

K. Mohri 等已研制成灵敏的快速响应微磁传感器。探头的尺寸约 1mm，磁通检测灵敏度约 $7.96 \times 10^{-4} \text{A/m}$ ，当激发电流频率

为 200~300MHz 时,快速响应的截止频率为 20~30MHz。在电路中使用负反馈线圈,使传感器具有高的温度稳定性,最高工作温度约为 180℃。在采用 Colpitts 自振荡电路时,功耗<10mW。用 GMI 元件已制成计算机新一代磁头,长 1mm、 $\phi 30\mu\text{m}$ 、非接触式、灵敏度 $7.96 \times 10^{-5} \sim 7.96 \times 10^{-2} \text{ A/m}$ 、快速响应频率 0~100MHz、使用温度-50~180℃、功耗<10mW。它将代替目前使用的磁通门磁头和薄膜 GMR 磁头。GMI 磁头与多层膜 GMR 磁头相比较,其磁场探测灵敏度可高出一到两个数量级。而且 GMI 磁头没有磁滞,也没有线圈,它与被测磁盘间可以为非接触的,因此,它比薄膜磁头可以有更大的间隙。GMI 探头是同时具有高灵敏度、微型尺寸和快速响应三大优点的唯一的一种探头。它不但可用于计算机磁头,而且,可做成旋转编码器中的磁头。磁头顶端离磁体表面的距离可以达到 0.5mm,使器件的装配大大简化^[58]。

在 Colpitts 电路 GMI 传感器的非晶丝上,加一个 79.58A/m 的直流偏磁场,利用 23.87A/m 左右的地磁场,可以制成方向传感器。

采用 Hartley 振荡器型的共振多谐振荡电路,它由一对直径 50 μm 、长 5mm 的 CoFeSiB 非晶丝和 $C=1000\text{pF}$ 的电容构成,振荡频率 400kHz。它和一块厚 1mm、直径 3mm 的 SmCo 磁体组成一个磁体位移传感器^[58]。工作点位于 7mm 处,高灵敏度的线性区约 4mm。这种传感器已用于眼睑疲劳度测定仪等生物运动测试仪^[59],磁体粘贴在眼睑上,传感器固定在眼镜框架上。

采用一对 1mm 长、30 μm 的 GMI 元件、场效应管和直流偏磁场构成了多谐振荡共振型高线性 GMI 传感器^[58]。非线性度小于满量程 FS 的 0.1%FS ($\pm 23.87\text{A/m}$),截止频率约 20MHz。具有很宽的动力学范围和快速响应的场传感器可用于静态满量程数百安培、电涌电流数千安培的大电流传感器。此时,GMI 元件在低灵敏度状态下工作,这有益于实现宽阔的动力学范围。大电流(大磁场)传感器使用一对直径 130 μm 、长 5mm 的快淬态非晶丝,使用负反馈线圈以改进其线性度、频率特性和温度稳定性。在共振电路中使用 $C=1000\text{pF}$ 的电容,振荡频率为 10MHz。丝上的电压随外

磁场 ($7.96 \times 10^3 \text{ A/m}$) 而线性地增加, 最大的变化为 11%, 截止频率约 300kHz, 最高工作温度 130℃。

奥地利维也纳工业大学 H. Hauser 等采用直径 $30\mu\text{m}$ 、长 $70\mu\text{m}$ 的 Co-Fe-Si-B 非晶丝构成 Colpitts 自振荡电路, 研制成 GMI 磁场传感器, 分辨率 100nT, 可再现地测定 $100\mu\text{m}$ 的机械结构的磁条编码的表面磁通分布。他们还采用直径 $30\mu\text{m}$ 的 FeCoSiBNd 非晶丝开发了两类 GMI 传感器。用激光显微焊接方法将长 $30 \sim 100\mu\text{m}$ 的丝焊入集成化的调频电路中, 制成磁条码的表面磁通分布传感器。并与表面声波应答器联合, 制成样机, 应用于轮胎磨损传感器。两种传感器具有高的灵敏度, 直流场的分辨率为 100nT, 带宽 10MHz^[60]。

我们采用调频电路和锁相环电路研制成高灵敏度的 GMI 传感器, 在北京地区不同方向上的地磁场 (最大 43.37A/m) 作用下, 传感器的输出电压由 1.5V 变到 3.7V。这是迄今为止世界上微磁传感器中的最高灵敏度。振荡电路的频率为 750MHz^[35]。

(2) 各种磁场传感器和应力-阻抗 (SI) 传感器的对比 表 8-5 总结概括了各种不同磁场传感器和应力传感器的基本性能和参数。

表 8-5 不同磁场传感器和应力传感器的基本性能和参数

传感器	探头长度/ μm	分辨率/(A/m)	功耗/mW
MR 传感器	1~100	1.26×10^{-3}	10
GMR 传感器	1~100	1.26×10^{-4}	10
磁通门传感器	20~30	$1.26 \times 10^{-8}(\text{ac}), 1.26 \times 10^{-6}(\text{dc})$	1000
GMI 传感器	1~2	$1.26 \times 10^{-8}(\text{ac}), 1.26 \times 10^{-6}(\text{dc})$	10
SI 传感器	1~5	1mg, 0.1Gal.	

(3) GMI 微磁传感器的芯片化生产 在 1997 年, 日本决定以 CMOS IC 总体电路作为脉冲电流驱动的 GMI 传感器的总体电路, 这促进了微型传感器大规模生产的 ASIC 技术的发展。也是在 1997 年, 负磁致伸缩 CoSiB 非晶丝的应力-阻抗 (SI) 效应被发现, 为应力 (应变) 的超高灵敏度探测提供了条件, 应变测量因子达 2000~4000。



和通常的磁传感器相比，使用 CMOS IC 整体电路的 GMI 传感器有很多优点。1999 年以来，在日本科学技术协会（JST）的支持下，用爱知制钢公司研制的 GMI 模块芯片已经生产了 100 种以上有应用前景的产品。他们采用 Unitika Ltd. 制造的直径 $30\mu\text{m}$ 、长 3mm 的、磁致伸缩几乎为零（ $\lambda=-10^{-7}$ ）的 CoFeSiB 非晶丝，用 $t_r=5\text{ns}$ 的脉冲电流磁化，脉冲电流是由 CMOS 反向多谐振荡器的方波电压经微分而产生的。特征工作区的 GMI 比值约达 $100\%/Oe$ （ $H_{\text{ex}}=0\sim159.2\text{A/m}$ ，增加 200% ）。在这里，发现（GMR 比） \times （截止频率）=常数。

为了得到了高灵敏度的线性场传感器，采用脉冲偏置技术^[61,62]或扭应力退火非晶丝^[63]技术，可将 GMI 工作点设定在特征工作区，并采用负反馈技术消除磁滞。

采用 CMOS 反转电路并施加直流偏置磁场可获得线性的 GMI 效应^[64]。构成一种工作范围宽 $\pm 238.73\text{A/m}$ 、快速响应（截止频率 $f_{\text{cut off}}=300\text{kHz}$ ）的线性磁场传感器。

采用模拟开关电路，在非晶丝上绕制拾波线圈，其上所感生的脉冲电压的高度 E_c 随 H_{ex} 而变化，这种变化具有很好的线性特征^[2]。

CMOS IC 整体电路适合于 GMI 微型传感器的大规模 ASIC 生产，作为传感器探头的非晶丝是用脉冲电流驱动的，其作用是作为脉冲高度调制（PHM）元件用 CMOS IC 和非晶丝 MI 探头可以做成线性度很高、快速响应和高稳定性的传感器（图 8-19）。它的电路由 CMOS 反转多谐振荡器、微分器、连接着差动放大器的平衡探测器以及负反馈电路所组成^[65,66]，如图 8-20。

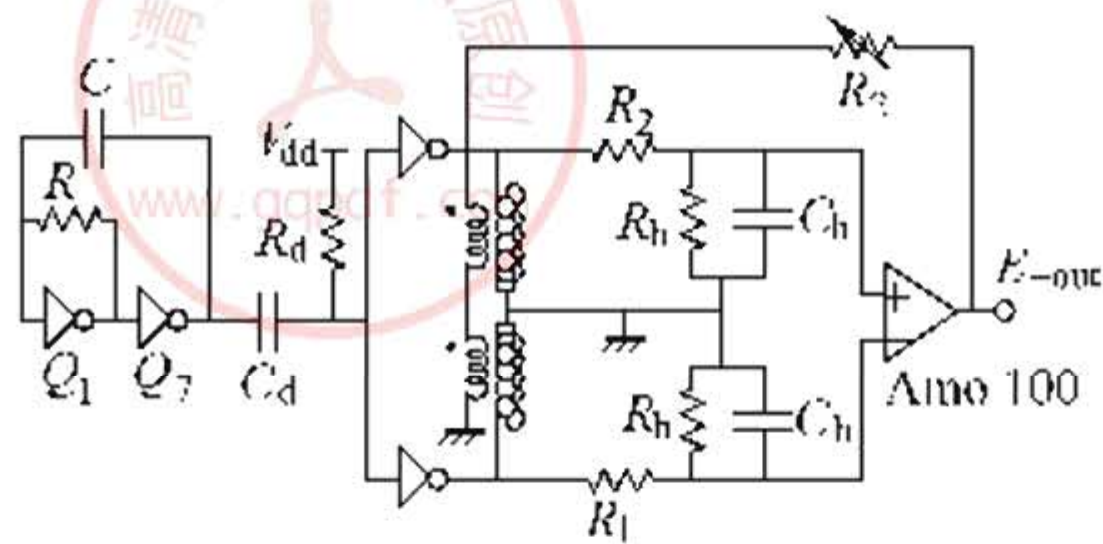


图 8-19 采用脉冲偏置的线性磁场传感器^[65]

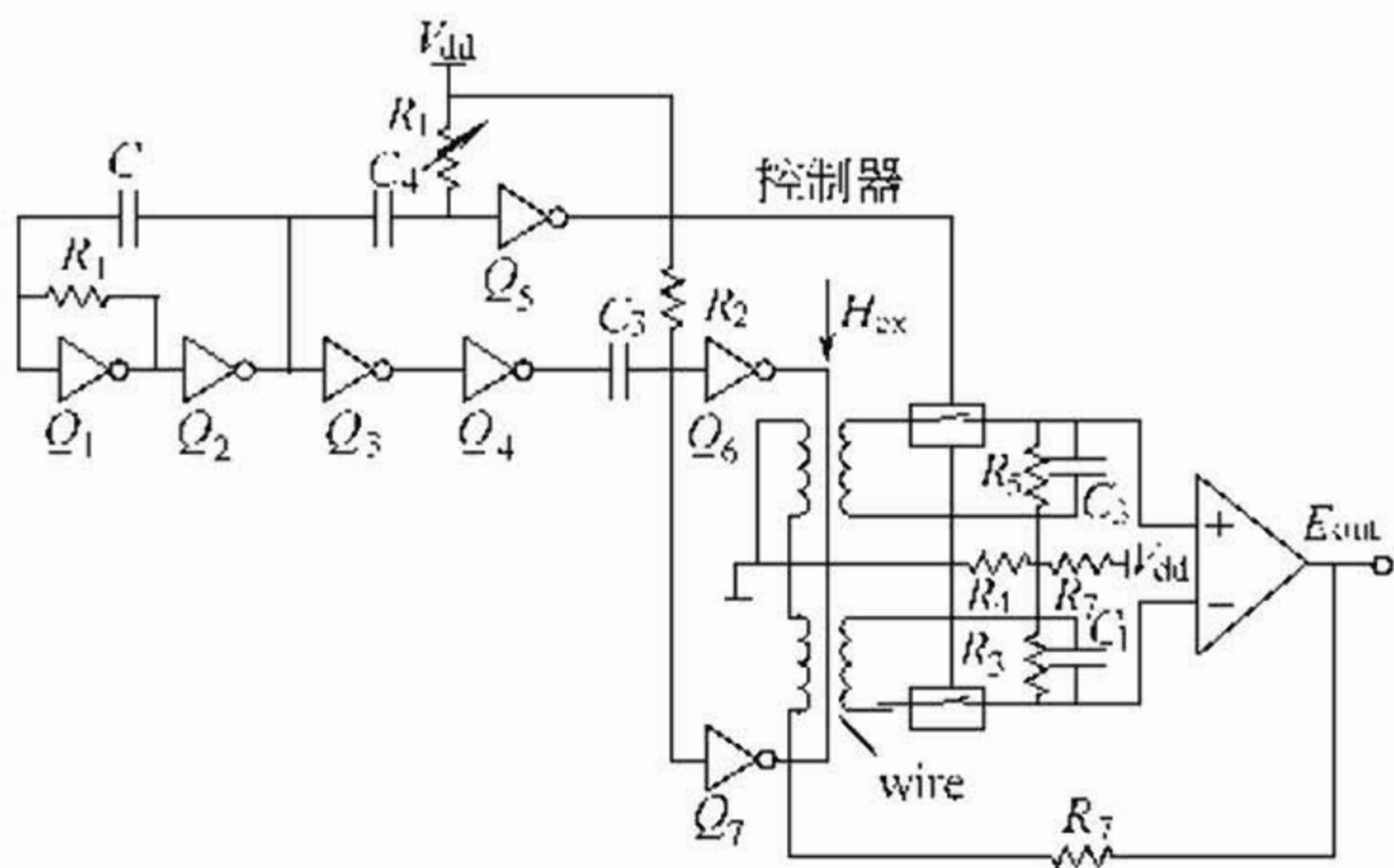


图 8-20 采用模拟开关的线性磁场传感器电路^[66]

传感器电路的场探测特性是高度线性的，无滞后，可用 R_f 加以调节。 R_f 调节十分有效，对于规模化生产和快速响应 ($f_{osc} = 3.2\text{MHz}$ 时， $f_{\text{cut-off of } H_{ex}}$ 约为 100kHz) 特性的提高具有重要意义。

MI 传感器有许多优点和特点，特别可应用于探测微小空间、微小质点和磁偶极子的磁信息，可用便携式和袖珍微型传感器建立起新的智能测量和控制系统，如图 8-21。



图 8-21 智能测量系统

8.4.2 GMI 传感器的应用

(1) 便携式数字显示地磁场传感器 ALPS 公司制造的便携式数字显示地磁场传感器，分辨率 10^{-7}T ，数字显示，满量程 $\pm 1.5 \times 10^{-4}\text{T}$ ，低功耗（约 20mW ），高温稳定性：在 $-40 \sim 85^\circ\text{C}$ 之间， $<0.02\%$ ；传感器用 4 节 4 号电池可连续工作 5d，在班机上可稳定地测量地磁场。

(2) 脑肿瘤传感器^[67] 用笔型 GMI 传感器可改善脑肿瘤外科手术的效果。它以 $10 \times 10^{-6}\text{T}$ 的分辨率，探测固定于脑肿瘤上带有 Monocronal 抗体的磁性质点，抵消微分型 GMI 传感器中均匀的干扰场。这样就可以探测脑肿瘤。因为正常组织与癌组织具有同样

的颜色,所以外科手术大夫用肉眼不能辨别它们的差别。

(3) 用于感应电动机控制的二次电流传感器^[68] 监控感应电动机的二次(转子)电流(I_2)对于精确的速度和扭矩控制是十分重要的。二次电流的滑动频率和振幅与扭矩成正比。GMI传感器安装在端环位置的轴孔内。由于GMI传感器具有高的温度稳定性,因此可稳定地探测二次电流 I_2 。

(4) 车辆通行状况测量和记录盘^[69] 精确的交通控制系统需要精确的车辆交通监控系统。人们已经研制成车辆通行状况测量记录盘。其中安装了两个GMI传感器、一个微型计算机和一个IC记忆器。利用两个GMI传感器输出波形的交叉相关函数,记录在IC记忆器中,车辆的通行方向、速度、车辆长度都能在微型计算机中计算出来。该系统可记忆2000辆车辆的信息。

在美国2002年陆军研究实验室博士后奖学金项目中,传感器和电子器件部分列有两个与上述产品有关的研究课题。

① 研究性能更好的用于微磁传感器的材料 研究与微型传感器有关的磁传感技术和磁传感器材料。开发性能进一步提高的材料以满足微磁传感器使用的要求。设计和建立实验室内试验模拟装置,在探测军车和战斗人员引起战场上的磁噪声时遇到的小磁场下,对现有和正在发展中的工艺、磁传感器和材料进行评估。候选的材料并不限于各向异性磁电阻(AMR)材料,而应包括巨磁电阻(GMR)材料、巨磁阻抗(GMI)材料和铋纳米层材料。

② 探测战场上军车和陆军部队的微磁传感器 表征磁传感器对战场上各类目标的探测范围,评估与磁异常探测有关的干扰和噪声,确定自动运行而不易被发现的地面磁传感器(UGS)系列样品和设计目标。设计、制造安置在战场地面上以探测军车和地面部队运动的磁传感器样机 and 对其进行实验评估。设计、制造安置在地面下0.3~0.6m探测军车和部队调动的微磁传感器,并对其进行实验评估。

(5) 微型、超高灵敏度、快速响应电子罗盘 日本丰田集团旗下的爱知制钢公司最近采用GMI非晶丝开发出外形尺寸为4.6mm×5.3mm×0.8mm的微型双轴地磁传感器模块,其灵敏度为美国

Honeywell 公司生产的磁阻 (MR) 传感器模块灵敏度的 100 倍。该产品将用于具有 GPS 功能的手机,在手机屏幕的地图上显示用户所在位置及前进方向(方位),可精确到 1° 。可用于纳米武器,如全长 152mm,重约 85g 的“微星”无人侦察机,作为自主式导航装置。可用于汽车上的 ABS、防滑刹车系统及发动机的控制装置(每台车都要安装数十个)。

日本 KDDI/冲绳 Cellular 电话公司从 2005 年 3 月中旬发售配备电子罗盘功能的 CDMA One 手机“C3003P”(由松下通信工业制造),采用地磁传感器判别终端“方向”,与 GPS 的定位功能相组合,实现步行者导航功能。手机价格因此而提高数千元。

(6) 编码器磁头 编码器是数据远传技术和计算机技术必不可少的重要器件,日本应用 GMI 非晶丝已开发成 1000 对极的编码器磁头,其灵敏度、响应速度和微型等方面都具有其他编码器磁头无法比拟的优势。

(7) 通信系统脉冲相位调制器 (PPM) 采用直径 $30\mu\text{m}$ 的张应力退火 Co-Fe-Si-B 非晶丝开发了新的通讯用具有二次高通滤波器 (HPF) 的脉冲相位调制器 (PPM)。结构简单、精度高、线性相调制范围宽(在 $I_s = \pm 8\text{mA}$, 10kHz 处, $|\varphi| = 0.5\pi\text{rad}$)。用三角交流电(载体)和低频讯号电流 I_s 丝作为的激发电流。PPM 信号用锁存器解调 (RS-FF)。使用 PPM 器件和频率调制 (FM),可实现无噪声通信^[70]。

8.4.3 应力-阻抗 (SI) 效应和 SI 传感器

当以高频电流或尖锐的脉冲电流激发负磁致伸缩 CoSiB 非晶丝时,产生趋肤效应,阻抗也灵敏地随所施加的应力而变化。

采用直径 $20\mu\text{m}$ 或 $30\mu\text{m}$ 、 $\lambda = -3 \times 10^{-6}$ 的冷拔-张应力退火 CoSiB 非晶丝,可以获得应变测量因子为 2000~4000 的灵敏度极高的应变仪。CoSiB 非晶丝 CMOS SI 传感器电路,利用非晶丝的高抗张强度和高抗腐蚀的特性,制成了高灵敏的分辨率达 1mg 的重力传感器^[28]和分辨率达 0.1g 的加速度传感器^[30]。

SI 传感器可探测人体、植物和人工仿真结构的非常小的动作和振动。

(1) 指尖血管脉动仪 (FTP)^[71] 应用 SI 应力传感器可稳定地探测指尖血管脉动 (FTP) 的波形和速度。用图显示吸烟时 FTP 波形的变化。FTP 的振幅随吸烟而锐减, 然后, 在几分钟后恢复。FTP 也能反映健康状况和用于诊断血液循环系统。

(2) 机械脑造影图^[72] 闭上双眼, 用分辨率为 0.1g (重力加速度) 的 SI 加速度传感器探测脑门中间位置上微小的皮肤变形, 以反映脑的活动, 包括其心理活动。用这种机械-脑造影图可以表示休息时、疲劳时、回忆忧伤的经历、想到光明的未来和睡眠时脑的活动波形。

参 考 文 献

- 1 Beach R S, Berkwitz A E. *J Appl Phys*. 1994, 76 (10): 6209
- 2 Panina L V, Mohri K. *Appl Phys Lett*. 1994, 65 (9): 1189
- 3 Panina L V, Mohri K. *J Magn Magn Mater*. 1996, 157/158: 137
- 4 Yamasali J, Humphrey F B. *J Appl Phys*. 1988, 63 (8): 3949
- 5 Mohri K, Humphrey F B. *IEEE Trans Magn*. 1990, 26: 1789
- 6 Panian L V, Mohri K. *J Appl Phys*. 1994, 76 (10): 6198
- 7 章复中等. 全金属型巨磁-阻抗非晶丝的研究. 中国国防科学技术报告, 2000-01-20
- 8 Takajo M, et al. *IEEE Trans Magn*. 1993, 29: 3484
- 9 Antonov A S, et al. *Physica*. 1997, A241: 425
- 10 Usov N A, et al. *J Magn Magn Mater*. 1997, 174: 127
- 11 Usov N A, et al. *J Magn Magn Mater*. 1998, 185: 159
- 12 Landau, Lifshitz. *Electrodynamics of Continuous Media*. 2nd ed.. New York: Pergamon. 1984
- 13 Antonov A S, et al. *IEEE Trans Magn*. 1997, 33: 3367
- 14 Knobel M, et al. *J Appl Phys*. 1996, 79 (3): 1646
- 15 Beach R S, et al. *Appl Phys Lett*. 1996, 68: 2753
- 16 Rudkowski P, et al. *J Magn Magn Mater*. 1996, 160: 313
- 17 Morikawa T, et al. *Tech Digest of 13th Sensor Symp*. 1995, 93
- 18 Antonov A S, et al. *Fizika. Metall Metalloved*. 1997, 3 (in Russian)
- 19 Panina L V, et al. *Physica*. 1997, A 241
- 20 Usov N A, et al. *J Magn Magn Mater*. 1997, 171: 64
- 21 Hagiwara M, Inoue A. *Metal Trans*. 1982, 13A: 373
- 22 Unitika Lid. *Amorphous Metal Fibres Data Sheet*
- 23 Kimura K, et al. *IEEE Trans Magn*. 1991. 27: 4861
- 24 Costa J L, et al. *IEEE Trans Magn*. 1990, 26: 1792

- 25 Atalay S. Ph. D Thesis, University of Bath, 1992
- 26 Panina L V, et al. *J Appl Phys.* 1994, 76: 6170
- 27 Mohri K, et al. *IEEE Trans Magn.* 1995, 31: 2455
- 28 Shen L P, et al. *J Magn Soc Jpn.* 1998, 22: 677
- 29 Mohri K, et al. *Sensors and Actuators.* 2001, A91: 85
- 30 Shen L P, et al. Sensitive acceleration sensor using amorphous wire SI element combined with CMOS IC multivibrator for environmental sensing. In: Proceedings of the Digest of Intermag. *IEEE* 2000 Toronto, DR-04
- 31 Sanchez M L, et al. *J Magn Magn Mater.* 1996, 163: 132
- 32 Knobel M, J Vazquez. *Magn Magn Mater.* 1997, 169: 89
- 33 Costa-Krämer J L, et al. *IEEE Trans Magn.* 1995, 31 (2): 1261-1265. 44
- 34 Dominguez L, et al. *J Appl Phys.* 1996, 79 (8): 6539
- 35 章复中. 巨磁非晶丝应用技术. 北京科技大学学报, 2001, 8: 23
- 36 Panina L V, et al. *IEEE Trans Magn.* 1995, 31: 1249
- 37 Sommer R L, et al. *Appl Phys Lett.* 1995, 67 (22): 334
- 38 Shu-qin Xiao, et al. *Phys Rev.* 2000, B61 (8): 5734
- 39 Morikawa T, et al. *J Magn Soc Jpn.* (in Japanese), 1996, 20 (2): 553
- 40 Morikawa T, et al. *IEEE Trans Magn.* 1996, 32 (5): 4965
- 41 You-yong Dai, et al. *J Phys. : Condens. Matt.* 2000, 12 (50): 10591
- 42 Vázquez M, et al. *Materials Science Forum.* 1999, 302~303: 209
- 43 Ciureanu P, et al. *J Magn Magn Mater.* 1996, 157/158: 432
- 44 Ciureanu P, et al. *Materials Science Forum.* 1997, 235~238: 717
- 45 Makhotin V E, et al. *Sensors & Actuators.* 1991, A25~27: 759
- 46 Knobel M, et al. *Materials Science & Engineering.* 1997, A236~228: 546
- 47 Chen Chen, et al. *Chinese J Atomic & Molecular Physics.* 1997, 14 (2): 153
- 48 Manjun K U, et al. *J Appl Phys.* 1997, 82 (10): 5050
- 49 Jen S U, et al. *J Magn Magn Mater.* 1998, 177~181: 109
- 50 Sommer R L, Chien C L. *Appl Phys Lett.* 1995, 67: 857
- 51 Machado F L A, et al. *Phys Rev.* 1995, B51: 3926
- 52 Chiriac H, et al. *Materials Science & Engineering.* 1997, A226~228: 646
- 53 Chiriac H, et al. *Materials Science Forum.* 1999, 302~303: 234
- 54 Mohri K, et al. *IEEE Trans Magn.* 1992, 28 (5): 3150
- 55 Kawashima T, et al. *IEEE Trans Magn.* 1993, 29 (6): 3168
- 56 Mohri K. *Materials Science and Engineering.* 1994, A185: 141
- 57 Yoshida Y, et al. *IEEE Trans Magn.* 1993, 29 (6): 3177
- 58 Mohri K, et al. *IEEE Trans Magn.* 1995, 31 (2): 1266
- 59 Sonoda Y. *IEEE Trans Magn.* 1995, 31 (2): 1283
- 60 Hauser H, et al. Magnetic field sensor by giant magneto-impedance. 1999. Proceedings of the 1999 16th IEEE Instru. & Measure. Tech. Conf. , Venice, Italy, 1999, 1:

275~278. DN-05346625, AN-EIP99084760081

- 61 Gunji T, et al. *J Magn Soc Jpn*. 1997, 21: 649
- 62 Kitoh T, et al. *IEEE Trans Magn*. 1995, 31 (6): 3137
- 63 Kawashima K, et al. *IEEE Trans Magn*. 1995, 35 (5): 3610
- 64 Cai C M, et al. *J Magn Soc Jpn*. 2000, 24: 767
- 65 Kanno T, et al. *IEEE Trans Magn*. 1997, 22 (5): 3658
- 66 Kawajiri N, et al. *IEEE Trans Magn*. 1999, 35 (5): 3667
- 67 Uchiyama T, et al. *IEEE Trans Magn*. 1997, 33 (5): 4266
- 68 Furuta A, et al. *IEEE Trans Magn*. 1999, 35 (5): 3595
- 69 Uchiyama T, et al. *J Magn Soc Jpn*. 2000, 24: 4115
- 70 Bushida K & K Mohri. 日本应用磁气学会志. 1995, 19: 537
- 71 Kusumoto D, et al. *IEEE Trans Magn*. 1999, 35 (5): 3595
- 72 Shen L P, et al. *Digest of J Magn Soc Jpn*. 13aF-11. 2000



第 9 章 磁卡效应材料

众所周知，磁熵是磁性材料中磁矩排列有序度的度量。无序度越大，磁熵就越高。当磁性材料的磁矩排列有序度发生变化时，其磁熵也随之发生变化。磁熵密度很大的磁性材料的磁熵变化将伴随着明显的吸热与放热效应，因此，可以应用于制冷技术中。改变磁矩排列有序度的方法有两个：一是通过施加外磁场来改变磁矩排列有序度，使材料的磁熵发生变化，从而引起吸热或放热，这种现象又称磁卡效应（Magnetocaloric effect）；另一个方法是加热或冷却磁性材料使其通过磁性转变温度，磁矩排列则从有序变到混乱，这时会引起材料磁性比热容的巨大变化。

近年来，利用高磁熵密度材料作为制冷工质（Magnetic refrigerator material）的磁制冷技术已经受到了人们的关注。磁制冷技术发展的直接动力来自低温超导应用技术的发展对提高氦气液化制冷机效率的需求。同时，低温超导应用技术又为磁制冷技术提供了需要的十几特斯拉的预磁场，这样，与目前气体制冷体系完全不同的高效磁制冷技术应运而生。在原理上，它可以实现理想循环，可获得最高的效率，运行可靠、制冷系统体积小和无污染等，因此，在室温温区内的磁制冷技术备受关注，使用没有任何污染并且高效率的磁制冷空调、冰箱已经成为人们追求的目标。近年来由于室温磁制冷技术取得了突破性进展，室温磁制冷技术的实用化已经出现了希望的曙光。

利用磁性材料在发生磁性转变时的磁熵变化，可以将高磁熵密度的磁性材料作为磁蓄冷材料（Magnetic regenerator material）用于小型回热式低温气体制冷机中。这种制冷机的制冷温度在 4.2~20K 之间，可为氦气液化和超导磁场等仪器提供所需的低温环境。例如用于冷却核磁共振成像仪、磁悬浮列车、超导发电机中的大型超导磁场、超导量子干涉仪（SQUID）、射频天文望远镜的传感器

探头和低温冷凝高真空泵等。以往这种制冷机中使用的蓄冷材料只有铅，由于铅的比热容在 15K 以下急剧下降，以致在 10K 温度以下的制冷机制冷效率几乎降为零，温度很难降到 8K 以下。为了提高低温制冷机的制冷效率，在过去的几十年中，人们一直都在努力寻找在 20K 以下具有高比热容的材料。1976 年 Buschow 首先从低温制冷工程的角度研究了磁性转变温度在 20K 以下的稀土-铈 (RRh) 材料的比热容以及它们用作蓄冷材料的可能性。研究表明，这些材料在磁性转变温度附近呈现很大的磁性比热容，比铅的比热容大一到二个数量级。使用这种磁性蓄冷材料的制冷机首次达到了 3.3K 的最低制冷温度，从而证明了这种磁性蓄冷材料的有效性。1989 年，日本研制出价格更低、更具有实用价值的 ErNi 系列磁性蓄冷材料，研究了应用制冷机中的这些材料，并取得了一系列的突破性成果，有力地推动了磁性蓄冷材料的研究。高磁熵密度的磁性材料作为蓄冷材料使用时最大的优点就是不需要重新建立一个制冷体系，只要将商品化的气体制冷机中的蓄冷材料换成磁性蓄冷材料，即可大大提高制冷机效率。目前磁蓄冷材料已经实际应用于制冷机中。

9.1 磁制冷材料及其应用

9.1.1 磁制冷原理

根据热力学第二定律，对于温度为 T 的一个系统，在等温的给以热量 ΔQ 时，该系统的熵变 ΔS 可以表示为：

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \tag{9-1}$$

即系统的吸热或放热与它的熵变 ΔS 成正比。磁性体的 ΔS 是由磁性熵，晶格振动熵，传导电子熵所组成。其中只有系统的磁熵变化才能通过外加磁场进行控制。利用热力学的麦克斯韦尔关系式，可推导出磁熵 S_J 与温度 T 、外加磁场 H 产生的磁感应强度 B 和磁化强度 M 之间的关系：

$$\left(\frac{\partial S_J}{\partial B} \right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B \tag{9-2}$$

这里 $B=\mu_0 H$ 。

在等温过程中，外加磁场变化时产生的磁熵变化为：

$$\Delta S_J(T,B) = \int_0^B \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B dB \tag{9-3}$$

测出磁性物体在各种磁场强度下磁化强度随温度变化的曲线，就可以利用式（9-3）求出磁性物体在施加外加磁场时的磁熵变化。另外，利用自发磁化强度 M_0 的分子场近似表达式，还可以从式（9-3）中求出其理论磁熵变化值。日本的桥本调查了利用顺磁材料作为磁制冷工质的理论磁熵变化 ΔS_J 与制冷工质的有效总角动量量子数 J 值及有效朗德因子的关系^[9,10]。图 9-1 表示了给定朗德因子（ $g=2$ ）时， ΔS_J 随 J 值变化的曲线。图 9-2 表示了给定 J 值（ $J=1/2$ ）时， ΔS_J 随朗德因子变化的曲线，这里设 $T_c=1\text{K}$ 、 $B=6\text{T}$ （ $B=\mu_0 H$ ）。

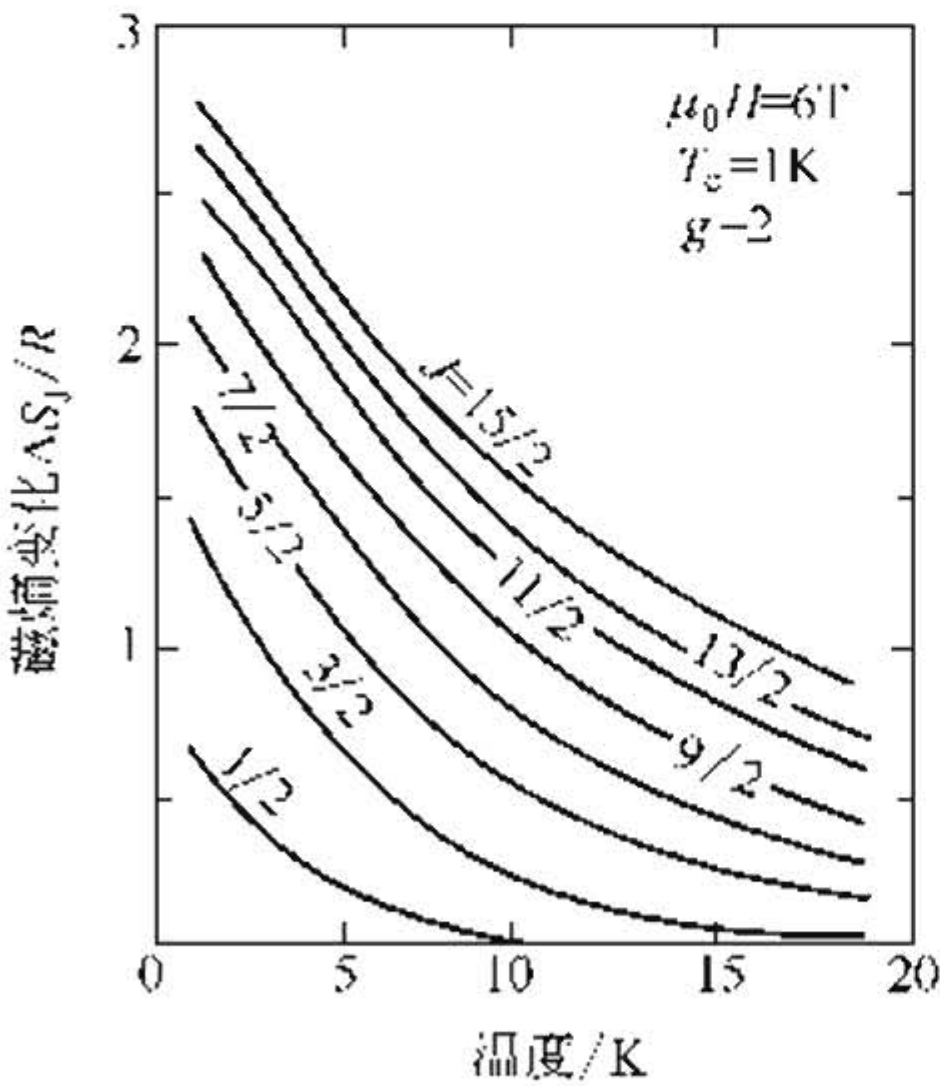


图 9-1 $g=2$ 时 ΔS_J 随 J 值的变化

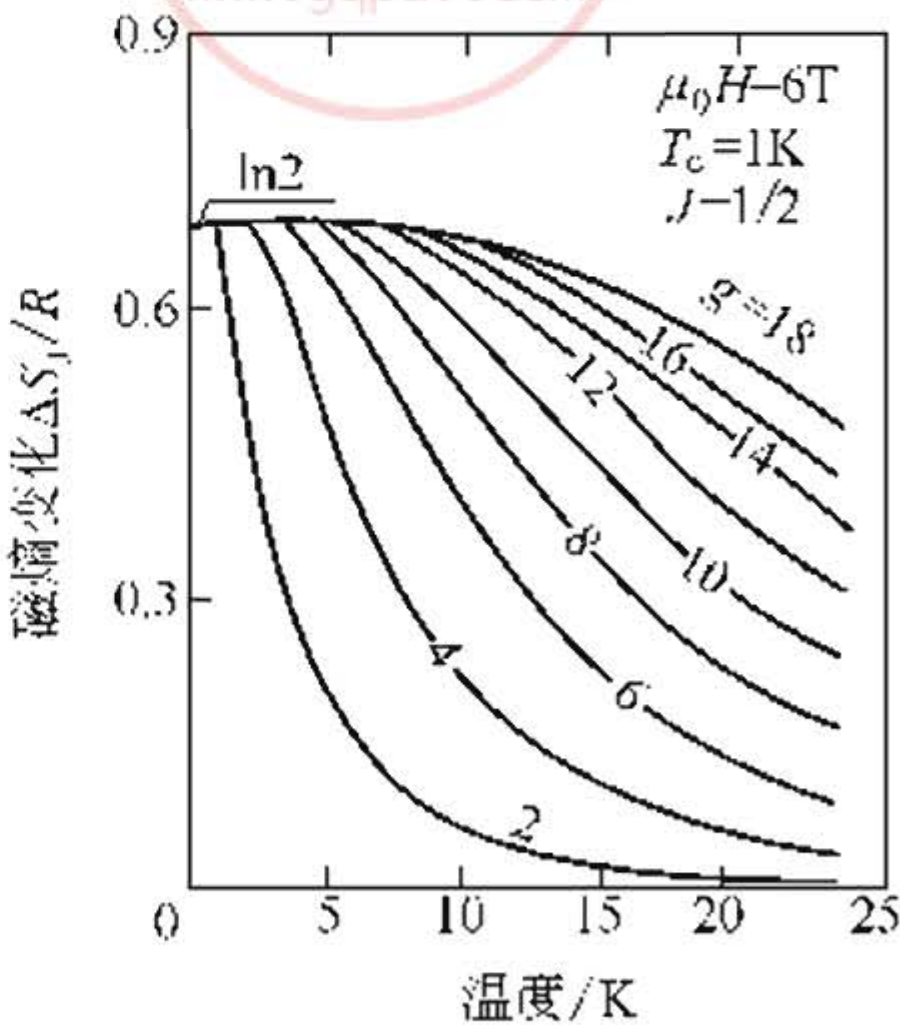


图 9-2 $J=1/2$ 时 ΔS_J 随朗德因子的变化

从图 9-1 可知，对一定的 J ，在绝对温度 0K 时磁熵变化达到最大值 $(\Delta S_J)_{\max} = NkR \ln (2J+1)$ 。这里 k 为玻耳兹曼常数， N 为系统中的磁性离子数目。这一最大值的物理意义是磁矩从完全有序到完全无序变化时产生的磁熵变化。磁熵变化最大值 $(\Delta S_J)_{\max}$ 随 J 值增大而增大。在温度不为 0K 的情况下，由于热扰动干扰磁

矩的有序排列，因而 ΔS_J 随着温度的增大而减少。另外，从图 9-2 可知，对一定的 J ，磁熵变化最大值 $(\Delta S_J)_{\max}$ 是一定的，不受 g 值变化的影响。但是温度增加时的 ΔS_J 减小速率与 g 有关， g 越大， ΔS_J 减小的速率越小。朗德因子 g 实际上反映了外加磁场一定时，由于塞曼效应产生的相邻能级差 $g\mu_B H$ 的大小。在温度为 T 时，如果热扰动能 $kT \ll g\mu_B B$ ，则在该温度下磁矩可以保持高的有序度。而 g 值大的磁性物体可以在较宽的温度范围内保持 $kT \ll g\mu_B B$ ，即磁熵变化随温度下降较慢。因此，可以说 J 值是决定材料的 $(\Delta S_J)_{\max}$ 的重要因数，而 g 值则是反映在一定的外加磁场和温度下实际能从 $(\Delta S_J)_{\max}$ 中得到的 ΔS_J 值的大小。另外， ΔS_J 随外磁场 H 和样品中的磁性离子数的 N 增大而增大。在利用高磁熵密度材料作为磁制冷工质使用时，就是通过控制外加磁场 H 来改变 ΔS_J ，从而达到降温的效果。用式 (9-3) 求出的理论熵变值可以指导我们选择高磁熵密度的制冷工质，但理论值与实际的 ΔS_J 会有一定的偏差。

磁性物体中由晶格热振动引起的晶格系统的比热容 c_L 可用德拜近似来考虑：

$$c_L = \frac{9Nk}{x_D^3} \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \tag{9-4}$$

式中 $x_D = \theta_D/T$;
 θ_D ——德拜温度。

晶格系统的熵 S_L 可以用比热容积分求得， $S_L = \int_0^T (c_L/T) dT$ ，

因此， S_L 只是温度 T 和德拜温度的函数，与外加磁场无关。在绝热退磁时，首先由于磁场的变化磁性系统的温度从 T_1 变为 T_2 ，然后通过系统间的热交换，晶格系统的温度也从 T_1 变为 T_2 ，达到新的热平衡。这样晶格系

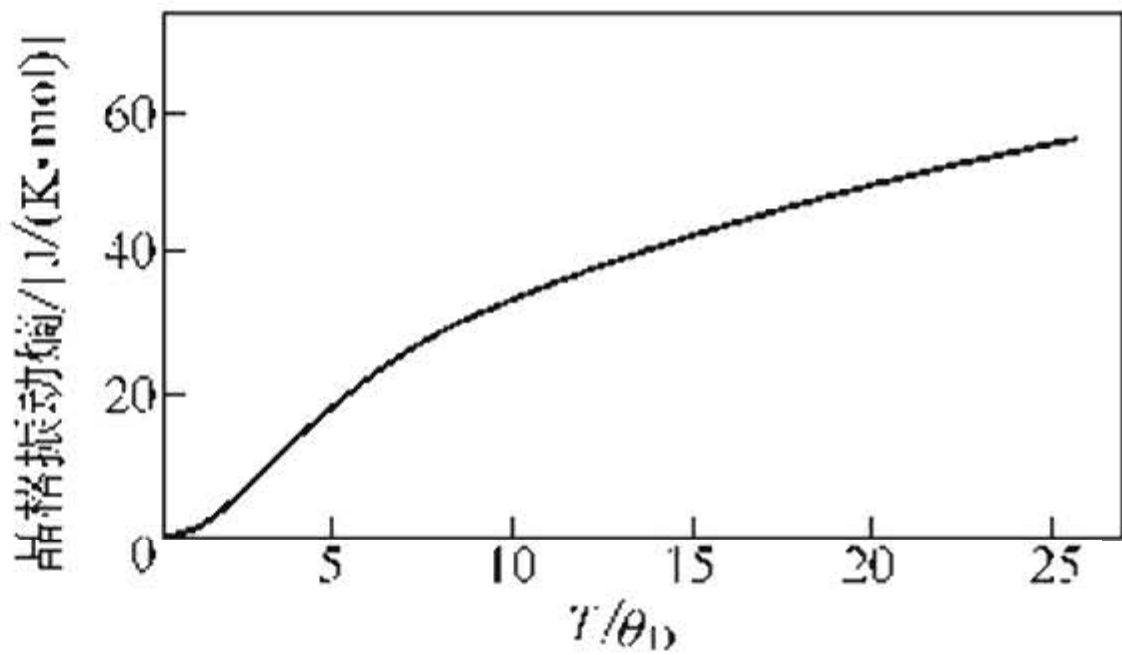


图 9-3 晶格热振动熵 S_L 随温度 T/θ_D 的变化

统的熵 S_L ，实际上成为磁制冷技术中的所谓“热负载”，因此在磁制冷技术中，希望 S_L 越小越好。图 9-3 是 S_L 随 T/θ_D 变化的曲线，从该图可知， S_L 随 T/θ_D 增大而增大。在低温 ($T < 20\text{K}$) 范围，因温度较低，热扰动一般不大，可以期望选择 θ_D 大的制冷工质，使它的 S_L 与 ΔS_J 相比可以忽略不计。当温度增加到室温时， S_L 将急剧增加，此时在磁制冷技术中如果不考虑除去 S_L ，就不能得到有效的制冷效果。

电子系统的熵 S_e 和温度成比例，比例系数是电子的比热容系数 γ ，即 $S_e = \gamma T$ 。因为 γ 一般很小，在 $10^{-3} \sim 10^{-4} [\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K}^2)]$ 左右，因此在磁性系统熵与晶格振动系统的熵比较大的时候，电子系统的熵可以忽略不计。

综上所述，选择磁制冷工质时，为了得到高密度磁熵，其有效的角动量量子数 J 和朗德因子 g 必须尽可能大，且单位体积内含有的磁性离子数尽可能多；为了降低 S_L ，材料的 θ_D 也要尽可能大。除这些条件外，还必须注意材料的热传导性，涡流损耗的大小以及价格等因素。

9.1.2 磁卡效应的测量方法

材料的磁熵变化值和磁卡效应 ΔT 可以从绝热退磁测量，比热容测量，磁熵测量中得到。

(1) 绝热退磁测量 绝热退磁原理如图 9-4 所示。首先将样品在 T_1 的等温状态下加磁场到 $H > 0$ ，这时磁熵将降低 $\Delta S(T_1, H)$ ，然后绝热地将磁场降到 0，样品的磁熵不变化，但是温度下降到 T_2 时， $\Delta T_{ad} = T_1 - T_2$ 就是样品的磁卡效应。由于在磁制冷技术中就是应用了磁卡效应，因此 ΔT_{ad} 是材料主要的磁制冷性能指标。

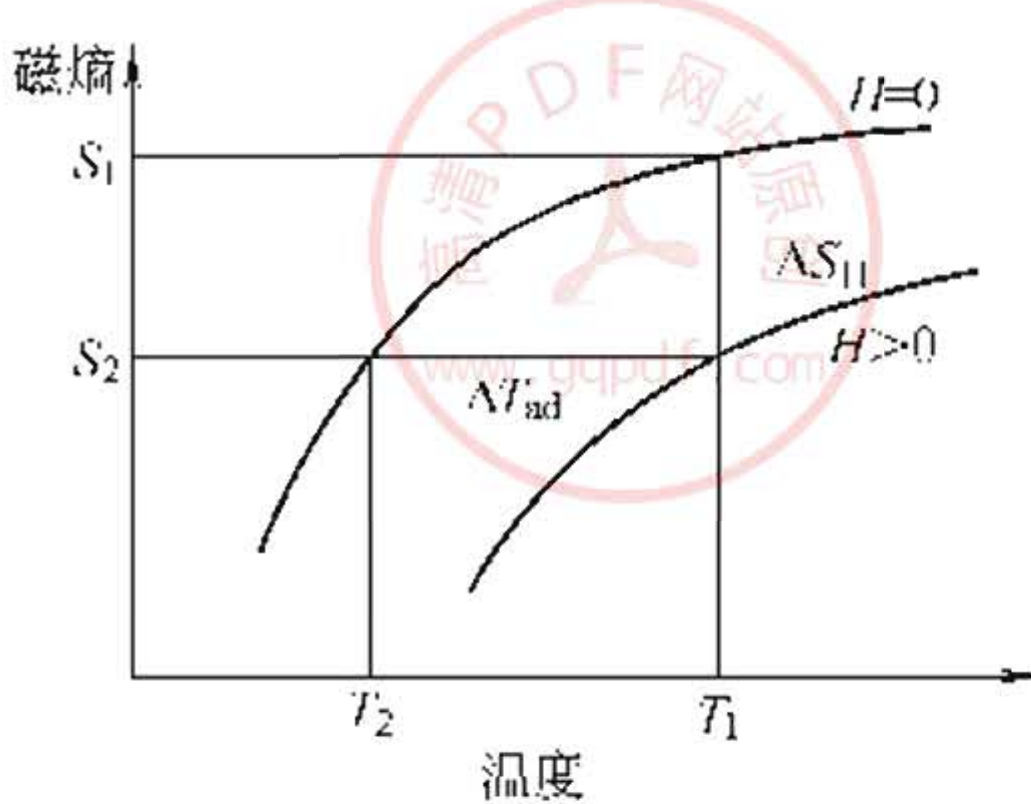


图 9-4 绝热退磁原理

降到 T_2 时， $\Delta T_{ad} = T_1 - T_2$ 就是样品的磁卡效应。由于在磁制冷技术中就是应用了磁卡效应，因此 ΔT_{ad} 是材料主要的磁制冷性能指标。

(2) 从比热容测量推出磁熵值 测量在一定压力下的比热容，根据比热容的热力学定义：

$$S(T, B) = \int_0^T \frac{c(T, B)}{T} dT \quad (9-5)$$

可以推出在温度 T 和磁场 $B = \mu_0 H$ 时的磁熵值 S ，这里 $c(T, B)$ 是在磁场 B 下的比热容。根据公式 (9-5)，可以求出在温度为 T 时磁场从 0 变化到 B 的磁熵变化值 $\Delta S(T, B) = \int_0^T \frac{c(T, B) - c(T, 0)}{T} dT$ ；也可以得到在一定磁场 B 下的 $S(T)$

图，从图中再求出在磁场 B 下的温度随磁熵的变化 $T(S)$ ，用公式

$$\Delta T(B, T) = T(S)_B - T(S)_0 \quad (9-6)$$

则可以推出样品的磁卡效应 ΔT 。这里 $T(S)_B$ 和 $T(S)_0$ 分别是磁熵为 S 时磁场为 B 和 0 时的温度值。由于通过在磁场中比热容的测量可以同时得到材料的磁熵变化值 $\Delta S(T, B)$ 和磁卡效应 $\Delta T(T, B)$ ，因此在评价材料的磁热性能时，磁场中的比热容测试是最有效的方法。用比热容测量和直接法得到的 Gd 的 $\Delta T(T, B)$ 比较表明，二者之间误差大约为 7%^[11]。但是由于各种材料的磁熵来源不一，从实用性磁制冷工质角度考虑，最好是用直接测量法来评价其磁卡效应。

(3) 从磁化曲线测量推出磁熵变化值 由式 (9-3)，可知由磁化曲线可以推出样品在磁场从 0 变化到 B 时的磁熵改变值。在测出居里温度附近各温度下的磁化曲线后，可以用以下公式近似地计算磁熵变化：

$$\Delta S(T, B) = \sum_i \frac{M_{i+1}(T_{i+1}, B) - M_i(T_i, B)}{T_{i+1} - T_i} \Delta B \quad (9-7)$$

这里 $M_{i+1}(T_{i+1}, B)$ 和 $M_i(T_i, B)$ 分别代表在温度为 T_{i+1} ， T_i 时磁场为 B 时的磁化强度。该公式是式 (9-3) 微分后，在 T 点进行泰勒展开再进行积分得到的。

9.1.3 室温磁制冷机

目前在低温 (20K 左右) 主要用卡诺循环磁制冷机，其原理见文献 [9, 10]。在室温温度区间目前采用的是主动式磁制冷 (Active magnetic regenerator refrigerator, AMRR) 机。主动式磁制冷机中高密度磁熵材料既做磁制冷工质又做蓄冷材料，工作原理

如图 9-5 所示。在主动式磁制冷机的低温端和高温端之间有主动式磁蓄冷材料 AMR，它也是磁制冷工质，内部有热交换介质循环。当热交换介质在低温端时，进行绝热磁化，然后移动活塞使热交换介质从低温端移动到高温端，用高温端排热的热交换器排除热交换介质，从 AMR 获得热量，然后热交换介质在高温端进行绝热退磁，移动活塞使得热交换介质从高温端向低温端移动，热交换介质被 AMR 冷却，用低温端的吸热使交换器吸热。主动式磁制冷机和 1976 年 Brown 采用的磁制冷实验装置有些不同，主要是它的蓄冷材料是固体的高磁熵密度材料。

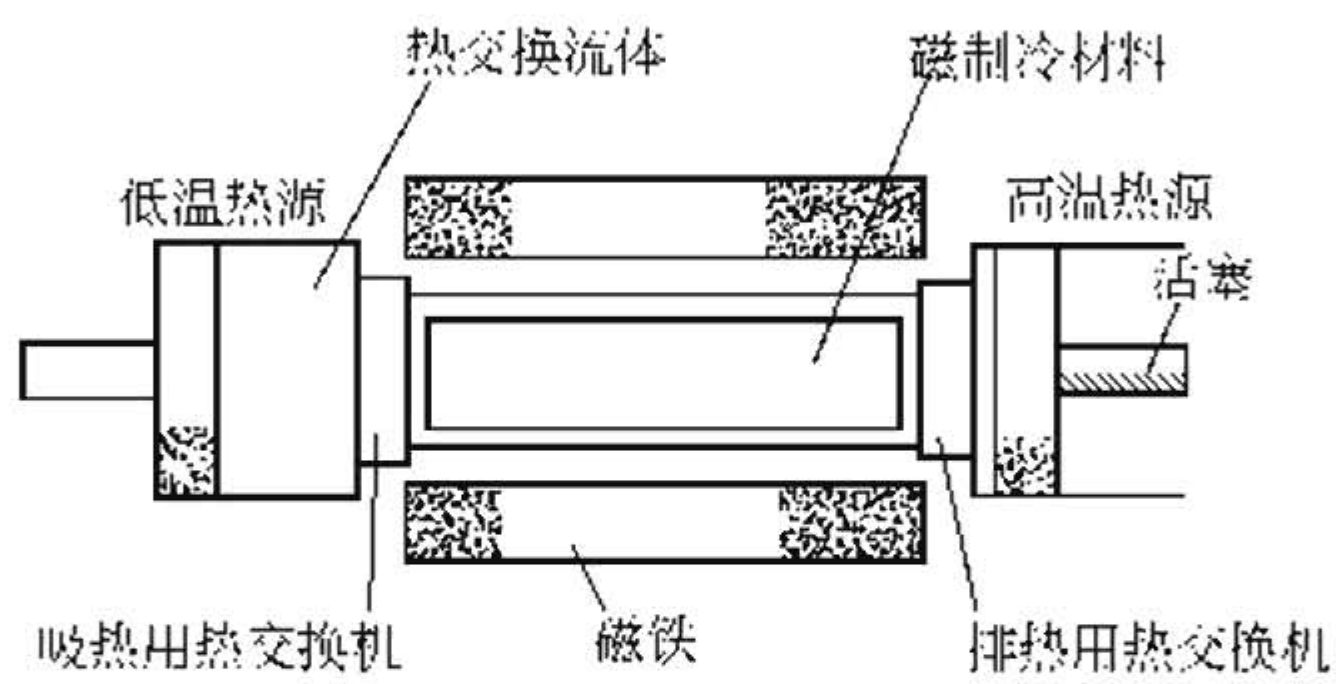


图 9-5 主动式磁制冷机

1998 年美国宇航公司的 Zimm 用主动式室温磁制冷机结构，使用超导磁体产生磁场强度 $\mu_0 H = 5\text{T}$ 的磁场，用 Gd 作为制冷工质，得到了 600W 的制冷能力（相当于家庭用的大型冰箱的 3 倍）。在此基础上 2001 年宇航公司又发表了使用永磁的能动性室温磁制冷机。而根据 2000 年的 NEDO 报道，美国的 Ames 研究所正在开发利用磁热效应的空调技术。

9.1.4 磁制冷工质

根据晶格体系的熵 S_L 是否可以忽略这一条件，磁制冷工质可以分为应用在 $T < 20\text{K}$ 温度域内的低温磁制冷工质和应用在 $T > 20\text{K}$ 温度区域内的高温磁制冷工质。这里将按照这两个温度区域，介绍磁制冷工质。

(1) 低温区域 在低温范围，目前一般选用 J 、 g 值大的顺磁性材料，完全由外加磁场控制其磁矩的有序度来改变磁熵。相应开

发的制冷机是卡诺型磁制冷机。这样，除了上述选择磁制冷工质的原则外，还要考虑工质的磁性转变温度应该尽可能低于制冷温度，以避免磁矩的自发磁化有序排列导致 ΔS_J 的减少。

在这个温度区域内，单晶 GGG($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$) 是较为理想的磁制冷工质之一。GGG 的 $J=7/2$ ， $g=2$ ，非常大，且磁性转变温度 $T_n=0.8\text{K}$ ，远远低于制冷温度区域 ($4.2\sim 15\text{K}$)，GGG 的 θ_D 为 600K ，在 15K 以下 $T/\theta_D \ll 1$ ，所以 S_L 和 ΔS 相比可以忽略不计。此外，GGG 的热传导率很高，为纯铜的 $1/4\sim 1/3$ 。由于这些优点，再加上工业上制造大面积低缺陷的单晶 GGG 的技术已基本成熟，卡诺循环磁制冷机实验装置中，大都使用了 GGG 作制冷工质。

单晶 $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (DAG) 也被选作卡诺型磁制冷工质。DAG 的磁性转变温度为 2.3K ， $J=1/2$ ，小于 GGG，但当外场加在 $\langle 111 \rangle$ 方向时有效 g 值为 10.5 。虽然 DAG 的最大磁熵变化只有 GGG 的三分之一，但是由于 DAG 的 g 因子大于 GGG，有利于实现制冷温度范围较宽的卡诺循环。调查表明，温度为 10K 以下时，GGG 的冷冻效果稍优于 DAG； 10K 以上时，DAG 的冷冻效果优于 GGG；如果在 $4.2\sim 20\text{K}$ 温度范围内进行卡诺循环，DAG 所得 ΔS_J 大约是 GGG 的 2 倍。因此，DAG 是可以在较宽温度区域内使用的卡诺型磁制冷工质。

(2) 高温区域 在温度高于 20K 的高温区域，由于磁性系统受到的热扰动和晶格系统的热振动都增大，所以磁制冷工质的选择应与低温下的有所不同。

当热扰动能 kT 随温度增加逐渐增加时，使制冷工质的磁矩有序排列需要的外加磁场也必须增加。以 Gd^{3+} 组成的顺磁性材料 (如 GGG) 为例，设朗德因子 $g=2$ ，估算出由外加磁场产生的能级分裂的间隔 $g\mu_B B$ 和热扰动能 kT 的比 $g\mu_B B/kT=1.3\text{T/K}$ 。该结果表明，为了克服热扰动而使 Gd^{3+} 的磁矩有序排列，温度每升高 1K 需要约 1T 的磁场。显然，在 20K 温度范围以上，如果采用顺磁性材料，要得到有充分制冷效益的 ΔS_J 所需的磁场太大，在实用中不可能实现。因此，对于 J 和朗德因子大的铁磁体，最好在其居里温度附近作高温制冷工质使用。因为铁磁体在经历居里温

度时,即使没有外加磁场作用,磁矩也从有序排列变到无序,引起磁熵变化。这样就增大了在一定的外加磁场下的磁熵变化。

一般来讲,稀土元素具有较大的磁矩,因此稀土及其化合物和合金被认为是能够产生大的磁卡效应的材料。例如 GdSiGe 系列化合物,过渡族金属化合物如 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co})_{11.83}\text{Si}_{1.3}$, $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$ 等具有巨磁卡效应。GdSiGe 系列化合物在其磁性转变时伴随有结构相变,产生了比金属 Gd 大 150%~200% 的磁卡效应,这种磁卡效应常被称为巨磁卡效应 (GMCE)。对于 3d 过渡族金属系化合物如 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co})_{11.83}\text{Si}_{1.3}$, $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$ 等由于在其磁性转变时也伴随有晶格常数的不连续变化,因此也表现出巨磁卡效应 (GMCE)。所以 GMCE 效应不完全局限在具有大磁矩的材料,在一些具有磁性状态发生变化的可逆相变的材料中,也可能具有大的 GMCE 效应。

选择高温制冷工质时,除了上述原则外,还要考虑材料的磁性转变温度应该在制冷工作温度区域中,材料的磁熵变化在制冷温度区域内应尽可能平缓。

金属 Gd 是传统的室温磁制冷工质。金属 Gd 的居里温度 $T_c = 293\text{K}$,正好在室温附近;金属 Gd 的 $J = 7/2$, $g = 2$ 。到目前为止,在二级相变产生的磁卡效应中,金属 Gd 具有最高的 GMCE 效应。在磁场变化为 2T 时,高纯 Gd 的磁熵变化值 $\Delta S(T, B)$ 为 $5\text{J}/(\text{K} \cdot \text{kg})$,绝热退磁温度 $\Delta T_{\text{ad}} = 5.8\text{K}^{[11]}$ 。因为室温磁制冷机实验中都用 Gd 作为制冷工质,因此 Gd 的磁熵变化值和绝热退磁温度一般作为室温新型磁性制冷材料的制冷性能指标。另外, Gd 和其他稀土元素组成固溶体也用作复合磁制冷材料,通过控制它的居里温度,并可以在较大的温度范围内得到平坦的、不随温度变化的磁熵变 $\Delta S_J^{[12]}$ 。

1997 年, Gschneidner 首先发现伪二元化合物 $\text{Gd}_5\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 具有巨磁卡效应,它的磁熵变化值远大于金属 Gd。 Gd_5Si_4 , Gd_5Ge_4 化合物具有 Sm_5Ge_4 型的正交结构, Si、Ge 占有相同的点阵位置,但两者在轴比 a/c , 原子参数,及原子配位数方面都有明显的差异。 $\text{Gd}_5\text{Si}_{x-1}\text{Ge}_x$ 在 $1.9 \leq x \leq 2.5$ 成分区间内,材料的晶体

结构是 $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ 型单斜结构，这时材料发生磁性转变的同时晶体结构从正交结构变到单斜结构，一般称这种伴有晶体结构变化的磁性转变为一次磁性相变。在这种一次相变附近， $\text{Gd}_5\text{Si}_{x-1}\text{Ge}_x$ 产生了巨磁卡效应。如图 9-6 所示^[13]，当磁场变化为 5T 时， $\text{Gd}_5\text{Si}_{2.09}\text{Ge}_{1.91}$ 在 292K 达到磁熵变化值 ΔS 的最大值 $18\text{J}/(\text{K} \cdot \text{kg})$ ， $\text{Gd}_5\text{Si}_{2.1}\text{Ge}_{1.9}$ 在 301K 达到 ΔS 的最大值 $16\text{J}/(\text{K} \cdot \text{kg})$ ，而高纯 Gd 在同样的磁场变化下的 ΔS 的最大值为 $11\text{J}/(\text{K} \cdot \text{kg})$ 。此类化合物最重要的特征是晶体结构相变与磁性转变同时发生，由此在居里温度附近能够产生远大于金属 Gd 的磁卡效应，该材料的巨磁卡效应给了人们一个启示，如果利用晶体结构等不连续的变化来改变系统的磁有序状态，可以得到比传统的金属 Gd 大的巨磁卡效应。因此近年对磁制冷材料的研究，集中在研究这些晶体结构等不连续变化对磁卡效应的贡献上。

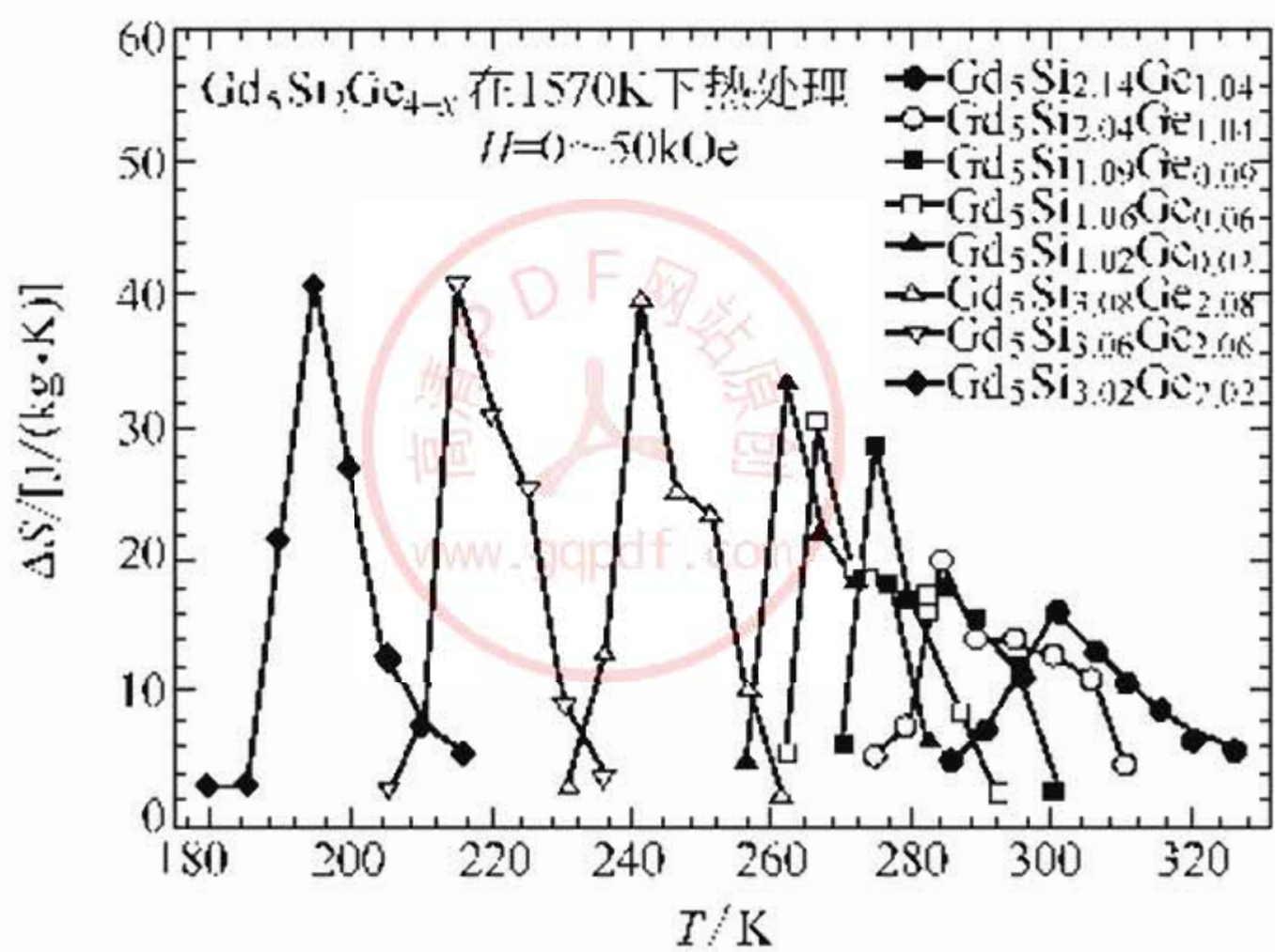


图 9-6 $\text{Gd}_5\text{Si}_{x-1}\text{Ge}_x$ 在居里温度附近的磁熵变化值 ΔS 随温度的变化

有巨磁卡效应的 $\text{Gd}_5(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_4$ 化合物对杂质非常敏感，如果碳、氧等杂质元素含量过高，它的磁性转变就变成二级磁性转变，即在磁性转变时晶体结构不发生变化，这时相应的磁熵变化值 ΔS 也很小。因此在制备工艺中必须严格控制杂质含量或者想办法降低杂质含量。

2002 年 K. H. J. Buschow 在《自然》杂志上发表了对 Mn-

FeP_{1-x}As_x 系化合物磁卡效应的研究。MnFeP_{1-x}As_x 系化合物 (0.15<*x*<0.66) 具有六方 Fe₂P 型结构，居里温度随 As 的含量增加而升高。当 *x*=0.25 时，*T*_c=166K。当 *x*=0.65 时，*T*_c=332K。在居里温度附近，发生铁磁性到顺磁性的转变，同时伴随着晶格常数的不连续变化，由此产生巨磁卡效应。与 Gd₅(Si_{1-x}Ge_x)₄ 相比，两者产生巨磁卡效应的根源有本质的差别，前者在发生磁性转变的同时伴随着晶体结构的变化，而后者在磁性转变前后结构没有发生变化，只是晶格参数发生不连续的改变。它的磁熵变化 Δ*S* 如图 9-7 所示。在磁场改变 2T 时，Mn_{1.1}Fe_{0.9}P_{0.5}As_{0.5} 的磁熵变化 Δ*S* 为 25J/(K·kg)，在改变 5T 时，它的磁熵变化值 Δ*S* 为 28J/(K·kg)。从微观角度来看，Gd₅(Si_{1-x}Ge_x)₄ 属于定域电子模型系统，磁性能来源于直接的 RKKY 交换作用。而 MnFeP_{1-x}As_x 系列化合物属于巡游电子系统，磁性能由很强的电子相互作用决定。对于稀土系化合物，磁矩只有在低温的条件下才能达到饱和，因此室温下的磁熵变只是材料潜在磁熵变的一部分。而对于 3d 过渡族金属化合物，大的磁晶相互作用导致原子间的作用增强。在外磁场作用下，原子间距变化，造成 Fe、Mn 原子的磁矩及电子自旋方向的变化，从而产生大的磁卡效应。

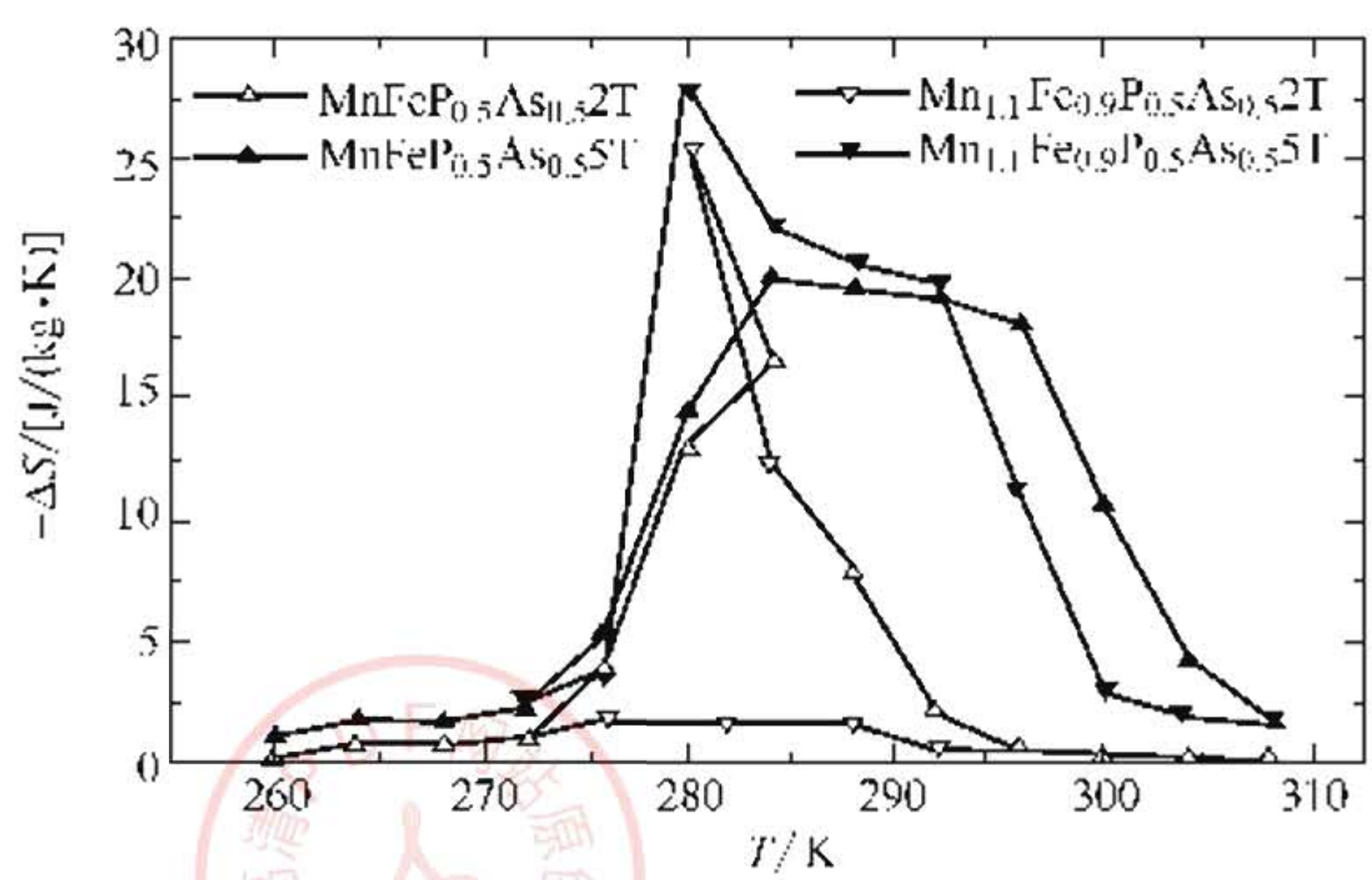


图 9-7 Mn_{1.1}Fe_{0.9}P_{0.5}As_{0.5} 在居里温度附近的 Δ*S* 随温度的变化

另外，中国科学院物理所沈保根研究员等发现具有 NaZn₁₃ 结构的 LaFe_{1-x}Si_x 化合物具有 MRC 效应。在 Si 含量为 1.43<*x*<

2.47 时 $\text{LaFe}_{x-1}\text{Si}_x$ 化合物是稳定的，在 Si 含量较低时，例如 $\text{LaFe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ ，化合物具有一级磁性相变性质，相变发生时，晶格常数发生不连续变化，并伴随着巨大的晶格收缩，并且在居里温度以上观察到磁场诱导的巡游电子的变磁转变，结果导致在磁性转变温度附近产生巨磁卡效应。在 $\text{LaFe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ 的磁性转变温度 195K 附近，当磁场变化 2T 时，可以得到磁熵变化最大值为 $20R$ 。但是在磁性转变过程中，存在着温度滞后和磁滞后，随着 Si 含量的增加，一级相变将逐渐过渡到二级相变。介于一级相变和二级相变之间的临界组分 ($x=1.6$) 下，既能保持大的磁熵变化幅度，又具有随温度和磁场可逆的特性。但是 $\text{LaFe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ 的居里温度太低，不适合作为室温磁制冷工质使用。

用 Co 替代 Fe 可显著提高 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Si}_x$ 化合物的居里温度， $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11.9}\text{Si}_{1.1}$ 化合物在 $x=0.08$ 时， $T_c=301\text{K}$ ，在其磁性转变附近，最大磁熵变化值为 15.6（磁场变化 5T）。添加 Co 会削弱一级相变的性质，减少热滞后，并使出现一级相变的 Si 含量进一步降低。

添加氢作为间隙原子可以有效地提高 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Si}_x$ 化合物的居里温度， $\text{LaFe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}\text{H}_{1.0}$ 的 $T_c=274\text{K}$ ，在其磁性转变附近，最大磁熵变化值为 19（磁场变化 2T）。 $\text{LaFe}_{11.57}\text{Si}_{1.43}\text{H}_{1.0}$ 的 $T_c=$

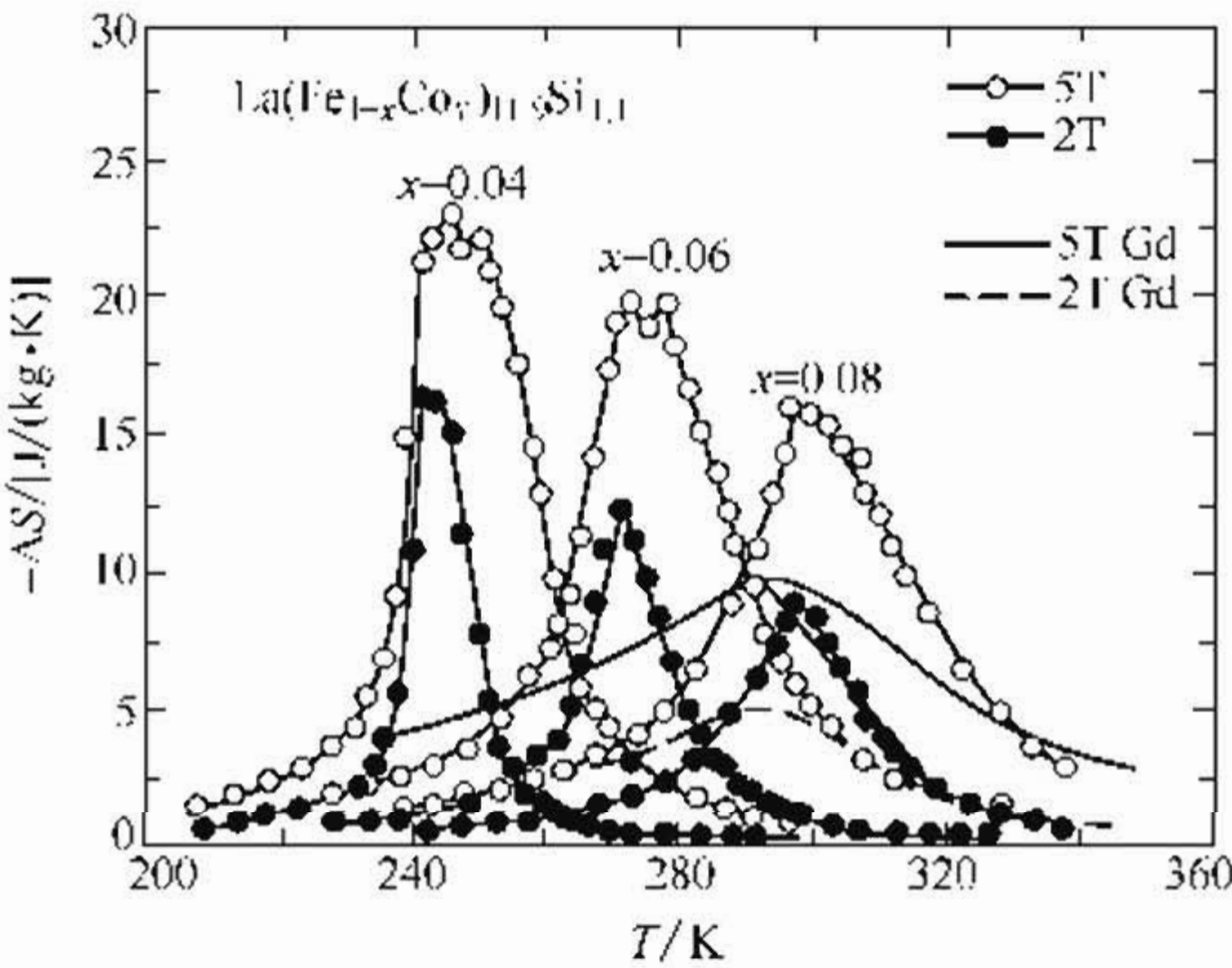


图 9-8 $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11.9}\text{Si}_{1.1}$ 在居里温度附近的磁熵变化 ΔS 随温度的变化

291K，在其磁性转变附近，最大磁熵变化值为 24（磁场变化 2T）。研究表明， $\text{LaFe}_{1-x}\text{Si}_x$ 化合物中添加氢不会改变化合物费米能以下的电子状态密度，因此不会影响材料一级磁性相变的性质，但是可以提高化合物铁磁状态下的晶格常数，因此可以提高居里温度。由于 $\text{LaFe}_{11.57}\text{Si}_{1.43}\text{H}_{1.0}$ 的居里温度在室温附近，所以它可以考虑作为室温磁制冷工质使用，图 9-8 表示了 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Si}_x$ 化合物的磁熵变化。

注意这些在磁性转变同时发生其他相变或者发生化合物成分不连续变化时磁熵变化的特点，可以发现随着磁场的增加，磁熵最大值增加不多，但是在相变附近磁熵的峰值却在展宽。

9.2 磁性蓄冷材料及其应用

9.2.1 磁性蓄冷材料的工作原理

磁性蓄冷材料用在制冷温度为 20K 以下的小型回热式低温制冷机中。以斯特林循环原理可以说明蓄冷材料在回热式低温制冷机中的工作原理，见图 9-9。制冷机首先进行等温压缩过程，用活塞 K 将制冷工质（氦气）的体积从 V_1 缩小到 V_2 ，压力从 P_1 增加到 P_2 ，这时制冷工质的温度上升。然后进行等容冷却过程，使制冷工质和活塞一块等体积地通过蓄冷器 R ，将热量传给蓄冷器中的蓄冷材料，制冷工质的温度下降。再进行等温膨胀过程，向左移动活塞 E ，使气体等温膨胀，这时制冷工质要吸热，制冷机开始制冷，最后使制冷工质等容地通过蓄冷器，吸收原来储存在蓄冷器中的热量，回到初始状态。在整个工作循环中，蓄冷器作为储能器，将高温状态的制冷工质的热量储藏下来，并将此热量传给低温状态的制冷工质。对蓄冷器材料的要求是其比热容应该远远大于制冷工质的比热容，这样蓄冷器才能够稳定地和制冷工质进行热交换。如果蓄冷材料和制冷工质气体的比热容接近，蓄冷器就会出现热饱和现象而失效。使用金属铅作为蓄冷材料的小型低温制冷机的最低制冷温度只能达到

图 9-9 磁性蓄冷材料的工作原理

金属铅作为蓄冷材料的小型低温制冷机的最低制冷温度只能达到

8K，其主要原因是由于所使用的蓄冷材料铅的比热容在 15K 以下急剧下降，造成蓄冷器失效。

为了提高小型低温制冷机的效率，首先就是要寻找在低温比热容大的蓄冷材料。以往选择蓄冷材料时一般应考虑晶格比热容大小，因为一般固体的比热容主要来源于晶格振动。其中金属铅的晶格比热容较大，已经被广泛用作低温蓄冷材料。所以在寻找温度在 15K 以下时比热容大于铅的新型蓄冷材料时，必须考虑可能产生大的低温比热容的多种因素。在这种背景下，提出了用磁性材料工作在磁性转变温度附近作为蓄冷材料使用的设想，因为这些材料在磁性能变温度附近可能产生大的磁性比热容。

9.2.2 磁性蓄冷材料选择原则

如上所述，蓄冷材料的比热容应该越大越好。磁性材料作为蓄冷材料应用，是利用它们在磁性转变温度附近出现很大的磁性比热容峰。此比热容峰是由于磁性材料在经历磁性转变温度时，由磁矩有序排列变化到无序，引起磁熵变化而产生的。由于磁性比热容峰仅仅出现在居里温度附近，其覆盖的温度范围小于制冷工作温度范围，因此实际评价蓄冷材料的主要参数是比热容在制冷温度范围的积分值： $\int_{T_2}^{T_1} c dT$ 。该积分值表示了在 T_1 到 T_2 温度的区间内磁性蓄冷材料的吸、放热能力。其值越大，吸放热能力越强。它是设计蓄冷器的一个重要参数。

磁性体的热容包括磁性比热容、晶格振动比热容和电子比热容。根据式 (9-5)，可得出比热容 c 和磁熵 S_J 成正比，大的磁熵变化将产生大的磁性比热容。根据统计物理，对于 N 个有效总角动量量子数为 J 的磁性离子，从完全有序变为完全无序时磁熵变化为：

$$\Delta S_J = Nk \ln(2J + 1) \tag{9-8}$$

从式 (9-5) 和式 (9-8) 可知，有效 J 值越大、单位体积中磁性离子数越多，相变时的磁性比热容就越大。因此选择磁性蓄冷材料的关键是选择有效 J 值大、单位体积中磁性离子数多的磁性材料。事实上，目前较为理想的磁性蓄冷材料就是 J 值很大的稀土化合物。另外，用式 (9-8) 来判断材料的磁熵大小时，还应该注

意有效 J 值的计算。最初研究磁性蓄冷材料时，考虑到稀土离子受晶体场的影响比过渡族离子小，因此用自由状态的稀土离子的 J 值近似替代处于晶场中的稀土离子的有效 J 值来计算 ΔS_J 。但是这样计算出的结果有时和实验值有偏差，影响磁性蓄冷材料的选择。例如，常用的 ErNi 系蓄冷材料中的 Er^{3+} 离子的简并能级在晶场的作用下大都发生了分裂。使材料的有效 J 值小于自由离子的 J 值，对比热容有很大影响，在磁性蓄冷材料选择中必须考虑。晶体场使稀土离子的能级发生分裂后，磁性比热容的一部分以肖特基比热容 c_s 的形式出现^[16]。当基态和二级以上的激发态的能量间隔远大于我们感兴趣的低温区间时，可以仅仅考虑基态和一级激发态，用下列公式来近似计算肖特基比热容 c_s ：

$$c_s = Nk_B X^2 \left(\frac{d_1}{d_0} \right) \frac{\exp(-X)}{\left[1 + \left(\frac{d_1}{d_0} \right) \exp(-X) \right]^2} \quad (9-9)$$

这里， d_0 和 d_1 分别是基态和一级激发态的简并度， $X = \Delta E / k_B T$ ， ΔE 是基态和一级激发态的能量间隔。从式 (9-9) 可知，肖特基比热容是能级差、能量简并度以及温度的函数。在一定的化合物中，简并度和能级差是一定的，因此肖特基比热容仅仅随温度而变化，与磁性转变温度无关。这样肖特基比热容的出现，减少了在磁性转变温度附近的磁性比热容。另外，简并度的比值决定了 c_s 的最大值，而 ΔE 则决定 c_s 最大值出现的温度。如果 ΔE 较小，肖特基比热容的最大值出现在居里温度附近或蓄冷材料的工作温度内，它也可以被利用。但是，如果 ΔE 很大， c_s 将延伸到 20K 以上的温度区内，这部分比热容对用于 20K 以下的蓄冷材料没有使用价值。图 9-10 所示对 ErNi_2 的磁性比热容。磁性比热容是由实验比热容值减去晶格比热容而得到的。实线表示了磁性比热容值，如果 ErNi_2 中的 Er^{3+} 的能级都处于基态，则在经历磁性转变后，磁性比热容应该迅速下降为 0。但是 ErNi_2 的比热容实验值在磁性转变温度之后的高温区域内是一个平缓峰，具有明显的肖特基比热容特征。设 ErNi_2 在晶场的作用下，分裂成基态和一级激发态，一级激发态和基态简并度的比值为 1，能级差 $\Delta E / k_B$ 为 25K，用式

(9-9) 计算出肖特基比热容如图 9-10 中的虚线所示, 和 ErNi_2 在高温区的比热容实验曲线较为符合。另外从比热容实验值可估算出磁性转变温度处的磁熵变为 $R\ln 4$, 远小于自由 Er^{3+} 的 $R\ln 16$ 。

晶格比热容由式 (9-4) 给出。材料的德拜温度越小, 晶格的比热容越大。而电子的比热容和温度成正比, 其比例系数为电子比热容常数。

综上所述, 选择磁性蓄冷材料的基本原则是:

- ① 单位体积内含的磁性离子数尽可能多;
- ② 材料的 J 值尽可能大, 且基态简并度尽可能高, 基态和激发态的能级差尽可能小, 以便得到大的低温比热容;
- ③ 为了使磁性比热容可以被低温制冷机利用, 磁性转变温度必须在 $4\sim 30\text{K}$ 左右;
- ④ 为了在磁性转变之后的高温区也有大的比热容, 要求材料的晶格比热容大, 德拜温度尽可能低。

与磁性材料在磁制冷技术中的应用相比, 磁性蓄冷材料和磁制冷工质的选择原则有些相似, 但是选择磁制冷工质时应尽量选德拜温度高的材料, 而磁性蓄冷材料则要求选择德拜温度尽量低的材料。

9.2.3 稀土磁性材料的蓄冷性能

根据以上选择原则, 首先考虑的磁性蓄冷材料是稀土化合物, 因为稀土离子有大的角动量量子数 J 。K. H. J. Buschow 首先调查了 R-Rh (R 是稀土元素) 磁性材料的低温比热容, 发现 R-Rh 系化合物在 15K 以下具有大的磁性比热容, 适合用作蓄冷材料。但是由于 Rh 的昂贵价格, 故应用研究进展缓慢。经长期研究, 在 20 世纪 80 年代末期日本发现了具有使用价值的稀土系列磁性蓄冷材料。这类材料的特点是磁性转变温度很低, 从 $5\sim 20\text{K}$, 正好在氦气

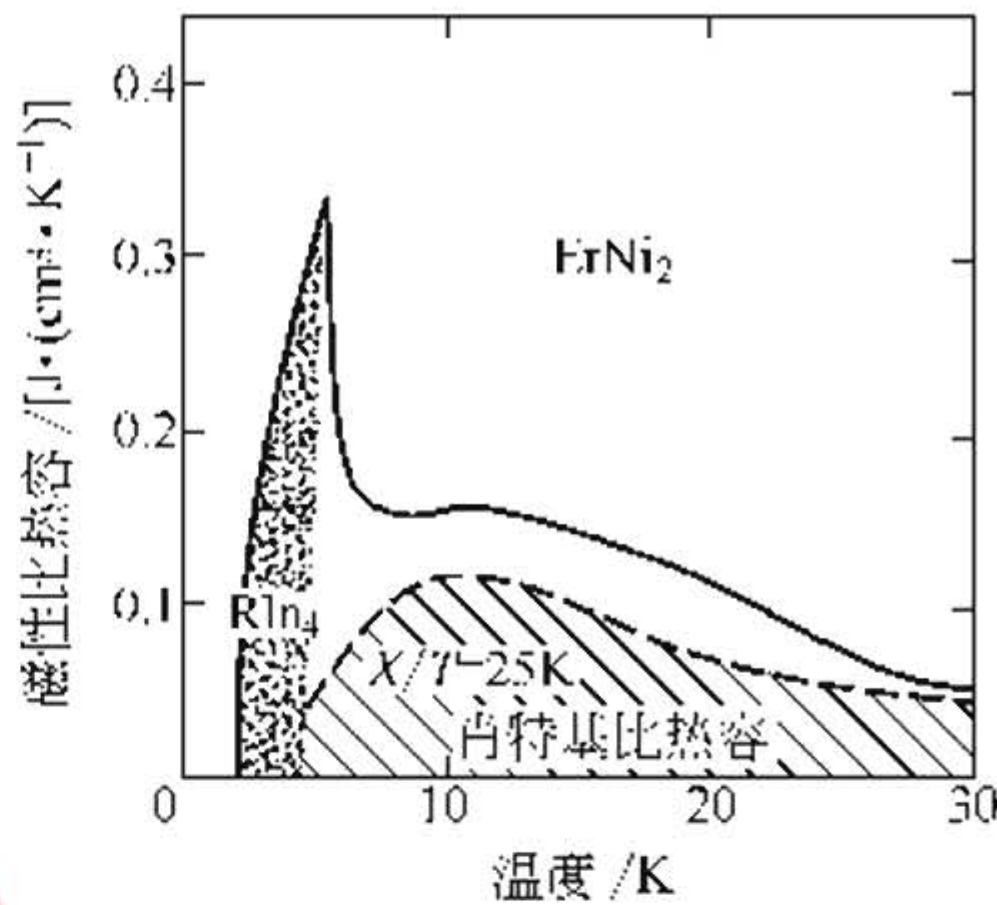


图 9-10 ErNi_2 的磁性比热容

工质制冷机的工作温度区域。另外稀土离子有大的 J 值，自由离子 Er^{3+} 的 J 值为 $15/2$ 。而且它的价格可以接受。表 9-1 显示了主要用作蓄冷材料的稀土系列材料的基本性能。这些材料的磁性转变温度在 $5\sim 30\text{K}$ 范围内，晶格常数较小，因此磁性离子的浓度较大。图 9-11 表示了稀土系列材料的比热容随温度的变化。

表 9-1 几种稀土蓄冷材料的基本性能

材料	晶格结构	晶格常数/nm	转变温度/K	饱和磁矩 (μ_{B})/fu	有效磁矩 (μ_{B})/fu
ErNi_2	$\text{MgCu}_2(\text{C})$	$7.123^{[8]}$	$T_{\text{c}}=6.7^{[8]}$	$6.4\sim 7.5$	$9.4\sim 9.7$
DyNi_2	MgCu_2	$7.152^{[8]}$	$T_{\text{c}}=23.0\sim 30.0$	$7.8\sim 9.4$	$10.4\sim 10.6$
ErCo_2		7.144	$T_{\text{c}}=32.5\sim 48.0$	$5.6\sim 7.6$	
Er_3Ni	$\text{Fe}_3\text{C}(\text{Or})$	$a=0.679^{[10]}$ $b=0.954$ $c=0.623$	$T_{\text{n}}=5.0\sim 9.0$	$9.8\sim 9.9$	
ErNi	$\text{FeB}(\text{Or})$	$a=0.699$ $b=0.411$ $c=0.542$	$T_{\text{n}}=11.0\sim 13.0$	8.1	9.8
HoCu_2	CeCu_2	$a=0.43$ $b=0.676$ $c=0.727$	$T_{\text{n}}=9$	9.2	

注：1. 晶格常数数据来自标准 x 衍射卡片。
2. R 表示稀土离子。

ErNi_2 是铁磁性材料，简单立方结构。居里温度 6.7K 。在居里温度出现一个大约为 $0.5\text{J}/(\text{cm}\cdot\text{K})$ 的比热容峰，至居里温度的磁熵变化 ΔS 为 $R\ln 4$ 。 ErNi_2 材料的特点是很低的居里温度，

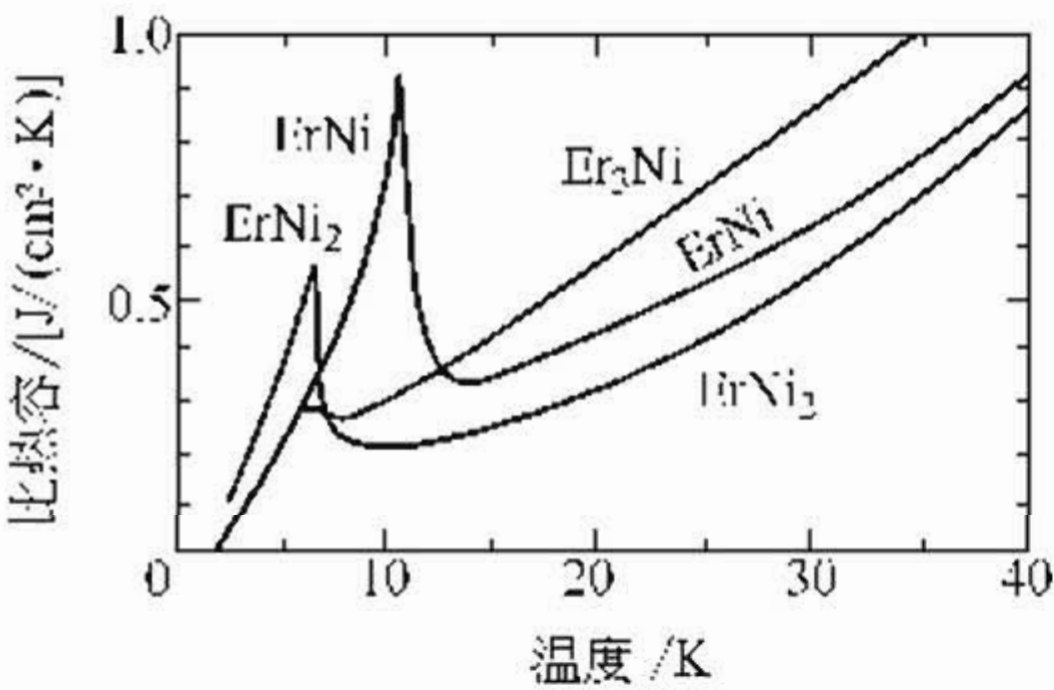


图 9-11 ErNi 系列的比热容

因此在 5K 附近有大的比热容。它适合用于制冷工作温度低的制冷机。但是 Er-Ni_2 材料的单位体积中 Er^{3+} 浓度低于其他 Er-Ni 材料，晶格比热容很小，导致积分 $\int_{4\text{K}}^{20\text{K}} c dT$ 小于其他 Er-Ni 材料。用 Co 替代 Ni 或者用

Dy 替代 Er，可以将居里温度控制在 6.7~30K 的温度范围内。

ErNi 是铁磁性材料，正方结构。居里点约为 11.0K。在居里温度附近出现一个大约为 $0.9\text{J}/(\text{cm}^3 \cdot \text{K})$ 的比热容峰，经历居里温度后的磁熵变化 ΔS 为 $R\ln 4$ 。有关它的能级分裂情况，还有待研究。ErNi 的特点是比热容峰较宽，峰值比其他 Er 系材料大得多。另外，它的晶格比热容也大于 ErNi_2 材料的晶格比热容。用 Yb 替代 Er，可以稍稍降低磁性转变温度。ErNi 一般和其他磁性材料组成复合蓄冷材料，充分利用它的大而宽的比热容峰的特点。

Er_3Ni 是反铁磁性材料，正方结构。其磁性转变温度约为 7.4K。该材料单位体积内磁性离子数最多。如果用自由离子的 J 值近似的当作 Er_3Ni 的 J 值，根据式 (9-5) 和式 (9-8) 的计算，它在磁性转变温度处的磁性比热容应该比 ErNi_2 和 ErNi 大。但是实际测出它在相变时出现的比热容峰值仅为 $0.35\text{J}/(\text{cm}^3 \cdot \text{K})$ 左右。近来详细研究 Er_3Ni 后发现^[16]，在 Er_3Ni 中 Er^{3+} 受晶场影响很大，在经历奈耳温度时，比热容峰较平缓，磁熵变化仅 $R\ln 2$ 。在磁性转变温度以上，出现熵变为 $R\ln 2$ 的肖特基比热容。 Er_3Ni 材料的晶格比热容也比其他 Er-Ni 材料都大，加之出现在磁性转变温度以上的肖特基比热容，所以它的高温比热容较大，近似和铅的相等。 Er_3Ni 的特点是在 4~20K 的温度范围内均有大的比热容，比热容对温度的积分 $\int_{4\text{K}}^{20\text{K}} c dT$ 很大，因此它是一种常用的磁性蓄冷材料。特别是磁性蓄冷材料研究开始时，使单一的 Er_3Ni 材料制冷机的制冷效率有了突破性提高。用 Co 替代 Ni 可以提高它的磁性转变温度。

HoCu_2 是反铁磁性材料，正方结构，磁性转变温度约 9K。但在 7.4K 以下，它的磁结构是调制非共线的不对称结构，而在 7.4~9K 内磁结构是沿 a 轴的共线对称结构，这样使得 HoCu_2 在比热容随温度变化的曲线上出现和 2 个磁结构变化对应的 2 个比热容峰，其值分别为 $0.39\text{J}/(\text{cm}^3 \cdot \text{K})$ 和 $0.36\text{J}/(\text{cm}^3 \cdot \text{K})$ ，因此它在 4~10K 间有大的比热容。另外 HoCu_2 的抗压强度高于 Er_3Ni ，

并且不容易氧化，因此是目前最实用的一种磁性蓄冷材料。

蓄冷材料的导热性也是评价蓄冷材料好坏的重要指标之一。它关系到热扩散速度的快慢。Er-Ni 系列材料的热导率比铅小一二个数量级，其数值和变化趋势与不锈钢十分接近。根据比热容和热导率计算 Er-Ni 系列材料的热扩散速度随温度的变化，在磁性转变温度处有最小值，其值在 $0.001 \sim 1 \text{ cm}^2/\text{s}$ 之间。将温度波动频率换算成制冷机的运行速度，发现颗粒尺寸为 $0.1 \sim 1.0 \text{ mm}$ 大小的稀土系列材料可以满足运行速度为 60 r/min 左右的制冷机的要求。

稀土系化合物是目前被认为是具有实用价值的新型磁蓄冷材料。它们很适合工作温度在 $4 \sim 30 \text{ K}$ 之间的制冷机。另外，根据磁性蓄冷材料只在磁性转变温度附近具有大的磁性比热容的特点，如果选择居里温度不同的材料组成复合磁蓄冷材料，利用每种材料在不同温度下的磁性比热容变化，则可以增加积分值 $\int_{4\text{K}}^{20\text{K}} c dT$ ，取得更好的制冷效果。另外为了进一步提高制冷机的效率，仍然需要探索磁性转变温度在 5 K 以下、具有大磁熵变的材料。

我国北京科技大学从 1989 年开始研究磁性蓄冷材料，现在已经制备出和国外磁性蓄冷材料性能相当的材料，供低温制冷机研究使用。

参 考 文 献

- 1 桥本巍洲. 高エントロピー磁性材料の最近の研究动向. 低温工学. 1992, 27: 524
- 2 Zimm C, et al. Advances in Cryogenic Engineering. 1998, 43: 1759
- 3 长尾重夫, 平野直树. OHM. 2001, 88: 54
- 4 NEDO 海外 Report 2002, 842 号
- 5 Tegus O, et al. Nature, 2002, 415 (10): 150
- 6 Nagao M, et al. Adv. Cryog. Engnr. 1990, 35: 1251
- 7 Li R, et al. Cryogenics. 1990, 30: 521
- 8 大冢泰一郎, 桥本巍洲. 磁气冷冻. 东京: 未踏加工技术协会, 1984
- 9 龙毅主编. 新功能磁性材料及其应用. 北京: 机械工业出版社, 1997
- 10 Dan'kov S Yu, et al. Physical Rev. B. 1998, 57 (6): 3478
- 11 龙毅等. 科学通报, 1993, 38: 1944
- 12 Pecharsky A O, et al. J. M. M. M. 2003

- 13 Hu F X, et al. *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80 (5): 826
- 14 Fujieda S, Fujita. A. , Fukamichi K. *Appl. Phy. Lett.* 2002, 81 (7): 1276
- 15 Takahashi A, et al. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1993, 33: 1023
- 16 Wohlfarth E. P: *Ferromagnetic Materials*. 1980, 2: 344
- 17 Ogawa M, et al. *Cryogenics*. 1991, 31: 405



第 10 章 磁 光 材 料

当物质在外磁场的作用下，内部的电磁特性会发生相应的变化，从而使其内部传输或表面反射的光波发生变化，例如偏振面、相位或者散射特性等的变化，这个物理现象称为磁光效应。

磁光效应的大小决定于物质的特性，通常将具有较大磁光效应的物质称为磁光材料。一般情况下，磁光效应随物质磁化强度的增大而增大。因此，大部分磁光材料都是磁性材料。

10.1 磁光效应及其特征

10.1.1 光的基本概念

(1) 光的偏振 早在光的电磁理论建立以前，在杨氏双缝实验成功以后几年，E. L. Malus 于 1809 年在实验中发现了光的偏振现象。随着光的电磁理论的建立，光的横波性得到了完全的说明。电磁理论预言，在自由空间传播的光波是一种纯粹的横波，光波中沿横向振动着的物理量是电场矢量和磁场矢量。鉴于在光和物质的相互作用过程中主要是光波中的电矢量起作用，所以人们常以电矢量作为光波中振动矢量的代表。

光的横波性只表明电矢量与光的传播方向垂直，在与传播方向垂直的二维空间里电矢量还可能有各式各样的振动状态，即光的偏振态或偏振结构。实际中最常见的光的偏振态大体可分为五种，即自然光、线偏振光、部分偏振光、圆偏振光和椭圆偏振光。

① 自然光 指光波中包含了所有取向的横向振动电矢量，在任一时刻观察光传播方向的横截面，电矢量成轴对称分布，哪个方向也不比其他方向更优越，而且彼此之间没有固定的位相关联。

② 线偏振光 光波中只有单一横向振动方向的电矢量。线偏振光中电矢量的振动方向与传播方向构成的平面称为振动面。

③ 部分偏振光 这是一种介于自然光和线偏振光之间的光，

在任一时刻观察光传播方向的横截面，各个横向方向都有电振动矢量，但振幅的大小随不同的方向而不同。

④ 圆偏振光 光波中的电矢量在传播过程中，其大小始终保持不变，但方向以恒定的角速度进行匀速旋转。迎着光传播方向观察，若电矢量按逆时针方向旋转，称为左旋圆偏振光；若电矢量按顺时针方向旋转，称为右旋圆偏振光。

⑤ 椭圆偏振光 光波中的电矢量在传播过程，其方向以恒定的角速度进行旋转，大小也在不断地变化，电矢量的端点的轨迹描绘出一个椭圆。与圆偏振光类似，迎着光传播方向观察，若电矢量按逆时针方向旋转，称为左旋椭圆偏振光；若电矢量按顺时针方向旋转，称为右旋椭圆偏振光。

设一单色平面波沿 z 轴方向传播，根据光的横波性，可将其电矢量 \mathbf{E} 写成：

$$\begin{cases} E_x = E_{0x} \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}z - \omega t\right) \\ E_y = E_{0y} \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}z - \omega t + \varphi\right) \\ E_z = 0 \end{cases} \quad (10-1)$$

式中 λ ——光波长；

ω ——光波的圆频率或角频率；

φ ——两个横向电矢量之间的相位差。

消去式 (10-1) 中的 $\frac{2\pi}{\lambda}z - \omega t$ ，整理得

$$\left(\frac{E_x}{E_{0x}}\right)^2 + \left(\frac{E_y}{E_{0y}}\right)^2 - 2\frac{E_x}{E_{0x}}\frac{E_y}{E_{0y}}\cos\varphi = \sin^2\varphi \quad (10-2)$$

上式是一个椭圆方程，这表明式 (10-1) 所描述的一个椭圆偏振光，它由两个频率相同、相位差固定、振动方向相互垂直的电矢量所合成，合成的电矢量末端的轨迹在通常意义上为一椭圆。

当 $\varphi = n\pi$ ($n=0, \pm 1, \pm 2, \dots$) 时，式 (10-2) 成为：

$$\frac{E_y}{E_x} = (-1)^n \frac{E_{0y}}{E_{0x}} \quad (10-3)$$

式 (10-3) 为一直线方程。这表明此时光的电矢量 \mathbf{E} 在任一固

定平面内仅沿一个固定方向振动，即线偏振光。

当 $E_{0x} = E_{0y} = A$ ， $\varphi = m\pi/2$ ($m = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$) 时，式 (10-2) 成为：

$$E_x^2 + E_y^2 = A^2 \quad (10-4)$$

式 (10-4) 为一圆方程。这表明此时光的电矢量 \mathbf{E} 扫出一个半径为 A 的圆，即圆偏振光。如果 $\varphi = 2n\pi + \pi/2$ ($n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$)，代表左旋圆偏振光；如果 $\varphi = 2n\pi - \pi/2$ ($n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$)，代表右旋圆偏振光。

(2) 光的双折射和二向色性 一束光入射到光各向同性的介质（如玻璃）表面，产生的折射光只有一束。然而，对于光学性质随方向而异的一些晶体（如方解石），一束入射光常有分解为两束折射光的现象，这种现象称为双折射。

通常在各向异性晶体内产生的两束双折射光线中，一束光线在晶体内的传播方向遵从折射定律，即折射光线在入射平面内，入射角正弦与折射角正弦之比等于晶体对该光的折射率（假定入射光从真空入射），这种光称为寻常光，又称作 o 光。另一束光线在晶体内的进行方向与折射定律不符，即折射光线可以不在入射平面内，并且入射角正弦与折射角正弦的比值不为常数，随入射角而变，这种光称为非寻常光，又称作 e 光。

如果变化入射光方向，则会发现双折射晶体存在着一个固定的方向，沿着这个方向光束并不会发生双折射，好像在光各向同性介质中传播的一样，这个固定的方向称为晶体的光轴。

光在物体中传播时或多或少地会被物体所吸收，有些晶体对 o 光和 e 光的吸收程度是不一样的，甚至在很短一段距离内会把 o 光（或者 e 光）全部吸收掉，只剩下 e 光（或者 o 光）可以传输出去。这种对 o 光和 e 光吸收程度不同的现象称为二向色性。

10.1.2 法拉第效应

一束线偏振光沿外磁场方向或磁化强度方向通过介质时，偏振面发生旋转的现象称为法拉第效应。

(1) 磁旋光效应及其非互易性 法拉第效应又称磁旋光效应。当线偏振光通过一个处于磁场大小为 H 的顺磁性或逆磁性材料后，

透射光偏振方向的旋转角 θ 正比于磁场大小 H 和材料厚度 L ，即

$$\theta = VHL \tag{10-5}$$

式中 V ——费尔德常数。

在铁磁性或反铁磁介质中，法拉第旋转角正比于磁化强度 M ，即

$$\theta = KML \tag{10-6}$$

式中 K ——孔特常数。

理论上认为磁旋光效应产生于处于磁场中的介质对左、右旋圆偏振光具有不同折射率，从而导致通过该介质线偏振光的偏振面转过一个角度。

一束线偏振光沿光轴通过石英时，其偏振面会旋转一个角度，但当这束光反向通过石英时，其偏振面再次旋转并与入射线偏振光的偏振面重合，即正、反两个偏振面的旋转互相抵消，这是一种互易性旋光特性。一般旋光物质都具有这种特性。

如图 10-1 所示，当一束偏振态为 A 的线偏振光沿磁化强度 M 方向传播，即正向通过磁旋光材料时，将产生一法拉第旋转 θ 使光的偏振态变为 B 。当偏振态为 B 的偏振光反向通过该磁旋光材料时，其偏振态将不再变为 A ，而继续旋转 θ 角变为偏振态 C 。这样， C 的偏振方向与 A 成 2θ 角。这就是磁光效应的非互易性。

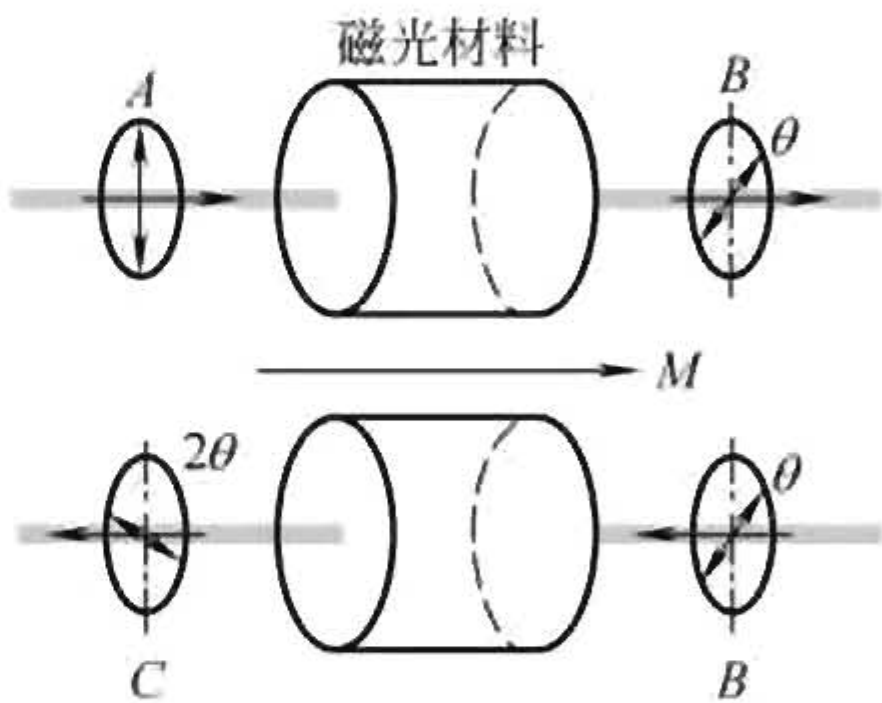


图 10-1 磁光非互易性

(2) 磁光旋转的测量 在不同波长下测量磁光旋转的简单示意如图 10-2 所示。其中 L 为白光源， M 为单色仪， P_1 为起偏器， S 为待测样品， P_2 为带有测角仪的检偏器， D 为光电检测器。

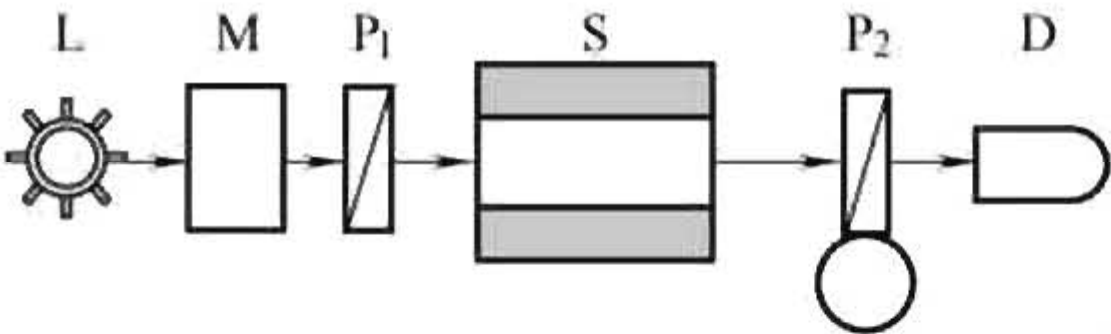


图 10-2 磁光旋转测量示意图

由白光源发出的光，经单色仪后变为单色光，通过起偏器后成为单色线偏振光。待测样品置于绕有励磁线圈的电磁铁中，光顺着或逆着磁场方向透过样品。当励磁线圈中没有电流时，调节检偏器的方向与起偏器的偏振方向正交，此时发生消光现象，光电检测器接收不到光信号。通入励磁电流产生磁场后，由于磁光旋转，一部分光将透过检偏器进入光电检测器，再次调节检偏器的方向直至消光，测得检偏器转过的角度 θ 即为待测样品的磁光旋转角。这种以消光作为测量参考点的方法叫消光法，这是磁光旋转的最基本测量方法。

10.1.3 科顿-莫顿效应

这是一个当外加磁场垂直于光的行进方向时产生的光偏振面旋转效应，又称磁线振双折射，与法拉第效应相比，该效应很小，其大小一般正比于磁场强度 H 。

(1) 磁线振双折射 通常把铁磁和亚铁磁性介质中的磁线振双折射称为科顿-莫顿效应，在逆磁性介质中称为佛赫特效应，但二者在实质上是一样的，一般对此不加区分。

理论上认为在介质中垂直于磁化强度 M 方向传播的线偏振光通常可分解成振动方向与 M 平行和垂直的两束线偏振光，这两束线偏振光以不同的速度在介质中传播，从而引起双折射现象，产生一个波相对于另一个波的落后，故称磁线振双折射。

(2) 磁线振双折射的测量 磁线振双折射的测量基本原理结构与法拉第效应的测量相似，见图 10-2，但为了获得较好的测量效果，通常使样品上的外加磁场方向分别与起偏器 P_1 和检偏器 P_2 均成 45° ，同时在待测样品后放置一补偿器，使补偿器产生足够的双折射去抵消样品的双折射。

10.1.4 克尔效应

一束线偏振光入射到具有磁矩的介质界面上，反射后其偏振状态会发生变化，这个效应称为克尔效应。根据磁化强度 M 与光入射面和界面的不同相对取向，克尔效应分为三种类型：极向克尔效应、横向克尔效应和纵向克尔效应。

(1) 极向克尔效应 磁化强度 M 与介质表面垂直时的克尔效应称为极向克尔效应，如图 10-3 所示。

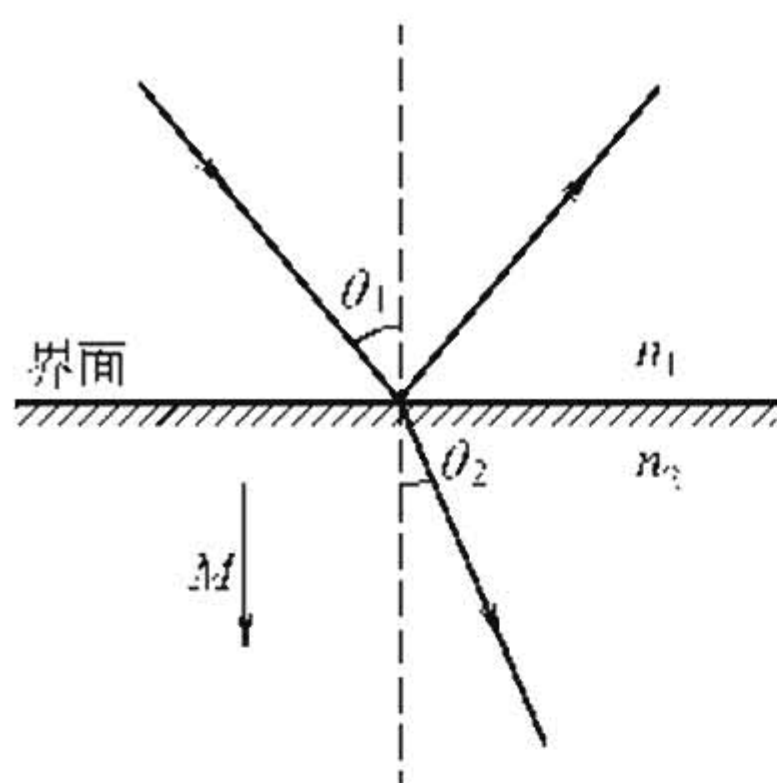


图 10-3 极向克尔效应

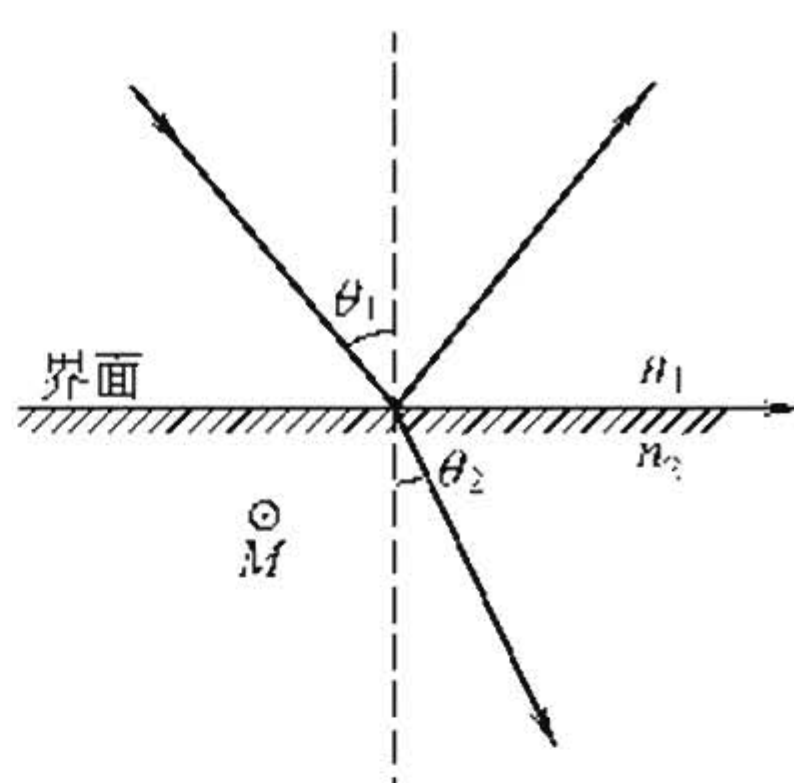


图 10-4 横向克尔效应

通常一束线偏振光在磁化了的介质表面反射后，反射光是椭圆偏振的，且以椭圆的长轴为标志的“偏振方向”相对于入射线偏振光的偏振方向旋转了一定的角度。

理论上认为，当线偏振光入射到磁化介质表面时，光波的电矢量导致介质中的电子沿光波的电矢量方向发生共振，而磁场的洛伦兹力使电子的振动方向发生微小的偏转，从而导致反射光中的电矢量增加了一个与原始方向垂直的分量，即产生了克尔效应。

(2) 横向克尔效应 磁化强度 M 与介质表面平行、且垂直于光的入射面时的克尔效应称为横向克尔效应，见图 10-4。

横向克尔效应产生的机理与极向克尔效应相同，但各矢量间的几何关系更复杂。

(3) 纵向克尔效应 磁化强度 M 与介质表面平行、且平行于光的入射面时的克尔效应称为纵向克尔效应，见图 10-5。

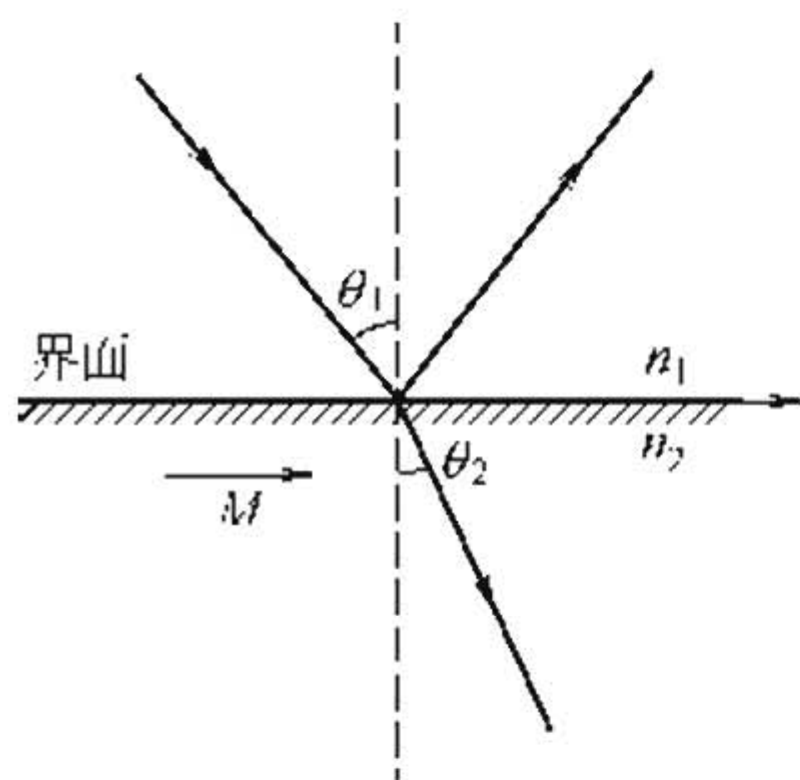


图 10-5 纵向克尔效应

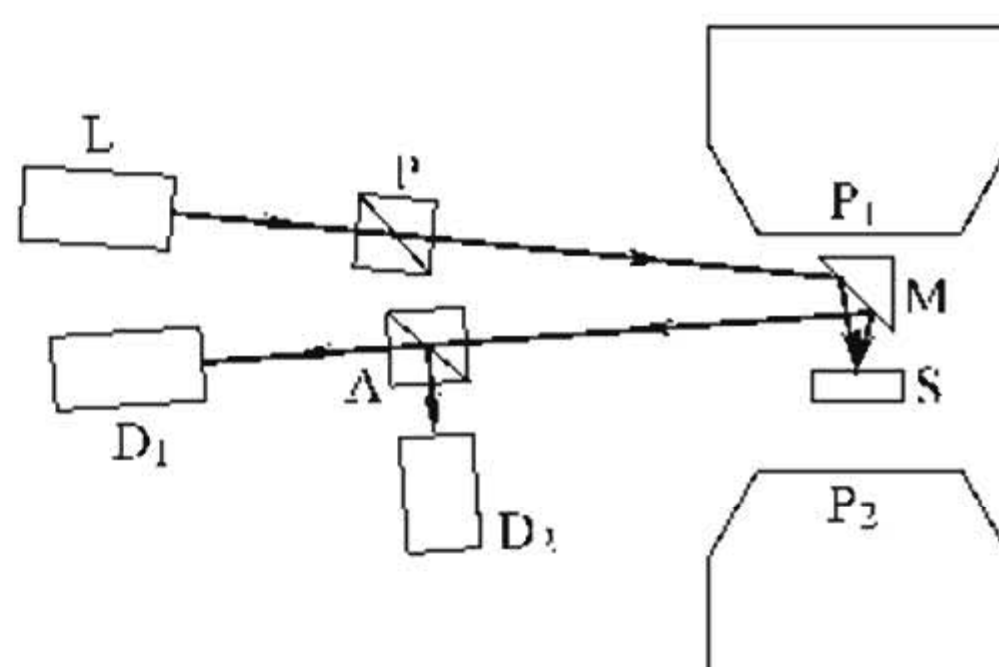


图 10-6 克尔效应的测量

(4) 克尔效应的测量 极向克尔效应的基本测量装置如图 10-6 所示, L 为激光光源, 发出的单色光经起偏器 P 起偏后, 由反射镜 M 照射到待测样品 S 上, 样品 S 反射的光经 M 再次反射后进入偏振分析器 A, 将相应的偏振分量分别分解到光探测器 D_1 和 D_2 , 从而测量相应的椭圆偏振光的偏振状态。

测量横向或纵向克尔效应时, 则不必使用反射镜 M, 将单色偏振光直接入射到样品 S 上即可。

10. 1. 5 塞曼效应

入射单色光经过处于磁场的某些物质后, 谱线会受到磁场的影响而分裂成若干条谱线, 分裂的各谱线间隔大小与磁场强度成正比, 这一磁光效应称塞曼效应。这是塞曼在 1896 年 8 月观察磁场中的钠光谱时首先发现的。

理论上认为塞曼效应起因于受入射光扰动的电子在磁场中的拉莫尔进动, 从而导致电子本征振动频率的分裂。对于辐射光子的电子来说, 这种振动的分裂导致了光谱线的分裂。

10. 2 磁光材料

磁光材料是在可见和红外波段具有磁光效应的光信息功能材料, 它是随着激光和光电子技术的兴起与需要而发展起来的一类材料。

10. 2. 1 磁旋光材料

(1) 磁光晶体 磁光晶体是具有磁光效应的晶体材料。磁光效应与晶体材料的磁性, 特别是与材料的磁化强度密切相关, 因此, 一些优良的磁性材料往往也是磁光性能优良的磁光材料, 例如钇铁石榴石和稀土铁石榴石晶体。但是, 材料磁光性能不仅仅依赖于材料的磁化强度, 还与材料的磁光系数或费尔德常数有关。从微观上看, 磁光效应的大小与组成晶体的原子或离子的能级结构, 以及由光激发引起的能级间的电子跃迁情况有关。

一般地说, 磁光性能较好的晶体是铁磁性和亚铁磁性晶体, 如 EuO 和 EuS 是铁磁体, 钇铁石榴石和掺铋稀土铁石榴石是亚铁磁体。目前得到应用的主要是这两类晶体, 特别是亚铁磁性晶体。一

些顺磁性晶体，如 CeF_3 、 PrF_3 和 NdF_3 等晶体，它们有一些独特的磁光性质，但相对而言，这类磁光材料因磁光效应较小而不具备实用价值。

① 石榴石单晶 石榴石材料属硅酸盐类矿物，在自然界中十分常见。钇铁石榴石晶体分子式为 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ，简称 YIG，它是一种典型的亚铁磁性石榴石材料，一般通过助熔剂籽晶法生长。1958 年狄龙首先发现了 YIG 单晶能透过近红外光，并报道了 YIG 在这些光波长范围的法拉第旋转和光吸收特性。从那时起，研究人员们发表了大量研究结果，各种 YIG 器件不断涌现。

磁性石榴石的分子式表示为 $\text{R}_3^c\text{Fe}_2^a\text{Fe}_3^d\text{O}_{12}$ 或 $\{\text{R}_3\}[\text{Fe}_2](\text{Fe}_3)\text{O}_{12}$ 。其中 R 为钇 (Y) 和稀土金属离子，有的还掺入 Ca、Bi 等离子。 $[\text{Fe}_2]$ 中的 Fe 离子可由 In、Sc、Cr 等离子所替代，而 (Fe_3) 中的 Fe 离子可由 Al、Ga 等离子所替代。它们与天然石榴石晶体 $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 有相同的晶体结构类型。每个晶胞有 160 个原子，8 个 $\{\text{R}_3\}[\text{Fe}_2](\text{Fe}_3)\text{O}_{12}$ 分子。这一类晶体属于体心立方系的 $\text{O}_h(m3m)$ 点群，空间群为 $\text{O}_h^{10}(\text{Ia}3\text{d})$ 。每个分子式单元（即晶胞的 1/8）沿其体对角线有一条三重对称轴，并彼此以旋转 180° 相关。阳离子占据三种不同的晶格位置，分别用 $\{\}$ 、 $[\]$ 、 $(\)$ 表示。R 离子占据 24 个十二面体中心间隙，称为 c 位，每个 R 离子

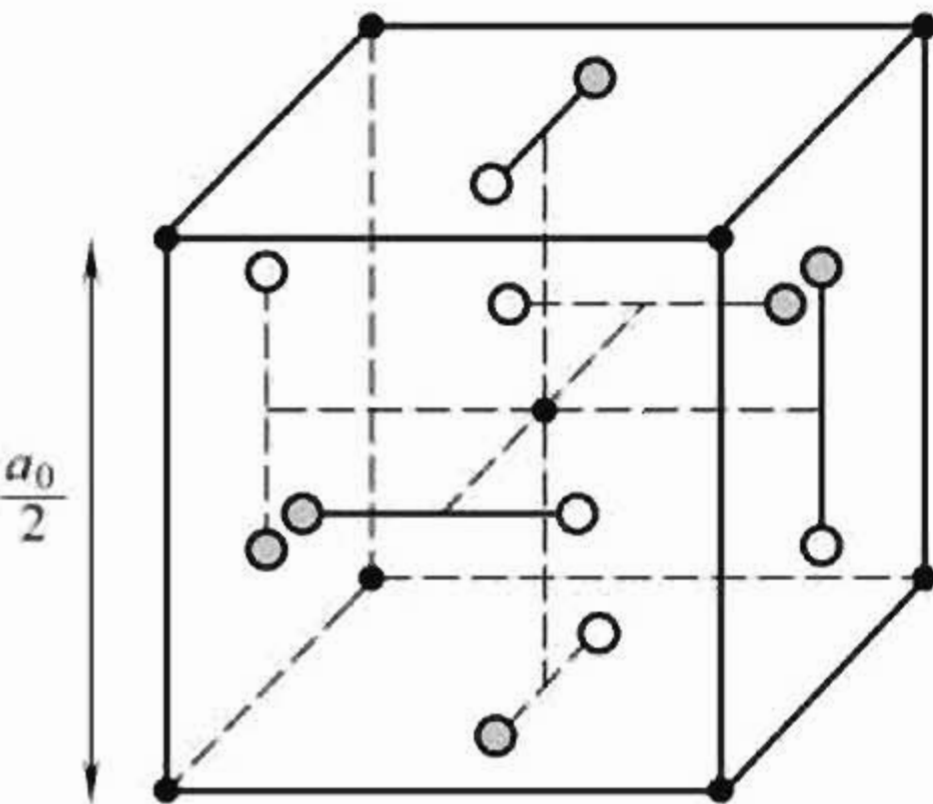


图 10-7 1/8 稀土铁石榴石晶胞结构

● a 离子；○ c 离子；
◐ d 离子；氧离子晶位未画出

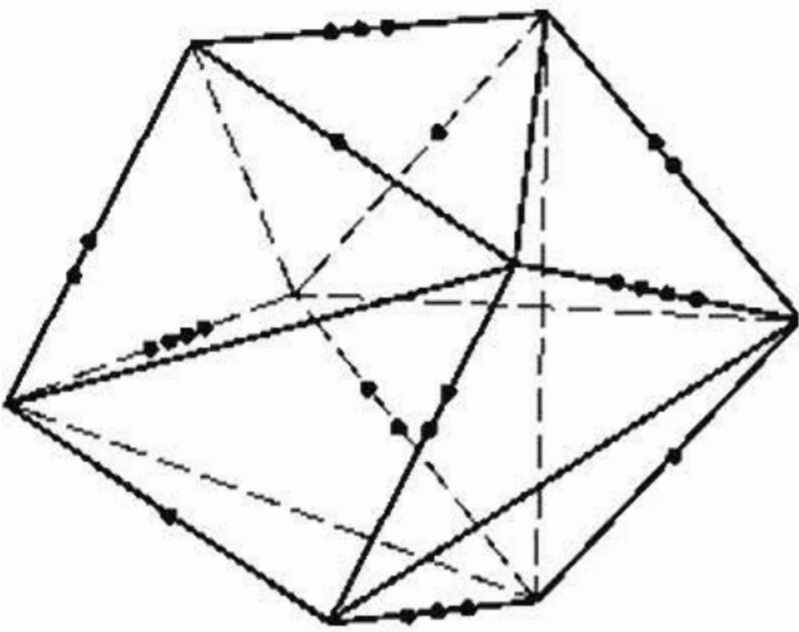


图 10-8 十二面体中的氧离子配位

• 0.268nm；•• 0.281nm；
••• 0.287nm；•••• 0.296nm

周围有 8 个近邻的氧离子； $[\text{Fe}_2]$ 中的 Fe 离子占据 16 个八面体中心间隙，称为 a 位，a 位周围有 6 个近邻的氧离子； (Fe_3) 中的 Fe 离子占据 24 个四面体中心间隙，称为 d 位，d 位周围有 4 个近邻的氧离子。晶胞结构可参见图 10-7。

c 位是石榴石结构中最大的晶位，具有正交点群的对称性 D_2 (222)。其周围的八个氧离子构成一个 12 面体，其形状相当于各个面都沿其对角线稍有弯曲，但四条棱边长度不同的立方体见图 10-8和表 10-1。在一个晶胞中有 24 个 12 面体晶位，其中有六个是不等效的。

表 10-1 石榴石结构中的点位

16(a)	$000; 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \frac{1}{2}0\frac{1}{2}; \frac{1}{2}\frac{1}{2}0; \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}; \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}; \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}; \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$
24(c)	$\frac{1}{8}0\frac{1}{4}; \frac{1}{4}\frac{1}{8}0; 0\frac{1}{4}\frac{1}{8}; \frac{3}{8}0\frac{3}{4}; \frac{3}{4}\frac{3}{8}0; 0\frac{3}{4}\frac{3}{8}$
	$\frac{5}{8}0\frac{1}{4}; \frac{1}{4}\frac{5}{8}0; 0\frac{1}{4}\frac{5}{8}; \frac{7}{8}0\frac{3}{4}; \frac{3}{4}\frac{7}{8}0; 0\frac{3}{4}\frac{7}{8}$
24(d)	$\frac{3}{8}0\frac{1}{4}; \frac{1}{4}\frac{3}{8}0; 0\frac{1}{4}\frac{3}{8}; \frac{1}{8}0\frac{3}{4}; \frac{3}{4}\frac{1}{8}0; 0\frac{3}{4}\frac{1}{8}$
	$\frac{7}{8}0\frac{1}{4}; \frac{1}{4}\frac{7}{8}0; 0\frac{1}{4}\frac{7}{8}; \frac{5}{8}0\frac{3}{4}; \frac{3}{4}\frac{5}{8}0; 0\frac{3}{4}\frac{5}{8}$
96(h)	$xy\bar{z}; z^{xy}; y\bar{z}^x;$
	$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \bar{z}; \frac{1}{2}+z, \frac{1}{2}-x, \bar{y}; \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z, \bar{x}$
	$\bar{x}, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z; \bar{z}, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y; \bar{y}, \frac{1}{2}+z, \frac{1}{2}-x$
	$\frac{1}{2}-x, \bar{y}, \frac{1}{2}+z; \frac{1}{2}-z, \bar{x}, \frac{1}{2}+y; \frac{1}{2}-y, \bar{z}, \frac{1}{2}+x$
	$\bar{x}\bar{y}\bar{z}; \bar{z}\bar{x}\bar{y}; \bar{y}\bar{z}\bar{x};$
	$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, z; \frac{1}{2}-z, \frac{1}{2}+x, y; \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z, x$
	$x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z; z, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y; y, \frac{1}{2}-z, \frac{1}{2}+x$
	$\frac{1}{2}+x, y, \frac{1}{2}-z; \frac{1}{2}+z, x, \frac{1}{2}-y; \frac{1}{2}+y, z, \frac{1}{2}-x$
	$\frac{1}{4}+y, \frac{1}{4}+x, \frac{1}{4}+z; \frac{1}{4}+z, \frac{1}{4}+y, \frac{1}{4}+x; \frac{1}{4}+x, \frac{1}{4}+z, \frac{1}{4}+y$
	$\frac{3}{4}+y, \frac{1}{4}-x, \frac{3}{4}-z; \frac{3}{4}+z, \frac{1}{4}-y, \frac{3}{4}-x; \frac{3}{4}+x, \frac{1}{4}-z, \frac{3}{4}+y$
	$\frac{3}{4}-y, \frac{3}{4}+x, \frac{1}{4}-z; \frac{3}{4}-z, \frac{3}{4}+y, \frac{1}{4}-x; \frac{3}{4}-x, \frac{3}{4}+z, \frac{1}{4}-y$
	$\frac{1}{4}-y, \frac{3}{4}-x, \frac{3}{4}+z; \frac{1}{4}-z, \frac{3}{4}-y, \frac{3}{4}+x; \frac{1}{4}-x, \frac{3}{4}-z, \frac{3}{4}+y$
	$\frac{1}{4}-y, \frac{1}{4}-x, \frac{1}{4}-z; \frac{1}{4}-z, \frac{1}{4}-y, \frac{1}{4}-x; \frac{1}{4}-x, \frac{1}{4}-z, \frac{1}{4}-y$
	$\frac{3}{4}-y, \frac{1}{4}+x, \frac{3}{4}+z; \frac{3}{4}-z, \frac{1}{4}+y, \frac{3}{4}+x; \frac{3}{4}-x, \frac{1}{4}+z, \frac{3}{4}+y$
	$\frac{3}{4}+y, \frac{3}{4}-x, \frac{1}{4}+z; \frac{3}{4}+z, \frac{3}{4}-y, \frac{1}{4}+x; \frac{3}{4}+x, \frac{3}{4}-z, \frac{1}{4}+y$
	$\frac{1}{4}+y, \frac{3}{4}+x, \frac{3}{4}-z; \frac{1}{4}+z, \frac{3}{4}+y, \frac{3}{4}-x; \frac{1}{4}+x, \frac{3}{4}+z, \frac{3}{4}-y$

注：上述点位平移 $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ 后构成另一半点位。

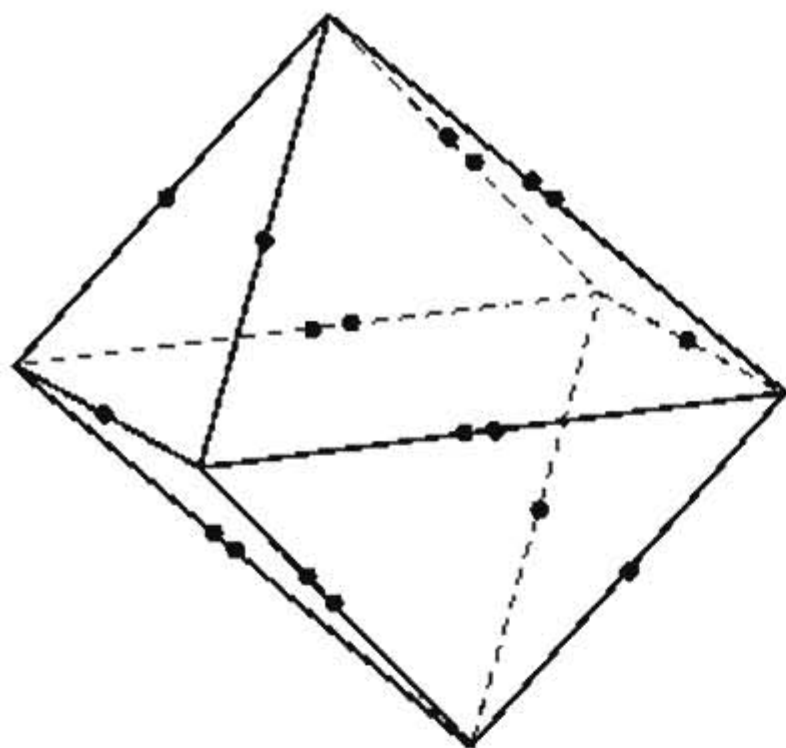


图 10-9 八面体的氧离子配位

• 0.268nm; •• 0.299nm

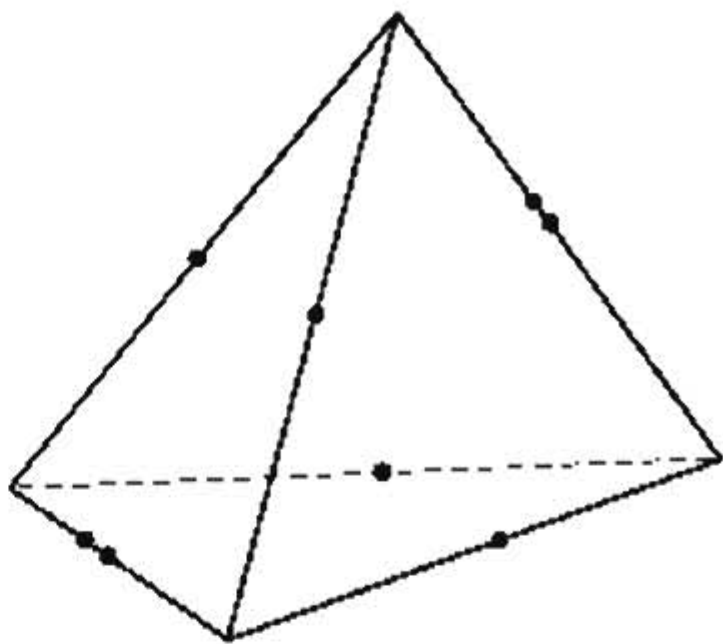


图 10-10 YIG 中铁离子周围氧离子的配位四面体

• 0.316nm; •• 0.287nm

次大的晶位为 a 位，具有斜方点群对称性 $C_{3i} (\bar{3})$ 。其周围的六个氧离子构成一个八面体，沿三重对称轴分布（见图 10-9），每个晶胞中共有 16 个，其中有两种不等效的八面体，它们的三重对称轴都沿 $\langle 111 \rangle$ 方向，但是要旋转等值相反的角度约 28.6° 。八面体的边有两种不同的长度，但所有氧离子到铁离子的距离都相同（见表 10-2）。^

表 10-2 YIG 中最近邻离子的间距

离子	最近邻离子	离子间距/nm
$Y^{3+} (24c)$	$4Fe^{3+} (a)$	0.346
	$6Fe^{3+} (d)$	0.309(0.2);0.379(0.4)
	$8O^{2-}$	0.237(0.4);0.243(0.4)
$Fe^{3+} (16a)$	$2Y^{3+}$	0.346
	$6Fe^{3+} (d)$	0.346
	$6O^{2-}$	0.201
$Fe^{3+} (24d)$	$6Y^{3+}$	0.309(0.2);0.379(0.4)
	$4Fe^{3+}$	0.346
	$4Fe^{3+}$	0.379
	$4O^{2-}$	0.187
O^{2-}	$2Y^{3+}$	0.237;0.24
	$1Fe^{3+}$	0.201
	$1Fe^{3+}$	0.187
	$9O^{2-}$	0.268(0.2);0.287;
		0.296;0.299(0.2);0.316(0.2)

最小的晶位是 d 位，为四面体点群对称 $S_4 (\bar{4})$ 。构成一个四面体的四个氧离子占据一立方体的各角，该立方体沿着一组平行边延伸（见图 10-10），这种延伸是沿着 $\langle 100 \rangle$ 轴进行的。每个石榴石晶胞中有 24 个四面体，存在两种不等效的四面体，互相旋转相等而相反的角度约 15.6° 。四面体有两种不同的边长，但氧离子到铁离子的距离都相同（见表 10-3）。

表 10-3 YIG 中离子间的夹角

离 子	夹角/ $^\circ$
$\text{Fe}^{3+}(\text{a})\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}(2.00)(1.88)$	126.6
$\text{Fe}^{3+}(\text{a})\text{-O}^{2-}\text{-Y}^{3+}(2.00)(2.43)$	102.8
$\text{Fe}^{3+}(\text{a})\text{-O}^{2-}\text{-Y}^{3+}(2.00)(2.37)$	104.7
$\text{Fe}^{3+}(\text{d})\text{-O}^{2-}\text{-Y}^{3+}(1.88)(2.43)$	122.2
$\text{Fe}^{3+}(\text{d})\text{-O}^{2-}\text{-Y}^{3+}(1.88)(2.37)$	92.2
$\text{Y}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Y}^{3+}$	104.7
$\text{Fe}^{3+}(\text{a})\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}(\text{a})(2.00)(4.41)$	147.2
$\text{Fe}^{3+}(\text{d})\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}(\text{d})(1.88)(3.41)$	86.6
$\text{Fe}^{3+}(\text{d})\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}(\text{d})(1.88)(3.68)$	78.8
$\text{Fe}^{3+}(\text{d})\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}(\text{d})(1.88)(3.83)$	74.7
$\text{Fe}^{3+}(\text{d})\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}(\text{d})(1.88)(3.83)$	74.6

注：括号内为离子半径，单位为 0.1nm。

石榴石结构的形成严格依赖于电子组态及适当的离子半径。稀土铁石榴石的最大晶格常数是 1.254nm。至今已制成的单一的稀土铁石榴石有 11 种（见表 10-4）。最典型最常用的是 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 。从原子序数 57（La）到 60（Nd）的轻稀土元素都不能形成单一的稀土铁石榴石，只有在这些元素的含量小于一定比例情况下，才能和其他石榴石形成固溶体（见表 10-5）。

由于阳离子的半径不同，使它们在石榴石晶格中所占据的位置有选择性，一般按阳离子半径从大到小的顺序排列，将择优占据相应的多面体中心。

表 10-4 单一稀土铁石榴石的晶格常数和密度

分子式	晶格常数($a \pm 0.0003\text{nm}$)	密度 $\rho/(\text{g}/\text{cm}^3)$
$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1.238	5.17
$\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1.253	6.23
$\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1.250	6.31
$\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1.247	6.46
$\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1.244	6.55
$\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1.240	6.61
$\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1.237	6.77
$\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1.235	6.87
$\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1.232	6.94
$\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1.230	7.06
$\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1.228	7.14

表 10-5 x 为最大值的石榴石固溶体 $\text{R}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 的晶格常数和密度

分子式	晶格常数($a \pm 0.0003\text{nm}$)	密度 $\rho/(\text{g}/\text{cm}^3)$
$\text{R}=\text{La}, x_{\text{max}}=0.45$	1.243	—
$[\text{La}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}]^{\text{①}}$	[1.277]	[5.67]
$\text{R}=\text{Pr}, x_{\text{max}}=1.33$	1.250	—
$[\text{Pr}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}]^{\text{①}}$	[1.265]	[5.87]
$\text{R}=\text{Nd}, x_{\text{max}}=1.84$	1.251	—
$[\text{Nd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}]^{\text{①}}$	[1.260]	[6.00]

① 括号中的数值是外推到假想的单一石榴石的数值。

四面体晶位最小，到周围氧离子的距离是 0.187nm，对一系列可能的替换离子限制最大，一般只能填充体积较小的、球对称的闭合电子壳层结构的非磁性离子。若用非三价正离子替换 Fe^{3+} ，必须同时由低于和高于三价的两种金属离子互相进行电荷补偿。可以在四面体替换 Fe^{3+} 的阳离子见表 10-6。

表 10-6 可以替换 d 位铁离子的阳离子

离子	离子半径/nm	离子	离子半径/nm
Al ³⁺	0.039	Co ²⁺	—
Ge ⁴⁺	0.04	Co ³⁺	—
Ga ³⁺	0.047	Sn ⁴⁺	—
Fe ³⁺ (HS)	0.049	Fe ⁴⁺	—
Ti ⁴⁺	—		

注：HS 指高自旋。

YIG 中八面体晶位比四面体大，到周围氧离子的距离是 0.2nm，由于电子构形的对称性，有些离子（例如 Cr³⁺）较易占据八面体位。YIG 八面体内也可容纳某些较小的稀土离子，许多能在四面体替换 Fe³⁺ 的离子也能在八面体替换。有多种离子已经证明可以在 YIG 的八面体替换 Fe³⁺（表 10-7）。

表 10-7 能在 YIG 八面体替换铁离子的阳离子

离子	离子半径/nm	离子	离子半径/nm
Al ³⁺	0.053	Mg ²⁺	0.072
Ge ⁴⁺	0.054	Zr ⁴⁺	0.072
Fe ³⁺ (LS)	0.055	Sc ³⁺	0.073
Ti ⁴⁺	0.06	Co ²⁺ (HS)	0.0735
Co ³⁺ (HS)	0.061	Fe ²⁺ (HS)	0.077
Sb ⁵⁺	0.061	In ³⁺	0.079
Fe ²⁺ (LS)	0.061	Mn ²⁺ (HS)	0.082
Rh ⁴⁺	0.061	Lu ³⁺	0.085
Ga ³⁺	0.062	Yb ³⁺	0.086
Ru ⁴⁺	0.062	Tm ³⁺	0.087
Ta ⁵⁺	0.064	Er ³⁺	0.088
Fe ³⁺ (HS)	0.065	Y ³⁺	0.089
Co ²⁺ (LS)	0.065	Ho ³⁺	0.089
Mn ³⁺	0.065	Dy ³⁺	0.091
Ni ²⁺	0.070	Tb ³⁺	0.092
Hf ⁴⁺	0.071	Gd ³⁺	0.094

注：HS 指高自旋，LS 指低自旋。

十二面体位是三种阳离子位中的最大者，阳离子到氧离子的平均距离约 0.24nm，因此很多离子，包括全部稀土离子和碱土金属离子，都可占据它（表 10-8）。

表 10-8 能在 YIG 十二面体替换钇离子的阳离子

离子	离子半径/nm	离子	离子半径/nm
Mn ²⁺	0.093	Sm ³⁺	0.109
Lu ³⁺	0.097	Bi ³⁺	0.111
Yb ³⁺	0.098	Ca ²⁺	0.112
Tm ³⁺	0.099	Ce ³⁺	0.114
Er ³⁺	0.1	Pr ³⁺	0.114
Y ³⁺	0.101	Na ⁺	0.116
Ho ³⁺	0.102	La ³⁺	0.118
Dy ³⁺	0.103	Sr ²⁺	0.125
Gd ³⁺	0.106	Pb ²⁺	0.129
Cd ²⁺	0.107	Fe ²⁺	—
Eu ³⁺	0.107		

有些情况下，一种离子对一种晶位的择优性并不强烈，它们可以同时占据两种晶位。如 Gd³⁺ 和 Al³⁺ 两种离子可以同时占据 YIG 中的四面体和八面体。Mn²⁺ 和 Fe²⁺ 有同时占据八面体和十二面体的倾向。

在助熔剂生长石榴石的过程中，阳离子不仅对晶位和配位情况有选择性，而且对生长面内具体的晶位情况也有选择性。如 Gd³⁺ 和 Al³⁺ 对四面体有强烈的择优性，In³⁺、Sc³⁺ 和 Cr³⁺ 则对八面体有明显的择优性^[10]。

虽然 YIG 中的离子替换是以一种离子替换另一种离子，但是，在许多情况下，把石榴石看作是一种成分与另一种成分的固溶体，对考虑问题更方便。

石榴石铁氧体是一种极具代表性的强磁性物质，在近红外波段具有非常高的透过率。由于光是一种电磁波，所以当光透过透明的

磁性物质或在磁性物质表面反射时，会受到磁性物质内部磁矩的影响，产生磁光效应。同样，当光照射样品时，也可使材料的磁学性质发生变化，即光磁效应。

在 YIG 晶体中， Y^{3+} 为非磁性离子， Fe^{3+} 是磁性离子，每个分子式单元中 a 位的 2 个 Fe^{3+} 与 d 位的 3 个 Fe^{3+} 磁矩相互反平行，属亚铁磁性物质。总磁矩相当于一个 Fe^{3+} 的净磁矩，方向与 d 位的 Fe^{3+} 离子磁矩取向一致。

当用非磁性离子 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 替代 Fe^{3+} 时，由于它们择优占据 d 位，使总的磁矩减少；当替代数超过 1 个 Fe^{3+} 时，由于 a 位中 Fe^{3+} 磁矩大于 d 位中 Fe^{3+} 磁矩，使总磁矩方向与 a 位 Fe^{3+} 的磁矩取向一致。相反，当用非磁离子 Sc^{3+} 、 In^{3+} 替代 Fe^{3+} 时，由于它们择优占据 a 位，则使总磁矩增加。

对于 RIG($R \neq Y$) 晶体， R^{3+} 为磁性离子 (Lu 除外)，故 RIG 是一种具有三个次晶格的亚铁磁性物质。由于 a 位与 d 位 Fe^{3+} 之间的间接交换作用最强，因此 Fe^{3+} 的晶格结构与 YIG 几乎相同。接近 0K 时， R^{3+} 的磁矩与 a 位 Fe^{3+} 同向，每一分子式的总磁矩为一个 Fe^{3+} 磁矩减去 3 个 R^{3+} 磁矩在易磁化方向的分量。一般 R^{3+} 对磁矩的贡献在低温时较明显。

有些稀土元素，例如 Gd，在低温时有较大的磁矩，其方向与 a 位 Fe^{3+} 的磁矩取向一致，因而对总磁矩有影响。由于在一定温度以下， Gd^{3+} 的磁矩大于 Fe^{3+} 的磁矩，故石榴石的总磁矩与 Gd^{3+} 或 a 位 Fe^{3+} 的磁矩取向一致。在该温度以上， Gd^{3+} 磁矩小于 Fe^{3+} 磁矩，总磁矩与 Gd^{3+} 的磁矩方向相反，而与 d 位 Fe^{3+} 磁矩方向一致。由于上述原因， $Gd_3Fe_5O_{12}$ 的磁矩或磁化强度随温度变化会出现转变点 T_{comp} 。

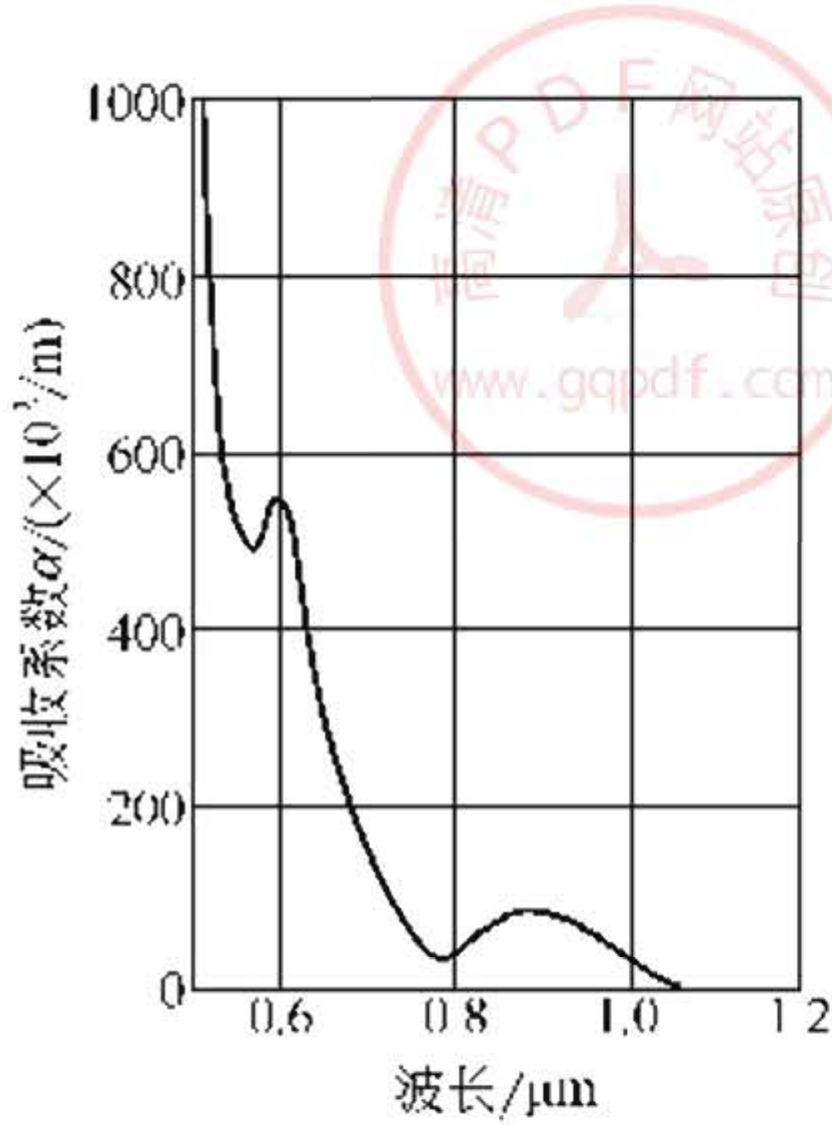


图 10-11 YIG 的吸收系数曲线

除掺铋 RIG 晶体外，RIG 晶体是已知磁光性能最好的亚铁磁性晶

体，在 $1\mu\text{m}$ 以下和 $7\mu\text{m}$ 以上的波长范围内吸收很大，在上述波长之间，即从近红外至红外区域内吸收系数很小。图 10-11 为 YIG 在短波侧的吸收系数曲线，从紫外到可见光波段有着非常强的吸收，波长从 $1.1\mu\text{m}$ 起，吸收系数显著减小。优质 YIG 晶体的吸收系数在 3m^{-1} 以下。其他 RIG 在该波段内吸收系数也较小，但有些稀土离子的 RIG 在此波段内出现几个尖锐的吸收峰（见表 10-9）。

表 10-9 RIG 的磁性

项目 \ R^{3+}		Y	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
自由离子	4f 电子数	0	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	L	0	5	3	0	3	5	6	6	5	3	0
	S	0	5/2	3	7/2	3	5/2	2	3/2	1	1/2	0
	$g_J \cdot J$ (玻耳磁子)	0	0.73	0	7	9	10	10	9	7	4	0
σ_0 (0K)/(玻耳磁子/g)		5.0	5.43	2.78	16.0	18.2	16.9	15.2	10.2	1.2	0	5.07
$4\pi I_s$ (300K) ($\times 10^{-4} \text{Wb/m}^2$)		1700	1600	1100	50	190	400	780	1100	1100	1500	1500
σ_0 (R^{3+} 0K)/(玻耳磁子/离子)		0	0.14	-0.74	-7.0	-7.7	-7.3	-6.73	-5.07	-1.27	-1.67	0
居里温度 T_c /K		560	560	566	564	568	563	567	556	549	548	539
磁化反转温度 T_f /K		无	无	无	286	246	226	137	83	无	0~6	无
寄生顺磁性的渐近居里温度 T_a /K					-24	-8	-32	-6	-8			

在短波长侧的吸收与晶体制备条件有关，主要关系到 Fe^{3+} 的变价问题。由于 Fe^{2+} 和 Fe^{4+} 有强的光吸收，当晶体中出现 Fe^{2+} （如用 Si^{4+} 置换 Fe^{3+} ，因电荷补偿则可出现 Fe^{2+} ）或 Fe^{4+} （如用 Ca^{2+} 置换 Fe^{3+} ）时，吸收将显著增加。图 10-12 描述了 YIG 在激光波长 $1.06\mu\text{m}$ 处吸收系数随杂质 Si^{4+} 和 Ca^{2+} 的变化情况。从图中可知，每个化学式中加入 0.004 个硅原子可获得最小的吸收系数，这说明在无掺杂的晶体中存在 Fe^{4+} ，因而微量硅的加入可补偿 Fe^{4+} 和与它相联系的光吸收。当有更多的 Si 时将出现 Fe^{2+} ，结果又使吸收增加。在用助熔剂法生长 YIG 晶体时，硅是一种难以避免的杂质，但若以 PbO 、 PbF_2 作为助熔剂时，适量的 Si^{4+} 又

可同 Pb^{2+} 进行电荷补偿，避免出现 Fe^{4+} ，使晶体的吸收减小。所以在制作高透明的晶体时必须特别小心，应该严格控制非三价杂质 Ca 、 Si 、 Pb 以及 Pt 等元素。

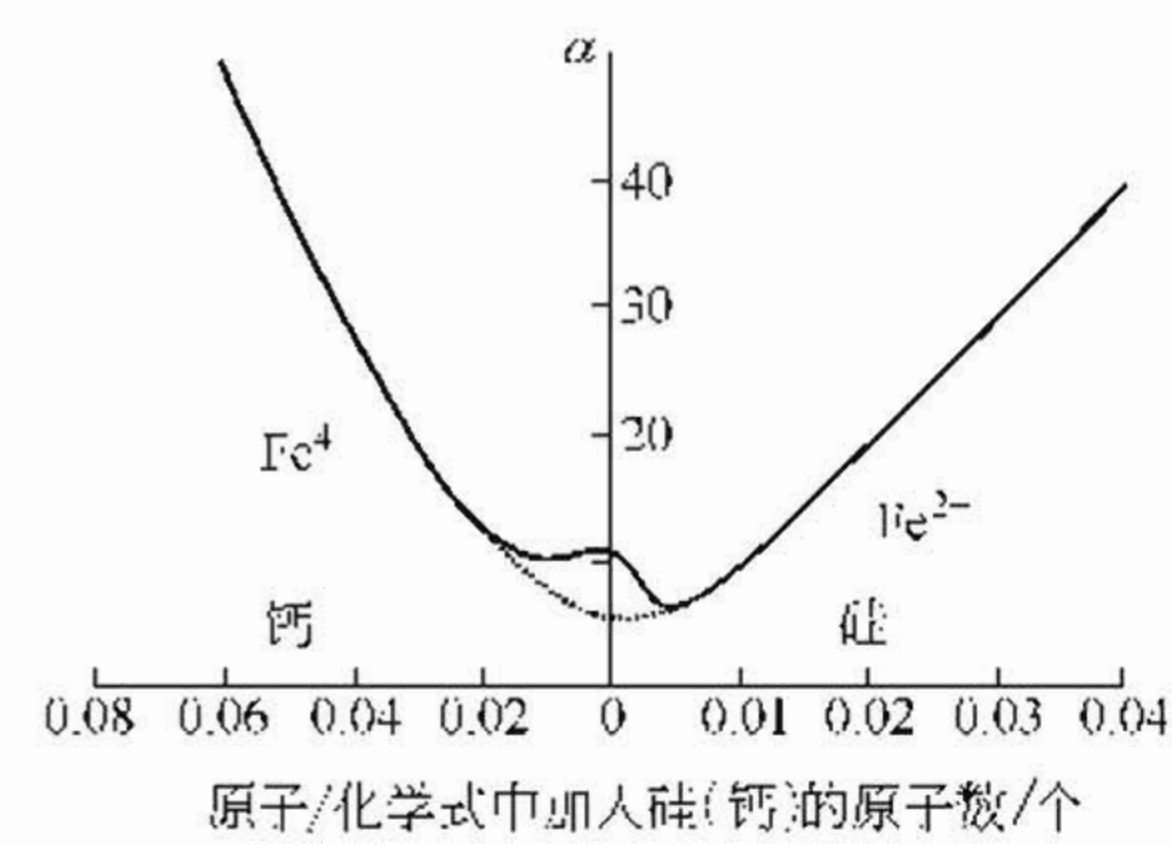


图 10-12 杂质对 YIG 吸收系数的影响

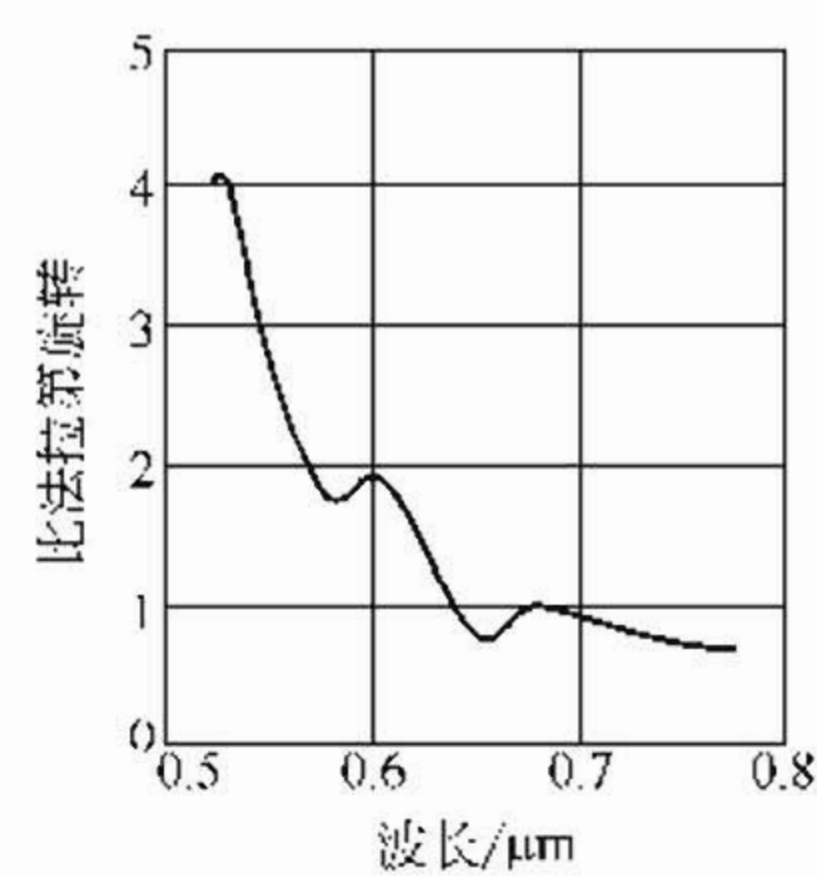


图 10-13 YIG (300K) 的比法拉第旋转

YIG 晶体在不同光波长下的折射率参数如表 10-10 所示。

表 10-10 YIG 的平均折射率参数

$\lambda/\mu\text{m}$	1.4	1.6	1.8	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5
n	2.209	2.200	2.194	2.188	2.177	2.168	2.158	2.148	2.134	2.118	2.103

狄龙曾对 YIG 的比法拉第效应作过较详细的测量（如图 10-13），与图 10-11 比较可见，比法拉第旋转（即单位长度的法拉第旋转角）与材料的吸收系数有一定的对应关系。随着晶格常数的不同，吸收的起始波长也不同，所以不同种类稀土铁石榴石的比法拉第效应随波长的变化略有不同（见表 10-11），在稀土离子的吸收峰附近，比法拉第效应有明显的变化，在红外区域法拉第旋转几乎与波长无关。在补偿温度附近，比法拉第旋转会发生符号的改变。

铋可取代稀土铁石榴石中的稀土离子，结果使可见光区域的法拉第效应大大增强。这一现象开始是从微波材料 CVB 石榴石 $[\text{Bi}_x\text{Ca}_{3-x}\text{Fe}_{(7+x)/2}\text{V}_{(3-x)/2}\text{O}_{12}]$ 中发现的^[16]，在这一材料中，还需考虑 V 离子对磁光效应的影响。为了研究 Bi 离子在比法拉第效应

表 10-11 几种稀土铁石榴石在 1.064μm 的比法拉第旋转

材 料	比法拉第旋转 θ_F /(°/cm)	材 料	比法拉第旋转 θ_F /(°/cm)
[Lu ₃ Fe ₅ O ₁₂]	[+200]	[Nd ₃ Fe ₅ O ₁₂]	[-840]
Yb ₃ Fe ₅ O ₁₂	+12	[Pr ₃ Fe ₅ O ₁₂]	[-1730]
Tm ₃ Fe ₅ O ₁₂	+115	Y ₂ Pr ₁ Fe ₅ O ₁₂	-400
Er ₃ Fe ₅ O ₁₂	+120	Eu _{2.5} Pr _{0.5} Fe ₅ O ₁₂	-125
Ho ₃ Fe ₅ O ₁₂	+135	Gd ₂ Pr ₁ Fe ₅ O ₁₂	-573
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	+210	Gd ₁ Pr ₂ Fe ₅ O ₁₂	-1125
Dy ₃ Fe ₅ O ₁₂	+310	Gd ₁ Pr ₂ Al _{0.5} Fe _{4.5} O ₁₂	-790
Tb ₃ Fe ₅ O ₁₂	+535	Gd ₁ Pr ₂ Ga _{0.5} Fe _{4.5} O ₁₂	-720
Gd ₃ Fe ₅ O ₁₂	+65	Eu ₁ Pr ₂ Ga _{0.5} Fe _{4.5} O ₁₂	-687
Eu ₃ Fe ₅ O ₁₂	+167	Gd _{1.5} Pr _{1.5} Ga ₁ Fe ₄ O ₁₂	-450
Sm ₃ Fe ₅ O ₁₂	+15	[Gd ₁ Nd ₂ Fe ₅ O ₁₂]	[-530]

注：其中 [] 是理论值。

中的作用，人们对掺铋的稀土铁石榴石 $R_{3-x}Bi_xFe_5O_{12}$ 进行了详细研究。图 10-14 为 YIG 多晶中的 Y 被 Bi 替换时，法拉第效应随替换量的变化结果。Y 被 Bi 替换时首先表现为比法拉第旋转 θ_F 的符号改变，接着比法拉第旋转的绝对值 $|\theta_F|$ 大幅度增加，且随波长单调变化。Bi 能置换的最大比例因稀土石榴石的种类不同而异，钆铁石榴石中，Bi 可达到最大的替换值，即 $x=1.4$ ^[17]。由于掺铋稀土石榴石的比法拉第旋转几乎随着 Bi 含量增加而直线上升，

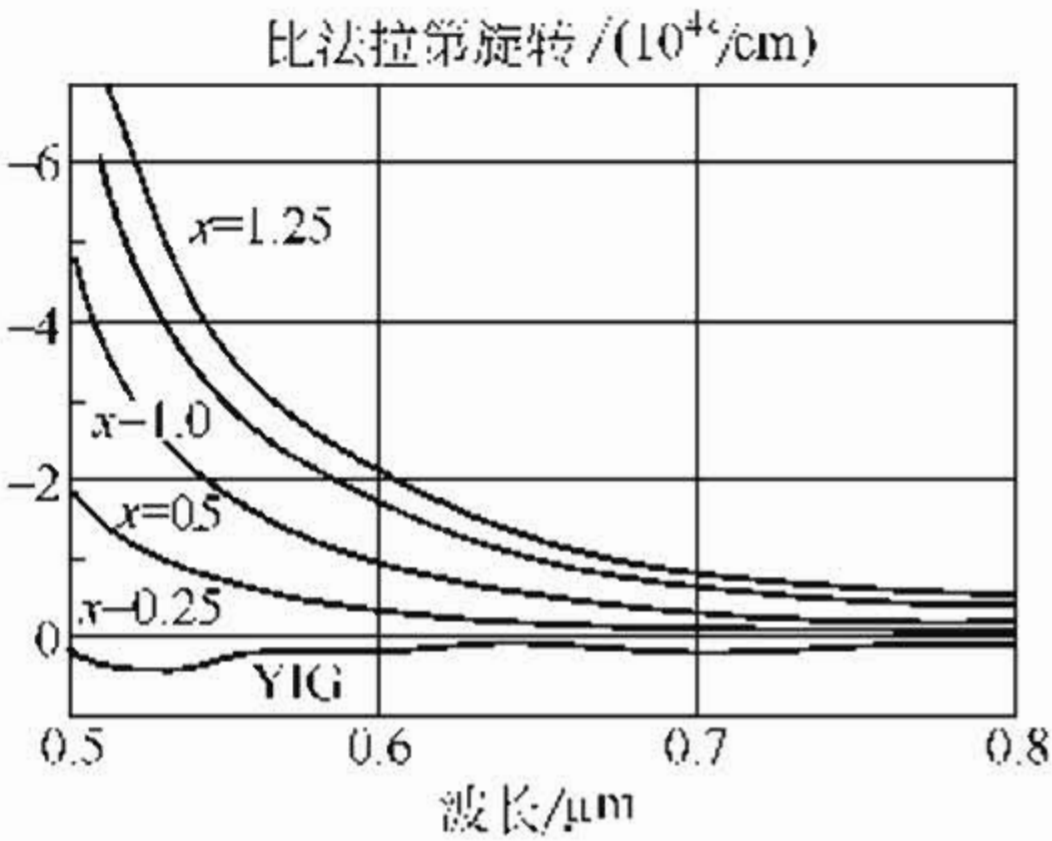


图 10-14 $R_{3-x}Bi_xFe_5O_{12}$ 的比法拉第旋转 θ_F

所以掺铋的钆铁石榴石有很大的磁光应用价值， $Gd_{1.6}Bi_{1.4}Fe_5O_{12}$ 在 0.5μm 波长处的比法拉第旋转可达 10^5 °/cm。掺铋钆铁石榴石的比法拉第旋转的温度系数，即 $d\theta_F/dT$ 较大。为减小温度系数，以满足在较大温度范围内使用的磁光器件的需要，常可掺入 Yb 和 Tb 离子，因为 Yb^{3+} 和 Tb^{3+} 进入石榴石晶体十二面体后对法拉第

旋转的温度系数有相反的作用^[18]。Yb_{0.54}Tb_{2.13}Bi_{0.33}Fe₅O₁₂ 单晶在 10 ~ 80℃ 温度范围内的比法拉第旋转温度系数为 $2.0 \times 10^{-2} \text{ deg}/(\text{mm} \cdot \text{K})$ ，若调整晶体中 Yb³⁺ 和 Tb³⁺ 之间恰当比例，可使其比法拉第旋转温度系数更小^[19]。

磁光材料的比法拉第旋转 θ_F 与吸收系数 α 的比值称为磁光（法拉第）优值。稀土石榴石掺适量 Bi 以后，法拉第旋转大大增加，但其吸收系数几乎没有变化（见图 10-15），因此具有很大的法拉第优值。图 10-16 为 Gd₂BiFe₅O₁₂ 单晶与 YIG 单晶的磁光优值对照。此外，另一种掺杂型铁石榴石 Y_{3-x}Pb_xFe_{5-x}Ge_xO₁₂ 也具有类似掺铋稀土石榴石的特性，且其比法拉第旋转也比 YIG 大好几倍^[21]。

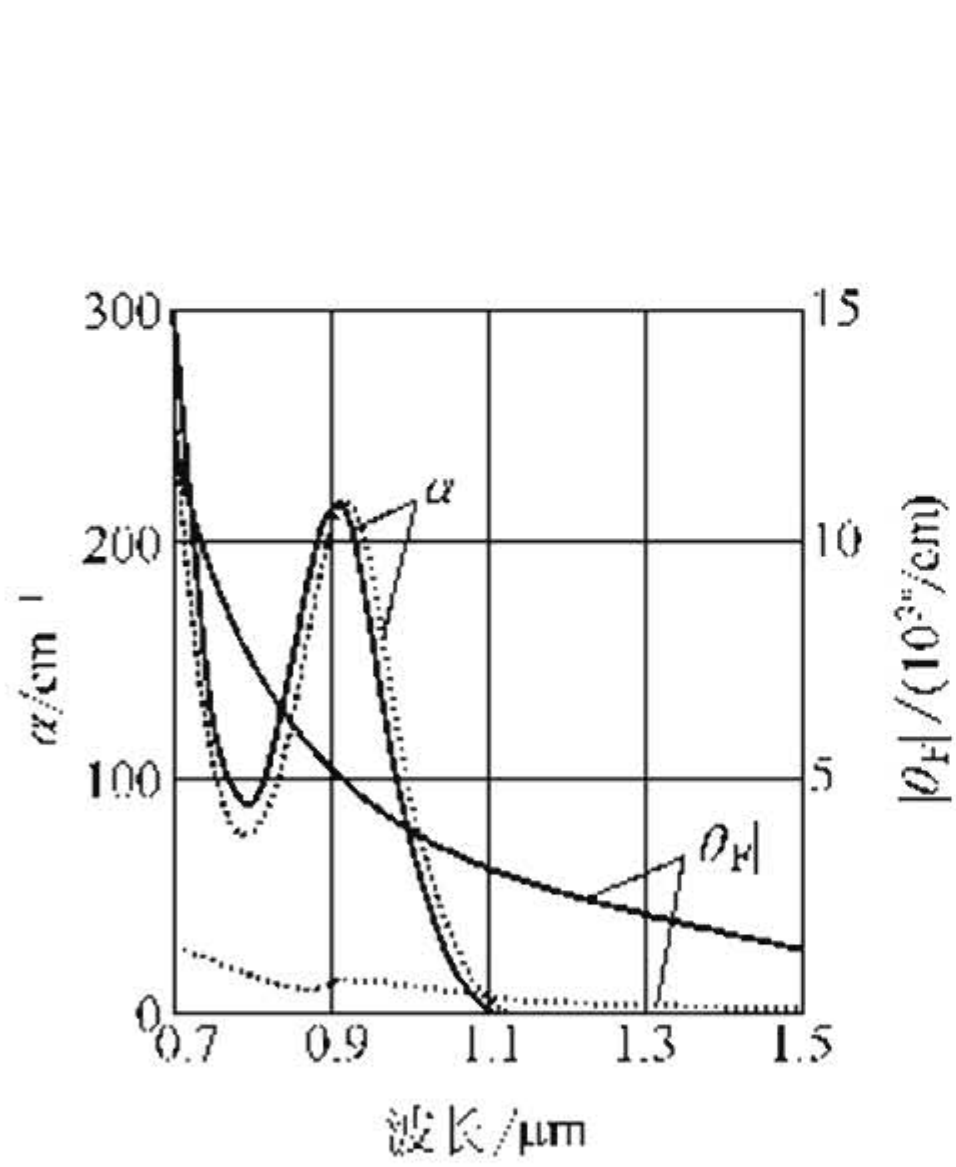


图 10-15 Gd₂Bi₁Fe₅O₁₂ 吸收系数 α 和比法拉第旋转 θ_F
 — Gd₂BiFe₅O₁₂；····· Y₃Fe₅O₁₂

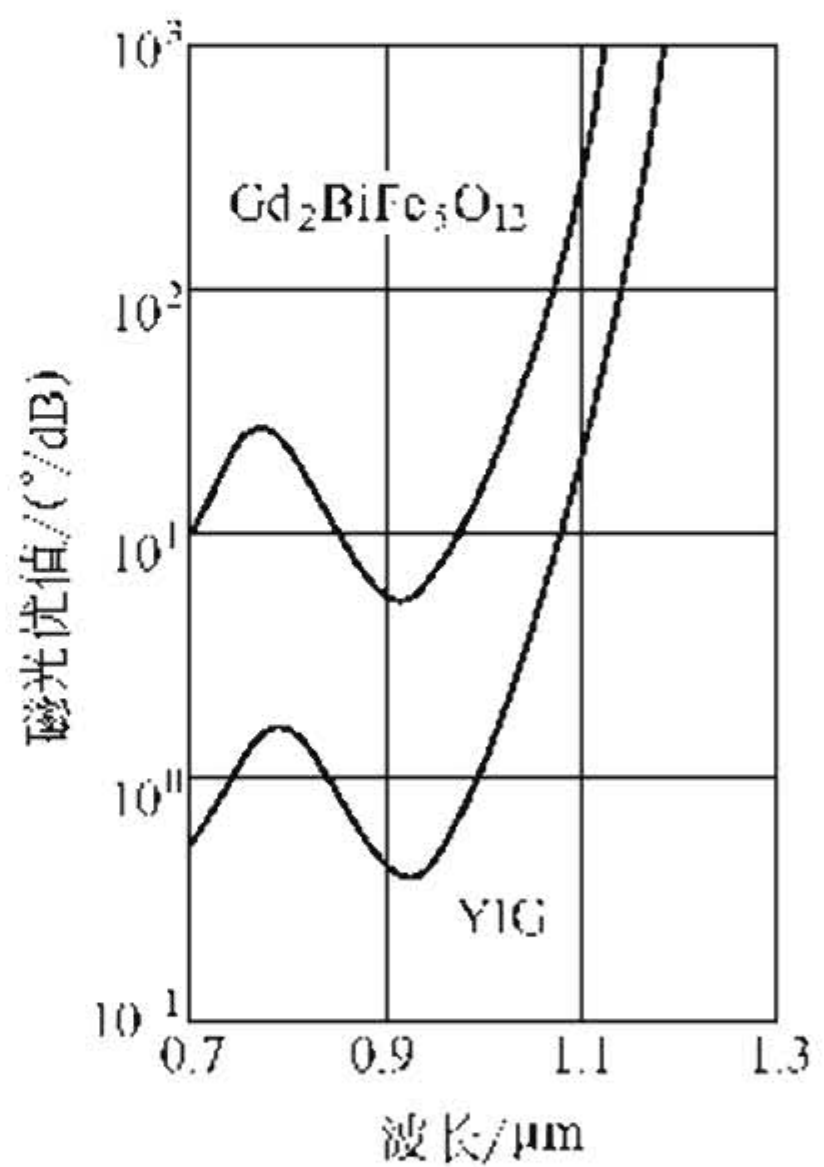


图 10-16 Gd₂BiFe₅O₁₂ 和 YIG 的法拉第优值

② 尖晶石晶体 尖晶石晶体结构属于立方晶系，其中的二价负离子为面心立方密堆积，与天然矿物尖晶石 MgAl₂O₄ 的结构相同。尖晶石型磁光晶体主要是指硫属铬化合物，化学分子式为 MCr₂S₄，其中 M 代表二价金属离子，铬为三价离子。

尖晶石结构的晶胞由 8 个分子组成，含 8 个 2 价金属、16 个 3 价金属（如 Cr）、32 个二价负离子（如 S），空间群为 D_h⁷(F3dm)。

一个边长为 a 的晶胞由 8 个如图 10-17 所示的正方体（边长为 $a/2$ ）组成，在“正常”的尖晶石中，二价负离子点阵是面心的，金属离子在间隙位置上；正方体的中心或边（B 位）被三价阳离子占据，阳离子又被 6 个组成八面体的二价负离子包围；正方体对角线上的 A 位被二价阳离子占据，该阳离子又被四个组成四面体的氧离子包围。在一个晶胞中，有 64 个四面体和 32 个八面体，其中有 8 个四面体和 16 个八面体晶体有金属离子占据（见图 10-18）。

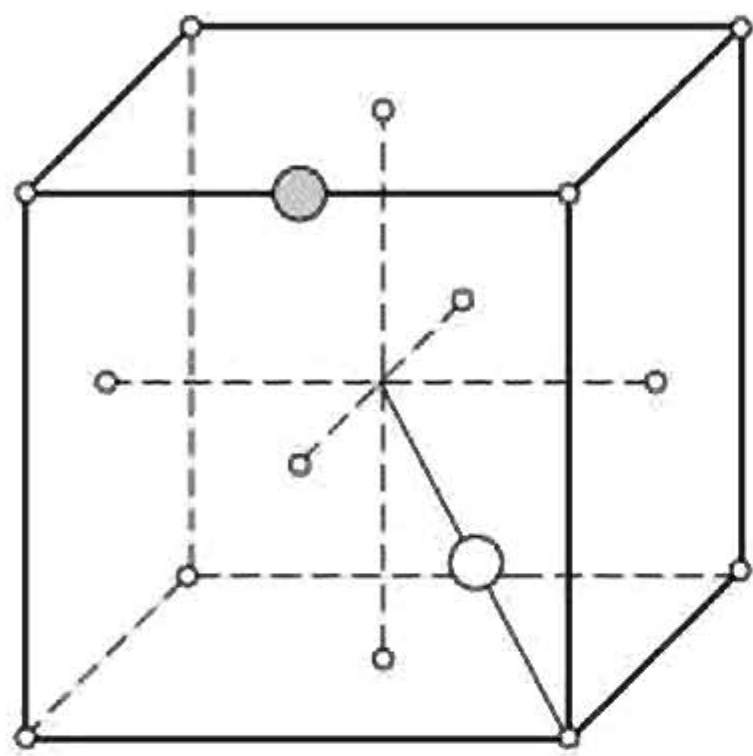


图 10-17 尖晶石结构 (1/8 个晶胞)

● 八面体的 B 位；○ 四面体 A 位；
○ 二价负离子

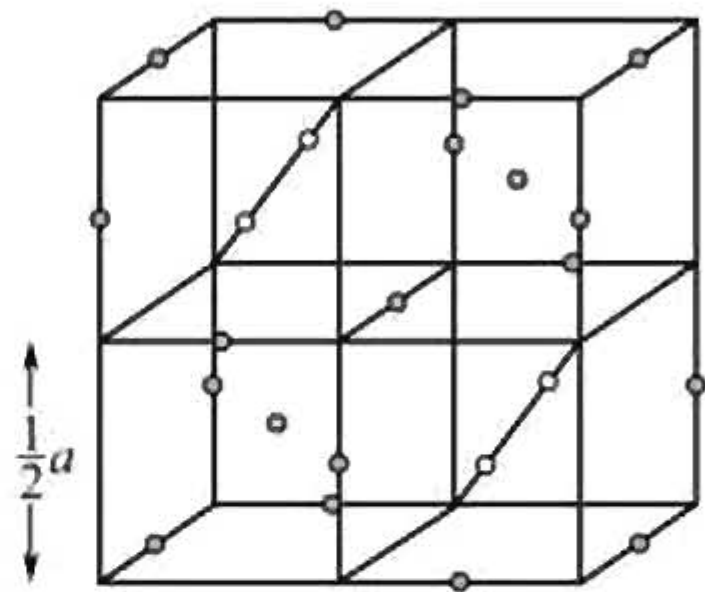


图 10-18 尖晶石结构中金属
离子的位置 (半个晶胞)

○ 四面体位中阳离子；● 八面体位中阳离子

目前，人们研究得较多的硫属化合物是 CdCr_2S_4 、 CoCr_2S_4 及 $\text{Cd}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ 。根据磁化曲线随温度的变化，可测定居里温度 T_c ，图 10-19 为 $\text{Cd}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ 的居里温度 T_c 以及在 4.2K 温度和 $7.16 \times 10^5 \text{ A/m}$ 磁场下的饱和磁矩 σ_s 随组分的变化关系。由图可见 T_c 和 σ_s 随组分 x 的变化是一平滑曲线。在 $x=1$ 时， $T_c=84.5\text{K}$ ； $x=0$ 时， $T_c=221\text{K}$ 。

研究表明， CoCr_2S_4 是 $\text{Cd}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ 系列中最好的磁光材料。在 $0.9 \sim 1.4 \mu\text{m}$ 、 4.2K 时，其磁光优值超过 $60^\circ/\text{dB}$ ；在 80K 时为 $30^\circ/\text{dB}$ ，因而在液氮温度下是一种有用的磁光材料。 CdCr_2S_4 在 80K 时的比法拉第旋转、 4.2K 时的光吸收分别示于图 10-20、图 10-21。优值的峰值约为 $70^\circ/\text{dB}$ 。在 $0.8 \mu\text{m}$ 时的比法拉第旋转与温度的关系示于图 10-22。 $T_c=84\text{K}$ 时的 θ_F 大约为 4K 时的一半。

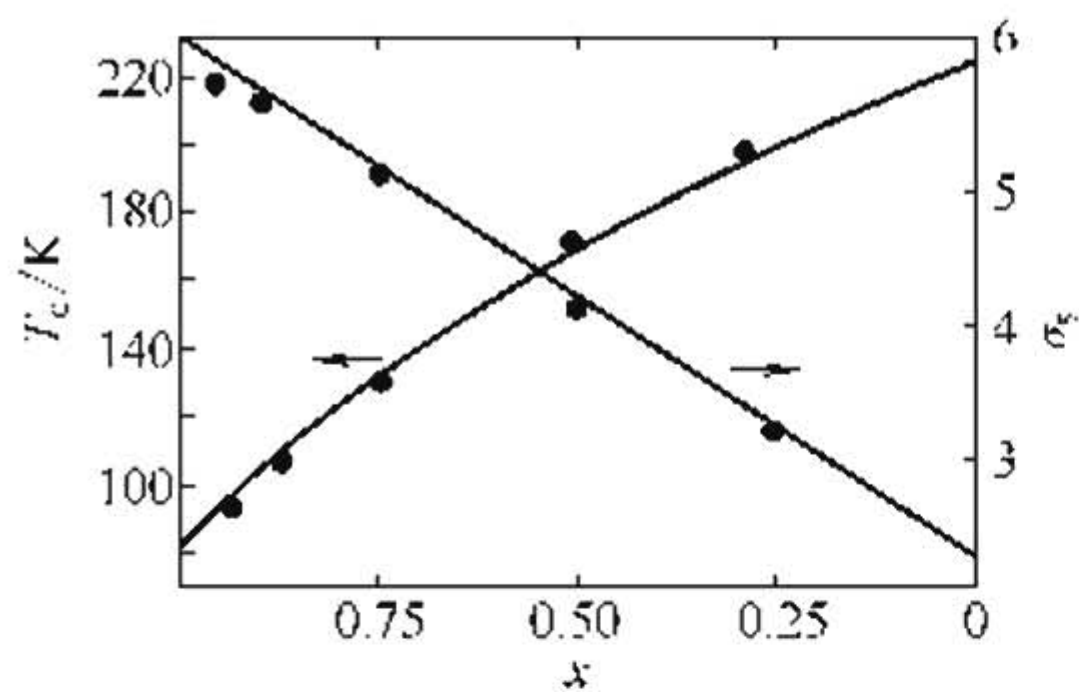


图 10-19 $\text{Cd}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ 的居里温度 T_c 和饱和磁矩 σ_s 与组分 x 的关系

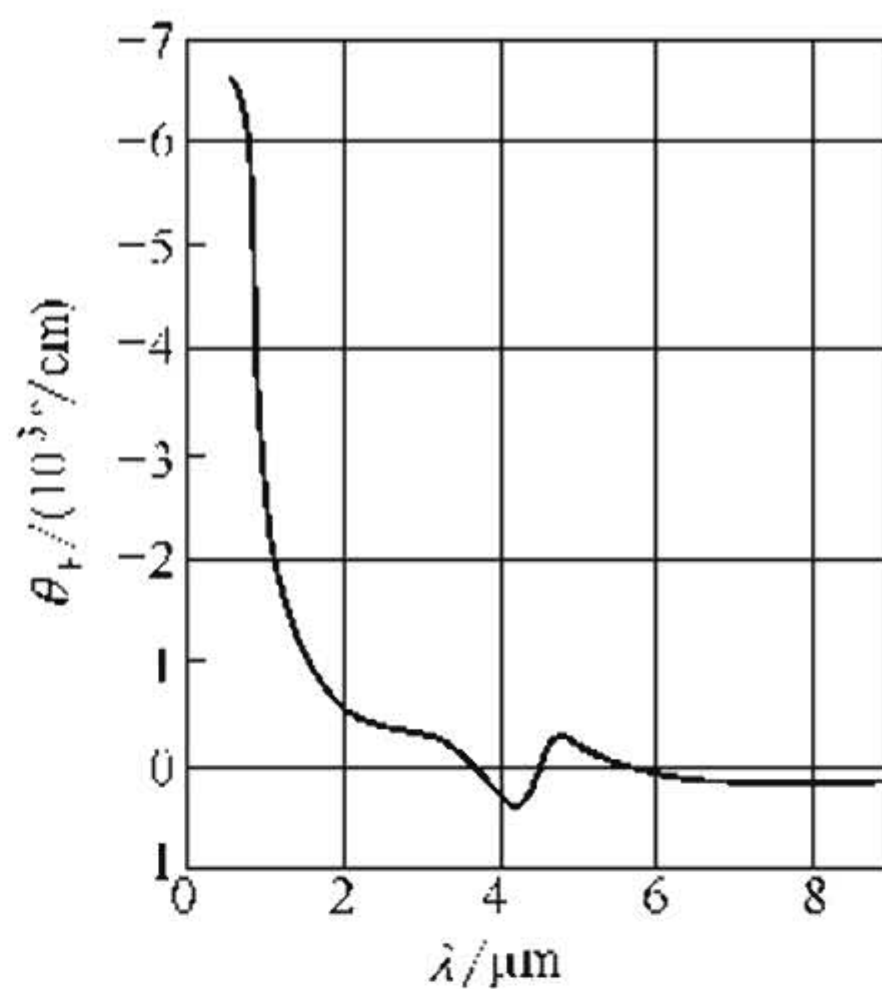


图 10-20 CdCr_2S_4 比法拉第旋转与波长的关系

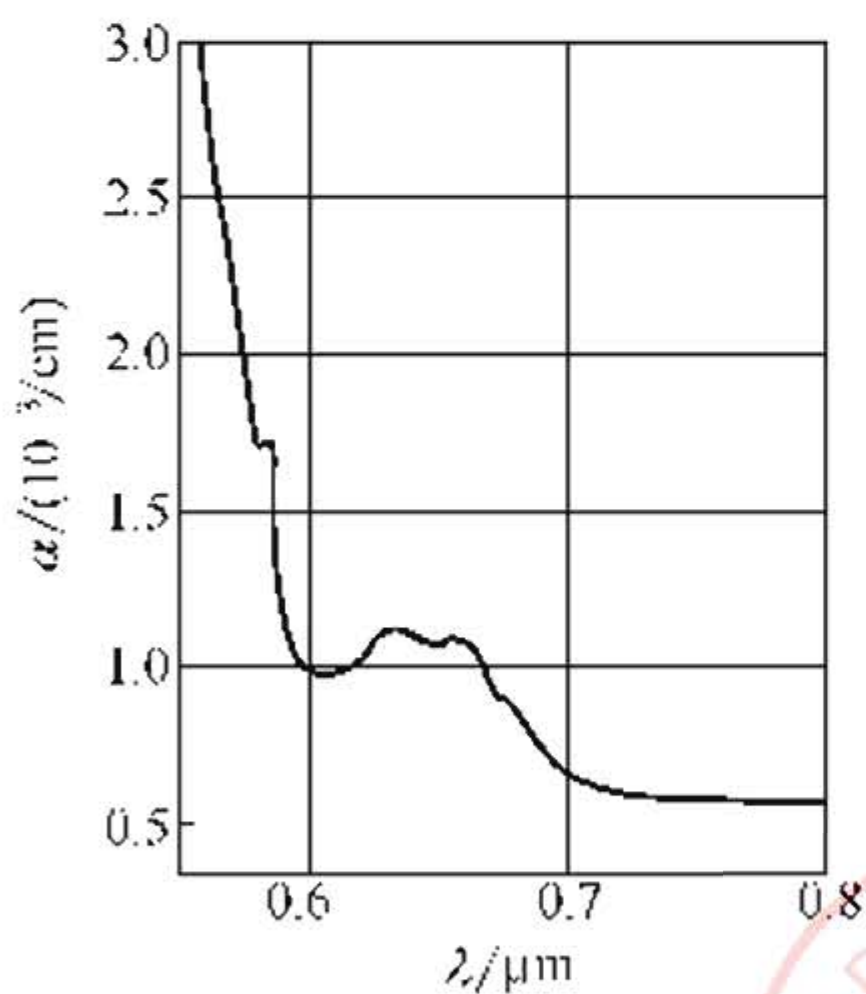


图 10-21 CdCr_2S_4 的吸收系数与波长的关系

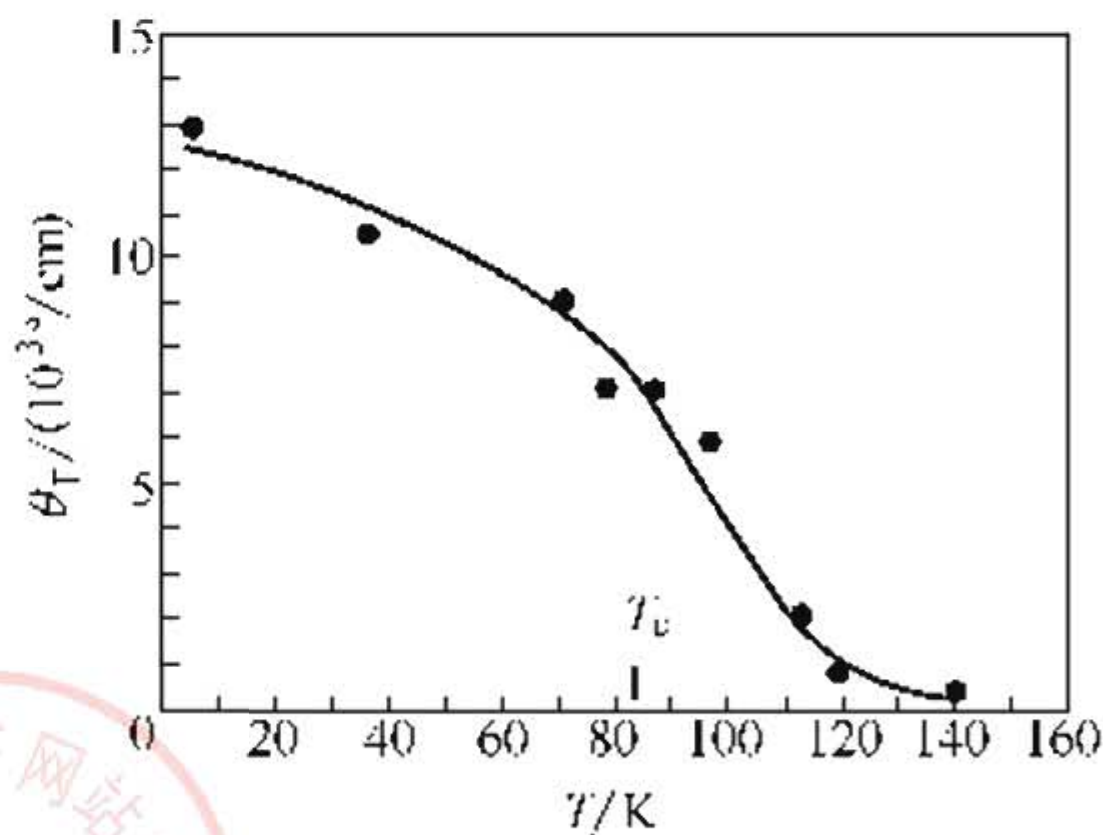


图 10-22 CdCr_2S_4 在 $0.8\mu\text{m}$ 、 $4.77 \times 10^5 \text{ A/m}$ 磁场下比法拉第旋转 θ_F 与温度 T 的关系

在几种温度、波长下，各种吸收系数、比法拉第旋转和磁光优值的数据列于表 10-12 中，其折射率与波长的关系列于表 10-13。

(2) 磁光薄膜 磁光薄膜有单晶、多晶和非晶态薄膜等多种类型。常用的介质薄膜，如石榴石薄膜，多为单晶和多晶薄膜；常用的金属和合金薄膜，特别是磁光记录用合金薄膜，多为非晶态薄膜。

表 10-12 热压 CdCr₂S₄ 的磁光性能

温度/K	波长/ μm	比法拉第旋转 ^① $\theta_F/(\text{^\circ}/\text{cm})$	磁光优值 $\theta_F/\alpha/(\text{^\circ}/\text{dB})$
4	0.8	12700	45
4	1.0	6900	70
80	0.8	7500	22
80	1.0	3800	35
100	0.8	4000	10
100	1.0	1500	约 12

① 外加磁场为 $4.77 \times 10^5 \text{ A/m}$ 。

表 10-13 CdCr₂S₄ 的折射率 n 与波长 λ 的关系

波长/ μm	0.633	0.800	0.850	0.900	0.950	1.00	1.20	1.50	2.00	2.50	5.00	10.00	15.00
折射率 n	3.57	3.86	3.75	3.58	3.46	3.37	3.13	2.97	2.89	2.86	2.84	2.84	2.84

图 10-23、图 10-24 为一些尖晶石型氧化物的比法拉第旋转 θ_F 和吸收系数。

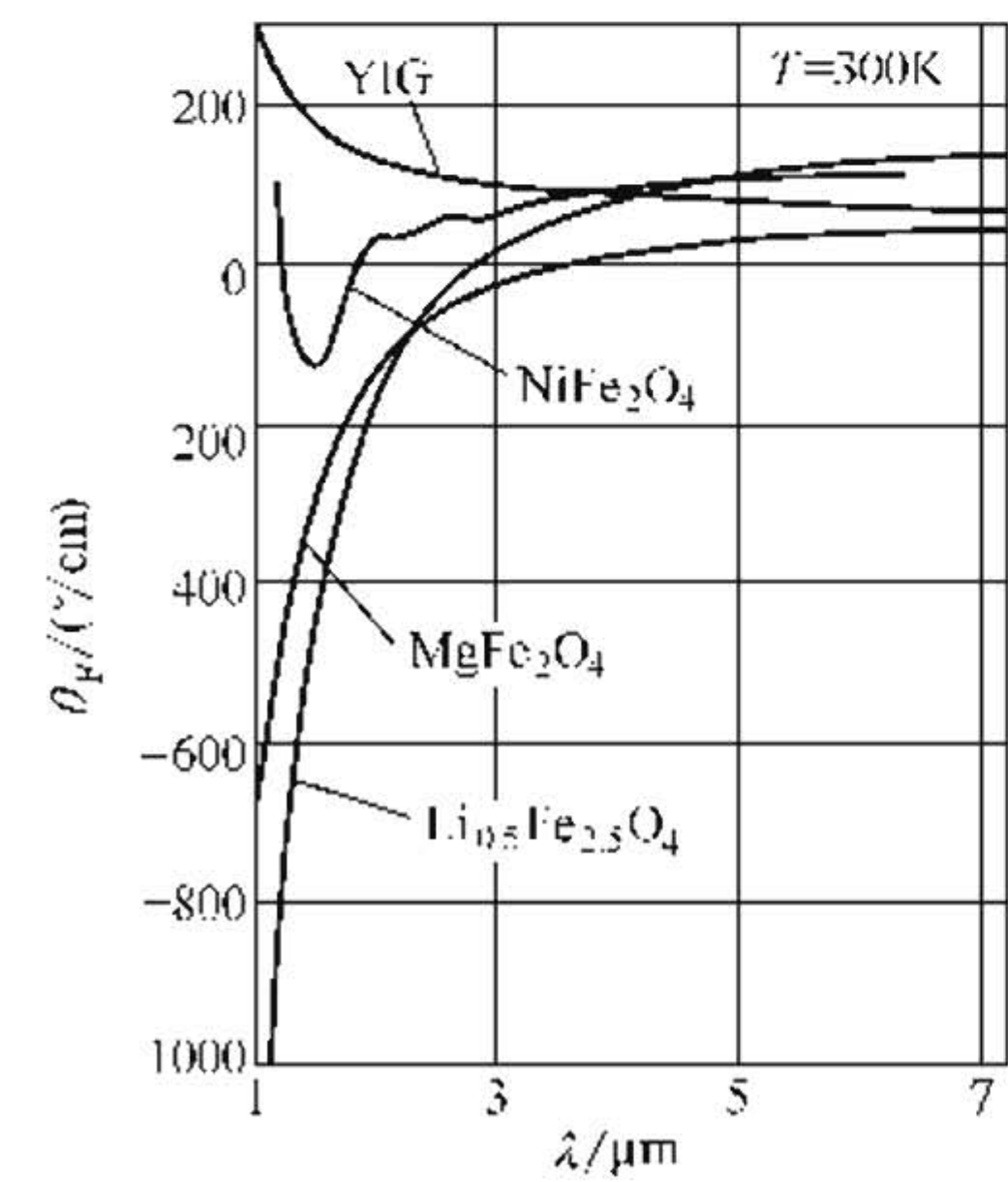


图 10-23 YIG、NiFe₂O₄、MgFe₂O₄、Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄ 的比法拉第旋转 θ_F 与波长 λ 关系^[23]

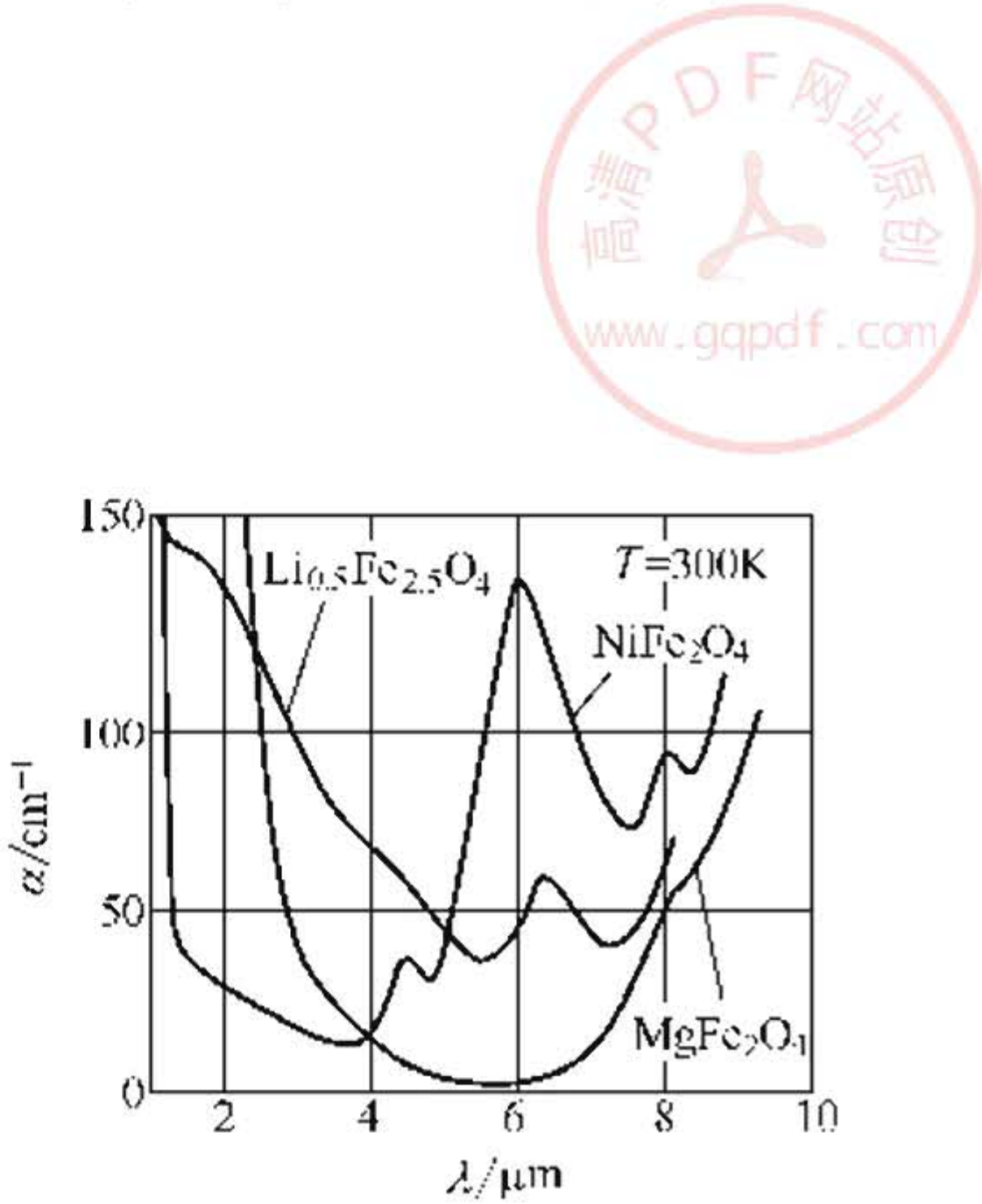


图 10-24 NiFe₂O₄、MgFe₂O₄、Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄ 的吸收系数与波长关系

① 石榴石单晶薄膜 石榴石单晶薄膜通常由液相外延生长法获得，随着液相外延技术的不断提高，这类材料的磁光性能迅速提高，目前正获得越来越广泛的应用。

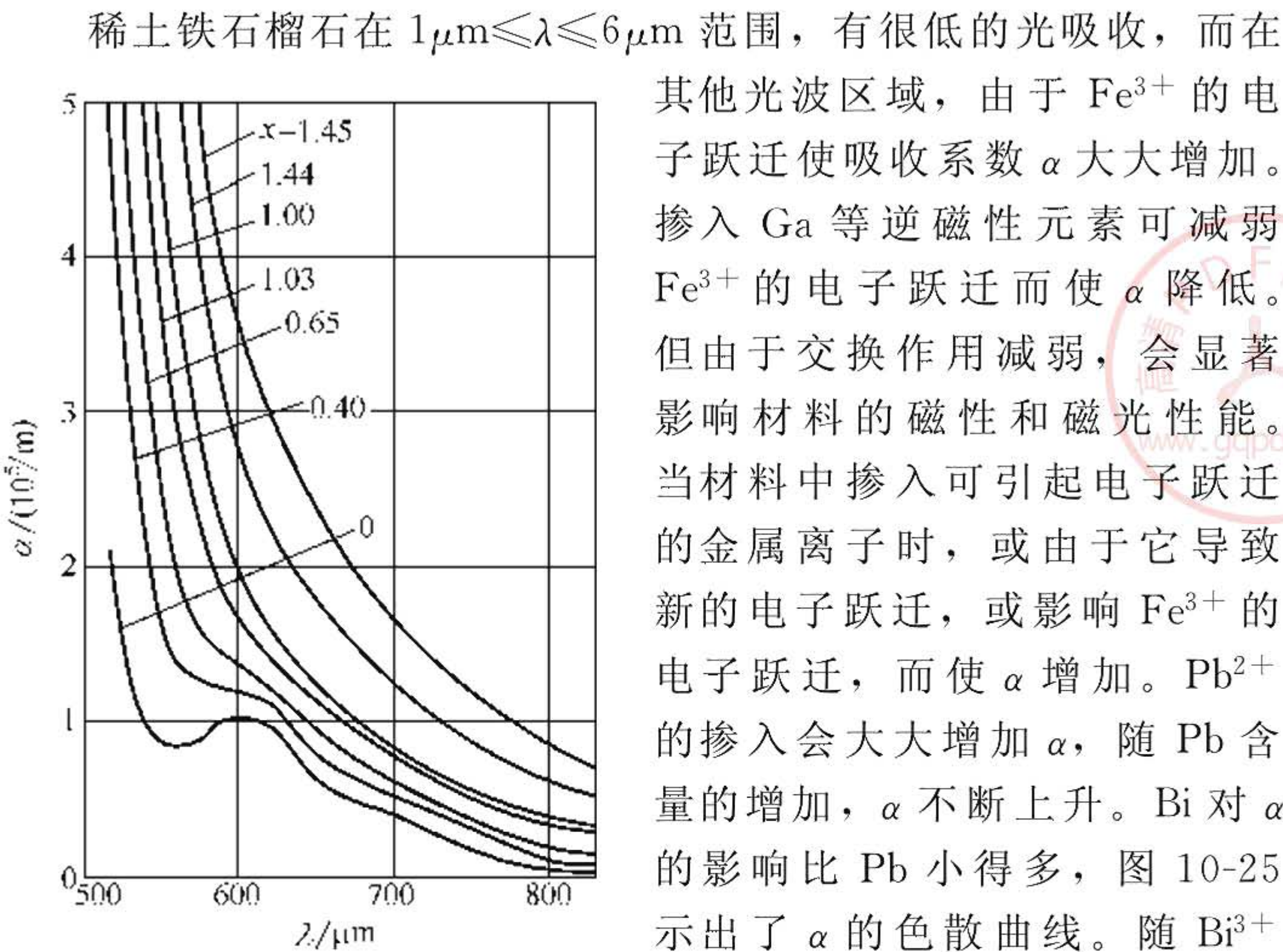


图 10-25 $\text{Y}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 膜在 $T=295\text{K}$ 时的光吸收 α 与波长 λ 的关系

在 YIG 中掺入 Bi，折射率 n 会有较大的增加，比法拉第旋转 θ_F 向负值方向增大，随 Bi 含量的增加， θ_F 可由正值变为负值。同时外延膜可由张应力变为压应力，但易磁化方向都是垂直膜面的。当掺入 Sc 或 Gd 使膜受压应力时，则导致平面易磁化的膜，而膜受张应力时，出现垂直易磁化的膜。掺入 Pr 能引起大的负法拉第旋转，Pr 含量越高，负值越大，但当 Pr 含量在每个分子式中接近 0.5 时，再增加 Pr，对法拉第旋转的贡献就很小了。另外当掺入 Pr 时，生成的膜无论处于张应力或压应力状态下，总是出现平面易磁化的膜。相反，对 $(\text{YbBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ 膜而言，无论膜呈压

应力或张应力，总是出现垂直易磁化的膜。为进一步增大负 θ_F 值，必须掺入 Bi，可见 Bi 对 θ_F 的贡献最大。而 Pr 的主要贡献是使膜呈平面易磁化。

② 合金薄膜 MnBi 薄膜是研究最早的磁光材料之一，由于它的克尔旋转较大，许多人用来研制磁光存储器，此外，还可以用于磁光全息存储、磁光陀螺等方面。

MnBi 的晶体结构是 NiAs 型六方晶系，其易磁化轴为 c 轴。其晶格常数在表 10-14 中给出。MnBi 的磁晶各向异性系数 $K_1 = 1.16\text{J/cm}^3$ ，使磁化强度方向平行于膜面的形状各向异性能为 $1/2\mu_0 M_s^2 = 0.23\text{J/cm}^3$ ，由于前者大于后者，因而使易磁化方向位于 c 轴，也就是垂直于膜面的方向。另外，MnBi 在结晶学上有两种变态。在 360°C 以下，即通常的 MnBi 相（称为低温相），是铁磁性的。低温相的 MnBi 薄膜，在 $360\sim 450^\circ\text{C}$ 淬火，由于 Mn 原子发生位移，进入晶格的间隙位置，而形成顺磁性的高温相。这种高温相从 360°C 以上急冷到室温（淬火），可保持高温时的晶体结构，形成 NiAs 型畸变的 NiIn 型的铁磁体，其中约有 15% 的 Mn 原子进入晶格间隙位置。高温相的 MnBi 薄膜若在 $180\sim 360^\circ\text{C}$ 退火，慢冷到室温，则又形成低温相。这两种相的 MnBi 合金性能变化列于表 10-15。MnBi 薄膜的磁化强度相对值与温度关系见图 10-26。

表 10-14 MnBi 合金的晶格常数

项 目	温 度		
	20℃	恰好低于相变点	恰好高于相变点
a/nm	0.429	0.43	0.44
c/nm	0.61	0.62	0.60
$V^{-\frac{1}{3}}/\text{nm}$		0.46	0.46

表 10-15 MnBi 薄膜两种相的性能

相类型	室温的 $\mu_0 M_s$ / $(\times 10^{-4}\text{T})$	H_c / $(\times 10^5\text{A/m})$	H_s / $(\times 10^5\text{A/m})$	$(2\theta_F/\alpha)$ $(0.6328\mu\text{m})/(^{\circ})$	居里温度 T_c / $^{\circ}\text{C}$
低温相	600	0.60	2.5	3.05	360
高温相	400	1.8	3.5	1.4	180

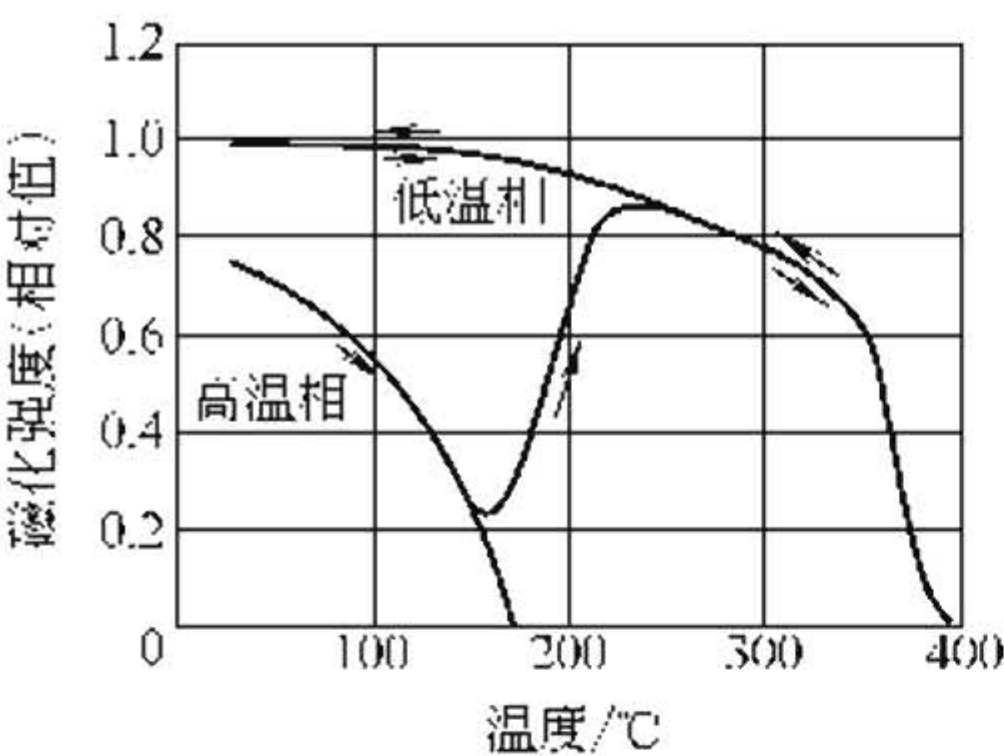


图 10-26 MnBi 薄膜的磁化强度相对值与温度关系

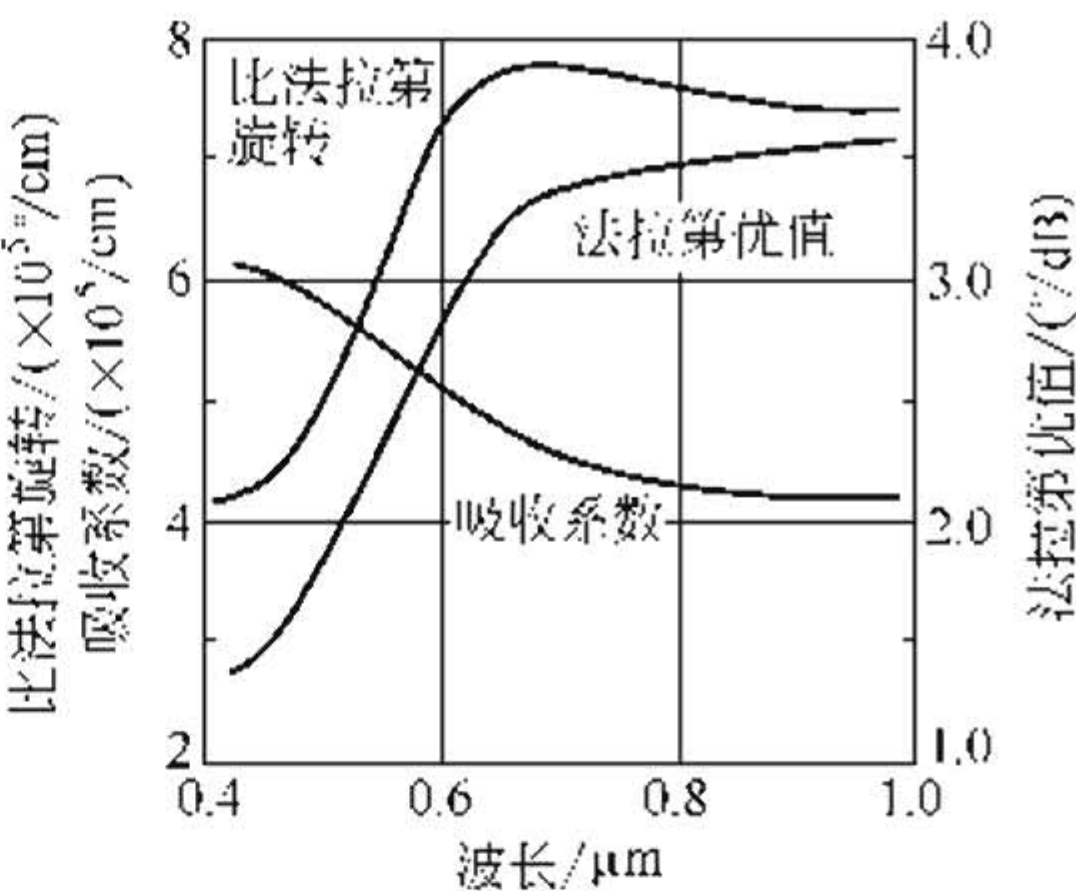


图 10-27 低温相 MnBi 薄膜的比法拉第旋转、吸收系数、磁光优值与波长的关系

有学者曾研究过不少其他金属化合物的磁光性能，如：FeRh、CrTe、MnAs、Fe₅Si₃、Mn₅Ge₃、MnSb、MnAlGe、MnGaGe 等，这些材料的居里温度 T_c 、比法拉第旋转 θ_F 、吸收系数和易磁化方向在表 10-16 中列出，其中 MnBi 为低温相的值，以示比较。同时，低温相 MnBi 薄膜的比法拉第旋转、吸收系数、磁光优值与波长的关系如图 10-27。

表 10-16 其他金属化合物磁光材料的居里温度 T_c 、比法拉第旋转 θ_F 、吸收系数 α 、易磁化方向

材料	$T_c/^\circ\text{C}$	测定波长/ μm	$\theta_F/(^\circ/\text{cm})$	α/cm^{-1}	易磁化方向
FeRh	60	0.7	0.9×10^5	3×10^5	—
CrTe	61	0.55	0.5×10^5	2×10^5	面内
MnAs	40	0.8	1.56×10^5	4.5×10^5	—
Fe ₅ Si ₃	120	0.63	1.3×10^5	3.7×10^5	面内
Mn ₅ Ge ₃	40	0.63	1.9×10^5	4.5×10^5	面内
MnSb	315	0.63	2.3×10^5	6.7×10^5	面内
MnAlGe	245	0.63	约 1×10^5	约 10×10^5	与面垂直
MnGaGe	185	0.63	0.8×10^5	5.8×10^5	与面垂直
MnBi	360	0.63	3.8×10^5	5.2×10^5	与面垂直

(3) 磁光玻璃 为了制作在可见光范围内实用的磁光器件，如可见波段光隔离器，需要具有高费尔德常数 V 的磁光材料，便于

在适度的磁场和样品长度下获得较大的法拉第旋转。目前在可见光波段有较大费尔德常数的磁光玻璃有 Hoya 光学公司的 AOT-5、AOT-44B、FR-5^[35] 和 FR-6 以及前苏联的 MOS-31、MOS-14^[36] 玻璃，其中 AOT-5 和 AOT-44B 是两种含有大量 TeO₂ 的抗磁性玻璃材料，以前主要用作声光材料，而 FR-5 则是一种含有铽离子的顺磁性玻璃，如图 10-28 和图 10-29。

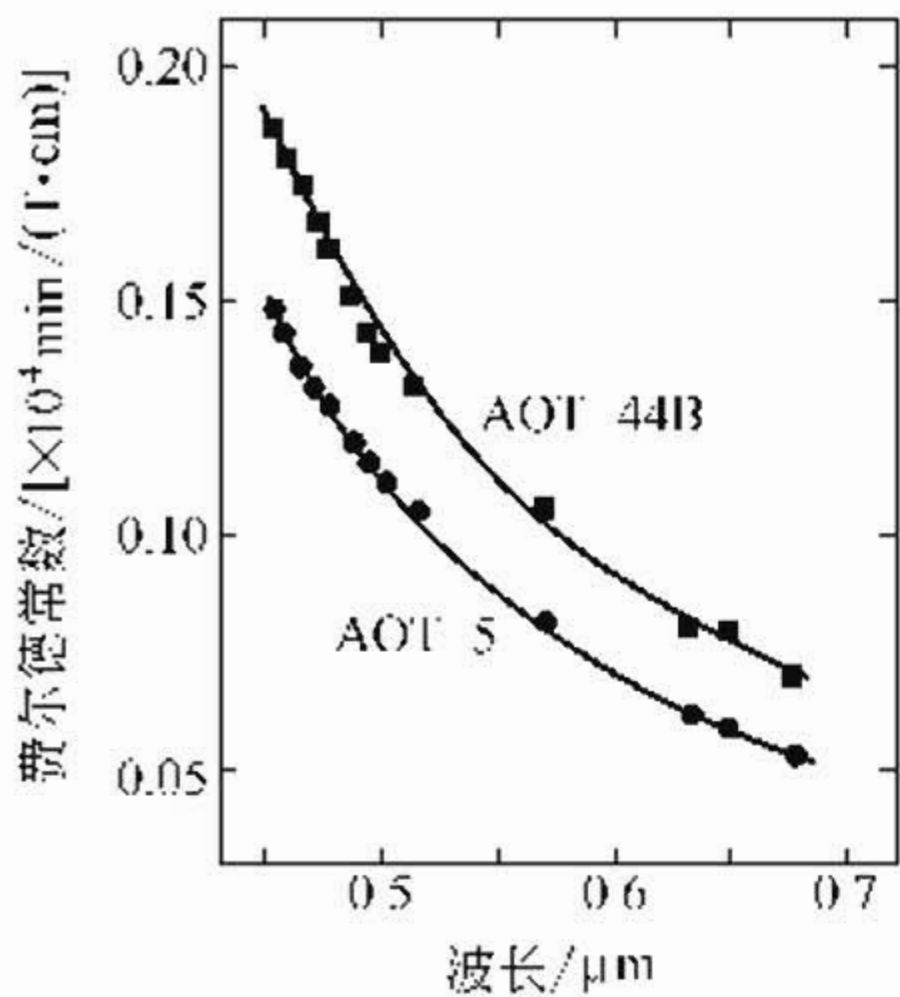


图 10-28 AOT-5 和 AOT-44B 玻璃的费尔德常数与波长关系

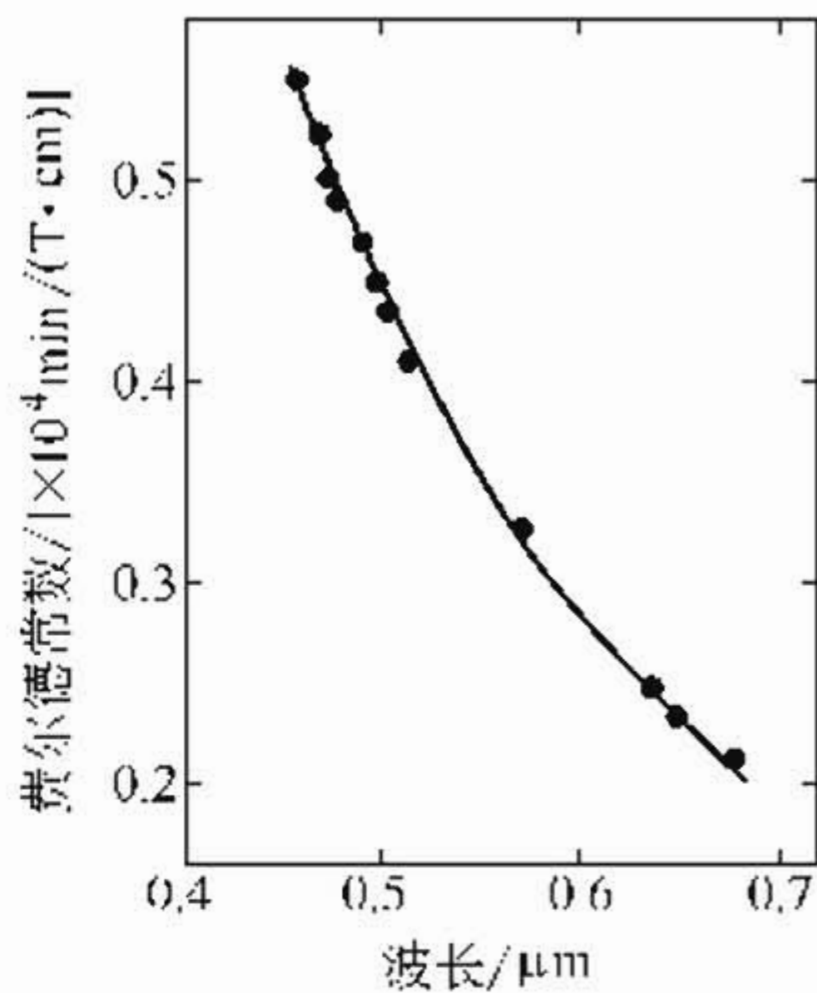


图 10-29 FR-5 玻璃的费尔德常数与波长关系

三种玻璃材料的费尔德常数 V 与波长 λ 的关系在表 10-17 中列出，可以看出 AOT-44B 玻璃的费尔德常数比 AOT-5 玻璃高出 26%~30% 左右，而 FR-5 玻璃的费尔德常数则比前两者高出许多。这些玻璃的费尔德常数可由如下经验公式给出：

AOT-44B

$$V(\lambda) = 0.0276 + 0.98 \times 10^{-2} \lambda^{-2} + 0.473 \times 10^{-2} \lambda^{-4} \quad (10-7)$$

AOT-5

$$V(\lambda) = 0.0162 + 0.96 \times 10^{-2} \lambda^{-2} + 0.36 \times 10^{-1} \lambda^{-4} \quad (10-8)$$

FR-5

$$V(\lambda) = 0.0781 - 0.128 \lambda^{-2} - 0.513 \times 10^{-3} \lambda^{-4} \quad (10-9)$$

其中 V 是以 “ $10^4 \text{ min}/(\text{T} \cdot \text{cm})$ ” 为单位的费尔德常数， λ 是以 “ μm ” 为单位的波长。

表 10-17 AOT-5、AOT-44B 和 FR-5 玻璃的费尔德常数^[35]

波长/ μm	Hoya 玻璃的费尔德常数/ $[\times 10^4 \text{ min}/(\text{T} \cdot \text{cm})]$		
	AOT-44B	AOT-5	FR-5
0.4545	0.187	0.148	-0.549
0.4579	0.181	0.144	-0.550
0.4658	0.175	0.137	-0.521
0.4727	0.166	0.132	-0.499
0.4765	0.162	0.128	-0.495
0.4880	0.151	0.119	-0.468
0.4965	0.144	0.115	-0.448
0.5017	0.141	0.111	-0.437
0.5145	0.133	0.105	-0.410
0.5682	0.105	0.081	-0.325
0.6328	0.081	0.061	-0.245
0.6471	0.079	0.060	-0.231
0.6764	0.071	0.054	-0.201

10.2.2 磁光存储材料

理想的磁光存储材料应具备下列基本性能：

- ① 磁光存储薄膜的磁化矢量垂直于膜面，因而其单轴各向异性常数 K_μ 大于薄膜的自身退磁场 $2\pi M_s^2$ ，这应是最基本的要求。为满足 $K_\mu > 2\pi M_s^2$ 材料的饱和磁化强度 M_s 应小些，因此亚铁磁材料具有明显的优点；
- ② 薄膜的磁滞回线剩磁比必须是矩形，即剩磁比为 1，从而确保良好的记录开关特性；
- ③ 适中的居里温度，否则记录用半导体激光器的功率要增大；
- ④ 材料的矫顽力 H_c 要足够大，因为稳定的记录位尺寸 d 可以粗略地用 $d \propto 1/H_c$ 来表示，亚铁磁材料的补偿温度在室温附近时，其 H_c 很高；
- ⑤ 记录材料要有高的热传导率，当受到记录激光的作用时，