

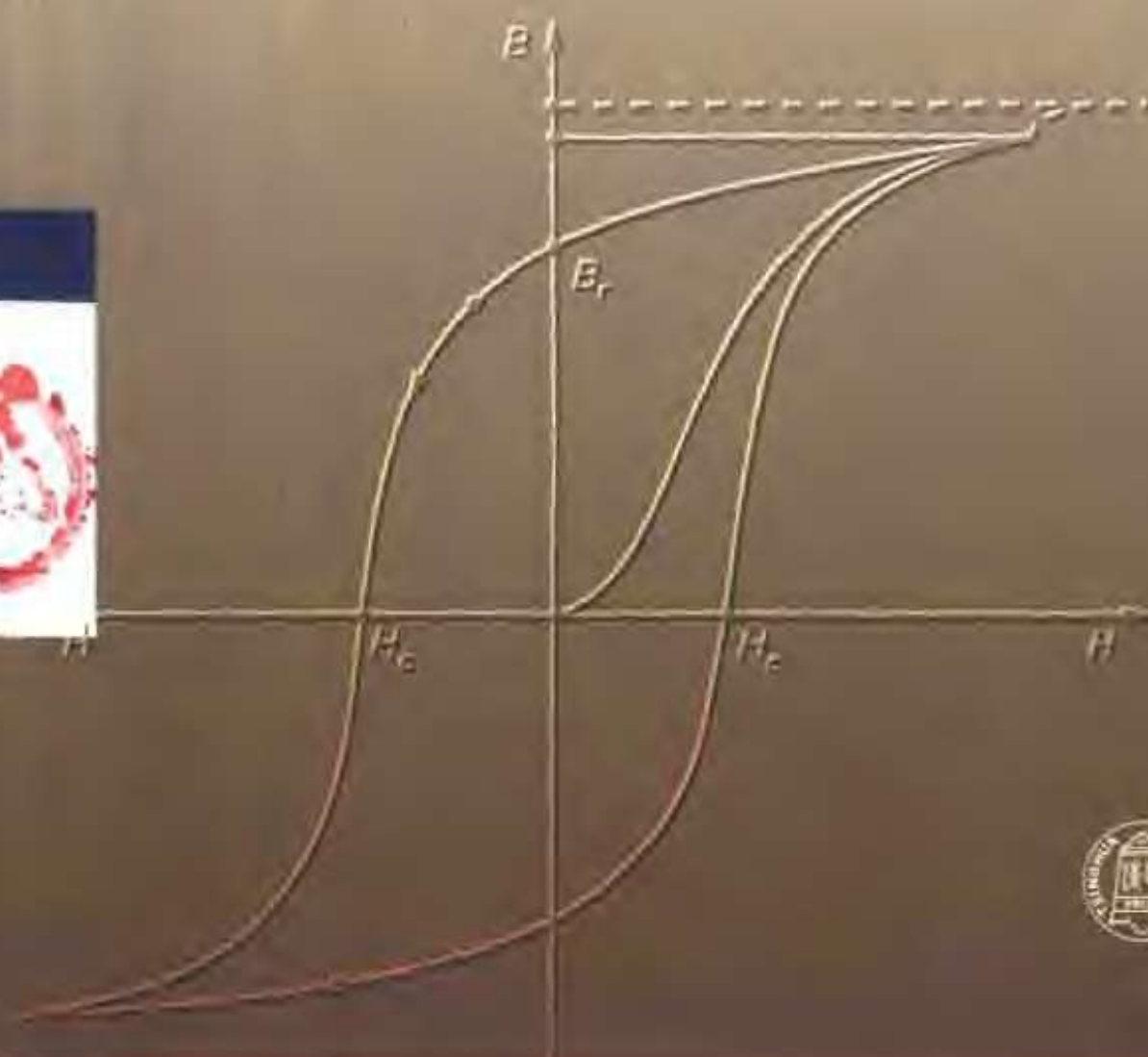
High
New

新材料及在高技术中的应用丛书

Magnetic Materials

磁性材料

田民波 编著



清华大学出版社

<http://www.tup.tsinghua.edu.cn>

新材料及在高技术中的应用丛书

磁性材料

田民波 编著

清华大学出版社

(京)新登字 158 号

内 容 简 介

本书是《新材料及在高技术中的应用丛书》的第一本,主要涉及磁性材料原理,高磁导率材料、高矫顽力材料、磁性材料的各种效应,磁记录材料、光磁记录材料、粘结磁体、超导磁性及引人注目的新磁性材料等内容。

本书力求从材料电子结构及晶体结构两个层次上探讨材料磁性的本质,同时涉及制备工艺、性能及检测,特别强调磁性材料在高技术中的应用。

本书内容广泛,论述深入浅出,图文并茂,可作为大学材料、物理、电机、自动化、信息等专业本科生、研究生的教材,亦可作为理工科大学各专业师生及工程技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

磁性材料/田民波编著. —北京:清华大学出版社,2000

(新材料及在高技术中的应用丛书/田民波主编)

ISBN 7-302-04084-2

I. 磁… II. 田… III. 磁性材料-研究 IV. TM271

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 75431 号

出版者: 清华大学出版社(北京清华大学学研大厦,邮编 100084)

<http://www.tup.tsinghua.edu.cn>

印刷者: 清华大学印刷厂

发行者: 新华书店总店北京发行所

开 本: 787×960 1/16 **印张:** 23.75 **字数:** 449 千字

版 次: 2001 年 4 月第 1 版 2001 年 4 月第 1 次印刷

书 号: ISBN 7 302-04084 2/TB·29

印 数: 0001~5000

定 价: 34.00 元



《新材料及在高技术中的应用丛书》序言

材料、信息技术与能源称为现代人类文明的三大支柱。国民经济的各部门和高技术领域的发展都不可避免地受到材料发展的制约或推动。材料科学技术为建设现代工业和现代农业提供基础物质,为传统产业的更新改造和高技术产业的兴起提供共性关键技术,也为国防建设提供重要的物资保证。实际上,新材料的发展水平已经成为衡量一个国家高技术水平高低和综合国力强弱的重要标志。

与此同时,人类已进入蓬勃发展的高技术时代。计算机、多媒体、移动电话、因特网、核能、航天和太空探索、激光、基因工程、克隆技术、电动汽车和高速火车等等,其中不少已经或即将涉及到我们的日常生活。

当前一些发达国家正集中人力、物力,寻求在新材料方面的突破。美国、欧共体、日本和韩国等在他们的最新国家计划中,都把新材料及其制备技术列为国家关键技术之一加以重点支持。例如,美国国家研究理事会(National Research Council, NRC)确定的“未来30年十大研究方向”中与材料直接和间接相关的就有8项;美国国家关键技术委员会把新材料列为影响经济繁荣和国家安全的6大类关键技术的首位。20世纪90年代初确定的22项关键技术中,材料占了5项。

最近,我国已确定“十五”期间八个对增强综合国力最具战略影响的高技术领域,分别是信息技术、生物技术、新材料技术、先进制造与自动化技术、资源环境技术、航天航空技术、能源技术、先进防御技术等领域。其中重点是信息、生物和新材料三个领域。

《新材料及在高技术中的应用丛书》正是在这种背景下出版的。

何谓“新材料”? 简单地说,就是那些新出现或已在发展中的,在

成分、组织、结构、形态等方面不同于普通材料,具有传统材料所不具备的优异性能和特殊功能的材料。目前比较活跃的领域包括:电子信息、光电、超导材料;生物功能材料;能源材料和生态环境材料;高性能陶瓷材料及新型工程塑料;粉体、纳米、微孔材料和高纯金属及高纯材料;表面技术与涂层和薄膜材料;复合材料;智能材料;新结构功能助剂材料、优异性能的新型结构材料等。

何谓“高技术”?简单地说,就是采用新材料、新工艺,产生更高效益,能促进人类物质文明和精神文明更快进步的技术。有人认为,高技术就是“尖端技术”、“先导技术”、“未踏技术”等。以这类技术形成的产业具有高成长率、高利润、高风险率、高变化率、高知识水平等特点,也有人把知识密集型产业称为高技术产业。

新材料、高技术的发展具有下述特征:

(1) 新材料与高技术相互促进,二者相结合可转化为巨大的生产力

从科技发展史看,重大的技术革新往往起始于材料的革新。例如,20世纪50年代镍基超级合金的出现,将材料使用温度由原来的700℃提高到900℃,从而导致超音速飞机问世;而高温陶瓷的出现则促进了表面温度高达1000℃的航天飞机的发展。半导体材料及大规模集成电路技术的不断突破,使电子计算机的体积越来越小、能力却成千上万倍地提高:晶体管(1947年)、集成电路(1959年)和微处理器(1970年)的发明提高了数据运行速度;硬盘(1956年)、调制解调器(1980年)和鼠标(1983年)的发明又大大提高了获取数据的能力;因特网(1989年)的广泛应用打破了传统的信息堡垒,使人们廉价地获取各种知识成为可能;未来还会出现一些“智能”型装置:例如手表型对话器、“智能”冰箱、“智能”居室等等。

(2) 高风险、高投入、高效益、高速度

在信息社会飞速发展的今天,作为人机对话窗口的显示器已成为世界电子信息工业的又一大支柱产业。阴极射线管显示器(CRT)由于其体积大、电压高、易受干扰,在便携式电子产品和大屏幕显示方面的应用受到限制,目前平板显示器(FPD)已经发展成为可以与CRT抗衡的新兴显示技术。据预测,到2002年,CRT和FPD器件的产值都将达到300亿美元,各占50%,后者的年增长率为16.2%,远远高于前者6.3%的水平。

其中等离子体显示板(PDP)以其显示面积大、画质优异、视角大、薄型等特点,在40~70英寸大屏幕显示范围内占有绝对优势,作为高清晰度电视(HDTV)、家庭影院进入家庭,使人们盼望多年的壁挂电视梦想成为现实。

面对这种形势,许多跨国公司都投入巨资,建立新的生产线,加速扩展其生产能力,力争抢先占领彩色PDP市场。仅亚洲,已经投产的PDP生产线就不下10条。

(3) 高技术的迅猛发展对新材料提出更高的要求

小型、轻量、薄型、高性能是数字网络时代电子设备的发展趋势。便携式信息机器正以迅猛之势发展,这种新机器将个人电脑的信息处理能力、因特网的通信网

络、电视栩栩如生的图像和电话的便利性融为一体。人们预想这种便携式信息机器将成为电话、电子邮件、因特网和录像机的替代品,2003 年左右被广泛使用,从而迎来“后 PC 时代”。目前,质量仅有 50g 的移动电话已经小批量面市。据估计,到 2006 年,在所有电子设备中,便携型的比例将超过 60%。

随着电子元器件向轻、薄、短、小、高性能方向发展,芯片向高集成度、高频率、超多 I/O 端子数方向发展,迫切需要通过提高封装密度,其中包括:封装的针脚(引线)数越来越多;针腿(引线)节距越来越小;封装厚度越来越薄;封装体在基板上所占的面积越来越大。为满足这些要求,一是不断采用新的封装形式,二是采用三维立体布线多层基板。电子封装工程的这种发展趋势对其四大基础技术,即薄膜技术、微互联技术、基板技术、封装与封装技术等提出许多新的要求。因此,许多新结构、新工艺、新材料将应运而生。

(4) 人才是新材料、高技术发展的关键

新材料的“新”主要体现在其特殊性能及功能上。作为结构材料,有超高强度、超高硬度、超塑性等;作为功能材料,主要涉及到电、磁、半导、超导、压电、声、光等特性。新材料更新换代快、式样多变;其制备和生产往往与新技术、新工艺紧密相连;其研制与应用需要更综合的知识和能力。

例如,为了制得用纤维或晶须增强的新型复合材料,需要制备高强度、高热稳定性、无(或很少)缺陷的陶瓷晶须或纤维,并解决它们与基体间的复合工艺问题;为了获得具有特殊性质的薄膜或表层,需要应用各种成膜技术(如真空蒸镀、磁控溅射、分子束外延等)、激光技术、高能粒子轰击或离子注入技术。为了不断提高磁记录和光磁记录的记录密度、可靠性和再生灵敏度,除了要在记录介质材料系统、垂直磁记录膜的制作工艺、多层膜等方面进行系统的研究开发外,还要对磁头(包括感应磁头、磁致电阻和巨磁电阻效应磁头等)、激光记录再生系统、光强和频率调制系统等深入进行研究。要能胜任这些工作,并能取得开创性的成果,没有高水平的人才是不可想象的。

(5) 科学决策极为重要

新材料应用于高技术领域,有先后、难易、周期长短、所需基础及投入资金多少的不同。国民经济发展对其要求应有轻重缓急之分,因此科学决策极为重要。在新材料、高技术等新经济中不是大鱼吃小鱼,而是快的吃慢的,反应最快的总是占据最佳位置,速度是新经济的自然淘汰方式。

目前我国从事新材料及高技术研究、开发和生产的单位是很多的。根据 20 世纪 90 年代初的统计,从事新材料研究开发的部门所属的研究机构就有 125 个,全国有 170 所高校设有与材料相关的系和专业,还有 1 000 家以上的企业从事新材料的生产。而从事高技术的单位和部门更是数不胜数。

但是,目前不少新材料及高技术部门往往从事同样的研究开发工作,特别是一

些热门课题,大家一哄而上,由于经费不足和研究条件落后,很多项目仍是低水平重复,成果不能很快地转化为生产力,浪费了国家有限的人力和资金。

究其原因,有体制问题、决策问题、选题及目标问题,还有政策问题等。

这些问题不解决,很难在新材料及高技术的激烈竞争中立于世界之林。

应特别指出的是,在信息、能源、材料三大基础产业中,材料最为基础。以目前迅速发展的电子材料为例,日本在金属超细粉、表面活性剂、有机粘结剂、有机溶剂、电子浆料、液晶材料、光学玻璃、偏光板、玻璃粉料、陶瓷粉料、封接玻璃、电子陶瓷、各类薄膜、各类基板、光刻制板、精细印刷、焊料焊剂、PCB基板、多层基板、微细连接、封接封装技术及各类相关设备等方面的中小型企业遍布全国,都有其独特的技术和很强的生产能力,且科研力量、开发能力都很强。许多重大科研及攻关项目都在公司间进行,厂家、用户之间联系密切、技术交流频繁,所涉及的都是新的、活的、尖端的内容。这些中小型企业作为产业基础是必不可少的。日本、韩国微电子产业的腾飞正是得益于此。目前,新加坡以及中国台湾、香港正在奋起直追,中国内地亟待在这些方面迅速发展。

本丛书力求全方位地反映新材料及高技术应用的各个方面,包括涉及的范围、水平、目前状况及发展趋势等。重点是讨论新材料与高技术应用之间的关系。以此奉献给该领域的决策者、参与者、相关者、关心者以及在校的大学生、研究生等。内容齐全、涉及面广,力求做到通俗易懂、深入浅出。丛书中的每一部又自成体系,可作为相关专业的教材及教学参考书。

最先献给读者的是本丛书的前六部:《磁性材料》、《电子显示》、《电子封装工程》、《IC技术》、《高密度封装基板》、《高密度电子封装——MCM、BGA、CSP》。已经动笔和正在组织的还有《粉体与烧结》、《新型玻璃材料》、《薄膜技术与材料》、《电池——材料、工艺及应用》、《结构材料科学》、《功能材料科学》、《实验材料科学》、《气体放电及应用》、《表面与界面》、《固体电子材料》、《纳米技术》等,若能获得同行认可,将陆续出版。

当代材料科学技术正面临新的突破,诸如高温超导体、纳米材料、先进复合材料、生物医用材料、先进电子材料、智能材料、生态环境材料、光电信息材料、C60,以及分子、原子尺度设计材料等领域正处于日新月异的发展之中,充满了挑战和机遇。新材料的出现总是连带着高技术的突破,由此必将带来巨大的技术经济效益和社会效益。《新材料及在高技术中的应用丛书》若能对读者在“眼观六路、耳听八方”方面有所裨益,将不胜荣幸。

作者水平有限,不妥或谬误之处在所难免,恳请读者批评指正。

田民波

2000年10月18日

序言



确切地讲,磁性材料应该是指具有可利用的磁学性质的材料,目前普遍被称为“磁性材料”,但应该将“磁性”理解为“可利用的物质的磁学性质”,因为后者包括的范围比一般意义上的磁性要宽得多。

磁性材料按其功能可分为几大类:① 易被外磁场磁化的磁芯材料;② 可发生持续磁场的永磁材料;③ 通过变化磁化方向进行信息记录的磁记录材料;④ 通过光(或热)使磁化发生变化进行记录与再生的光磁记录材料;⑤ 在磁场作用下电阻发生变化的磁致电阻材料;⑥ 因磁化使尺寸发生变化的磁致伸缩材料;⑦ 形状可以自由变化的磁性流体等。磁性材料的功能是多种多样的。

利用上述功能,人们在很早以前就开始制作变压器、马达、扬声器、磁致伸缩振子、记录介质、各类传感器、阻尼器、打印器、磁场发生器、电磁波吸收体等各种各样的磁性器件。在由上述器件组成的设备中,除了机器人、计算机、工作母机等产业机械之外,我们身边的汽车、微机、音响设备、电视机、录像机、电话、洗衣机、吸尘器、电子钟表、电冰箱、空调器、电饭锅、电表等不胜枚举。应用机器多得令人吃惊。

近年来的磁性材料,在非晶态、稀土永磁化合物、超磁致伸缩、巨磁电阻等新材料相继发现的同时,由于组织的微细化、晶体学方位的控制、薄膜化、超晶格等新技术的开发,其特性显著提高。这些不仅对电子、信息产品等特性的飞跃提高作出了重大贡献,而且成为新产品开发的原动力。目前,磁性材料已成为支持并促进社会发展的关键材料。

本书将从两个方面论述磁性材料,第1章讨论磁性和磁学的一些基本概念,以便对磁性材料的基本问题有较深入的了解,第2~9章将分别针对具体的磁性材料进行讨论。本书的内容既不同于磁学

基础理论,又有别于磁性材料的加工工艺,而是从材料科学的角度论述磁性材料,重点讨论磁性材料微观结构与宏观性能之间的关系。为此,本书将涉及到原材料、冶炼加工、热处理、特殊加工、组织结构调整与控制等。分析这些因素对于磁性材料在原子、电子结构层次、晶体结构层次、相结构层次的微观组织结构中有什么作用,使其发生什么变化,进而对宏观性能产生什么影响等。从而使读者对各类磁性材料的理解、使用,对原有磁性材料性能的提高,对新型磁性材料的研究、开发,有所启发与帮助。

目录



| | |
|--------------------------|---|
| 《新材料及在高技术中的应用丛书》序言 | 1 |
| 序言 | V |

第1章 磁学现象与磁性

| | |
|-------------------------------|----|
| 1.1 磁学现象 | 2 |
| 1.1.1 两个基本命题 | 2 |
| 1.1.2 磁极与磁力线 | 4 |
| 1.1.3 电流与磁场 | 4 |
| 1.1.4 磁通量与磁通密度,罗仑兹力 | 5 |
| 1.1.5 磁化强度与磁矩,磁学参量 | 8 |
| 1.2 物质的磁性 | 11 |
| 1.2.1 铁磁性(铁磁性与亚铁磁性) | 11 |
| 1.2.2 平行磁矩、反平行磁矩以及磁畴的构成 | 23 |
| 1.2.3 弱磁性(反铁磁性及顺磁性) | 30 |
| 1.2.4 反磁性 | 32 |
| 1.2.5 完全反磁性 | 33 |
| 1.2.6 人体的磁性 | 33 |
| 1.3 铁磁性材料概述 | 34 |
| 1.4 磁性及磁性材料研究开发的进展 | 40 |

第2章 高磁导率材料

| | |
|-----------------------------|----|
| 2.1 纯金属的软磁性与晶体组织结构的关系 | 49 |
| 2.2 软磁性的原子模型 | 54 |
| 2.2.1 晶格缺陷 | 55 |

| | | |
|------------|-----------------------------|-----------|
| 2.2.2 | 畴壁移动、磁化旋转与位错的关系 | 60 |
| 2.2.3 | 交流磁场的能量损失 | 61 |
| 2.2.4 | 磁各向异性 | 62 |
| 2.3 | 通过合金化可以改良的磁学特性 | 64 |
| 2.3.1 | 合金 | 64 |
| 2.3.2 | 硅钢 | 66 |
| 2.3.3 | 坡莫合金 | 68 |
| 2.3.4 | 仙台斯特合金 | 71 |
| 2.4 | 软磁铁氧体(软质铁氧体) | 71 |
| 2.5 | 非晶态磁性材料 | 79 |
| 2.6 | 磁性薄膜 | 82 |
| 2.6.1 | 薄膜的自发磁化 | 83 |
| 2.6.2 | 薄膜的磁各向异性 | 83 |
| 2.6.3 | 薄膜的磁畴结构和磁畴壁 | 85 |
| 2.6.4 | 通过组织微细化改善薄膜的软磁性 | 86 |
| 2.6.5 | 金属超晶格与磁性 | 87 |

第3章 高矫顽力材料

| | | |
|------------|---|------------|
| 3.1 | 永磁体的强度 | 91 |
| 3.1.1 | 永磁体与反磁场 | 92 |
| 3.1.2 | 决定永磁体强度的指标 —— 最大磁能积 $(BH)_{\max}$ | 93 |
| 3.1.3 | $(BH)_{\max}$ 的理论值 | 95 |
| 3.1.4 | 磁滞回线的矩形性 | 95 |
| 3.1.5 | 矫顽力 | 97 |
| 3.2 | 如何提高永磁体的强度 | 98 |
| 3.2.1 | 单磁畴微粒子的磁化机制及矫顽力 | 99 |
| 3.2.2 | 畴壁移动与矫顽力 | 99 |
| 3.2.3 | 残留磁化强度(或残留磁道密度)的提高 | 100 |
| 3.3 | 合金系永磁体 | 102 |
| 3.4 | 铁氧体永磁体(氧化物永磁体,硬质铁氧体永磁体) | 104 |
| 3.5 | 稀土系永磁体 | 105 |
| 3.5.1 | 稀土系永磁材料的发展过程 | 105 |
| 3.5.2 | 第一代和第二代稀土永磁体 | 107 |
| 3.5.3 | Nd-Fe-B 永磁体的制作方法 | 116 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 3.5.4 | $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 硬磁性相的结构和内禀磁性 | 118 |
| 3.5.5 | Nd-Fe-B 磁体的宏观磁性和微结构 | 120 |
| 3.5.6 | 影响 Nd-Fe-B 永磁体性能的因素 | 122 |
| 3.5.7 | 提高 Nd-Fe-B 磁体性能的展望 | 129 |
| 3.5.8 | R (稀土元素)- Fe-N 系永磁体 | 130 |
| 3.6 | 矩形磁滞回线材料 | 133 |

第4章 磁性材料的各种物理效应

| | | |
|-------|-----------------------|-----|
| 4.1 | 磁光效应 | 136 |
| 4.2 | 电流磁气效应 | 140 |
| 4.3 | 磁各向异性 | 142 |
| 4.3.1 | 晶体磁各向异性的唯象理论 | 142 |
| 4.3.2 | 晶体磁各向异性的产生机制 | 145 |
| 4.3.3 | 代表性物质的晶体磁各向异性 | 146 |
| 4.3.4 | 晶体磁各向异性与原子排布的关系 | 148 |
| 4.3.5 | 各种诱导产生的磁各向异性 | 151 |
| 4.4 | 磁致伸缩效应 | 152 |
| 4.4.1 | 磁致伸缩的唯象理论 | 152 |
| 4.4.2 | 磁致伸缩的产生机制 | 154 |
| 4.4.3 | 代表性物质的磁致伸缩 | 155 |
| 4.4.4 | 由磁致伸缩产生的磁各向异性 | 157 |
| 4.5 | 磁畴结构 | 157 |
| 4.5.1 | 磁畴与磁畴壁 | 158 |
| 4.5.2 | 磁畴形貌 | 159 |
| 4.6 | 动态磁化 | 160 |
| 4.6.1 | 初始磁导率 | 161 |
| 4.6.2 | 高周波损耗 | 161 |
| 4.6.3 | 磁导率与温度的关系 | 163 |
| 4.6.4 | 磁余效 | 164 |

第5章 磁记录与磁性材料

| | | |
|-------|--------------------------------|-----|
| 5.1 | 磁记录概述 | 167 |
| 5.2 | 磁信号的记录(模拟式记录和数字式记录)与磁化模型 | 171 |
| 5.2.1 | 模拟式记录 | 171 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 5.2.2 | 数字式记录 | 172 |
| 5.3 | 磁头及材料 | 174 |
| 5.3.1 | 磁头的种类 | 175 |
| 5.3.2 | 铁氧体磁芯材料 | 178 |
| 5.3.3 | 坡莫合金(Ni-Fe 系)磁芯材料 | 179 |
| 5.3.4 | 仙台斯特合金(Fe-Si-Al 系)磁芯材料 | 179 |
| 5.3.5 | 非晶态磁头材料 | 179 |
| 5.3.6 | 微晶[Fe-M(Nb, Ta, Zr, Hf, Ti, V 等)-(N, C, B)] 薄膜磁头材料 | 180 |
| 5.3.7 | 多层膜磁头材料 | 180 |
| 5.3.8 | 磁致电阻效应(MR)磁头及材料 | 181 |
| 5.4 | 磁记录介质及材料 | 183 |
| 5.4.1 | 磁记录介质应具备的性质 | 183 |
| 5.4.2 | 记录媒体的制作工艺 | 184 |
| 5.4.3 | 涂布型介质 | 197 |
| 5.4.4 | 薄膜介质 | 201 |
| 5.4.5 | 垂直磁记录介质 | 205 |
| 5.4.6 | 各种磁记录介质的特性比较 | 212 |
| 5.5 | 磁泡及磁性石榴石材料 | 213 |

第 6 章 磁光效应材料

| | | |
|------------|---------------------------------------|------------|
| 6.1 | 光磁记录的原理 | 221 |
| 6.1.1 | 激光及光记录 | 221 |
| 6.1.2 | 记录与再生的原理 | 225 |
| 6.1.3 | 光磁盘介质的结构 | 227 |
| 6.1.4 | 光磁记录介质应具备的特性 | 229 |
| 6.2 | 如何获得性能优良的光磁记录介质 | 231 |
| 6.2.1 | 采用非晶态膜 | 231 |
| 6.2.2 | 采用重稀土-过渡族金属非晶态膜 | 232 |
| 6.2.3 | 光磁记录材料需要制成垂直磁化膜 | 233 |
| 6.2.4 | 补偿温度(T_{comp})应在室温附近 | 236 |
| 6.2.5 | 影响 R-TM 合金膜磁克尔角的因素 | 238 |
| 6.2.6 | 采用多层复合膜用以提高 θ_k | 240 |

| | |
|---|-----|
| 6.3 直接重写用光记录材料 | 241 |
| 6.3.1 磁场调制用重写光磁记录材料 | 243 |
| 6.3.2 光强调制直接重写光磁记录材料 | 244 |
| 6.4 磁超分辨技术和磁畴扩大再生技术 | 250 |
| 6.4.1 磁超分辨技术 | 250 |
| 6.4.2 磁畴扩大再生技术 | 253 |
| 6.5 下一代光磁记录材料及相关技术 | 255 |
| 6.5.1 NdTb-Fe-Co 系及 PrTb-Fe-Co 系合金膜 | 255 |
| 6.5.2 Bi 置换石榴石膜 | 256 |
| 6.5.3 磁性超晶格 | 257 |
| 6.5.4 超高密度信息记录的新技术 | 259 |
| 6.5.5 光单向波导 | 260 |

第7章 粘 结 磁 体

| | |
|--|-----|
| 7.1 粘结磁体概述 | 264 |
| 7.2 粘结磁体制作工艺 | 265 |
| 7.2.1 Nd-Fe-B 粘结磁体用磁粉制备方法 | 265 |
| 7.2.2 粘结磁体成形工艺 | 269 |
| 7.3 Nd-Fe-B 粘结磁体的性能 | 274 |
| 7.3.1 各向同性 Nd-Fe-B 粘结磁体 | 274 |
| 7.3.2 各向异性 Nd-Fe-B 粘结磁体 | 276 |
| 7.4 Nd-Fe-B 粘结磁体的应用 | 278 |
| 7.5 稀土粘结磁体性能的改善 | 280 |
| 7.5.1 HDDR 各向异性 Nd-Fe-B 粘结磁体 | 280 |
| 7.5.2 剩磁增强型 Nd-Fe-B 各向同性磁体 | 281 |
| 7.5.3 高温 Nd-Fe-B 粘结磁体 | 282 |
| 7.5.4 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 粘结磁体 | 283 |

第8章 超导材料的磁性及其应用

| | |
|--------------------------------|-----|
| 8.1 超导磁性及其应用的基本技术 | 285 |
| 8.1.1 实用超导材料 | 286 |
| 8.1.2 完全反磁性的实用化技术(磁通钉扎) | 288 |

| | |
|---|------------|
| 8.1.3 提高临界电流密度的技术 | 291 |
| 8.2 超导块体永磁体 | 292 |
| 8.3 磁屏蔽 | 294 |
| 8.4 超导永磁体及超导量子干涉计在生体等方面的应用 | 296 |
| 8.4.1 磁共振成像 | 297 |
| 8.4.2 超导量子干涉计 | 299 |
| 8.5 超导磁能存储 | 305 |

第9章 引人注目的磁性材料

| | |
|--|------------|
| 9.1 超磁致伸缩材料 | 309 |
| 9.1.1 从磁致伸缩到超磁致伸缩 | 309 |
| 9.1.2 超磁致伸缩的机制 | 311 |
| 9.1.3 超磁致伸缩材料及加工工艺 | 314 |
| 9.1.4 超磁致伸缩材料的应用 | 316 |
| 9.2 巨磁电阻(GMR)效应和超巨磁电阻(CMR)效应 | 319 |
| 9.2.1 金属超晶格 GMR 效应 | 322 |
| 9.2.2 纳米颗粒合金中的 GMR 效应 | 327 |
| 9.2.3 隧道型 GMR 效应 | 331 |
| 9.2.4 氧化物磁性体的 GMR 效应 | 331 |
| 9.2.5 超巨磁电阻(CMR)效应 | 332 |
| 9.2.6 巨磁电阻效应在信息存储等领域的应用 | 335 |
| 9.3 巨磁化强度材料 Fe_{16}N_2 | 343 |
| 9.3.1 Fe-N 化合物的晶体结构 | 345 |
| 9.3.2 Fe_{16}N_2 的制备方法 | 346 |
| 9.3.3 Fe_{16}N_2 单晶的生长模式 | 348 |
| 9.4 磁性液体 | 351 |
| 9.4.1 何谓磁性液体 | 351 |
| 9.4.2 磁性液体的制作方法及种类 | 352 |
| 9.4.3 磁性液体的特性 | 355 |
| 9.4.4 磁性液体的应用 | 358 |

| | |
|--------------------------------|------------|
| 附录 主要磁学量及相关物理量的单位 | 362 |
| 参考文献 | 363 |



磁学现象与磁性

早在公元前 3 世纪,《吕氏春秋·季秋记》中就有“慈石召铁,或引之也”的记述,形容磁石对于铁片犹如慈母对待幼儿一样慈悲、慈爱。现今,汉语中“磁铁”中的“磁”,日语中“磁石”中的“磁”即起源于当初的“慈”。

司马迁(公元前 145~公元前 87)在《史记》中,有黄帝在作战中使用指南车的记述,如果确实,这可能是世界上关于磁石应用的最早记载。

11 世纪宋朝沈括(1031~1095)在《梦溪笔谈》中,不但介绍了磁石的南北指向,而且还涉及到偏角及倾角。12 世纪初宋朝朱或在《萍洲可谈》中已有使用罗盘的正式记载。有一种说法认为,马可·波罗(1254?~1324?)带着中国人发明的罗盘返回欧洲,并对欧洲的航海业发挥了巨大作用。

指南针作为中国人引以自豪的四大发明之一,其中的关键就是磁性材料。

英语中“magnet”一词源于古希腊马其顿塞萨利亚地区的一个地名“Magnaesia”,此地出产天然磁铁矿。

剥去磁现象神秘的面纱,对其以磁科学进行研究的创始者当数吉尔伯特(William Gilbert, 1544~1603, 英),后经安培(André Marie Ampère, 1775~1836, 法)、奥斯特(Hans Christian Oersted, 1777~1851, 丹麦)、法拉第(Michael Faraday, 1791~1867, 英)等人开创性的发现和发明,初步奠定了磁学科学的基础。

从 1900 年到 1930 年间,先后确立了金属电子论、顺磁性理论、分子磁场、磁畴概念、X 射线衍射分析、原子磁矩、电子自旋、波动力学、铁磁性体理论、金属电子量子论、电子显微镜等相关的理论。与此同时,各种分析手段也先后问世。在此基础上形成了完整的磁学科学体系。在此之后的 20~30 年间,出现了种类繁多的磁性

材料。磁性材料已成为当代社会不可缺少的关键材料。

1.1 磁学现象

1.1.1 两个基本命题

在学童时代,我们都接触过磁现象:磁铁吸引铁片,同极相斥、异极相吸,接触过磁铁的大头针用细线吊起会自动南北指向,磁铁上的铁屑会形成毛刺并构成连线等等,既新奇又不可思议。初、高中学习物理时,刚接触到磁学,与电学相比,有些现象很难理解:为什么有电荷,而没有“磁荷”?为什么电力线起自正电荷终于负电荷,而磁力线首尾相连构成封闭连线?为什么正负电荷接触会相互抵消,而N极、S极接触则不会?为什么电气材料有导体、绝缘体、半导体之分,而磁气材料有铁磁性、弱磁性和反磁性之分?为什么磁性材料中普遍存在磁滞回线现象等等。这是由于先学电后学磁,有“先入为主”的因素,也反映出磁学较为复杂的一面。

为方便后面的讨论,首先引入关于磁及磁现象的两个基本命题。

命题一 磁及磁现象的根源是电流,或者说,磁及磁现象的根源是电荷的运动。

初中物理实验就已经证实,电流周围存在磁场。雷电及电波都伴随有磁场发生。

所有物质都是由原子构成的,而原子由原子核及核外电子构成。带有负电荷的电子在原子核周围作轨道运动和自旋运动。电子运动因原子核不同及电子所处的轨道不同而异。无论轨道运动还是自旋运动都会产生磁矩,即使原子核,由于带电,其运动也会产生磁矩,只是其磁矩很小,例如,氢核质子产生的磁矩仅为电子产生最小磁矩的 $1/658$ 左右。与物质磁矩相关联的各种现象称为磁现象。因此,物质磁性及磁现象的主要根源是电子的运动。尽管不存在与单位电荷量相当的“磁荷”,但存在最基本的单位磁矩。

命题二 所有物质都是磁性体。

何谓磁性?一种说法是,由于外加磁场作用,物质中的状态发生变化,产生新的磁场的现象称为磁性;另一种说法是,无论何种物质,置于磁场之中都会或多或少地带磁,或者某种物质,即使没有外部磁场,也会自发地带磁,称这种性质为磁性。这两种说法本质上是相同的,即所有物质的原子都具有磁矩。

既然所有原子都具有磁矩,由原子构成的物质都具有磁性,“所有物质都是磁性体”的命题自然成立。

人们自然会提出这样的问题,为什么铁等少数物质会受永磁体强烈的吸引,而

像水、铜、铝等大多数物质则不会,这些物质也可以称作磁性体吗?

原来,构成原子的电子群的运动方向是不同的。各个电子产生磁矩的方向不同,相互抵消,致使磁矩变小,这是物质磁性变弱的原因之一。氦、氩、氖等惰性气体是典型的实例,由于电子运动磁矩相互抵消,而不显示磁性。而水、铜、银、金、锌等也基本与此相同,几乎不显示磁性。但是,当外部存在强磁场时,上述相互抵消的电子运动被诱发,产生与外磁场相反的磁性。若将这些物质比作线圈,当其接近永磁体时,线圈中会有抵消永磁体磁场的电流流过,与永磁体的N极靠近,线圈显示N极,其间有斥力作用,相互排斥,这些物质称为反磁性体。反磁性物质不仅不受永磁体吸引,而且还表现出排斥作用。

电子运动不能完全抵消的原子具有磁矩,称其为原子磁体。但如图1-1(a)所示,如果相邻原子磁体的磁矩方向反平行,同样会相互抵消,当与永磁体靠近时,反应也很小,称这种物质为反铁磁性体。即使原子磁体并不是反平行的,但在0 K以上的温度,物质中原子受热振动,磁矩方向呈紊乱状态,如图1-1(b)所示,作为永磁体的反应也很弱,温度越高,紊乱程度越大,反应变得更小,称这种物质为顺磁性体。

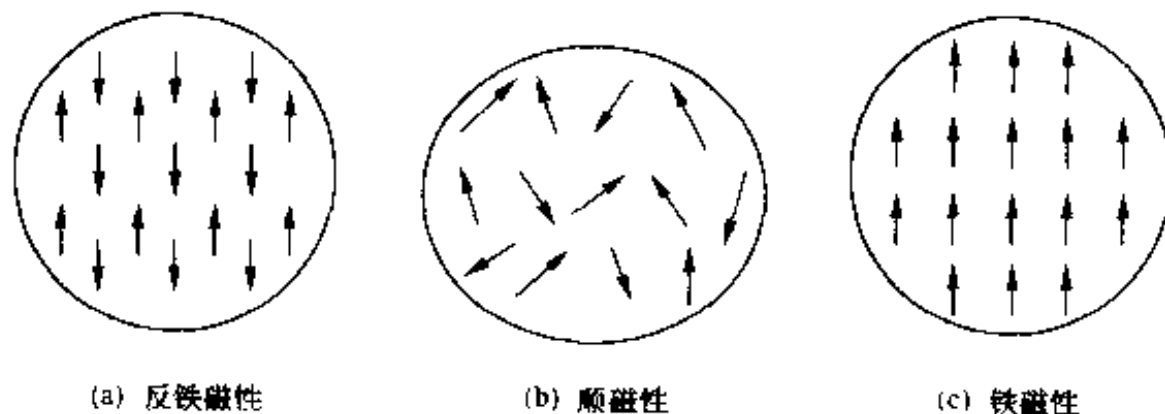


图 1-1 物质磁性与原子磁矩的关系

那么,像铁等显示出很强磁性的物质又如何呢?如图1-1(c)所示,相邻原子磁体的磁矩相互平行,原子磁体耐热振动的能力很强,在一定温度之下保持平行排列。因此,磁矩不是相互抵消,而是相互加强,从而产生很强的磁性。但是,溶入水中的铁离子没有保持平行的力的作用,因此磁性很弱。金属态的铁中,保持平行的作用力很强。除铁之外,钴、镍等金属也显示强磁性,称这类物质为铁磁性体(ferrimagnetic)。决定原子磁体平行还是反平行的作用力,来源于相邻原子电子轨道重合所产生的交换作用能,后面还要详细讨论。

另外,相邻原子磁体尽管反平行,若二者磁矩大小不同,也会产生与铁磁性相类似的磁性,称此类物质为亚铁磁性体。一般称作铁氧体的大部分铁系氧化物即属于此。

习惯上统称铁磁性体和亚铁磁性体为磁性材料,但这与命题二并不矛盾。严格地讲,所有物质,包括我们的身体、空气、木材、水等都是磁性体。只是实际上,作

为产生磁现象而利用的磁性材料,以磁性强的铁磁性体和亚铁磁性体为主而已。

1.1.2 磁极与磁力线

自由悬挂的磁针受地球两极力的作用,会指向南、北两极,这意味着地球本身为一大磁体。其作用力的大小与磁针的磁极强度相关。

与静电库仑定律相似,两个磁极间的磁作用力大小与两个磁极的强度成正比,与其间距离的平方成反比,并作用在二者的连线上,即

$$F = \frac{1}{4\pi\mu_0} \frac{q_{m1} q_{m2}}{r^2} \quad (1-1)$$

式中, F 为两磁极间的作用力,N; q_{m1}, q_{m2} 分别为两磁极的磁极强度,Wb; r 为两磁极间的距离,m; μ_0 为真空磁导率,H/m。

$$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \quad (1-2)$$

从式(1-1)和式(1-2)可以了解 1 Wb 的物理意义,考虑两个磁极强度相等的磁极,若相距 1 m 时其间的作用力为 $\frac{1}{4\pi\mu_0} = 6.35 \times 10^4$ N,则对应的磁极强度为 1 Wb。

如上所述,无论是磁针受地球的作用,还是磁极间的相互作用,一般称对磁极产生磁作用力的空间为磁场。将磁极 q_m 置于磁场强度为 H 的磁场中,磁极受到的磁场力 F 可表示为

$$F = q_m H \quad (1-3)$$

因此,

$$H = F/q_m [\text{N/Wb}] \rightarrow [\text{A/m}]^{\text{①}} \quad (1-4)$$

即,磁场强度在数值上等于每 1 Wb 磁极所受磁场力的大小。一般用磁力线表征磁场强度的方向和大小,用磁力线上某点的切线方向表征该点磁场强度的方向,用磁力线的疏密表征磁场强度的相对大小。

1.1.3 电流与磁场

如命题一所述,磁及磁现象的根源是电流。如图 1-2 所示,电流形成磁场的基本类型有 3 种,即直线电流、环形电流、螺旋管电流形成的磁场。电流周围的磁场受流经电流的导体形状的强烈影响。对于导体为无限长直线的情况,如图 1-2(a) 所示,磁力线为从密到疏的同心圆,距导线为 r (m) 处的磁场强度 H (A/m) 可表示为

$$H = I/2\pi r \quad (1-5)$$

① MKS 单位。在均匀磁场中,沿磁场方向 1 m 距离的 2 点间的磁势为 1 A 的磁场的磁场强度。磁势(A)是与电动势 V_m (V) 相对应的物理量。

式中, I 为流经导体的电流强度, A。

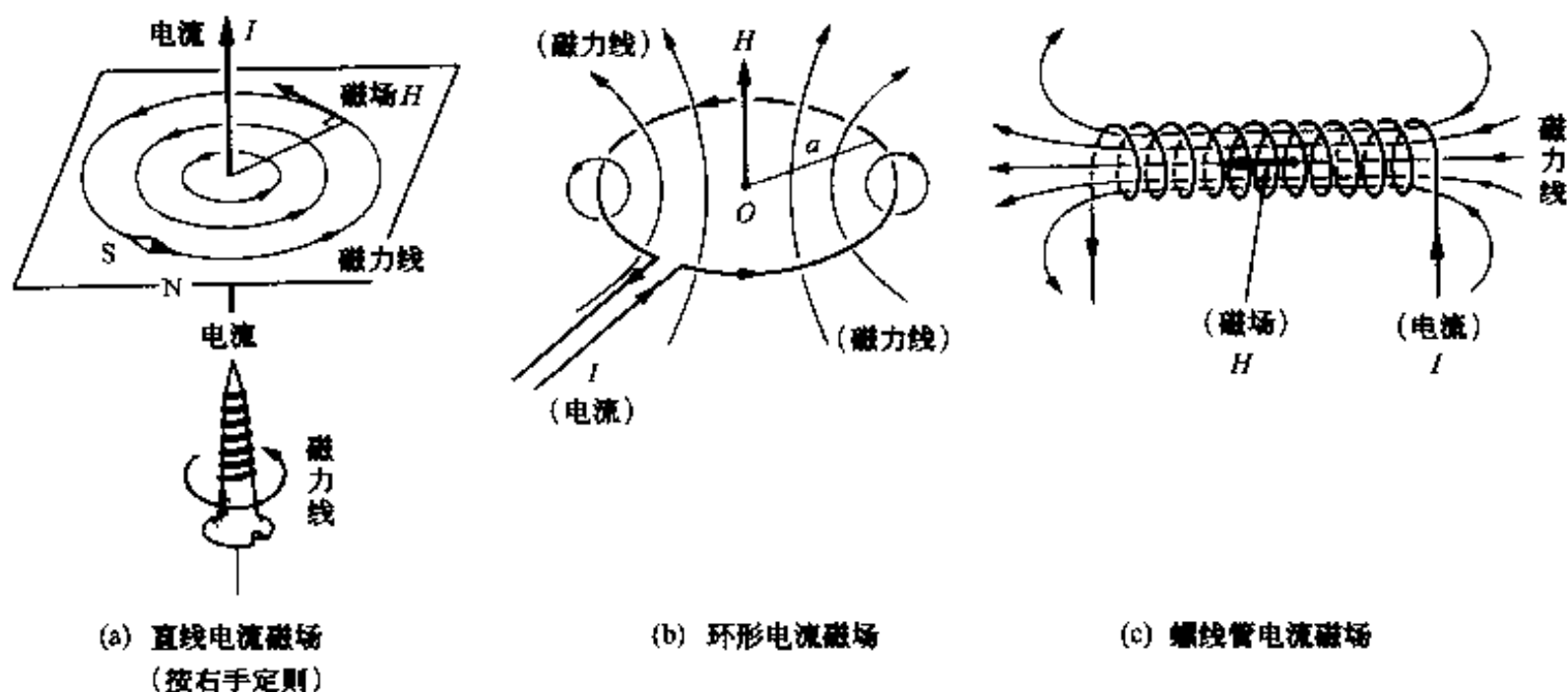


图 1-2 电流形成磁场的基本类型

对于导体为圆环形的情况,如图 1-2(b)所示,环形导体内侧的磁力线垂直贯穿导体构成的平面,若圆环的半径为 a (m),则圆环中心的磁场强度 H 可表示为

$$H = I/2a \quad (1-6)$$

对于螺旋管导体的情况,设单位长度螺旋管的匝数为 n ,则流经该螺旋管的电流 I (A)所产生的磁场强度 H 可表示为

$$H = nI \quad (1-7)$$

如上所示,随导体形状、尺寸不同,磁场的性质、形态、场强分布等都会发生变化。正是基于此,实际应用中多采用各种各样导体形式的电磁铁。图 1-3 表示利用超导电流产生强磁场的电磁铁的各种线圈形状。依用途不同可以设计各种各样的磁场分布,除图中所示之外,人们还制作出种类繁多的磁场线圈。

1.1.4 磁通量与磁通密度,罗伦兹力

上一节讨论了流经导体的电流产生磁场的情况,那么当置于磁场 H 的导体中流经电流时会发生什么情况呢?

为了便于讨论,如图 1-4(a)所示,设直线导体与磁场强度 H 的方向垂直,并在其中通过电流 I 。在这种情况下,建立图中所示的 xyz 直角坐标系,磁场 H 位于 y 方向,电流 I 向着 z 方向,每单位长度的导体受到沿 x 方向的磁场作用力 F 。该力 F 称作罗伦兹力,上述三者符合图中所示的左手定则。在上述情况下, H, I, F 间,通过磁通密度 B 、真空导磁率 μ_0 ,有下述重要的关系:

$$F = BI \quad (1-8)$$

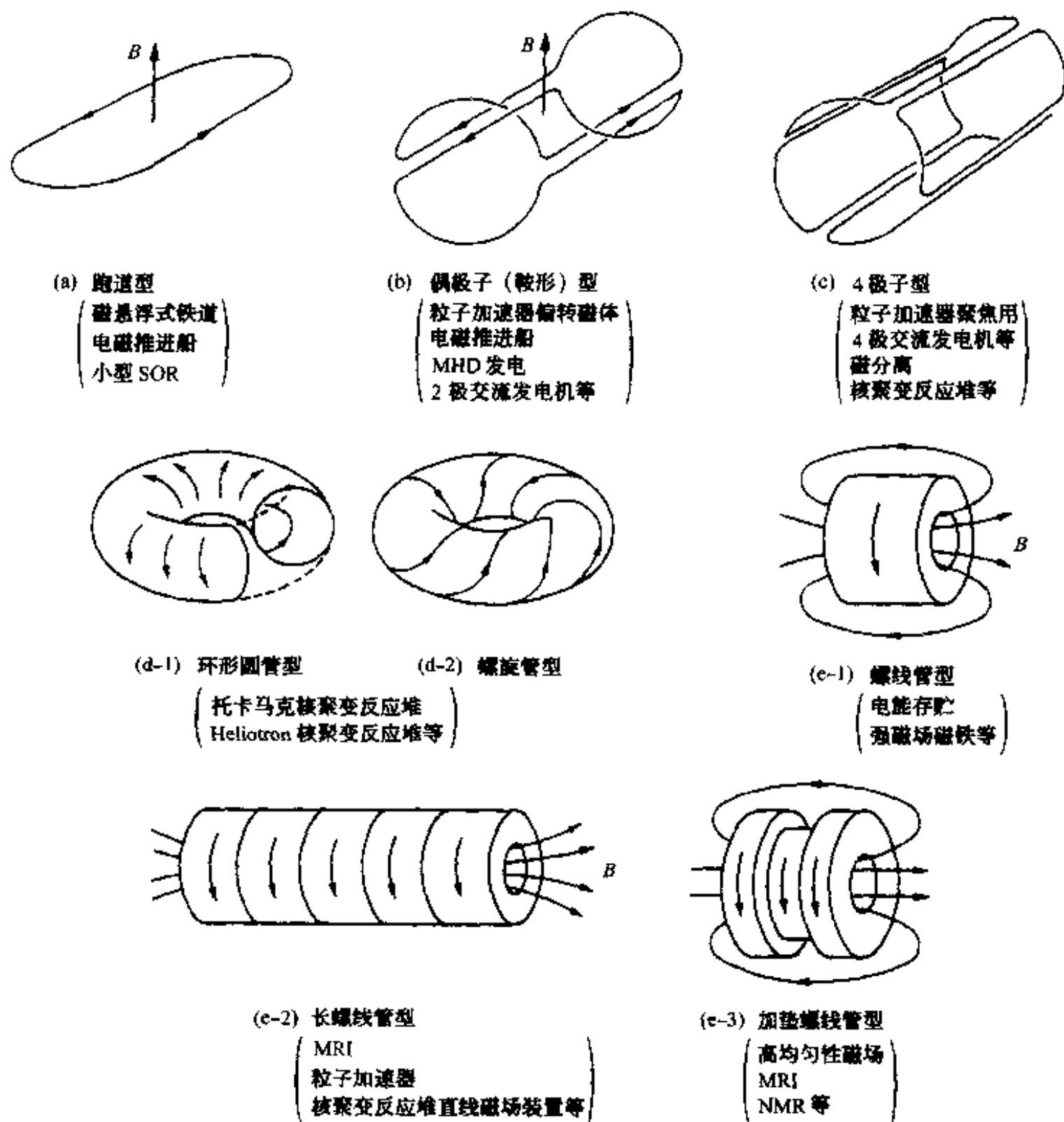


图 1-3 超导电流电磁铁各种线圈形状

在真空中,

$$B = \mu_0 H \quad (1-9)$$

其单位为 T, 即特斯拉。按式(1-8), 当流经 1 A 的电流时, 单位长度上的作用力为 1 N 时, 所对应的磁通密度为 1 T。在讨论磁场与电流相互作用时, 经常要用到式(1-2)所表示的真空导磁率 μ_0 与 H 相乘, 即式(1-9)所表示的磁通密度的形式。

而且, 根据图 1-4(c) 以及下式可以得出磁通量 Φ (Wb) 的概念

$$\Phi = BS \quad (1-10)$$

式中, S 为所考虑的面积, 磁通量的一般表达式为

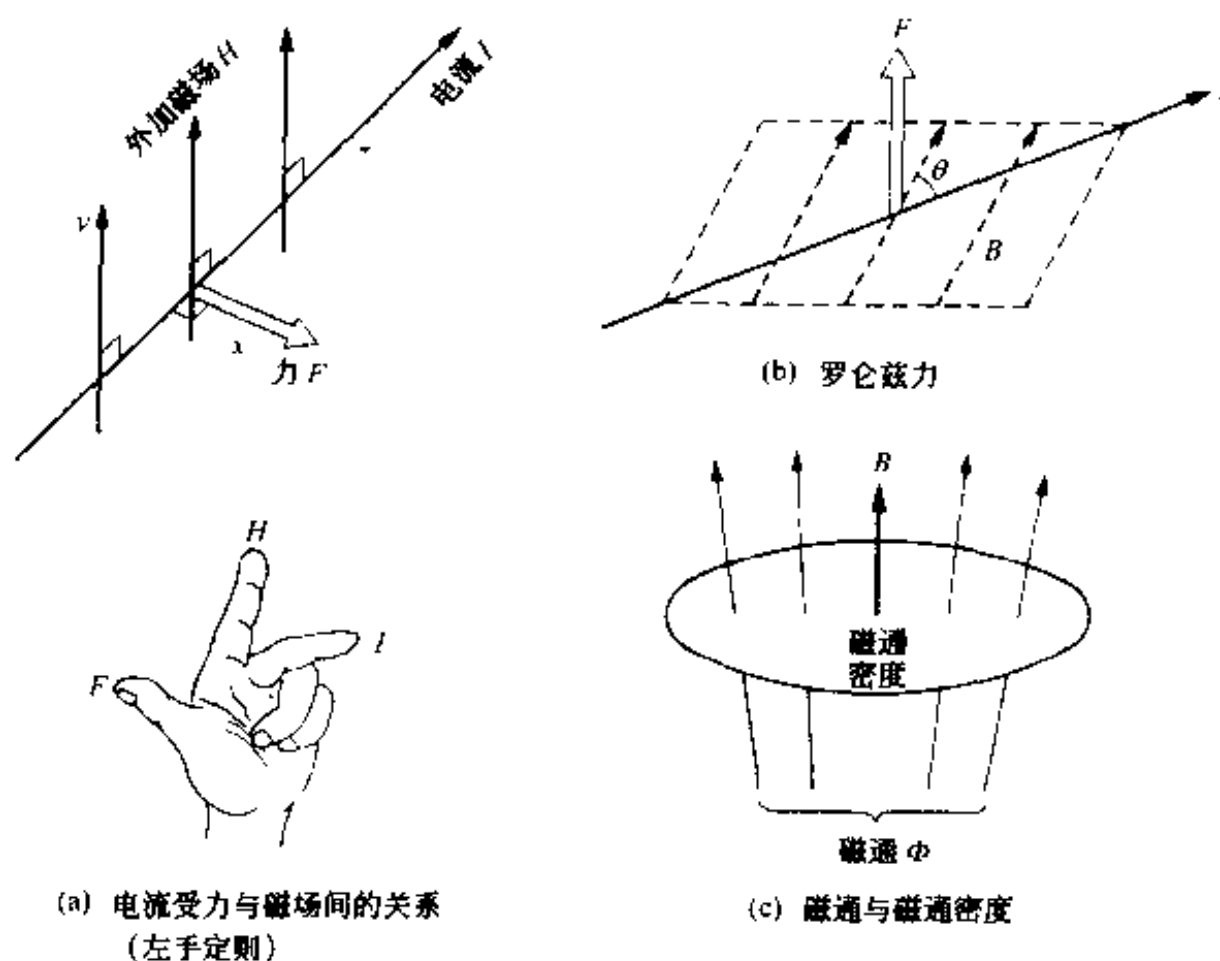


图 1-4 磁通密度与罗伦兹力

$$\Phi = \int_S \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} \quad (1-11)$$

以上导入了与磁性相关的基本参量,为了便于直观理解,可以将其与我们比较熟悉的基本电学量对比,见表 1-1。

表 1-1 磁学及电学各基本参量的类似性

| 磁学参量(磁路) | | 电学参量(电路) | |
|------------|-------------------|--------------|------------------|
| 名称 | 单位 | 名称 | 单位 |
| 磁通量 Φ | Wb | 电流强度 I | A |
| 磁通密度 B | Wb/m ² | 电流强度 J | A/m ² |
| 磁场强度 H | A/m | 电场强度 E | V/m |
| 磁导率 μ | H/m | 电导率 σ | |
| 磁阻 R_m | | 电阻 R | Ω |
| 磁势 V_m | A | 电动势 V | V |

下面让我们将式(1-8)中的电流按电子模型,求出罗伦兹力的表达式。设截面积为 S 的单位体积(m³)导体中存在的自由电子数为 n 个(称其为电子密度)。从

外部对该导体施加电压时,导体中存在的自由电子群被加速,以平均速度 \bar{v}_D 通过导体截面。单位时间内通过的电子数为 $n\bar{v}_D S$, 将其乘以电子电荷量 e , 可求出电流强度 $I(A)$, 并由下式表示:

$$I = en\bar{v}_D S \quad (1-12)$$

将上式代入式(1-8), 可得到

$$F = en\bar{v}_D SB \quad (1-13)$$

如图 1-4(b)所示,在一般情况下电流方向与磁场方向不一定垂直,因此普遍的表达式是

$$F = en\bar{v}_D BS \sin\theta \quad (1-14)$$

式中, θ 为 H 与 I 之间所构成的角度, $B \sin\theta$ 是磁场与导体垂直的分量。 F 垂直于 H 与 I 构成的平面,按矢量积的形式,可由下式表示:

$$\mathbf{F} = enS(\mathbf{v} \times \mathbf{B}) = I(\mathbf{t} \times \mathbf{B}) \quad (1-15)$$

上式中的 F 称为罗仑兹力。式中 \mathbf{v} 为普遍化的电子速度, \mathbf{t} 为电子流动方向的单位矢量。

1.1.5 磁化强度和磁矩,磁学参量

将永磁体靠近铁钉、铁片等,达到一定距离时,后者即被吸起,而一般情况下铜片等则不能。而且,被永磁体吸引过的铁片,在靠近其他铁片时也会产生吸引作用,而靠近其他永磁体时,或产生吸引作用,或产生排斥作用。显然,被永磁体吸引过的铁片的磁性发生了变化。

铁片接近永磁体的磁极时,与永磁体靠近的铁片的一端会出现与永磁体相反的磁极,从而产生吸引作用。称这种现象为铁片被永磁体形成的磁场所磁化。所谓磁化,是指在物质中形成了成对的 N、S 磁极。这种成对的 N-S 极所构成的磁学量称为磁矩^①。物质中出现磁矩是所有磁现象的根源,是磁相互作用的基本条件。在磁矩中有与电子轨道运动相关联的轨道磁矩,有与电子自旋运动相关的自旋磁矩等。

假设如图 1-5 所示,将磁极强度为 q_m 、相距为 L 的磁极对置于磁场 H 中,为达到与磁场平行,该磁极对要受到如式(1-4)所示的磁场力 F 的作用,在转矩

$$T = Lq_m H \sin\theta \quad (1-16)$$

的作用下,发生旋转。将式(1-16)中的系数 $q_m L$ 定义为磁矩 $M_i (Wb \cdot m)$

$$q_m L \equiv M_i \quad (1-17)$$

具有磁矩的磁极对称为磁偶(magnetic dipole)。而且,称单位体积中磁偶矩的

^① magnetic moment,在所谓“矩”的意思中,还具有“产生力的能力”。

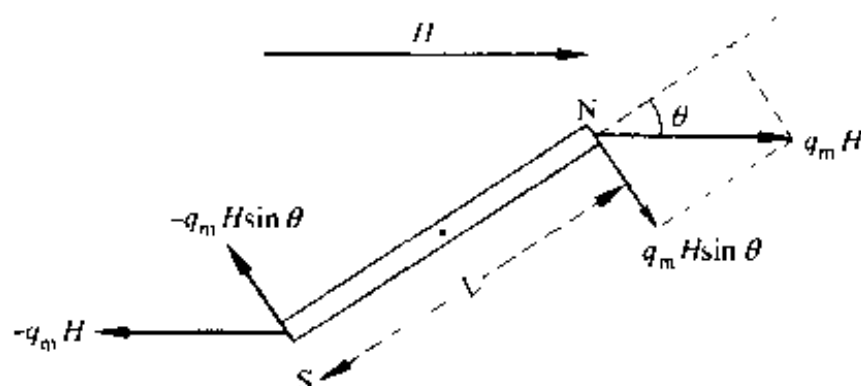


图 1-5 磁矩的概念

总和

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum \mathbf{M}_i \quad (1-18)$$

为磁化强度或磁化强度矢量(单位为 Wb/m^2)。

所有物质,相对于磁场都会产生磁化现象,只是其磁化强度 M 的大小不同而已。一般按物质相对于磁场,磁化强度的方向、大小,将其分为几类。

利用图 1-6 所示意的测量系统(高感度天平),按照物质对磁场反应的类型和大小分为下述几类:

(1) 发生强烈吸引的物质:铁磁体(ferromagnetic material);

(永磁体的情况也可能强烈排斥)

(2) 在弱磁场下发生轻微吸引,在强磁场下变为铁磁体:亚铁磁体(metamagnetic material);

(3) 发生轻微吸引的物质:顺磁性体(paramagnetic material),反铁磁体(antiferromagnetic material);

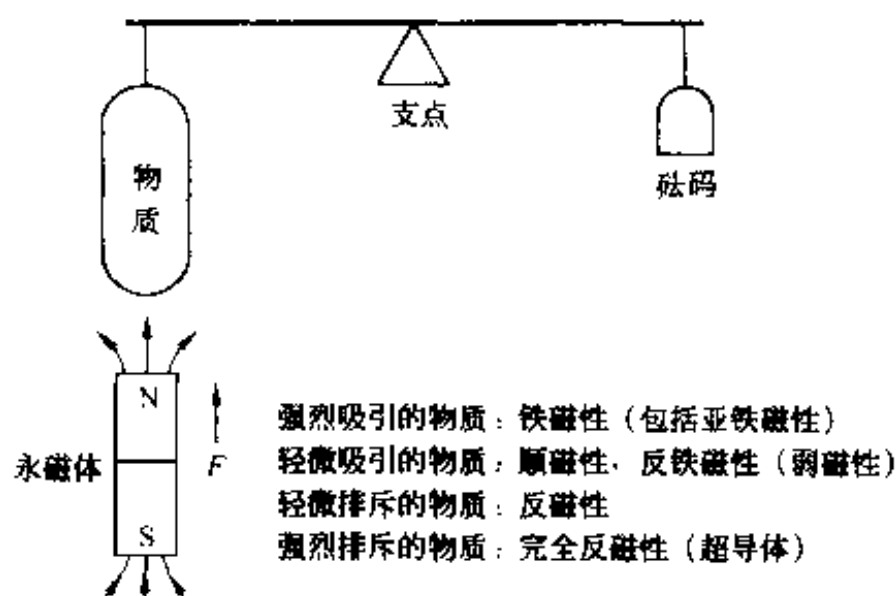


图 1-6 按物质对磁场的反应对其进行分类

(4) 轻微排斥的物质:反磁性体(diamagnetic material);

(5) 强烈排斥的物质:完全反磁性体(perfect diamagnetic material)^①。

为对上述物质有较直观的理解,图 1-7 给出各自对磁力线的反应。磁性体对于外部磁场 H 的反应强度,可以由前述的罗仑兹力及通过电磁感应来表示,其大小与磁通密度 B 成比例。而且,磁通密度 B 、磁场强度 H 、磁化强度 M 之间有下列式所表示的关系:

$$(\text{MKS 单位制}) \quad B = \mu_0 H + M \quad [\text{Wb/m}^2] \quad (1-19)$$

$$(\text{SI 单位制}) \quad B = \mu_0 (H + M) \quad [\text{T}] \quad (1-20)$$

$$(\text{CGS 单位制}) \quad B = H + 4\pi M \quad [\text{Gauss}] \quad (1-21)$$

以上同时给出磁学应用中多采用的 MKS 单位制,国际单位制(SI^②),以及物理学领域中广泛采用的 CGS 单位制下所表示的关系式,主要是考虑到不同书籍及文献中往往采用不同的单位制,以便于读者参考。为避免混乱,书后附有单位换算表。

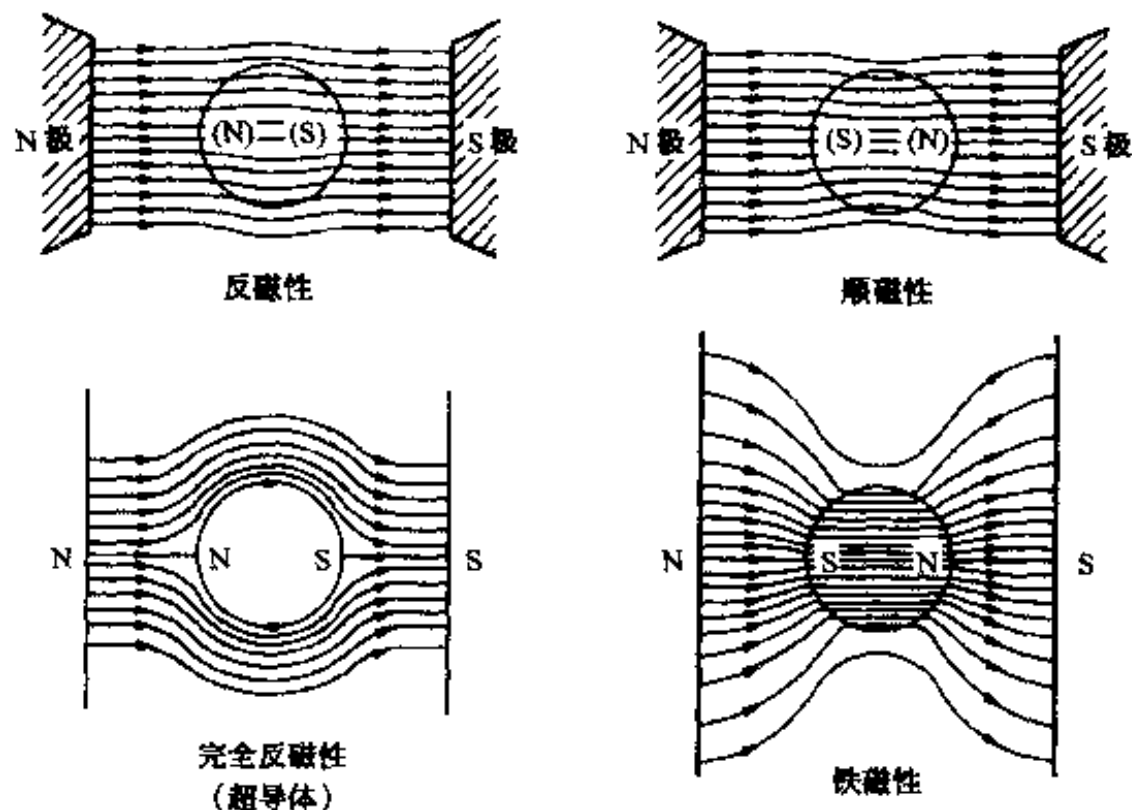


图 1-7 磁力线在不同物质中的分布

磁性体的磁化强度按式(1-18)所示,为单位体积中的偶极矩的总和,相对于磁场强度 H ,可近似表示为

$$M = \chi H \quad [\text{Wb/m}^2] \quad (1-22)$$

称 χ 为磁化率,在 MKS 单位制下,其单位为 $[\text{H/m}]$ 。根据式(1-22)与 MKS 单位制下的式(1-19),磁通密度可表示为

① 超导态物质显示完全反磁性。

② SI 是在 MKS 单位制基础上的扩充,但在磁现象中基本上不再使用。

$$\begin{cases} \mathbf{B} = (\chi + \mu_0)\mathbf{H} = \mu\mathbf{H}, \\ \mu \equiv \chi + \mu_0 \quad [\text{H/m}] \end{cases} \quad (1-23)$$

其中, μ 称为磁导率。

引入无量纲量

$$\chi_r \equiv \chi / \mu_0 \quad (1-24)$$

$$\mu_r \equiv \mu / \mu_0 = \chi_r + 1 \quad (1-25)$$

χ_r 、 μ_r 分别称为相对磁化率(relative susceptibility)和相对磁导率(relative permeability)。

1.2 物质的磁性

物质放入磁场中会表现出不同的磁学特性,称此为物质的磁性。就目前人们已知的磁性类型而论,物质显示的磁性可分成如图 1-8、图 1-9 所示的几大类。容易理解,物质的磁学特性源于核外电子系统或多或少具有的“轨道磁矩”和“自旋磁矩”,图中综合二者,并称之为“原子磁矩”。图 1-8 中同时给出了原子磁矩与磁场的作用、磁化强度-磁场强度($M-H$)曲线、后述的饱和磁化强度 M_s (仅在铁磁体中显示)以及磁化率与温度的关系等磁学特性。一般说来,材料的铁磁性应用较多,随着新磁性材料的开发,反铁磁性金属的重要性日渐显露。另外,磁-光、磁-热相互作用等方面的应用也不一定要追求过高的磁化强度。总之,各种磁性材料的应用领域都有新的扩展。下面首先讨论各种不同类型的磁性。

1.2.1 铁磁性(铁磁性和亚铁磁性)

铁磁性物质的特征是在外磁场作用下才表现出很强的磁化作用。依其原子磁矩结构,又可分为两种不同类型:其一,像 Fe、Co、Ni 等,属于本征铁磁性材料,在某一宏观尺寸大小的范围内,原子磁矩的方向趋向一致(此范围称为磁畴)^①,这种铁磁性称为完全铁磁性,如图 1-8 中的最上一栏所示。其二,如图 1-8 中的第二栏所示,大小不同的原子磁矩(图中分别用 A、B 表示)反平行排列,二者不能完全抵消(从而形成原子磁矩之差),相对于外磁场显示出一定程度的磁化作用,称此种铁磁性为亚铁磁性^②。这种磁性在信息科学等领域中的应用十分广泛。具有亚铁磁性的典型物质为后面将要讨论的铁氧体系列,作为高技术磁性材料,已受到高度重视。

① 磁畴大小依状态不同而异,一般在 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 范围内,每个磁畴可以看做是具有一定自发磁化强度的小永磁体,参照图 1-13 和图 1-17。

② 亚铁磁性体的磁化强度-温度特性有 4 种不同类型,参照图 1-16。

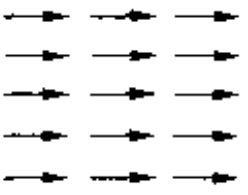
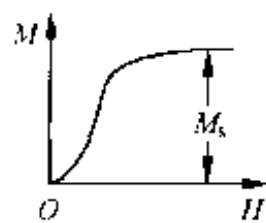
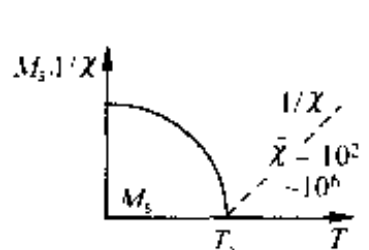
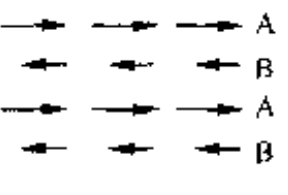
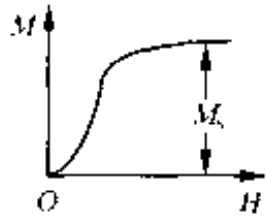
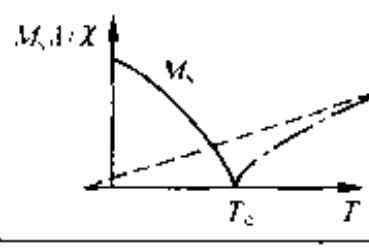
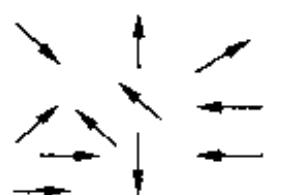
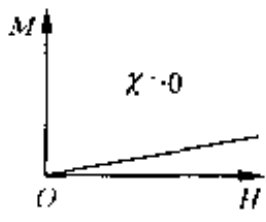
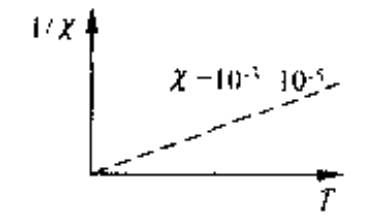
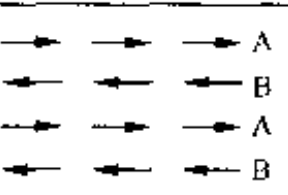
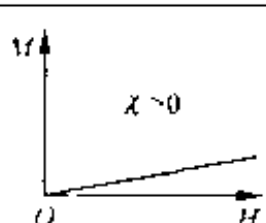
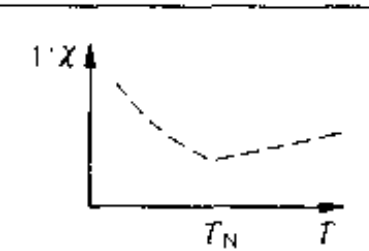
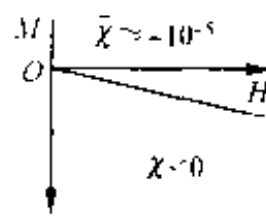
| 分 类 | 原子磁矩 | $M-H$ 特性 | $M_s, \frac{1}{\chi}$ 随温度的变化 | 物质实例 |
|-------------|---|--|---|---|
| 强 磁 性 | 铁磁性  |  |  | Fe, Co, Ni, Gd, Tb, Dy 等元素及其合金、金属间化合物等。 FeSi, NiFe, CoFe, SmCo, NdFeB, CoCr, CoPt 等 |
| | 亚铁磁性  |  |  | • 各种铁氧体系材料 (Fe, Ni, Co 氧化物) • Fe, Co 等与重稀土类金属形成的金属间化合物 (TbFe 等) |
| 弱 磁 性 | 顺磁性  |  |  | O ₂ , Pt, Rh, Pd 等 Ia 族 (Li, Na, K 等) IIa 族 (Be, Mg, Ca 等) NaCl, KCl 的 F 中心 |
| | 反铁磁性  |  |  | Cr, Mn, Nd, Sm, Eu 等 3d 过渡元素或稀土元素, 还有 MnO、MnF ₂ 等合金、化合物等 |
| 反磁性 | 轨道电子的拉摩回旋运动 |  | | Cu, Ag, Au C, Si, Ge, α-Sn N, P, As, Sb, Bi S, Te, Se, F, Cl, Br, I He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn |

图 1-8 磁性分类及其产生机制

① 关于 M_s , 请参照图 1-13, 图 1-14;

② 单独存在时不显示铁磁性, 但与其他非铁磁性元素或铁磁性元素构成的合金或化合物显示出一定程度的铁磁性。

1. 完全铁磁性

为了更好地理解完全铁磁性的机制, 首先以其代表性的物质 Fe 为例加以说明。Fe 的原子序数为 26, 26 个核外电子分属于不同的电子轨道, 如图 1-10(a) 所示。从离原子核最近的 1s 轨道算起, 电子排列如下:

1s²: 2 个电子满环(轨道数 1), 闭壳层

2s²: 2 个电子满环(轨道数 1), 闭壳层

2p⁶: 6 个电子满环(轨道数 3), 闭壳层

3s²: 2 个电子满环(轨道数 1), 闭壳层

3p⁶: 6 个电子满环(轨道数 3), 闭壳层

$3d^6$: 6 个电子占据, 但 d 轨道有 10 个位置(轨道数 5), 非闭壳层

$4s^2$: 2 个电子满环, 闭壳层

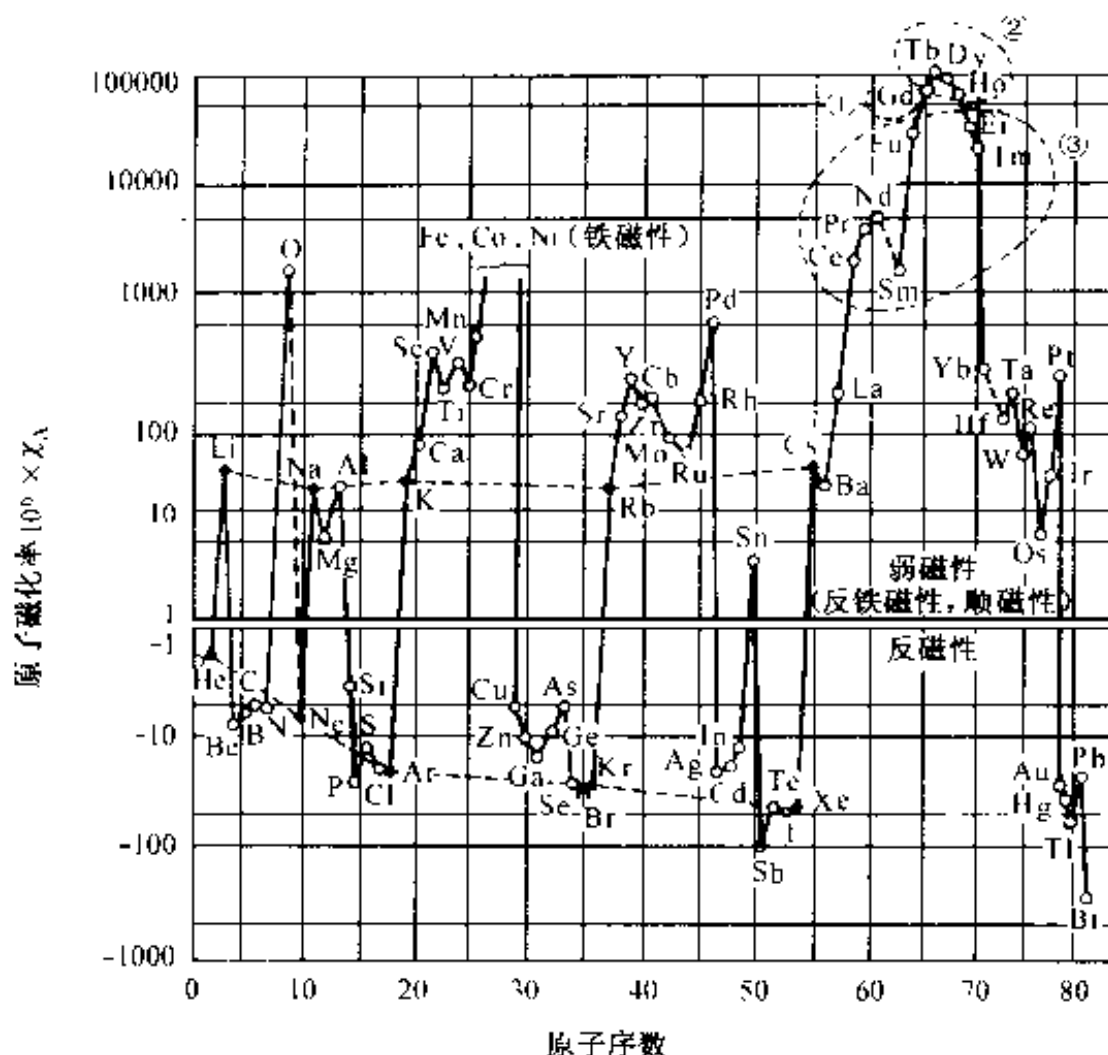


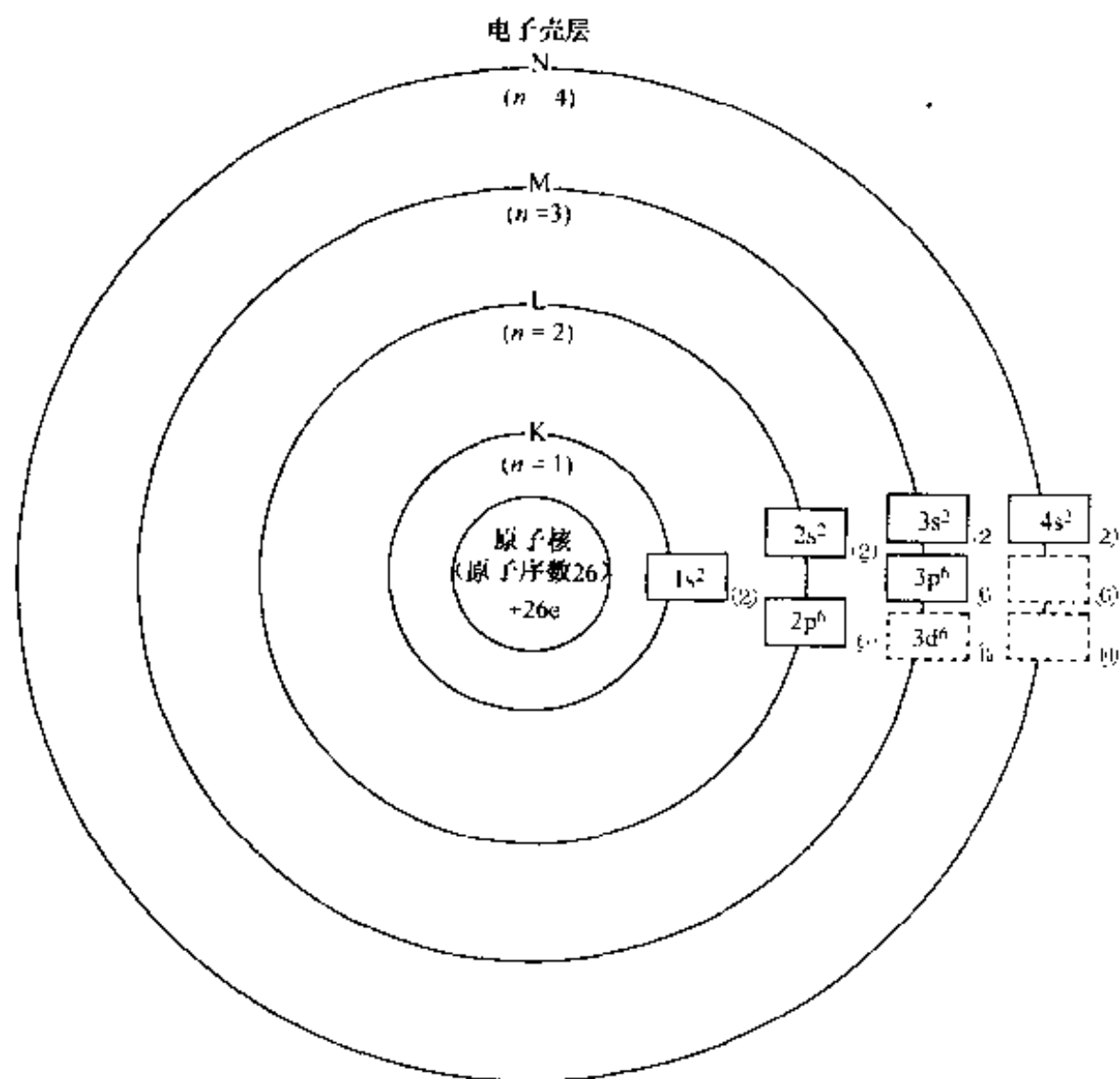
图 1-9 元素的磁化率及磁性类型

- ① 铁磁性过渡金属(F_R);
- ② F_R → 反铁磁性过渡金属(A_R)
- ③ A_R

可见, $3d$ 轨道为非闭壳层, 尚有 4 个空余位置。 $3d$ 轨道上, 最多可以容纳自旋磁矩方向向上的 5 个电子和向下的 5 个电子, 但电子的排布要服从泡利不相容原则和洪德准则, 即一个电子轨道上可以同时容纳一个自旋方向向上的电子和一个自旋方向向下的电子, 但不可以同时容纳 2 个自旋方向相同的电子。表 1-2 中汇总了 $3d$ 轨道的电子数及电子在该轨道的排布方式。对于 Fe 来说, 为了满足洪德准则, 电子可能的排布方式是, 5 个同方向的自旋电子和一个不同方向的电子相组合, 二者相抵, 剩余的 4 个自旋磁矩对磁化产生贡献。实际上, 由于 $3d$ 轨道和 $4s$ 轨道的能量十分接近, 8 个电子有可能相互换位。人们发现, 按统计分布, $3d$ 轨道上排布 7.88 个, $4s$ 轨道上排布 0.12 个。因此, 在对原子磁矩有贡献的 $3d$ 轨道上^①, 同方向自旋电子排布 5 个, 异方向自旋电子排布 2.88 个。这与表 1-2 中按洪

① $4s$ 轨道电子容易成为自由电子, 而不受局域原子核的束缚。

德准则给出的 3d 电子的排布有较大出入。对于 Fe, 3d 不成对电子数为 $5 - 2.88 = 2.12$ 个, 而表 1-2 中给出的数据为 4。与 Fe 同属于 3d 过渡族铁磁性金属的 Co, Ni, 其 3d 不成对电子数分别为 1.7 和 0.6, 三者都比按洪德准则预测的数据低得多。



(a) Fe 的电子壳层和电子轨道

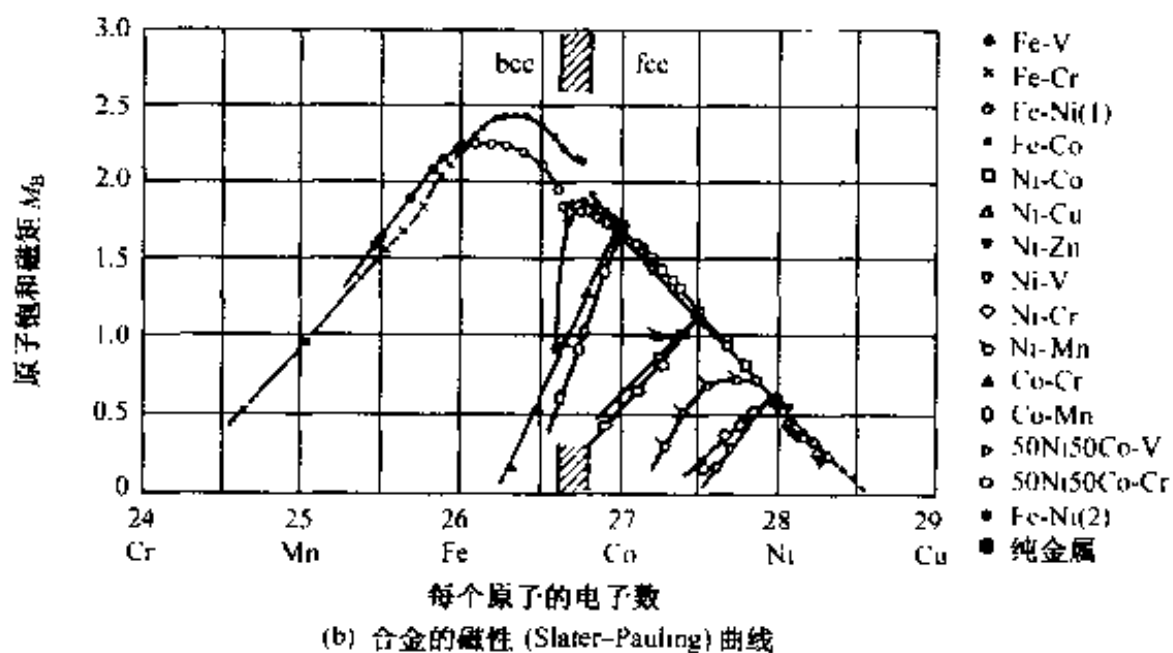


图 1-10 Fe 的电子壳层和电子轨道

表 1-2 3d 壳层的电子结构

| | | | | | | | | | | | |
|---------------------------------|---------------------|-------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 元 素 | 原子序数 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 ¹⁾ | 27 ²⁾ | 28 ¹⁾ | 29 | 30 |
| | 元素名 | Sc ^{3d1} | Ti ^{3d1} | V ^{3d1} | Cr ^{3d1} | Mn ^{3d1} | Fe ^{3d1} | Co ^{3d1} | Ni ^{3d1} | Cu | Zn |
| | 磁性 | 顺磁性 | 顺磁性 | 顺磁性 | 反铁磁性 | 反铁磁性 | 铁磁性 | 铁磁性 | 铁磁性 | 反磁性 | 反磁性 |
| 电 子 的 壳 层 结 构 | 壳层结构 ¹⁾ | 3d4s ¹ | 3d ² 4s ² | 3d ³ 4s ² | 3d ⁴ 4s ¹ | 3d ⁵ 4s ² | 3d ⁶ 4s ² | 3d ⁷ 4s ² | 3d ⁸ 4s ² | 3d ¹⁰ 4s ¹ | 3d ¹⁰ 4s ² |
| | 3d 电子数及其自旋 排布 | | | | | | | | | | |
| | 4s 壳层 电子数 | 2 | 2 | 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 2 |
| | | | | | | | | | | | |

- 1) 每一种元素的 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶壳层均省略;
2) 上角标为 3dT 的元素称为 3d 壳层过渡元素;
3) 铁磁性元素晶体中不成对电子数的实测值比按洪德准则预测的值要小。

3d 过渡金属最外壳层轨道的 4s 电子很容易脱离原子核的束缚成为自由电子,致使 3d 轨道裸露在最外层,从而易受周围金属离子(正极性)的影响而变成邻接轨道。与 3d 电子在其受束缚的原子核的特定轨道运动相比,进入周围金属离子 3d 轨道的几率更高,从而沿固定原子核周围的轨道运动已不明显,同时还应特别强调金属离子回游型的运动特征^①。这样,由 3d 不成对电子轨道运动造成的磁性变得很小。可以说,原子磁矩主要取决于电子自旋磁矩。

上述的电子轨道磁矩 M_L , 自旋磁矩 M_s , 原子磁矩 M 可分别表示为:

$$\left\{\begin{aligned}M_L &= -\frac{\mu_0 e}{2m_e} \times \text{轨道角动量} = -M_B \hbar l \quad (l = 0, 1, 2, \dots) \\M_s &= -\frac{\mu_0 e}{m_e} \times \text{自旋角动量} = -2M_B \hbar s \quad \left(s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) \\M &= -g \frac{\mu_0 e}{2m_e} \times \text{角动量} = -gM_B P \\M_B &\equiv \frac{\mu_0 e}{2m_e} \quad M_B: \text{玻尔磁子} \\\hbar &= \frac{h}{2\pi} \quad h: \text{普朗克常数}.\end{aligned}\right. \tag{1-26}$$

式中, μ_0 为真空中的磁导率; e 为电子电荷; m_e 为电子质量; g 为回旋磁学常数, 或称 g 系数, 对于轨道运动 $g=1$, 对于自旋运动 $g=2$ 。针对铁磁体, 实际求出的 g 系数分别为: Fe, 1.93; Ni, 1.92; Co, 1.87; 78% Ni-Fe 坡莫合金, 1.91。可以看出, 对于 3d 过渡金属 Fe, Ni, Co 及其合金, 其磁性主要取决于自旋磁矩。

① 这就是为什么难以测出准确的轨道角动量的原因。

如前所述,表 1-2 中列出的铁磁性元素 Fe, Co, Ni 为 3d 过渡金属元素的最后三个,其 3d 电子按洪德准则和泡利不相容原则排布,存在不成对电子,由此产生原子磁矩。实际上,对原子磁矩有贡献的不成对电子数 Fe 为 2.12, Co 为 1.7, Ni 为 0.6。按每个原子磁矩产生的自发磁化相比,铁最大。图 1-10(b)给出的斯莱特-泡利曲线(Slater-Pauling curve)清楚地表示了上述事实。该曲线给出了元素周期表中 Fe、Co、Ni 附近元素合金系统的有关数据。以 Fe-Co 系统(图中用黑点表示)为例,从 Fe 的 2.12 开始,随着 Co 含量的增加,原子磁矩增加,成分正好为 $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ 时取最大值,大约为 $2.5M_B$ (玻尔磁子),而后下降。根据斯莱特-泡利曲线可以得出如下结论:

① 迄今为止,由合金化所能达到的原子磁矩,最大值约为 $2.5M_B$ ①。

② 合金由周期律上相接近的元素组成时,其原子磁矩与合金元素无关,仅取决于平均电子数。

③ 当比 Cr 的电子数少(3d 轨道电子数不足 5)时,不会产生铁磁性。

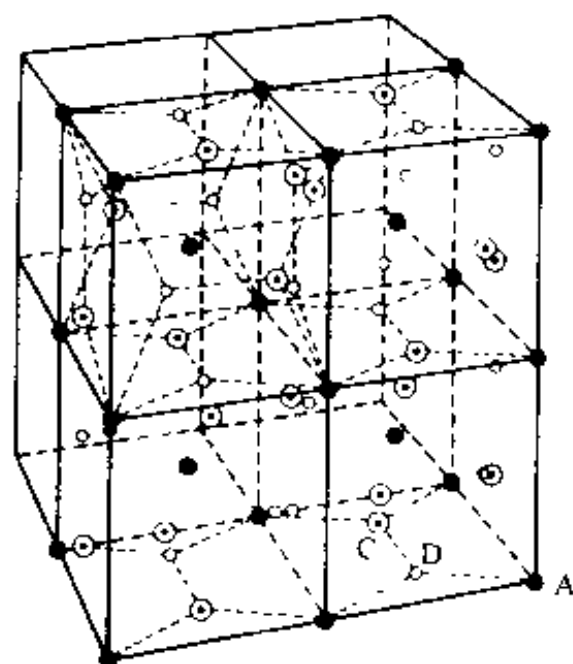
上述 3d 过渡金属的磁性,由于 3d 不成对电子运动的回游性致使轨道磁矩消失,而自旋磁矩起主导作用,但后面将要讨论的稀土类金属的磁性,一般以合金和化合物的形态显示出铁磁性,无论在理论上还是实用上都是极为重要的。在这种情况下,处于 4f 轨道而受原子核束缚很强的内侧不成对电子也起作用,从而轨道磁矩也会对磁性产生贡献,并表现为各向异性能很强的铁磁性(1.2.3 中 2 给出基本的壳层结构,并解释稀土元素产生铁磁性的机制)。

2. 亚铁磁性

下面讨论亚铁磁性的产生机制。如图 1-8 第二栏所示, A 格点与 B 格点的原子磁矩反平行,二者大小不同(大小相同的情况为后面将要讨论的反铁磁性),其差值即为原子磁矩。亚铁磁体的代表性物质为钇铁石榴石($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12} \Rightarrow \text{Y}_3\text{Fe}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$, 简称 YIG②, 属于铁氧体中的一类), 具有复杂的晶体结构。如图 1-11(a)所示, Y^{3+} 占 C 位置, Fe^{3+} 占 A 位置和 D 位置, 金属离子分别被 O^{2-} 形成的亚点阵包围, 如图 1-11(b)所示。C 位置被氧十二面体, A 位置被氧八面体, D 位置被氧四面体包围。图中所示为一个晶胞的一半, 每个晶胞中共有 C 位原子 24 个, A 位原子 16 个, D 位原子 24 个, 此外还有组成亚点阵的氧原子共 96 个。一个晶胞中总共有 160 个原子(离子), 由此组成很复杂的晶体结构。

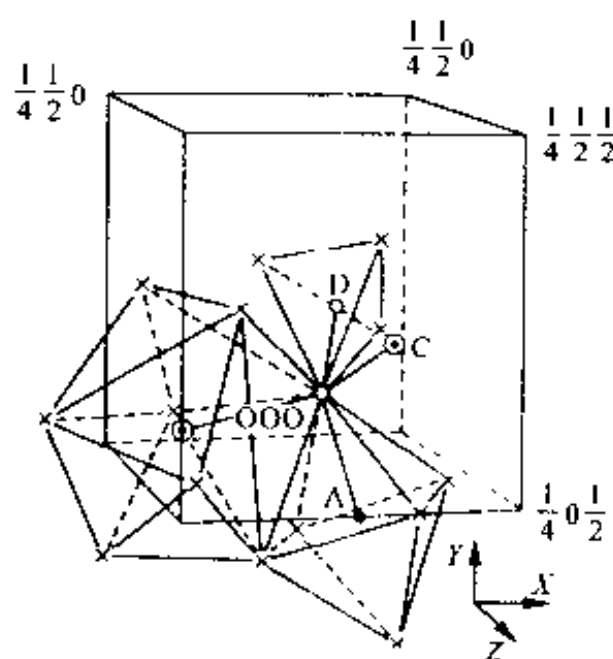
① 实际上, 9.3 节将要讨论的 Fe_{16}N_2 中可发现, 确实存在高于此值的原子磁矩。

② 在石榴石系中, 以 YIG 为首称为磁性石榴石的一系列改进型物质, 作为高密度记录介质, 在磁记录(磁泡材料)、光磁记录(光磁克尔效应材料)、光通讯(单向波导, 法拉第效应材料)等领域, 正成为较为活跃的研究对象。请参照 5.5、6.1、6.5 节。钇铁石榴石又称为石榴石型铁氧体。

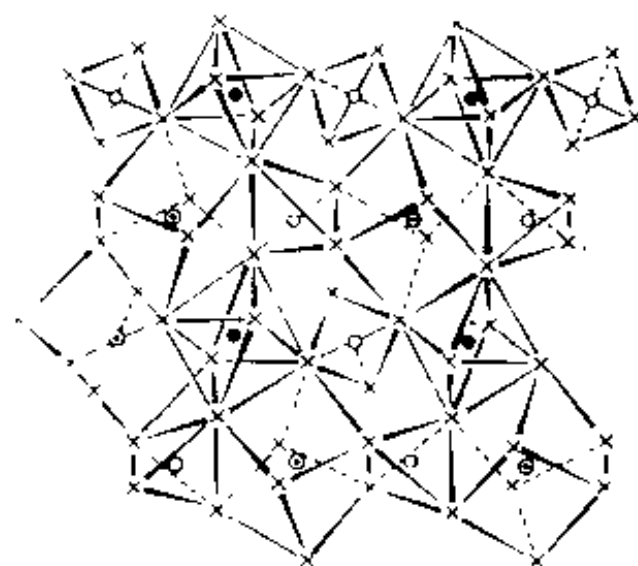


(a) 金属离子的配置

- (A位) 氧正八面体中心位置
- (D位) 氧正四面体中心位置
- ⊙ (C位) 氧正十二面体中心位置
- × 氧的位置



(b) 金属离子周围的亚晶格结构



(c) (a) + (b) 构成石榴石晶体结构

图 1-11 石榴石的晶体结构

在钇铁石榴石中,钇(Y)原子的闭壳层轨道为:

$$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6$$

放出电子: $4d, 5s^2$

从而成为 Y^{3+} , 由于没有磁矩而为非磁性离子。再看占据 A 位和 D 位的铁离子 Fe^{3+} , 每个离子具有 5 个电子自旋磁矩, 但 A 位的磁矩和 D 位的磁矩反平行(参考 1.2.2), 这样, 每一个 $Y_3Fe_5O_{12}$ 分子就有与一个 D 位铁离子 Fe^{3+} 相当的原子磁

矩,如图 1-11 及图 1-12 所示。

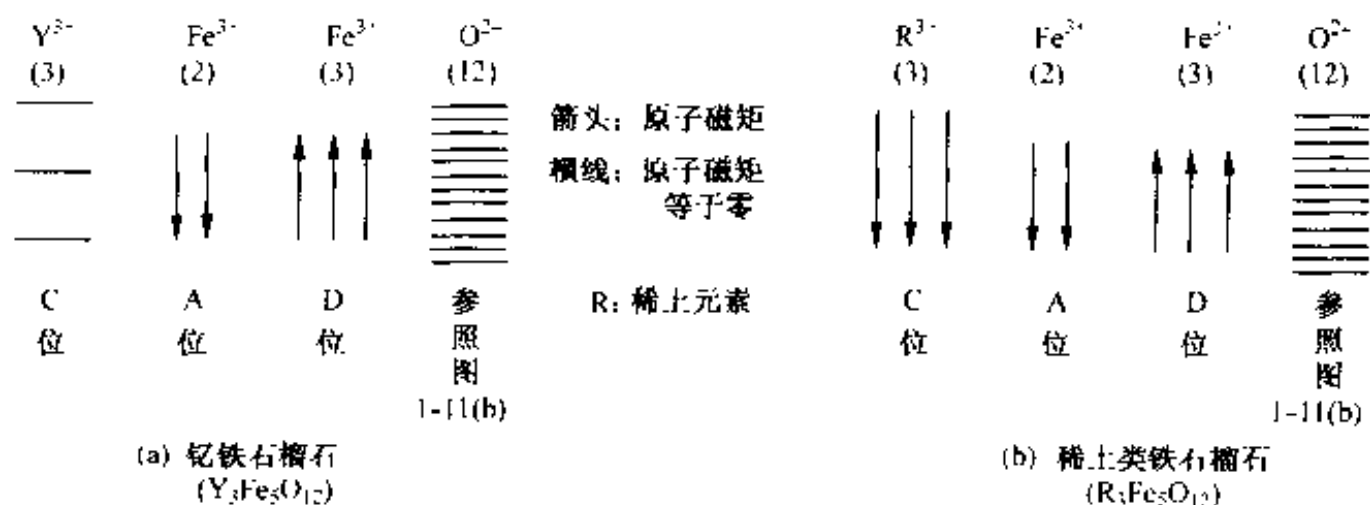


图 1-12 亚铁磁体及磁矩结构实例

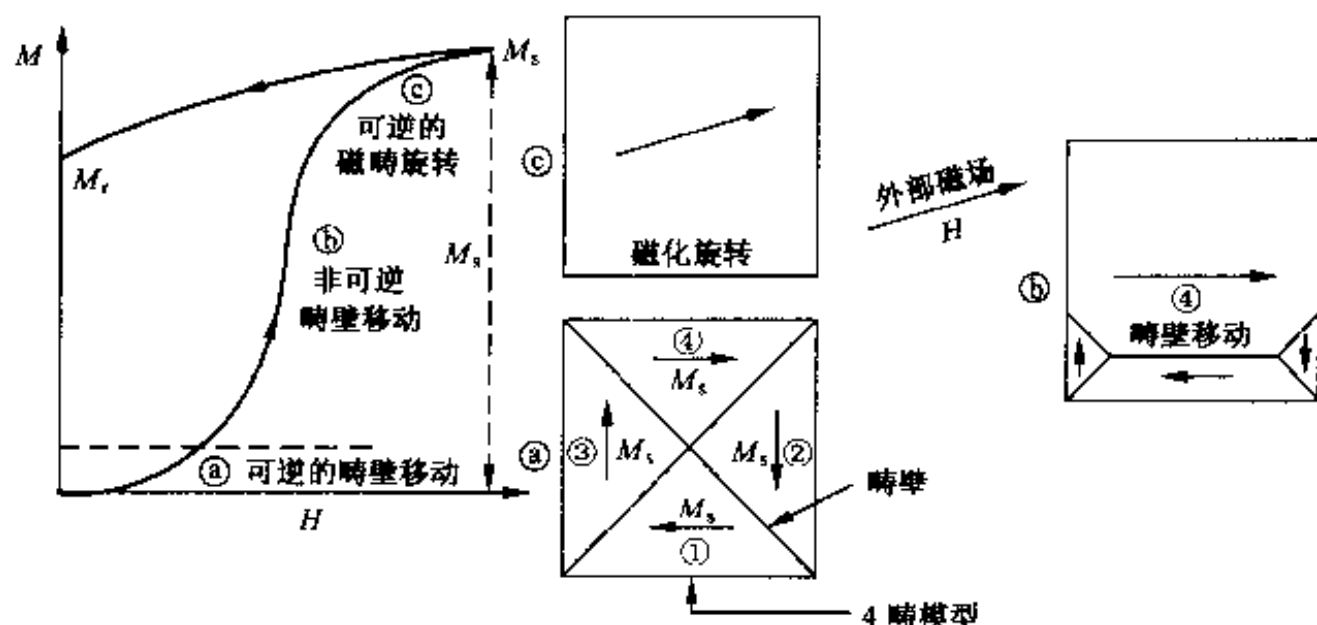
上述由平行磁矩和反平行磁矩产生原子磁矩的机理,1.2.2 节中还要详细讨论。铁磁体正是应用了这种微观原子磁矩(量子现象)的宏观效应。铁磁性除了对低场强磁场也极为敏感之外,还有所谓磁畴和磁畴壁的概念。磁畴由平行或反平行原子磁矩在一定尺寸范围内集团化而形成,直接观察也确实证明磁畴的存在;磁畴由磁畴壁隔开,如图 1-17 所示。磁畴壁的结构如图 1-13(b)和图 1-22 所示,磁化方向逐渐回转发生磁化方向转变,畴壁厚度大约为 $10^{-8} \sim 10^{-6}$ m。

3. 铁磁体的磁滞回线

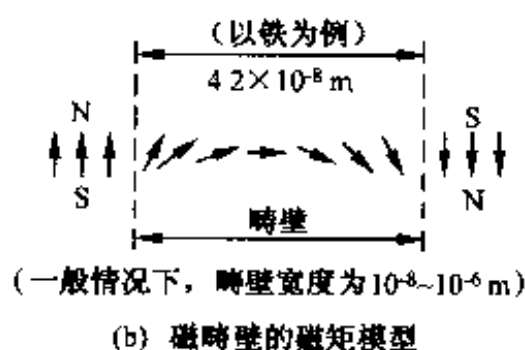
铁磁体由上述称为磁畴的小磁体构成。容易理解,在消磁状态,由于小磁体随机取向,其磁化彼此相抵消,总体磁化为零。如图 1-13(a)①所示的状态,自发磁化 M_s 平均总和为零。设想在图中所示方向施加弱磁场,磁化方向与该磁场方向接近的磁畴④将逐渐扩大,磁畴壁相应移动,①→②。图 1-13(b)表示了磁畴壁的结构,畴壁中原子磁矩逐渐向外磁场方向转化,对于 Fe 来说,其厚度大约为 100 到几十个原子层。图 1-13(a)中只表示了磁化强度(M)-磁场强度(H)曲线的第一象限部分。 $M-H$ 曲线或 $B-H$ 曲线的全部即为图 1-14 所示的磁滞回线(hysteresis loop),又称履历曲线。 $M-H$ 、 $B-H$ 关系不唯一,这也是铁磁体的特征之一。

下面将针对图 1-13、图 1-14 所示的 $M-H$ 、 $B-H$ 曲线,进一步讨论磁滞现象。如图 1-13(a)中②区域所示,当磁场很弱时,随磁场强度增加,磁化强度变大;反之,磁化强度减小; $H=0$ 时, $M=0$ 。在该范围内,二者的关系是可逆的。此时磁畴也能恢复到原来状态。磁感应强度 B 与磁场强度 H 间也有相同的关系。在此范围内, $\Delta B/\Delta H=\mu_0$ 称为初始磁导率,它是表征软磁性的重要特征之一。 M 、 B 、 H 间的关系以及相应的单位制已在式(1-19)、式(1-20)、式(1-21)中给出。

随着磁场强度增加,如图 1-13(a)所示,磁化强度由②经③到达④区域,并在④点达到饱和,称此时的磁化强度为饱和磁化强度 M_s ,它是铁磁体极为重要的特



(a) 铁磁性体的磁化曲线及磁畴模型



(b) 磁畴壁的磁矩模型

图 1-13 铁磁体的磁化及磁畴、磁畴壁结构

性之一。在区域⑥，随磁场强度增加，磁畴④的畴壁移动，磁畴增大，如图所示。一旦进入该区域，即使磁场强度减小， $M-H$ 也不会沿原曲线返回，而是按图 1-14(b) 所示划出 $B \rightleftharpoons B'$ 的环形，表明 $M-H$, $B-H$ 曲线是不可逆的。如此， $\Delta B / \Delta H$ 存在最大值，称其为最大磁导率 μ_{\max} ， μ_{\max} 是与 μ_i 同样重要的软磁特性。在该区域，磁化强度相对于磁场强度是不连续的，磁畴壁受障碍物（钉扎点等）的阻止作用。一旦畴壁脱离阻止，磁化强度随即增加，如图 1-14(c) 所示。因此，磁畴壁完全消失的状态对应着图 1-14(b) 行程的终点，此时磁畴④完全并吞其他磁畴，但磁化方向与外磁场方向并不完全一致。

随着磁场进一步增强，进入区域⑦，此时自发磁化将向着外加磁场方向旋转，当自发磁化旋转到与外加磁场方向完全一致时，达到饱和磁化强度 M_s 。称此区域为旋转磁化区。磁化达到饱和后，按式(1-19)所示的关系，磁感应强度只随 $\mu_0 H$ 项的变化而变化，但为了方便，常用饱和磁感应强度 B_s 或最大磁感应强度 B_m 。

下面详细地对畴壁运动的模式加以讨论。图 1-14(b) O 点对应的状态为消磁状态，磁性材料经熔化、铸造等凝固或经加工之后，材料中的磁畴随机取向，彼此的自发磁化强度 M_{s_i} 之和为 0，即

$$\sum M_{s_i} = 0 \quad (1-27)$$

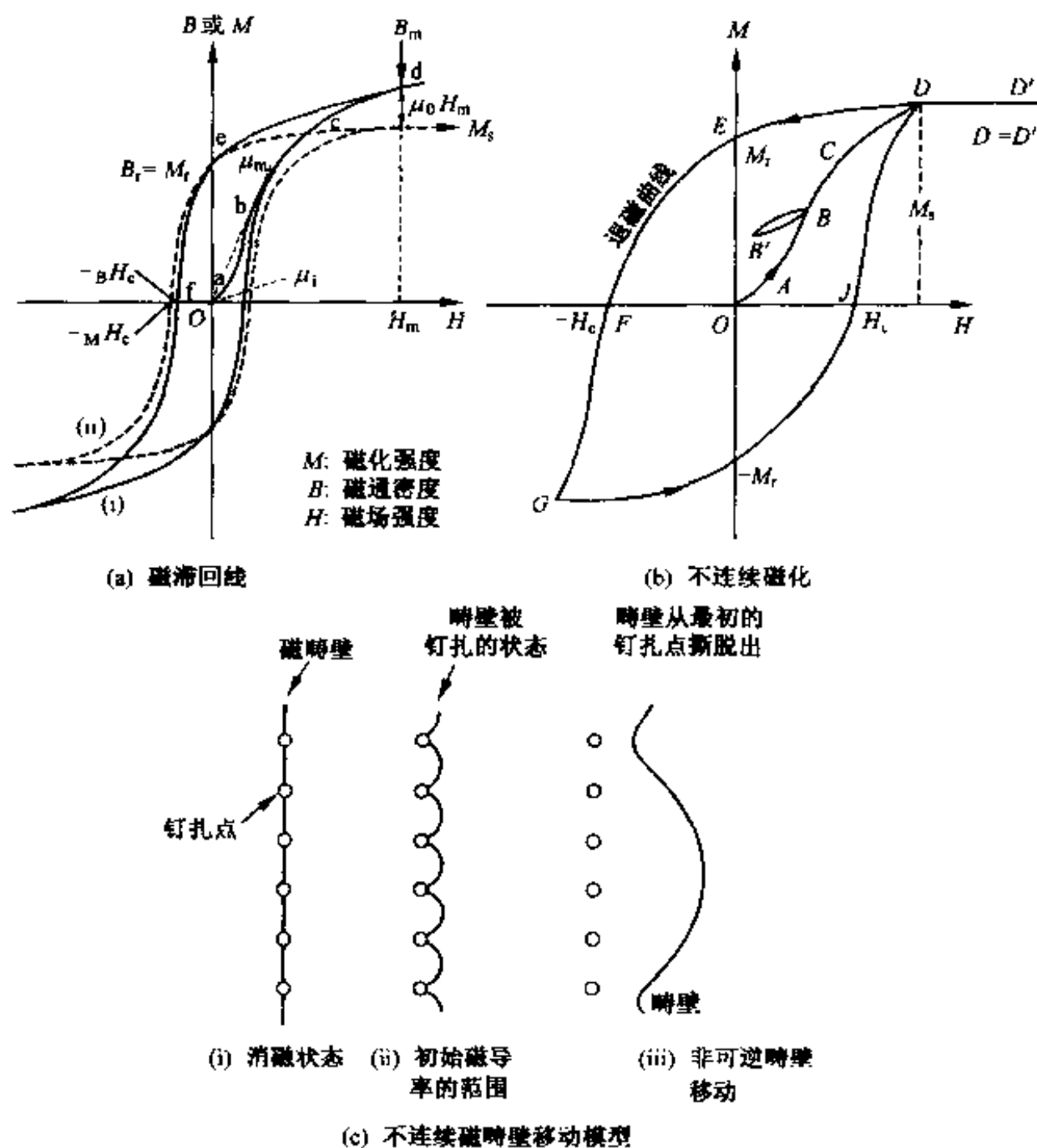


图 1-14 铁磁体的磁滞回线及磁畴壁移动模式

对于这种消磁状态的磁性材料,当外加磁场时,其磁化强度 M (或磁感应强度 B) 将描出沿 $O \rightarrow A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$ 的曲线,称此为初始磁化曲线。如前所述, OA 对应的区域为可逆磁化区,在该区域,由于外加磁场的作用,各磁畴最初的 M_s 发生转向,导致畴壁移动。畴壁移动可按图 1-14(c) 所示的模型来考虑。如图中(i)所示,在消磁状态,畴壁各处受内应力等障碍物的钉扎作用,畴壁难以运动;施加磁场,畴壁将按图中(ii)所示的方式,试图克服钉扎作用而移动,但由于磁场较弱,畴壁不足以脱离障碍物的钉扎,当外部磁场取消后,畴壁即返回到消磁状态。此范围即为可逆畴壁移动区域。

区域 AC 为不连续畴壁移动或不可逆磁化区域。随着磁化进一步增强,钉扎作用不足以抵抗外加磁场的作用,畴壁将从障碍物的钉扎作用下撕脱出来,发生雪

崩式的移动,如图 1-14(c)中的(iii)所示。畴壁移动是突然和不连续的,从而磁化也是不连续的。若通过电气放大作用进行探测,则会发现不规则噪声,称此为 Barkhausen 效应(或 Barkhausen 噪声)。在此之后,进入前述的旋转磁化区域,如图 1-13(a)中©所示,进而达到饱和磁化强度 M_s 。

下面讨论退磁过程。如图 1-14(a)所示,若从饱和磁化强度 M_s 处,减小外加磁场,曲线将从 d 变到 e,即当 $H=0$,外加磁场强度为零时,磁化强度 $M_r (=B_r)$ 并不等于零。称 M_r 为剩余磁化强度,它是重要的磁学参数。特别是,外加反向磁场并使其逐渐增加,如图中第二象限退磁曲线所示, $M-H$, $B-H$ 曲线逐渐达到 f 点,即磁化强度及磁感应强度达到零。称此时对应的磁场强度为矫顽力 H_c (又称抗磁力、保磁力),其大小对磁学应用很重要。对于永磁材料来说,第二象限的退磁曲线极为重要。矫顽力有 $B H_c$, $M H_c$ 之分,前者称为磁感矫顽力,后者称为内禀矫顽力。但通常多用磁感矫顽力 $B H_c$ 。

上述磁学特性随材料的晶体学方向不同而异,称此为磁学各向异性。后述的式(1-36)表示的内部能量,式(2-8)表示的各向异性能可对磁各向异性定量地描述。例如,后面将会谈到,在某一宏观方向(如水平方向、垂直方向等)生长的单磁畴粒子,且其自发磁化强度被约束在该方向内,当在该方向施加磁场时,会显示出直角型的磁滞回线,而在与此垂直的方向施加磁场时,磁滞回线缩成线型,如图 1-15 所示。一般说来,软磁材料各向异性越小越好,而硬磁应用多采用各向异性大的材料。

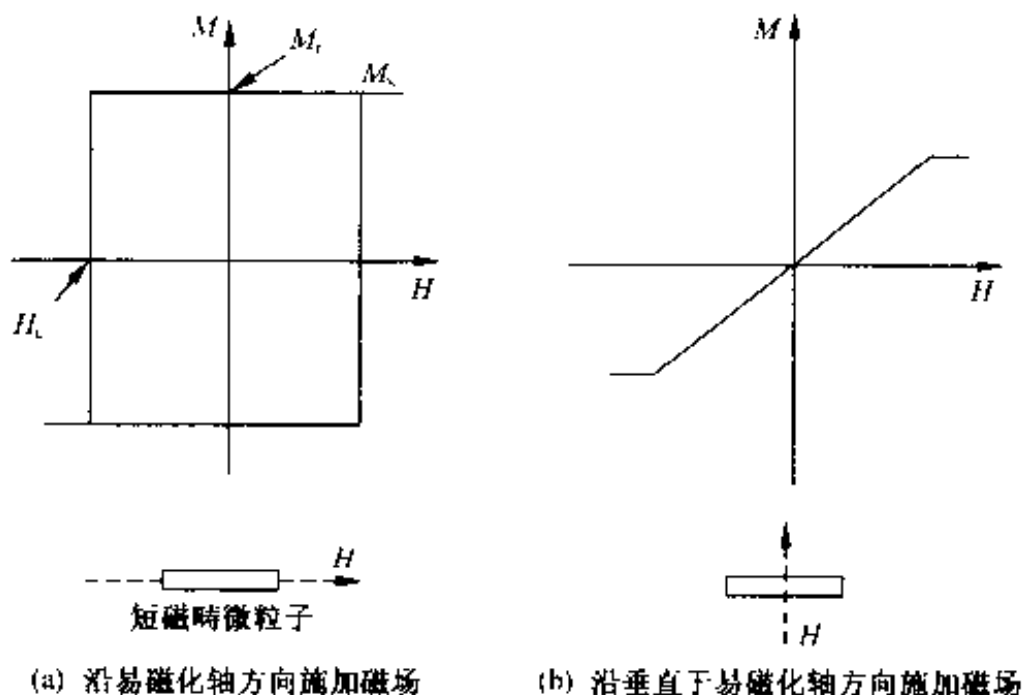


图 1-15 单磁畴微粒的磁化曲线

磁导率和矫顽力与材料的制备条件密切相关,这是因为二者相对于晶体缺陷(含有杂质的影响)的行为十分敏感,从而易受加工及热处理的影响。称这样的性

质为结构敏感特性。与此相反,饱和磁化强度 M_s 决定于材料的成分,而与其制造条件等无关。矫顽力和磁导率在理论上定量表示是很困难的,但可用经验公式定性地表述。例如,对于块体状铁磁体,下述的表达式有助于进一步了解矫顽力和磁导率的实质。

(1) 当畴壁移动受钉扎点阻止作用是矫顽力 H_c 的决定因素时,有

$$H_c \propto \frac{\lambda_s \sigma \delta}{M_s} \quad (1-28)$$

式中, λ_s 为磁致伸缩常数^①, σ 为内应力, δ 为畴壁的宽度。

(2) 当磁化强度(原子磁矩)的旋转是矫顽力 H_c 的决定因素时,有

$$H_c \propto K/M_s \quad (1-29)$$

式中, K 为各向异性常数^②。

(3) 软磁体的初始磁导率 μ_i 可表示为

$$\mu_i = \frac{M_s^2}{aK + b\lambda\xi} \quad (1-30)$$

式中, a, b 是由物质决定的常数, ξ 为表征晶体弹性应变的参数。

由上述三式可以看出,对于需要对外部磁场的变化反应灵敏的用途,应采用磁导率大、矫顽力小的(软磁)材料,而且要特别注意选择内应力(弹性应变)低,磁各向异性常数小的材料;而对于像永磁体这种高矫顽力的硬磁性应用来说,特别要注意选择内应力(弹性应变)高、磁各向异性常数也大的材料。对此,后面要分别论述。

4. 磁化强度随温度的变化关系

以上通过磁畴及畴壁模型,讨论了磁滞回线的特性及产生原因等。磁滞回线对温度也很敏感,特别是铁磁体,由于其自发磁化对温度的相关性,造成了磁滞回线相对于温度变化的一系列特征。如图 1-8 所示,铁磁性材料的自发磁化 M_s 在居里点 T_c 发生磁性转变, T_c 以下为铁磁性, T_c 以上铁磁性消失,这是由于原子磁矩因热振动而失去平行性,变得杂乱无章所致。这样, T_c 以上其磁化率的倒数 ($1/\chi$) 随温度上升呈直线关系上升,表明已转变为典型的顺磁性。

亚铁磁性材料的自发磁化 M_s 也与温度密切相关,图 1-8 中给出了变化的基本趋势,图 1-16 则更具体地表示亚铁磁性与铁磁性不同的 4 种类型。实用中非常重要的亚铁磁性材料有重稀土金属(Gd, Tb, Dy 等)与 3d 过渡金属(Fe, Co, Ni)的合金及金属间化合物等。若稀土类金属的磁化强度为 M_R , 3d 过渡金属的磁化强

① 参照后面的图 2-19;

② 参照后面的式(2-8)。 K 是确定易磁化方向的常数, K 越小各向异性越小,越容易磁化。

度为 M_T , 则由二者构成的亚铁磁性材料的自发磁化强度 M_s 可表示为(参照图 1-12)。

$$M_s = |M_R - M_T| \quad (1-31)$$

图 1-16 所示的 M_s 与温度的相关性即是由式(1-31)得出, 其中 Q、R、P 所对应的为居里点 T_c 以下的各种类型, 而在 T_c 以上均为顺磁性。有些亚铁磁体具有 N 所示的特异性能, 即在居里温度 T_c 以下存在补偿点(compensation point) T_{comp} , 在该温度磁化变为零, 这对于某些应用(如光磁记录)是极为重要的。

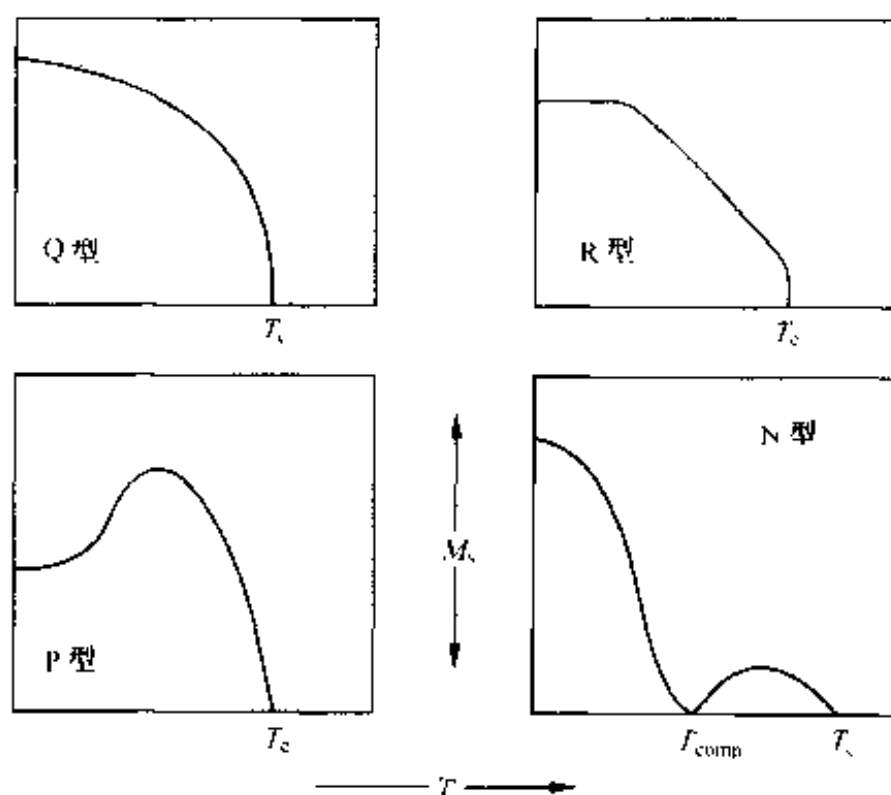


图 1-16 亚铁磁性体自发磁化强度与温度的关系

1.2.2 平行磁矩、反平行磁矩以及磁畴的构成

如前节所述, 铁磁体由磁畴构成, 每个磁畴有一宏观磁矩, 在充磁状态这些磁矩相互平行排列。而在消磁状态, 各磁畴的自发磁化 M_s 的总和为零, 可由式(1-27)表示

$$\sum M_m = 0 \quad (1-27)$$

图 1-13 对此进行了模型化的表示, 关于磁畴的成因可参考后面的图 1-21。实际使用的材料单晶较少, 大多数情况为多晶状态, 图 1-17 为其模式图。构成单晶体的原子呈三维有序周期排列, 晶胞为其规则有序的最小重复单元; 多晶体可以认为是由大量具有一定大小的单晶体构成, 每个单晶体为一个晶粒, 晶粒间没有确定的排列取向关系, 晶粒与晶粒之间存在晶界(晶粒边界), 晶界原子不呈周期有序排列, 晶界宽度一般为几个到几十个原子层。对于铁磁性材料来说, 晶界处原子的混

乱排列区是钉扎及阻碍畴壁移动的主要因素之一。同时晶界还有维持相邻晶粒、便于磁畴彼此协调的作用。

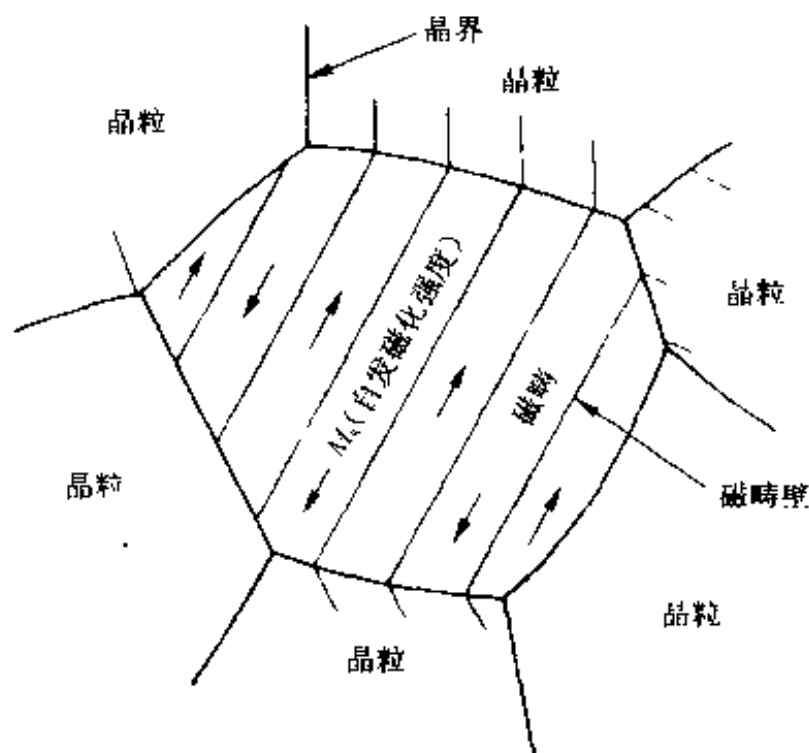


图 1-17 多晶体的晶粒与消磁状态下磁畴结构示意图

多晶体：由大量随机取向的小单晶体晶粒构成，晶粒之间存在晶界

晶粒粒径(晶粒度)：50~100 μm 左右

磁畴尺寸：10 μm 左右

畴壁厚度： $10^{-5} \sim 10^{-6}$ m 左右(0.01~1 μm)

晶界厚度：0.001 μm 左右

1. 交换相互作用

Weiss 首先对自发磁化的起因进行了研究，早在 1907 年就提出所谓分子磁场(又称 Weiss 磁场)模型，即磁矩之所以在特定方向取向，是由于周围的离子或原子形成的磁场造成的，分子磁体(磁矩)之间由于磁场的相互作用，其取向趋于一致。海森柏格(Heisenberg)根据量子力学对其进行了研究，最早指出，这是由于电子交换相互作用(静电相互作用)造成的。根据泡利不相容原理也可对其直观理解。如前所述，根据泡利不相容原理，同一电子轨道上不能同时容纳两个自旋方向相同的电子，只能同时容纳两个自旋方向不同的电子。而且，自旋方向不同的电子具有相互靠近的运动趋势，自旋方向相同的电子具有相互远离的运动趋势。在具有多个轨道的 d 轨道上，不成对的自旋方向相同的自旋电子群处于相互远离的轨道、自旋方向相反的电子群处于相互靠近的轨道上运动，如图 1-18 所示。从静电能(库仑势能)考虑，电子间距离越大、静电能越小，越稳定。因此容易理解，电子排布如图 1-18(a)所示，采取自旋相互平行的取向。例如，在 Fe, Co, Ni 等铁磁性材料中，相邻磁性原子的电子具有磁矩，由于这些电子磁矩相互间的直接相互作用(交换相互

作用^①),致使原子磁矩平行排列。

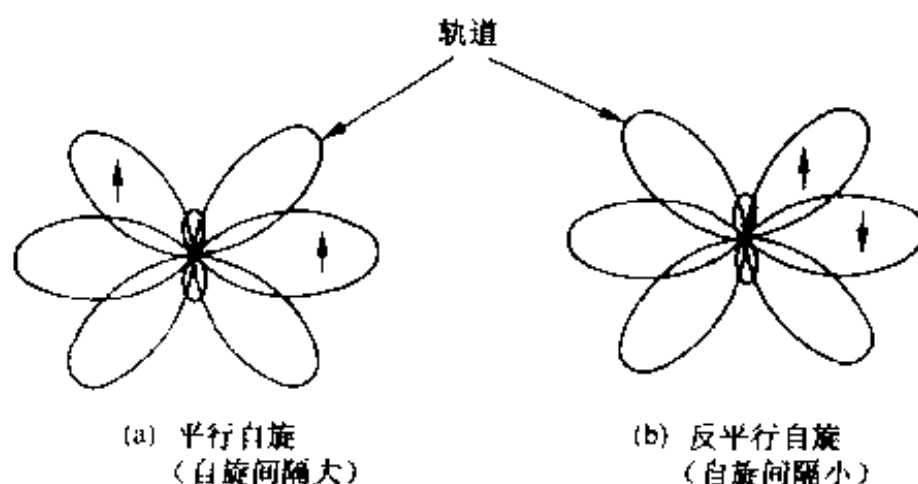


图 1-18 交换相互作用的模型

2. 超交换相互作用

下面讨论反平行原子磁矩的产生机制,针对铁氧体之一的尖晶石结构铁氧体^②来分析。本章开头介绍的磁铁矿是人类最初接触的永磁材料,其分子式可用 Fe_3O_4 ,即 $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$ 来表示,若用 2 价的其他金属(例如 Mn, Ni, Cu, Mg 等)置换其中的 2 价铁离子 Fe^{2+} ,则可得尖晶石型铁氧体,其一般形式可表示为



对此,后面的章节(2.4 节)还要详细讨论,这里仅讨论反平行磁矩的形成机制。

Fe, Co, Ni 纯金属的铁磁性起因于 3d 轨道不成对电子及其交换相互作用。但是,在如式(1-32)所示的铁氧体氧化物中,金属阳离子和氧阴离子交互排列,而且在铁的氧化物中,铁离子是分布在氧离子排列的间隙中。图 1-19 表示尖晶石的晶体结构。氧的原子序数是 8,其原子状态(中性)的电子壳层结构是 $1s^2 2s^2 2p^4$, 2p 轨道尚有 2 个电子的收容能力。这种未填满的 2p 轨道会接受相邻金属原子的电子,在使金属原子变为离子的同时,氧原子本身也变为 O^{2-} 离子,其电子壳层结构变为 $1s^2 2s^2 2p^6$ 的闭壳层,为非磁性的。在尖晶石结构中, A 位的金属被虚线相连的 4 个氧离子构成的四面体所包围; B 位的金属被 6 个氧离子构成的八面体所包围。图 1-19(b)分别表示以金属离子为中心的这两种氧离子亚点阵。

针对上述的氧化物结构,下面讨论图 1-20 所示的 3 原子系统,其中间为 O^{2-} 离子,两侧分别布置有金属磁性离子 M_1, M_2 。由于中间氧离子的屏蔽作用,两侧的金属磁性离子难以发生直接相互作用。但是,如图所示,当 O^{2-} 离子的 2p 轨道

① 具有自旋 S_i 和 S_j 的原子,自旋间的相互作用能 $U = -2JS_iS_j$, J 为交换积分。对于 $J > 0$ 的情况,交换积分保证 S_i 与 S_j 平行(铁磁性),而对于 $J < 0$ 的情况, S_i 与 S_j 反平行(反磁性)。

② 与矿物尖晶石(MgAl_2O_4)结构相同的一类铁氧体,这种尖晶石结构决定了这类铁氧体的物理性能。

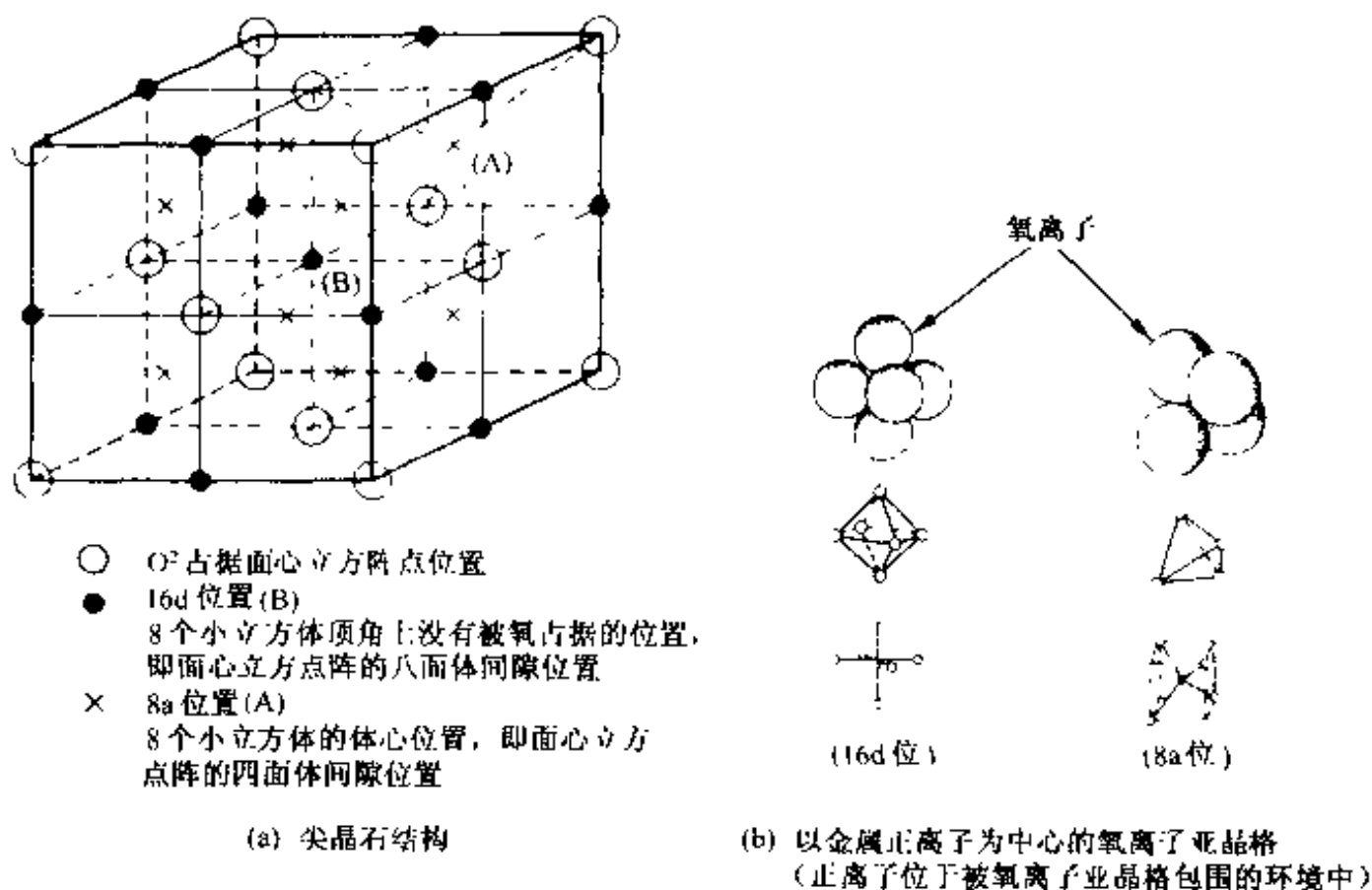


图 1-19 软磁铁氧体的晶体结构

(尖晶石结构, 可以参照后面的图 2-25、表 2-4)

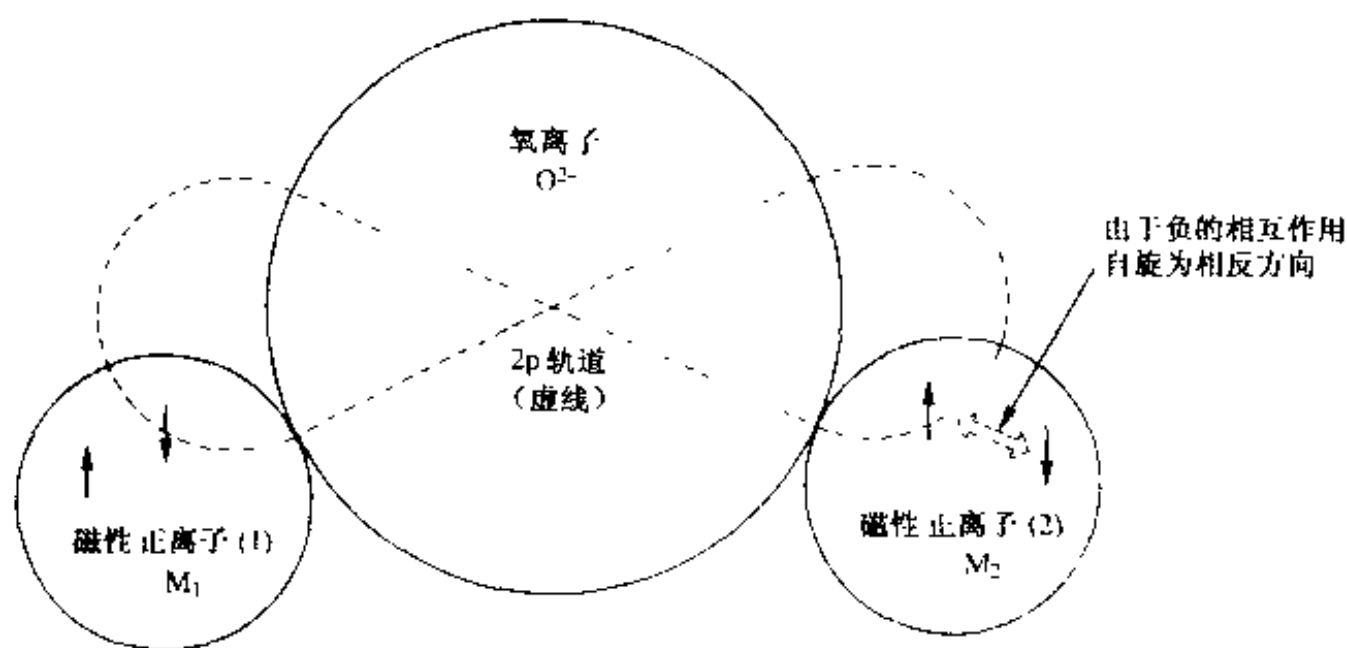


图 1-20 正离子的超相互作用模型

(该例是基于 M_1 、 M_2 的 3d 轨道电子数都为 5 个以上的情况)

扩张到磁性离子的电子轨道范围, 也有可能进入到磁性离子的 3d 轨道, 即发生所谓 p 轨道与 d 轨道轻微重叠造成的电子交换。现假设 M_1 、 M_2 都有 5 个以上的 3d 轨道电子, 参考表 1-2。如图 1-20 所示, 设磁性离子 M_1 的全自旋方向朝上, 根据洪德准则, O^{2-} 2p 轨道电子中只有自旋方向朝下的电子才有可能进入 M_1 的 3d 轨

道。这样,由于氧离子中部分电子向 3d 轨道移动,能量升高(ΔE),进入激发态,进而具有磁矩。另一方面,氧离子通过 2p 轨道中的剩余电子,即图中所示自旋朝上的电子与 M_2 相互作用,与图中左边的作用正好相反,在 M_2 中产生与 M_1 方向相反的磁矩。这样,由于氧这一非磁性中间离子的介入,使磁性离子 M_1 、 M_2 产生相互作用的现象称为超交换相互作用。反铁磁性和亚铁磁性都属于这种模型。中间非磁性离子除了 O^{2-} 之外,还有 S^{2-} 、 Se^{2-} 等。

3. 磁畴的产生

铁磁体由于交换相互作用(铁磁性)、超交换相互作用(亚铁磁性),致使原子磁矩呈平行或反平行排列,这样就可能残留称为自发磁化强度的有效磁化成分(磁畴的成因),其三维区域称为磁畴,实际的磁畴都具有一定的几何大小,彼此为自发磁化强度的大小和方向相异的区域,磁畴之间由畴壁相隔(参照前面的图 1-13、图 1-17)。

最早提出上述自发磁化理论的 Weiss,曾画出磁畴的概念图,后经众多学者的研究,磁畴的存在已被确认无疑。其中特别应提到的工作包括前述的 Barkhausen 效应及其直接观察;后述的通过静磁能等的分析,证明磁畴必然存在的 Landau 和 Lifshitz 的工作;Néel 关于磁化过程的论文;Williams,Bozorth 及 Schockley 关于磁畴图形的验证等。

关于磁畴的成因,可以不引入过于复杂的物理概念和数学公式,通过因磁化而发生的静磁能(magnetostatic energy)应尽可能低的基本概念,也可以理解。

考虑图 1-21(a)所示有限大小的单磁畴,由于磁化,其表面出现 N、S 磁极,单

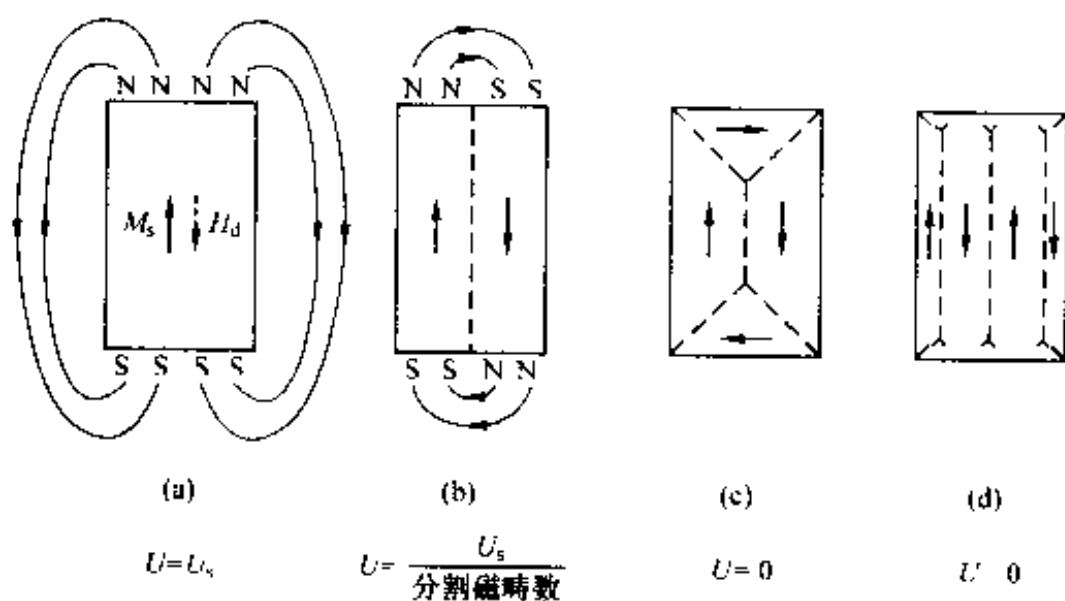


图 1-21 磁畴与静磁能的关系

磁畴本身产生静磁能。利用式(1-17)、式(1-18)表示的磁化强度 M_i 及该位置的磁场强度 H_i ^①,则静磁能由下式给出。

① 指 M_i 以外的磁矩产生的磁场。

$$\begin{cases} U = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \mathbf{M}_i \cdot \mathbf{H}_i \\ U = -\frac{1}{2} \iiint \mathbf{M} \cdot \mathbf{H} dV \quad (\text{一般关系式}) \end{cases} \quad (1-33)$$

式中, n 为磁矩数, V 为磁畴体积。式中前面的 $1/2$ 是因为磁场强度 H 是因为磁化强度 M 而产生的, 而静磁能是其本身的能量所致。

在如图 1-21(a)、(b) 所示的有限大小的单磁畴磁性体内部, 由于存在自发磁化 M_s , 其两端出现自由磁极 N, S , 同时在其内部产生从 N 极向 S 极的磁场, 称此为反磁场 (demagnetizing field) H_d 。该反磁场与自发磁化 M_s 方向相反, 大小成正比, 比例常数 (称为反磁场常数) 为 N , 则反磁场可由下式表示:

$$\begin{cases} H_d = -\frac{NM_s}{\mu_0}, & \begin{array}{l} \text{(对于细长棒 } N=0, \text{ 对于} \\ \text{无限宽平板, 厚度方向 } N=1) \\ \text{MKS 单位制} \end{array} \\ H_d = -NM_s, & \begin{array}{l} \text{(对于细长棒 } N=0, \text{ 对于} \\ \text{无限宽平板, 厚度方向 } N=4\pi) \\ \text{CGS 单位制} \end{array} \end{cases} \quad (1-34)$$

由上式, 再参考式 (1-33), 可得到因反磁场 H_d 而产生的静磁能的增加 U_{ms}

$$\begin{cases} U_{ms} = -\frac{1}{2} M_s H_d V = \frac{NM_s^2 V}{2\mu_0}, \text{ MKS 单位制} \\ U_{ms} = \frac{NM_s^2 V}{2}, \text{ CGS 单位制} \end{cases} \quad (1-35)$$

式中, V 为磁畴体积。

由以上的分析可以理解, 为了降低静磁能, 通过图 1-21(b) 所示的磁畴分割, 使磁畴的体积变小, 即可达到目的。而且, 如图 1-21(c)、(d) 所示, 若在表面附近, 形成磁通回路完全闭合的磁畴结构, 则静磁能变为零, 这种磁畴结构称为闭路磁畴 (domain of closure)。磁畴分割可使静磁能下降, 但另一方面, 分割磁畴要通过磁畴壁, 磁畴壁为一磁化转变层 (参照图 1-13(b)), 磁畴壁的引入会引起该部分的能量升高。如 1.2.2 中交换相互作用所述, 电子自旋平行时库仑势能低, 从而稳定, 而自旋方向间存在一定角度时, 势能 U_{ex} (交换能) 这一项会升高。

决定磁畴结构是否稳定的因素有磁各向异性性能 (magnetic anisotropy energy) U_a 和磁弹性能 (magnetoelastic energy) U_e (由内部弹性应变引起的各向异性) 等。关于 U_a 可以这样来理解, 因自发磁化强度 M_s 方向的不同, 内部能量是变化

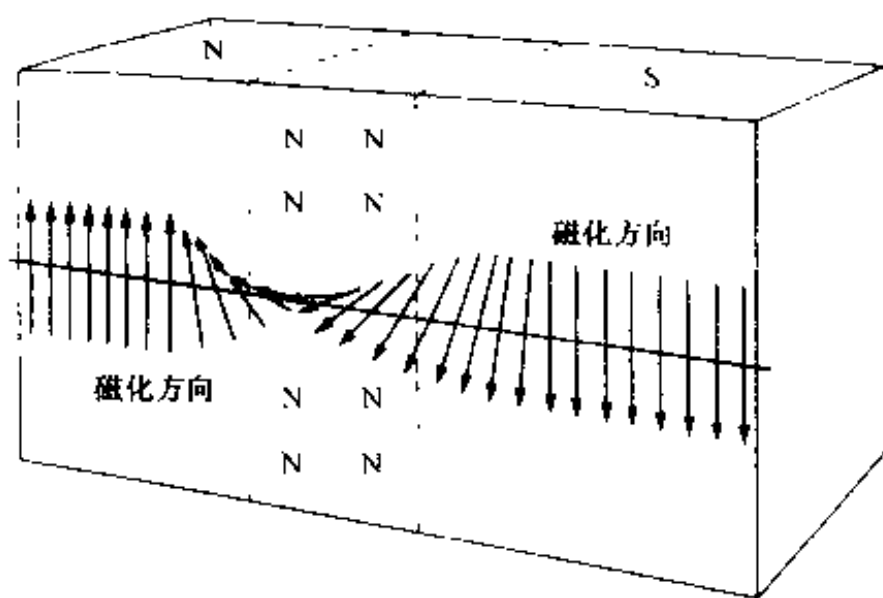
的,一般说来,磁化方向位于易磁化轴(axis of easy magnetization)方向是稳定的。因晶体方向不同产生的磁各向异性称为晶体磁各向异性(magnetocrystalline anisotropy),此外还有人为造成的诱发磁各向异性(induced magnetic anisotropy)等。诱发磁各向异性是在磁场中通过热处理及加工等,产生带织构的晶体组织而引起的。

磁性体内部的能量可以表示成上述几项能量之和,即

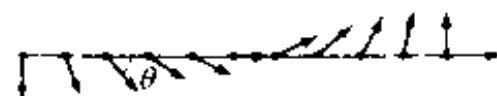
$$U = U_{ms} + U_{ex} + U_a + U_\sigma \quad (1-36)$$

显然, U 取最小值的条件决定磁畴的结构。

磁畴与磁畴之间的边界称为磁畴壁,如图1-13(b)所示,畴壁中磁化强度的方向逐渐变化,最终转变到相反的方向。畴壁的基本类型包括图1-22中所示的两种,再加上处于二者之间的一种,共3种。Bloch畴壁多见于块体状磁性体中,磁化强度在厚度方向上像竹帘打捻一样实现反转,与此相对,薄膜中常见的Néel畴壁,磁化强度在薄面上发生旋转,最终实现反转。随着薄膜逐渐变厚,出现兼有Bloch畴壁与Néel畴壁特性的第三类畴壁,一般称这种畴壁为枕木状畴壁。这三种畴壁能量的计算结果见后面的图2-32,当厚度比较薄时,Néel畴壁比较稳定,随着膜层变厚,枕木状畴壁以中间移动层的形式出现,达到一定膜厚时Bloch畴壁比较稳定。



(a) Bloch畴壁(在块体状磁性体中可见到)



(纸面即薄膜面)

(b) Néel畴壁(在薄膜磁体中可见到)

图1-22 磁畴壁的种类

如上所述,原子磁矩出现在位于晶体点阵的阵点上(非晶态中为构成原子)。因此容易理解,磁性体的内部能量与晶体结构、晶体学方向、以及点阵排列的有序程度(晶体缺陷)等密切相关。

1.2.3 弱磁性(反铁磁性及顺磁性)

相对于磁铁来说,表现出弱吸引特性的磁性体称为弱磁性体(weakly magnetic substance),从磁性的产生机制看,图 1-8 分类中的反铁磁性体和顺磁性体就属于此。二者相对于外加磁场的变化,磁化强度呈直线变化,磁化率 χ 大致在 $10^{-5} \sim 10^{-2}$ 。当外部磁场取消时,原子磁矩的总和为零。

从实际应用角度看,反铁磁性元素及其合金非常重要,其自身不具有自发磁化,但每个原子都具有磁矩,通过与铁磁性元素及合金相组合,可以充分发挥其功能,因此具有重要意义。在某一温度(Néel 点 T_N)以上,反铁磁性变为顺磁性。

1. 3d 过渡金属反铁磁性元素

按表 1-2, Cr、Mn 为 3d 过渡金属反铁磁性元素。周期表中铁磁元素 Fe、Co、Ni 前面的 2 个元素 Cr 和 Mn,其 3d 轨道 5 个电子按洪德准则全部填满。在单体情况下,呈现反铁磁性^①。一般情况下,对于 Cr、Mn 来说,当原子间的距离近时,为反铁磁性,而当原子间距离达到一定时,原子磁矩按铁磁性排列。这种铁磁性的产生机制,在形成合金或化合物的情况下,大多数源于晶体结构的长程有序排列。

2. 稀土金属的反铁磁性

下面介绍一般称为 4f 过渡金属的稀土类元素的电子壳层结构。从 1s 到 4d($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}$),电子轨道完全被外层所屏蔽,从 4f 轨道起,其电子壳层结构为 $4f^n 5s^2 5p^6 5d^m 6s^2$ (其中, n 为 0~14 的整数, m 取 0 或 1)。在稀土类金属中,已确认下列元素的反铁磁性,其 4f 轨道以外的电子壳层排布如表 1-3 所示。

表 1-3 4f 轨道以外的电子壳层排列

| 原子序数 | 元素(符号) | 4f 轨道以外的 电子壳层结构 | 磁性及应用 |
|------|--------|------------------------------------|--------------------|
| 58 | Ce(铈) | $4f^1 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ | 反铁磁性 |
| 59 | Pr(镨) | $4f^{(3)} 5s^2 5p^6 5d^{(0)} 6s^2$ | 反铁磁性 |
| 60 | Nd(钕) | $4f^4 5s^2 5p^6 5d^0 6s^2$ | 反铁磁性 |
| 62 | Sm(钐) | $4f^6 5s^2 5p^6 5d^0 6s^2$ | 反铁磁性 |
| 63 | Eu(铕) | $4f^7 5s^2 5p^6 5d^0 6s^2$ | 反铁磁性 |
| 64 | Gd(钆) | $4f^7 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ | 铁磁性 |
| 65 | Tb(铽) | $4f^8 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ | 铁磁性→螺旋磁性 (反铁磁性) |

^① Cr 的反铁磁性并不源于图 1-8 所示的反平行原子磁矩机制,而是由于若干个原子按螺旋状排列产生角度变化,而产生反平行原子磁矩。

续表

| | 原子序数 | 元素(符号) | 4f 轨道以外的 电子壳层结构 | 磁性及应用 |
|-------------------|------|--------|-------------------------------------|--------------------|
| 重稀土元素(磁记录介质的重要元素) | 66 | Dy(镝) | $4f^9 5s^2 5p^6 5d^{(1)} 6s^2$ | 铁磁性→螺旋磁性 (反铁磁性) |
| | 67 | Ho(铥) | $4f^{(10)} 5s^2 5p^6 5d^{(1)} 6s^2$ | 铁磁性→螺旋磁性 (反铁磁性) |
| | 68 | Er(铒) | $4f^{(11)} 5s^2 5p^6 5d^{(1)} 6s^2$ | 铁磁性→螺旋磁性 (反铁磁性) |
| | 69 | Tm(铥) | $4f^{13} 5s^2 5p^6 5d^0 6s^2$ | 铁磁性→螺旋磁性 (反铁磁性) |

以上从 Ce 到 Tm 的元素中,原子序数为 61 的 Pm(钷)的电子磁性排布尚不清楚。从 Ce 到 Eu 习惯称为轻稀土元素,一般呈现反铁磁性。作为稀土永磁体的合金元素,显示出磁各向异性很强的铁磁性。原子序数大于 64 的称为重稀土元素,其在低温时显示铁磁性,升温时经过螺旋磁性(显示出反铁磁性特征)的结构,在 Néel 温度转变为顺磁性,在磁性合金中通过调整这些重稀土元素,可以实现不同的磁性转变,用于光磁记录介质,具有不可替代的功能。

稀土类金属的外壳层电子 $5d^m 6s^2$ 具有传导电子和交换相互作用媒体的功能。具有磁矩功能的 $4f^n$ 轨道电子,由于其外壳层 $5s^2 5p^6$ 电子的屏蔽作用,掩盖了其他金属离子的影响,因此可以认为这些 $4f^n$ 电子在原子核的强烈作用下,基本处于完全的轨道运动。这些 $4f^n$ 不完全壳层具有磁矩,根据 4f 轨道电子的数目,其磁性分反铁磁性(轻稀土类),铁磁性→螺旋磁性转变(重稀土类)这两大类。

3. 合金及化合物的反铁磁性

3d 过渡金属与氧、硫、硒等非磁性元素组成的合金或化合物等,由于超交换相互作用而具有反铁磁性,可以举出的实例有:

$MnO, MnS, MnTe, MnF_2$

$FeF_2, FeCl_2, FeO, FeCO_3$

$CoCl_2, CoO$

$NiCl_2, NiO$

$CrSb, Cr_2O_3$

$TiCl_3$

4. 顺磁性

许多物质的相对导磁率 χ_r ,按式(1-24)所示,与 1 相比为非常小的正数,这类物质所具有的磁性为顺磁性。如图 1-8 中所举的例子,氧气的 χ_r 为 4×10^{-7} ,白金

为 3×10^{-4} , 顺磁性物质的相对导磁率一般在 $10^{-5} \sim 10^{-2}$ 范围内。如图 1-8 中所示, 顺磁物质的原子磁矩随机取向(因晶格的热振动), 在无磁场状态下, 原子磁矩的总和为 0。在这类物质中, 晶格对原子磁矩有决定性的影响, 施加磁场, 尽管原子磁矩发生一定程度的取向排列, 但由于晶格振动的强烈干扰, 取向排列的程度很低, 因此磁化率低。

磁化率受晶格热振动影响的程度可以表示为

$$\chi = C/T \quad \text{或写成} \quad \frac{1}{\chi} = \frac{1}{C}T \quad (1-37)$$

式中, C 为居里常数^①; T 为绝对温度(K)。由上式可以看出晶格热振动对磁化率有决定性的影响。上述表达顺磁物质 $1/\chi$ 与 T 成比例性质的式(1-37)称为居里定律^②。而且, 早在 1895 年就发现铁被加热时, 其铁磁性在某一温度 T_c 会突然消失, 即存在转变点, 称为居里点 T_c 。这一现象可表示为

$$\chi = C(T - T_c) \quad (1-38)$$

这一表示铁磁性体转变为顺磁性体的表达式称为居里-外斯定律^③。

1.2.4 反磁性

如图 1-8 所示, 反磁性是指物质中原子磁矩方向与磁场方向相反, 由式(1-24)表示的相对磁化率为负值, 例如, 铜为 -1×10^{-5} , 铈为 -5×10^{-5} , 其绝对值很小。

迄今为止所讨论的铁磁性、反铁磁性、顺磁性等材料的磁性, 都是源于原子磁矩而产生的磁性, 而反磁性则是不具有上述磁性原子的物质的磁现象。

若对这种物质施加磁场, 围绕原子核作回旋轨道运动的电子(可以认为其产生闭合电流)按楞次定律^④会产生感应电流, 此感应电流产生与外加磁场方向相反的磁场, 这便是反磁性的起源。设电子回旋轨道半径为 r , 电子质量为 m_e , 电子电量为 e , 磁感应强度为 B , 则感应磁矩 M_l 可由下式表示:

$$M_l = -\frac{e^2 r^2}{4m_e} B \quad (1-39)$$

轨道电子拉摩回旋运动的角速度为

$$\omega = eB/2m_e \quad (1-40)$$

该角速度迭加的结果, 便是反磁性产生的根源。

① Pierre Curie(1859~1906), 法国化学家, 有一系列重要发现, 例如发现压电现象, 最早对镭的射线能量进行测量等。居里常数是由玻耳兹曼常数 k , 单位体积的原子数 N , 原子磁矩 M_l 所表示的常数, $C = NM_l^2/3k$ 。

② Curie-Weiss 定律。这一定律也适用于铁电体, 在居里点以上, 介电常数可表示为 $\epsilon = C/(T - T_c)$, 该式即为居里-外斯公式。

③ 若穿过闭合电路的磁通发生变化, 则电路中会产生妨碍磁通变化的电流。

上述原子所具有的反磁性特点在任何物质中都是存在的,只不过是在铁磁性、反铁磁性、顺磁性等物质中,反磁性被原子磁性所屏蔽而已。

1.2.5 完全反磁性

如图 1-7 所示,完全反磁性是物质中完全不能进入磁通量的性质,该物质的磁化率 χ 可以表示为

$$\chi = M/H = -1^{\text{①}} \quad (1-41)$$

具有这种完全反磁性的物质为第一类超导体,这种物质处于超导状态时,表现为完全反磁性。

为了从宏观角度理解完全反磁性,可以参考图 1-23 所示的模型。当第一种超导体处于超导状态并施加外磁场时,由于电磁感应,在其表面数十纳米深度范围内会出现 10^8 A/cm^2 程度的大电流密度的电流。如图所示,根据右手定则,此电流会产生感应磁场,产生的磁场可完全抵消外加磁场,进而出现完全反磁性。实际上,外加磁场只能进入物质表层,其深度约数十纳米,例如 Pb 为 37 nm, Nd 为 39 nm,

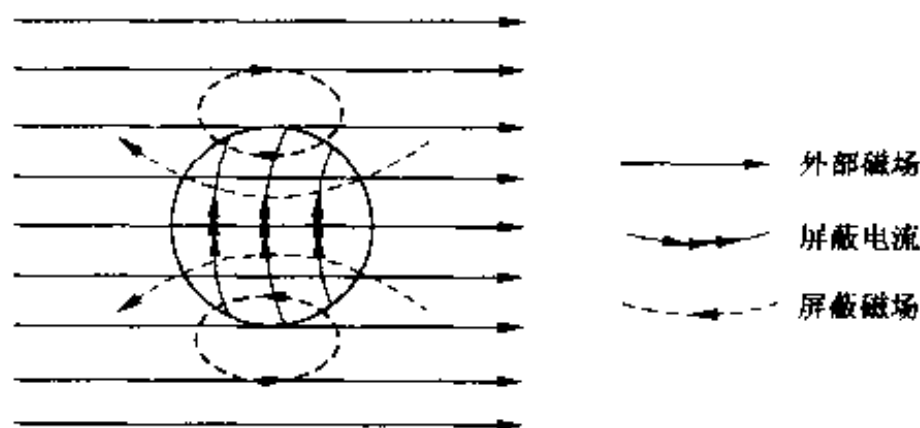


图 1-23 完全反磁性的模型

从宏观角度看,这一深度完全可以忽略。上述完全反磁性目前刚刚进入实际应用阶段,但是像磁屏蔽(完全屏蔽外磁场的器件)、磁悬浮装置、自悬浮等技术正逐渐成熟,有关技术请参阅第 8 章。

1.2.6 人体的磁性

人体构成的大约 70% 是水(H_2O , 反磁性),另外还有蛋白质、各类脂肪等。按成分看,人体体重的大约 98% 为氧(62%)、氢(10%)、碳(21%)、氮(4%)、磷(1%)等元素。从磁性看,除氧为顺磁性外,其余几乎均为反磁性。而且,维持人体生命

① 对磁性体施加外部磁场时的磁通密度 B , 在 SI 单位制中可由式(1-19)表示。由于磁通完全不能进入的物质具有完全反磁性,故按式(1-19),若 $B=0$,则可得式(1-41),即 $\chi=-1$ 。

活动的主要器官,如大脑、心脏、肺等,都会发生微弱的磁场(大约 $10^{-15} \sim 10^{-9}$ T)。正是基于人体的上述磁性及反磁性特征,各种相关的研究,如磁场对生物体的作用、生物体磁场的测量、人体构成原子的核磁共振等,作为新的医学生物学科学技术正在迅速发展。

1.3 铁磁性材料概述

如本章开头及后面表 1-7 所记述,很久以前发现的天然磁铁(Fe_3O_4 :磁铁矿),可以说是人类最早接触的功能材料。磁铁矿可以表示为 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$,属于铁氧体系的亚铁磁性体。这种磁性体的最新功能,大概是电子照相中用的显相粉及作为载体或磁性流体的应用,此外利用这种材料容易被 CO_2 分解及易氧化的性质用于传感器、以及在电波吸收、能量吸收(制振性)等方面还有多种重要用途。1962 年,人们首次发现在花棘石鳖贝类中存在 $100 \sim 200$ nm 大小的铁磁体,此后人们又发现在回游性生物,例如座头鲸和候鸟以及金枪鱼和鲑中也存在铁磁性微粒子,30 年后(1991 年)在人脑中也探明磁性微粒子的存在。这些磁性微粒是如何形成的?这些生物磁性微粒与生物体的磁性感知之间存在什么样的关系?能否人为地模拟这些磁性微粒的作用?这些问题均引起人们的极大兴趣,磁性材料也成为生物学者关心的对象。

除罗盘针之外,经人手有目的加工,制成实用的磁性材料,才不过是 200 年前产业革命之后的事,但 200 年中磁性材料的发展极为迅速。伴随着煤炭、钢铁工业的发展,以电磁铁的发明为开端,发电机、马达(1831 年),变压器(1885 年)等逐步达到实用化。作为不可替代的磁性材料,其重要性日益凸现出来。

在此之后,磁性材料分磁心材料和永磁材料两个应用领域发展。1970 年以后,随着计算机及信息科学的发展,与电子器件、光电子器件相组合而产生的微电子磁性元器件,可以实现小尺寸、高性能,从而大大扩展了磁性材料的应用领域。目前,作为新材料和高技术的重要组成部分,磁性材料发展迅猛。后面的章节将分别针对不同的磁性材料,介绍其组成、结构、制作方法、性能以及相互间的关系等。下面,首先在表 1-4、表 1-5、图 1-24、表 1-6 中列出包括传统材料在内的代表性实用铁磁性材料的有关事项。表 1-4 是高磁导率材料,主要用于各类磁心;表 1-5 为永磁材料,要求高的矫顽力和高的最大磁能积;图 1-24 表示了各种记录、存储功能材料。表 1-6 是要求具有一定程度的矫顽力和矩形磁滞回线的信息记录和存储材料。表 1-7 是利用磁性的控制功能,要求具有矩形磁滞回线及适度矫顽力(其数值在高矫顽力材料和高导磁材料之间)的半硬质磁性材料。实用的物质的磁性,绝大

表 1-4 主要的高磁导率材料

| 系统 | 材 料 | | 磁 导 率 | | 饱和磁通密度 B_s/T | 矫顽力 $H_c/(A \cdot m^{-1})$ | 电阻率 $\rho/\mu\Omega \cdot m$ | 居里温度 $T_c/^\circ C$ |
|---------|-----------------------------|--|---------------|-------------------|-------------------|-------------------------------|--------------------------------------|------------------------|
| | 材 料 名 称 | 组成(质量比) | 初始 μ_i | 最大 μ_{max} | | | | |
| 铁及铁系合金 | 电工软铁 | Fe | 300 | 8 000 | 2.15 | 64 | 0.11 | 770 |
| | 硅钢 | Fe-3Si | 1 000 | 30 000 | 2.0 | 24 | 0.45 | 750 |
| | 铁铝合金 | Fe-3.5Al | 500 | 19 000 | 1.51 | 24 | 0.47 | 750 |
| | Alperm (阿尔帕姆高磁导率铁镍合金) | Fe-16Al | 3 000 | 55 000 | 0.64 | 3.2 | 1.53 | |
| | Permendur (珀明德铁钴系高磁导率合金) | Fe-50Co-2V | 650 | 6 000 | 2.4 | 160 | 0.28 | 980 |
| | 仙台斯特合金 | Fe-9.5Si-5.5Al | 30 000 | 120 000 | 1.1 | 1.6 | 0.8 | 500 |
| 坡莫合金 | 78 坡莫合金 | Fe-78.5Ni | 8 000 | 100 000 | 0.86 | 4 | 0.16 | 600 |
| | 超坡莫合金 | Fe-79Ni-5Mo | 100 000 | 600 000 | 0.63 | 0.16 | 0.6 | 400 |
| | Mumetal (镍铁铜系高磁导率合金) | Fe-77Ni-2Cr-5Cu | 20 000 | 100 000 | 0.52 | 4 | 0.6 | 350 |
| | Hardperm (镍铁铌系高磁导率合金) | Fe-79Ni-9Nb | 125 000 | 500 000 | 0.1 | 0.16 | 0.75 | 350 |
| 铁氧化物化合物 | Mn-Zn 系 铁氧化物 | 32MnO, 17ZnO 51Fe ₂ O ₃ | 1 000 | 4 250 | 0.425 | 19.5 | 0.01~ 0.1 $\Omega \cdot m$ | 185 |
| | Ni-Zn 系 铁氧化物 | 15NiO, 35ZnO 51Fe ₂ O ₃ | 900 | 3 000 | 0.2 | 24 | $10^3 \sim 10^7$ $\Omega \cdot m$ | 70 |
| | Cu-Zn 系 铁氧化物 | 22.5CuO 27.5ZnO 50Fe ₂ O ₃ | 400 | 1 200 | 0.2 | 40 | 约 10^4 $\Omega \cdot m$ | 90 |
| 非晶态 | 金属玻璃 2605SC | Fe-3B-2Si-0.5C | 2 500 | 300 000 | 1.61 | 3.2 | 1.25 | 370 |
| | 金属玻璃 2605S2 | Fe-3B-5Si | 5 000 | 500 000 | 1.56 | 2.4 | 1.30 | 415 |

表 15 主要的高矫顽力材料

| 材 料 | | 残留磁通密度 B_r /T | 矫顽力/($\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$) | | 最大磁能积 $(BH)_{\max}/(\text{kJ} \cdot \text{m}^{-3})$ |
|--------------------------|---|--------------------|---|----------|--|
| | | | H_{ci} | H_{cb} | |
| 钢系 | 马氏体钢,9% Co | 0.75 | 11 | 10 | 3.3 |
| | 马氏体钢,40% Co | 1.00 | 21 | 19 | 8.2 |
| Fe Cr Co | 各向同性 | 0.80 | 42 | 40 | 12 |
| | 各向异性 | 1.00 | 46 | 45 | 28 |
| | | 1.30 | 49 | 47 | 43 |
| 铝 镍 钴系 | 铝镍钴 5,JIS-MCB500 | 1.25 | — | 50.1 | 39.8 |
| | JIS-MCB750 | 1.35 | — | 61.7 | 63.7 |
| | 铝镍钴 6 | 1.065 | — | 62.9 | 31.8 |
| | 铝镍钴 8(Ticonall 500) | 0.80 | — | 111 | 31.8 |
| | Ticonal 2000 | 0.74 | — | 167 | 47.7 |
| | | | | | |
| 铁 氧 体 系 | $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 各向同性 | 0.22~0.24 | 255~310 | 143~159 | 7.96~10.3 |
| | $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 湿式各向异性 (高磁能积型) | 0.40~0.43 | 143~175 | 143~175 | 28.6~31.8 |
| | $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 湿式各向异性 (高矫顽力型) | 0.33~0.37 | 239~279 | 223~255 | 19.9~23.9 |
| | $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 湿式各向异性 (高磁能积型) | 0.39~0.42 | 199~239 | 191~223 | 26.3~30.2 |
| | $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 湿式各向异性 (高矫顽力型) | 0.35~0.39 | 223~279 | 215~255 | 20.7~26.3 |
| 稀 土 系 | $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ | 1.12 | 550 | 520 | 250 |
| | $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ | 1.23 | 960 | 880 | 360 |

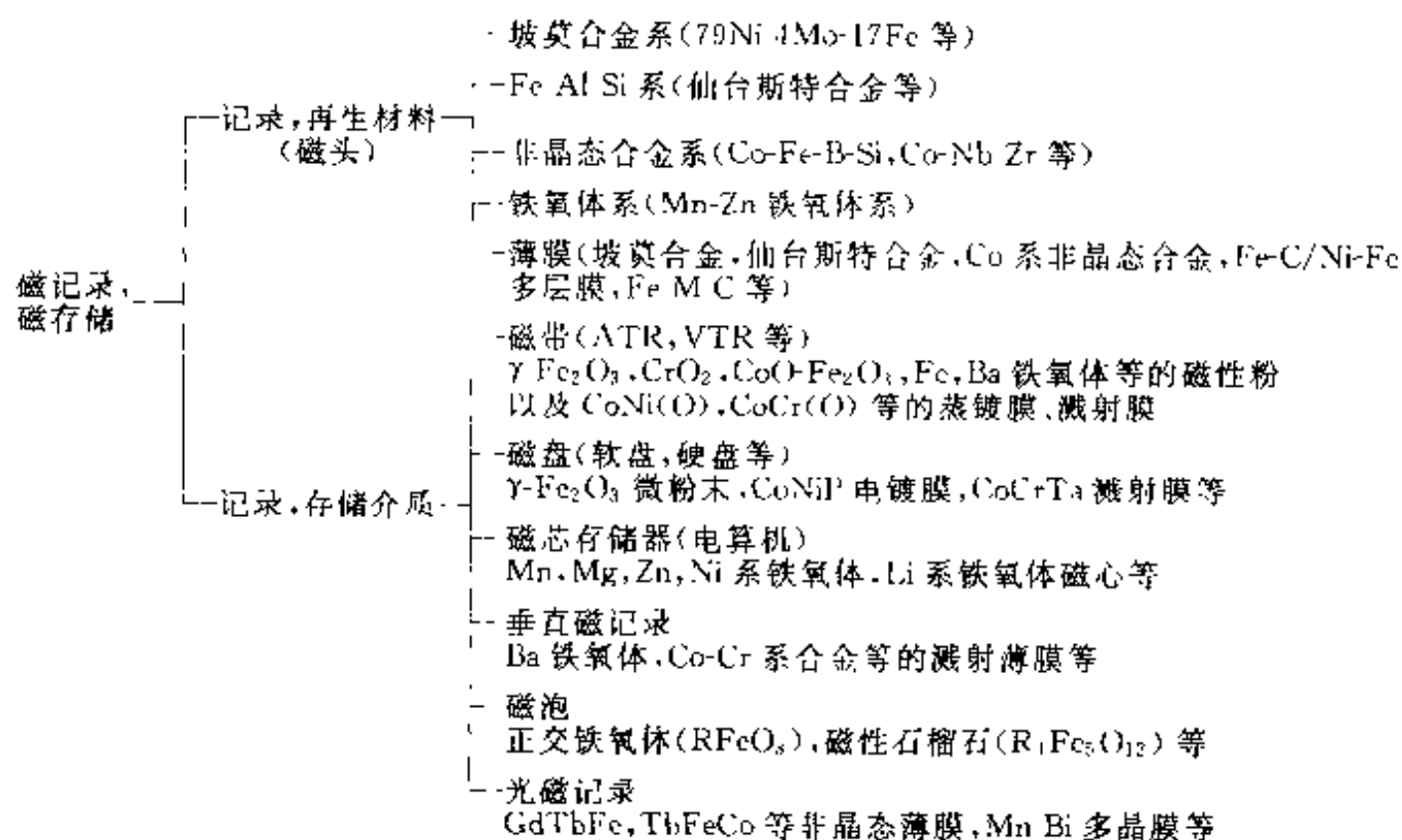


图 1 24 主要的磁存储、磁记录材料

表 1-6 磁带/软盘/磁卡用涂布介质

| 磁性粉末 | 矫顽力 H_c ($\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$) | 饱和磁 通密度 B_s/T | 矩形比 | 尺寸(形状) 长度 直径 [$\mu\text{m}/\mu\text{m}$] | 磁性及晶 体结构 | 记录方式与 记录密度 [BPI] | 用 途 |
|---|--|------------------------------|---------------|--|-----------------------|------------------------------------|--------------------|
| $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 28 | 0.18 | 0.88 | 0.1~0.5 0.01~0.05 (针状粒子) | 亚铁磁性 尖晶石 (立方晶系) | 水平记录 ~ 5×10^4 (软盘) | 磁带 |
| | 23 | 0.11 | 0.56 | | | | 磁盘 (挠性) |
| | 23 | 0.11 | 0.8 | | | | 磁卡 |
| CrO_2 | 40 | 0.18 | 0.88 | 同上 | 亚铁磁性 金红石 (正方晶系) | 水平记录 | 音频磁带 |
| | 51 | 0.15 | 0.88 | | | | 视频磁带 |
| $\text{Co}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 42 | 0.18 | 0.88 | 同上 | 亚铁磁性 尖晶石 (立方晶系) | 水平记录 ~ 20×10^4 (软盘) | 音频磁带 |
| | 61 | 0.18 | 0.86 | | | | 视频磁带 |
| | 55 | 0.13 | 0.58 | | Co 层 铁磁性 (面心立方) | | 磁盘 (挠性) |
| | 53 | 0.11 | 0.8 | | | | 磁卡 |
| Fe (金属粉) | 100 | 0.38 | 0.88 | 同上 | 亚铁磁性 (体心立方) | 水平记录 ~ 44×10^4 (软盘) | 音频磁带 |
| | 124 | 0.32 | 0.88 | | | | 视频磁带 |
| Ba 铁氧体 ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) | 50 ~ 230 | 0.1 ~ 0.15 | 0.5 ~ 0.88 | 0.08 ~0.03 (六角盘状) | 亚铁磁性 (六方晶系) | 垂直记录 ~ 35×10^4 (软盘) | 磁带 磁盘(挠性) 磁卡 |

多数为铁磁性。但是,近年来引人注目的新领域——生体磁性工学,就是利用了人体等中的反磁性及顺磁性元素的磁性。随着磁性技术的发展,会不断产生与物质各类磁性相关联的新的应用领域。

在利用物质的铁磁性时,首先应了解铁磁性物质的各种磁性能;在工艺上要充分保证并提高磁性能;在应用上应充分发挥铁磁性材料的潜力。铁磁性材料几个重要的基本特性如下:

(1) 完全由物质本身(成分组成比)决定的特性:

饱和磁化强度(M_s);

饱和磁感应强度(B_s)。

(2) 由物质决定,但随其晶体组织结构变化的特性:

磁导率(μ);

矫顽力(H_c);

矩形比。

人类要利用磁性材料,首先要开发新型磁性材料,为此需要对磁性材料的结构

和性能有深入的认识,其中包括分析技术的进步,另一方面特别取决于材料加工技术的进步。按材料加工技术的进展,磁性材料的发展大致分下述几个阶段:

(1) 通过熔炼铸造技术开发 Fe 系、Fe-Si 系、Fe-Ni 系合金,其中包括纯铁、硅钢、坡莫合金(35%~8%Ni-Fe 合金)等软磁材料;合金系永磁材料;以及通过压力加工、热处理等改善其磁学性能等。

(2) 通过粉末冶金技术开发绝缘性(例如氧化物)磁性材料,其中包括铁氧体及磁性粉末等的出现;陶瓷磁性材料的出现;各类稀土永磁材料的出现等。

表 1-7 各种半硬质磁性材料的实例

| 类型 | 材 料 | | 磁通密度 B_r (T) | 矫顽力 H_c ($\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$) | 矩形比 | 用 途 |
|------------------------|------------------------------|------------------------|-------------------|--|---------|-----------------|
| | 系 统 | 成分(质量分数,%) (其余为 Fe) | | | | |
| 淬火硬化型 | 碳素钢 | 0.5C | 1.2~1.5 | 1.2~1.6 | 0.7~0.9 | 继电器 |
| | Cr 钢 | 0.9C-0.3Mn-3Cr | 1.2 | 2.8 | | |
| | Co-Cr 钢 | 0.8C-1.5Cr-15Co-0.5Mn | 1.1 | 1.6~5.8 | 0.6~0.7 | |
| α/γ 相变型 | Vicalloy (维加洛铁钴 钒永磁合金) | 52Co-9V | 1.2 | 7.2 | 0.92 | 磁滞式马达 |
| | Remendur (雷门德铁钴 钒永磁合金) | 49Co-3V | 1.7 | 1.6~4.8 | 0.9 | 开关器件 |
| | P6 | 45Co-6Ni-4V | 1.1~1.4 | 3.2~5.6 | 0.8 | |
| | Fe-Mn-Ni | 9.5Mn-6.5Ni-0.2Ti | 1.5 | 5.1 | 0.97 | |
| | Fe-Ni-Mo | 20Ni-5Mo | 1.0 | 10 | 0.88 | 磁滞式马达 |
| Spinodal 分解型 | 铝镍钴 | 8.5Al-14Ni-5Co | 0.95 | 12 | 0.8 | |
| | Fe-Cr-Co | 28Cr-9Co | 0.95 | 19 | | |
| 析出型 | Co-Fe-Au | 84Co-4Au | 1.42 | 0.74 | 0.88 | 半固定存储器件 |
| | 尼布克洛依铁钴 钨永磁合金 | 85Co-3Nb | 1.45 | 1.6 | 0.95 | 开关器件 半固定存储器件 |
| | Fe-Co-Nb | 20Co-2Nb-3Mo | 1.91 | 2.1 | 0.95 | 开关器件 |

(3) 通过真空蒸镀、溅射镀膜(包括磁控溅射、对向靶溅射等)等技术开发薄膜磁性材料及非晶态磁性材料;通过双辊超急冷法等开发非晶态薄带形磁性材料(薄

膜、厚膜的分类参照图 1-25)。其中包括磁带、磁盘等磁记录介质材料,Co-Cr 合金为代表的垂直磁记录介质膜,FeCoB 非晶态垂直磁记录介质膜;光磁存储(非晶态 TbFe, TbFeCo 等)、磁光晶体(YIG 等)的出现;微磁性、微磁学器件等新领域的出现等。

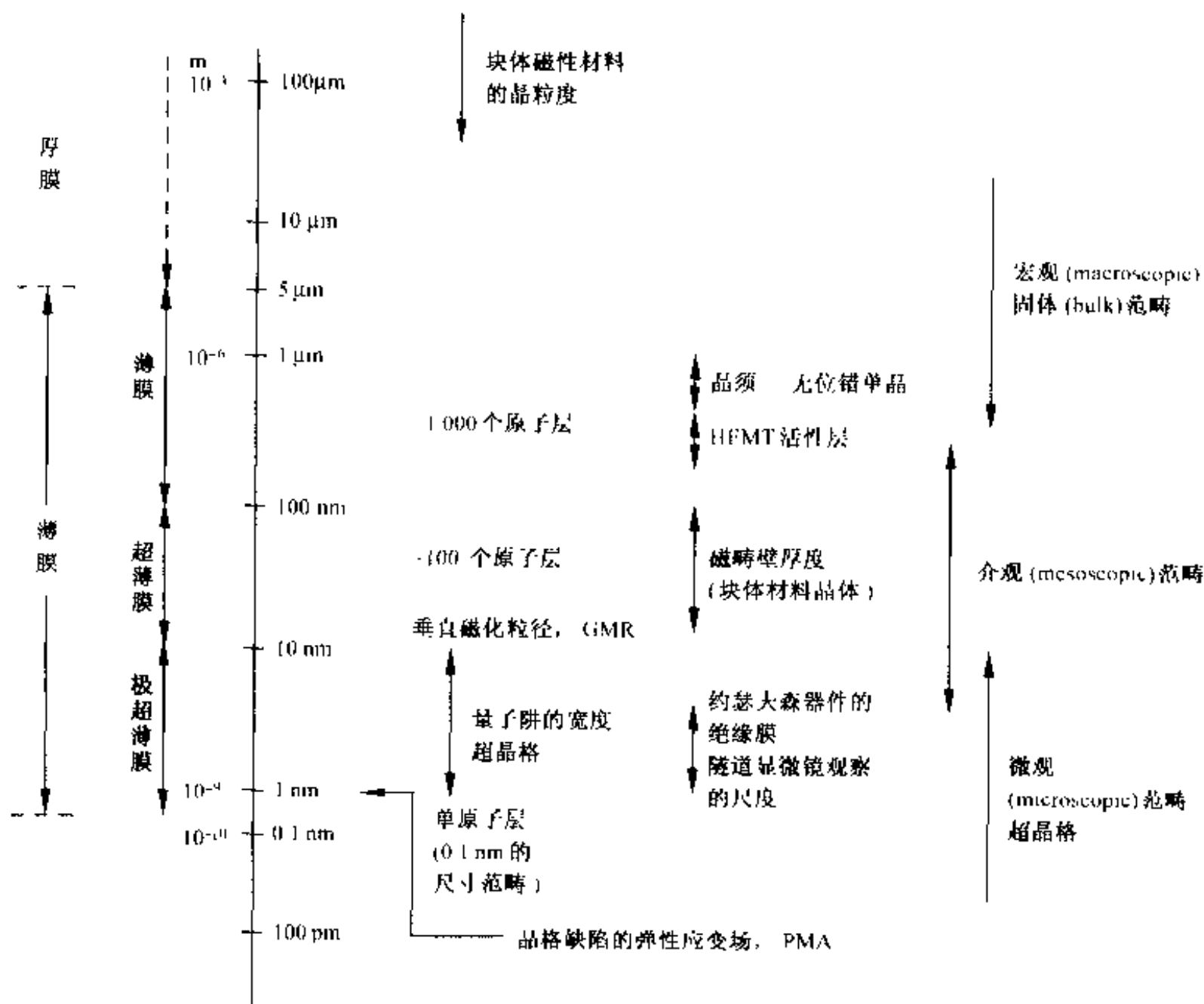


图 1-25 薄膜的分类及物理效应

(4) 通过单原子层控制技术(如 MBE, 分子束外延技术)开发新一代磁性材料。其中包括定向晶体学取向型新材料的出现,巨磁电阻多层膜、人工晶格的出现等。

除上述通过先进的材料加工工艺、新的制膜技术等制取新的磁性材料之外,通过材料微细组织的控制获得更高的磁学特性,也是近年来磁性材料的发展趋势之一。例如,从传统的加工——热处理变为由非晶态转变为结晶态,由此获得微细晶粒,或者利用全新概念的金属超晶格(多层膜)等获得更高的磁特性等。

1.4 磁性及磁性材料研究开发的进展

如本章前面所述,物质的磁性并不起因于自由电子而是源于受原子核束缚的壳层内的电子,进一步讲是源于壳层内不成对电子的轨道磁矩和自旋磁矩。为了认识磁性,人类经历了漫长历程,见表 1-8。自 20 世纪 50 年代之后,由于种类繁多的磁性材料的问世,其应用逐渐渗透到各个产业领域。特别是近 20 年来,由于电子信息科学的迅猛发展,磁性材料已成为促进高新技术发展和当代文明进步不可替代的材料,见表 1-9。

表 1-8 磁性及磁性材料研究开发的进程

| 年代 | 磁学理论及发现 | 磁性应用及技术 | 磁性材料开发 | 相关事项的进展 |
|---------|---|--|--|--|
| 公元前 | 公元前 3 世纪《吕氏春秋·季秋记》中关于“慈石召铁,或引之也”的记述 585 公元前天然磁石的研究 (Thales) | 公元前 7 世纪前黄帝在作战中使用指南车(源于司马迁(公元前 145~公元前 86)的《史记》) | 公元前 6 世纪天然磁石 (magnet) 的发现 | |
| 17 世纪以前 | 11 世纪初 中国人最先指出磁针的南北指向,而且讨论了偏角和倾角(源于沈括(1031~1095)的《梦溪笔谈》) 1262 磁极的确认 (Maricourt) | 12 世纪初 中国已有使用罗盘的正式记录(源于朱或的《萍洲可谈》) 1180 罗盘的发明 1600 磁石的研究(吉尔伯特) | | 13 世纪初前后,马可波罗(1254? ~1324?)带着中国人发明的罗盘返回欧洲 1660 静电现象的发现与研究 |
| 19 世纪 | 1820 电与磁之间的关系 (奥斯特) 1821 电场力的发现(法拉第) 1831 电磁感应(法拉第) 19 世纪中叶 磁致伸缩现象的发现(焦耳) 1895 居里定律 | 1820 螺线管电流的永磁体效应(安培) 1823 电磁铁(线圈铁芯)的发明 (Sturgeon) 1831 电磁铁的改进(亨利) 1886 变压器开始使用积层铁板 1888 利用微小永磁体进行声音记录 1898 钢丝式磁录音机实用化 (Poulsen) | 1823 铁芯(软磁性材料)的发明 1831 发电机的发明(法拉第) 1865 麦克斯韦电磁场方程 1877 磁克尔效应 1896 光磁效应 | 1820 年代电磁学研究开始活跃 |

续表

| 年代 | 磁学理论及发现 | 磁性应用及技术 | 磁性材料开发 | 相关事项的进展 |
|-------|-----------------------------|---|--|---|
| 20 世纪 | 1905 顺磁性理论 (Langevin) | | 1900 Fe-Si 合金 (Hadfield 等) | 1911 超导现象的发现 (Onnes) |
| | 1907 自发磁化, 铁磁性理论 (Weiss) | | ~1913 78 坡莫合金 (Etemen, Arnold 等) | |
| | 1919 Barkhausen 效应 | | 1916 坡莫合金研究开始 (Etemen) | |
| | 1926 单晶体磁化 (本多·茅) | | 1917 KS 钢发明 (本多) | |
| | 1929 金属铁磁性 (Bloch) | 1928 Fe_3O_4 磁性微粒子涂布 型磁带 | 1931 OP 永磁体发明 (加藤, 武井) | |
| | 1932 磁畴的观察 (Bitter) | | MK 磁钢 (三岛) | |
| | 磁畴壁理论 (Bloch) | 1935 磁场中冷却效应 (Bozorth) | 1933 铝镍钴系合金开发开始, Cu-Zn 系铁氧体 (加藤, 武井) | |
| | 1935 磁畴理论 (Landau-Lifshitz) | 1938 磁共振方法的开发交流 偏压法 (永井等) | | |
| | 1937 磁各向异性理论 (Van Vleck) | | 1934 新 KS 钢 (本多) | |
| | | | 取向性硅钢板 (Goss) | |
| | 1948 薄膜自旋波理论 (Kittel) | | 1936 仙台斯特合金 (增本) 铁氧体的研究 | |
| | 亚铁磁性理论 (Néel) | | 1943 金属间化合物 MnBi | |
| | 1950 超交换相互作用 (Anderson) | | 1952 Ba 铁氧体 | 1948 晶体管发明 |
| | 1951 磁共振理论 (永宫, Kittl) | 1955 坡莫合金薄膜的高速记忆元件研究开始 | 1955 Ni-Fe 坡莫合金磁性薄膜 对薄膜开始实质性的研究 | 1955 晶体管实用化 1957 光磁记录概念的提出 (Williams 等) |

续表

| 年代 | 磁学理论及发现 | 磁性应用及技术 | 磁性材料开发 | 相关事项的进展 |
|----|---|--|--|--|
| | 1962 生物体中磁性微粒子的发现 花棘石鳖贝类 以后在座头鲸、候鸟、金枪鱼和鲑中 | 1965 磁性流体开发 1967 磁泡存储器方案提出 1968 薄膜 SAW 器件试制(柴山) | 1963 有机铁磁性体研究开始 1963~1965 Tb、Dy 系超磁致伸缩材料发明(Clark) | 1959 IC 诞生 1968 LSI 规模生产开始 1970 半导体激光器室温发振(GaAlAs 系, 林等) 薄膜微波器件的实用化; 微处理器的发明 1973 超微细加工技术发表(线宽 $2\sim 4\ \mu\text{m}$, IBM) 目前产业规模已越过深亚微米 ($0.25\ \mu\text{m}$), 向 $0.18\ \mu\text{m}$, 甚至 $0.13\ \mu\text{m}$ 进展 |
| | 1972 巨磁矩物质 $\text{Fe}_{1-x}\text{N}_2$ (高桥, Jack 等) | 1971 石榴石薄膜磁泡 1972 非晶磁性专门讨论会 1973 非晶薄膜磁泡(GdCo, GdFe, IBM) 1974 磁致伸缩效应 SAW 薄膜磁泡制作装置发表 1976 CoCr 垂直磁化模式记录(岩崎) 1977 CoCr 溅射膜垂直记录(片山等) 薄膜 SAW 器件的实用化(TV, VTR) | 1976 SmCo 永磁 1984 Nd-Fe-B 永磁(佐川, GM) | |
| | 1988 巨磁电阻效应(GMR)的发现(Fe/Cr) 利用薄膜实现垂直磁化 | 1979 薄膜磁带的商品化(Co 系) 薄膜磁头的商品化 1986 定常强磁场磁体 ($31.1\ \text{T}$) 1995 MR 磁头实用化扩大 | | |
| | 1994 超巨磁电阻效应(CMR)(十倉等) | | 1991 有机铁磁性体发明 | 1989 因特网的广泛应用 |

表 1-9 先进磁学应用及磁性材料

| 磁性 | 物理效应 | 应用实例 | 应具备的特性 | 主要材料 |
|---------------|------------|-------------------------------------|--|--|
| 高磁导率 (软磁性) | 电磁感应 | 发电机, 变压器, 电动机 | A. 磁导率大 饱和磁通密度高 矫顽力低 | (参照表 1-4) 硅钢, 坡莫合金 软磁铁氧体 非晶态软磁材料 |
| | | 块体磁头 薄膜磁头 | B. 铁损小 电阻率高 磁致伸缩系数小 | (参照表 5-2) 软磁铁氧体, 仙台斯特合金, 坡莫合金 (参照表 5-3) 坡莫合金, 仙台斯特合金, Fe-C/Ni-Fe 多层膜 |
| 矩形磁滞回线 | 电磁感应 | 存储, 逻辑元件 | $B_r/B_m > 1$, 矩形比大 残留磁通密度大 矫顽力取最佳值 | Mn-Mg 铁氧体, 坡莫合金, 磁泡 |
| | | 磁带 | | γ -Fe ₂ O ₃ , CrO ₂ , Co- γ -Fe ₂ O ₃ , Fe (见表 1-6) |
| | | 磁滞式电动机, 中继磁 放大器, 磁变频器, 脉冲 变压器 | | (参照表 1-7) 取向性硅钢 坡莫合金 |
| 高矫顽力 (硬磁性) | 自发磁化 | 永磁体 微电机 (粘结磁体) 医疗器械 | 最大磁能积 $(BH)_{max}$ 高 矫顽力高 残留磁通密度高 | (参照表 1-5) 硬磁铁氧体, 铝镍钴 稀土合金 (SmCo 系, NdFeB 系) |
| 超磁致伸缩 | 焦耳效应 混晶 | 伺服机构 磁致伸缩振子 滤波器 传感器 | 饱和磁致伸缩常数大 高磁导率 磁各向异性达到最小 | (参照表 4-3) Tb _(x) Dy _(1-x) Fe _(y) (Tb _{0.5} Dy _{0.5} Fe ₂) |

续表

| 磁 性 | 物 理 效 应 | 应 用 实 例 | 应具备的特性 | 主 要 材 料 |
|----------------|------------------|--|--|--|
| 强磁场 | 完全导电性 | 超导永磁体及超导线圈 | 高临界电流密度 (强有力的钉扎效果) | NbTi |
| | | 粒子加速器 理科仪器设备 医疗设备(MRI) 直线马达 超导磁能存储(SMES) | | Nb ₃ Sn Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{8-x} |
| 磁性力 | 完全反磁性 | 超导块体永磁体 磁屏蔽 | 强有力的钉扎效果 | YBa ₂ Cu ₃ O ₇ Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₈ |
| 生体磁性 (生物磁学) | 约瑟夫森效应 | SQUID(脑磁计, 心磁 计等) | SQUID | Nb |
| | 核磁共振 | MRI | 有效的磁屏蔽 强磁场及高均匀性磁场 | Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₈ NbTi |
| 薄膜的磁性 | 垂直磁化 | 高记录密度介质 | $H_{\perp} \geq M_s/\mu_0$, $K_{\perp} \geq M_s^2/2\mu_0$ 良好的矩形性 高残留磁化 | (参照表 5-6) Co-Cr, Co-(V, W 等), Fe-Cr, Fe-Ti, 非晶态合金(FeCoB), 2 层结构 CoCr/V 等 |
| | 磁泡 | | | (参照表 5-8) 以 YIG 为基本材料的磁性石榴石 |
| | 磁致电阻效应(MR) | 高性能磁头, 传感器 | | 坡莫合金 |
| | 巨磁电阻效应 (GMR) | 超高性能磁头 MR 传感器 | | ① 金属超晶格(Fe/Cr, Co/Cu, Ni- Fe/Cu 等) |
| | 超巨磁电阻效应 (CMR) | MR 存储器 | | ② 纳米颗粒合金 GMR 材料 ③ La _{1-x} Ca _x MnO ₃ GMR 材料 ④ La _{1-x} Sr _x MnO ₃ , Pr _{1-x} Sr _x MnO ₃ , (CMR) |

续表

| 磁 性 | 物 理 效 应 | 应 用 实 例 | 应具备的特性 | 主 要 材 料 |
|-------|---|---------------------------------------|--|---|
| 光 磁 性 | 克尔效应 | 光磁记录介质 | ① $H_{\perp} \geq M_s / \mu_0$ $K_{\perp} \geq M_s^2 / 2\mu_0$ ② 克尔旋转角 θ_k 应尽量大 | (参照表 4-2) • 非晶态合金 TbFeCo • NdFeCo 系, Bi 置换石榴石 Pt/Co 超晶格 |
| | 法拉第效应 | 光单向波导 | 法拉第旋转角 θ_F 应尽量大 | (参照表 6-2) • Bi 置换石榴石 (BiTbYb), Fe_3O_4 • CdMnHgTe |
| 微波磁性 | 铁磁性共振 | 非可逆元件(光单向波导、循环器、回旋器) 微波开关 微波吸收体 | • 涡流损失小(绝缘体) • $\tan \delta$ 小 • M_r 取最佳值 | • 尖晶石铁氧体 (MFe_2O_4 ; $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Li}$ 系) • 石榴石铁氧体(YIG) |
| 传感器磁学 | (霍耳效应) (磁致电阻效应) (磁感应效应) | 霍耳元件 各种 MR 元件 MI 元件 | | |
| | (光磁效应) (热磁效应) | 法拉第元件 TM 元件 | | |
| | (约瑟夫森效应) (超磁致伸缩效应) | SQUID, 约瑟夫森元件 测压元件、触觉元件、位移传感器 | | |
| | (ΔF 效应) (较强的 Barkhausen 效应) | 双稳态磁性元件 | | |
| | (微磁化) | 磁场分布, MFM | | |

高磁导率材料

从应用角度看,高磁导率材料(软磁材料)是指,由较低的外部磁场强度就可获得大的磁化强度及高密度磁通量的材料。对软磁材料的基本要求有:

- (1) 初始磁导率(μ_i)、最大磁导率 μ_{max} 等要高,目的在于提高功能效率。
 - (2) 剩余磁通密度(B_r)要低,饱和磁感应强度(M_s)要高,目的在于省资源,便于轻薄短小,可迅速响应外磁场极性(N-S极)的反转。
 - (3) 矫顽力(H_c)要小,目的在于提高高频性能。
- 此外,为了节省能源,降低噪声等,高磁导率材料还应具备下述特征:
- (4) 铁损(iron loss)^① W 要低,目的在于提高功能效率。
 - (5) 电阻率要高,目的在于提高高频性能,减少涡流损失。
 - (6) 磁致伸缩系数(magnetostriction)^②要低,目的在于降低噪声。
 - (7) 作为基本特性的磁各向异性系数 K 要低(无论在哪个结晶方向都容易磁化)。

从工业产量看,高磁导材料在磁性材料中所占比例最大,除了作为电动机(马达)、发电机、变压器的关键材料外,在电器设备、电子设备的磁路、元器件等中也有极为广泛的应用,从而高磁导率材料一直处于磁性技术的中心地位。近年来稀土永磁材料发展很快,后面要专门论述。主要的高磁导率材料已在表 1-4 中给出,其

① 由磁铁引起的能量损失

② 铁磁体发生磁化时,其尺寸、形状发生变化的现象称为磁致伸缩。从积极方面,可以利用此特性开发超声发生元件、执行元件等,后面要进一步讨论(见 9.1 节)。

中 Fe 及 Fe 系合金用量最大。

下面将针对高磁导率材料,讨论重要的磁学特性,这些特性与材料的成分、组织、结构有什么关系,如何通过工艺的控制以获得最佳性能等。在此之前,首先讨论软磁性材料最典型的特性——初始磁导率 μ 。对于 μ_i 仅取决于晶体磁各向异性常数 K 的情况,以及磁各向异性起因于内应力 σ 和磁致伸缩(磁致伸缩常数 λ_s)的情况,若饱和磁化强度为 M_s ,根据式(1-30),初始磁导率可以由下式表示:

$$\begin{cases} \mu \propto M_s^2 / K & (\text{对于磁化旋转的情况}) \\ \mu_i \propto M_s^2 / \lambda_s \sigma & (\text{对于畴壁移动的情况}) \end{cases} \quad (2-1)$$

因此,对软磁材料来说,最基本的要求是饱和磁化强度 M_s 要大,内应力、磁致伸缩常数要小。这与根据式(1-28)和式(1-29)所表示的矫顽力 H_c 正好具有反比例的关系。

2.1 纯金属的软磁性与晶体组织结构的关系

高磁导率材料的基本功能是“迅速响应外磁场的变化,且能低损耗地获得高磁

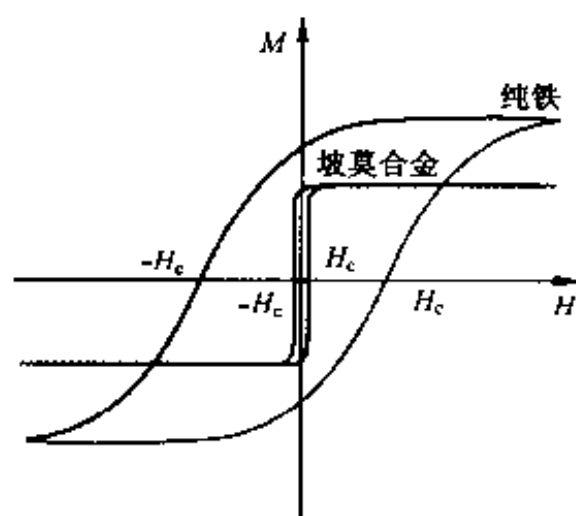


图 2-1 纯铁及坡莫合金的模式化磁滞回线

通密度”。为获得高磁通密度,要求高磁导率;为迅速响应外磁场的变化,要求低矫顽力;为实现低损耗,要求具有高电阻率;与此同时,图 2-1 所示的磁滞回线也十分重要。这些特性与物质本身密切相关,但加工工艺等“后天”因素也非常重要。图 2-1 同时画出纯铁和高磁导率材料的代表坡莫合金的磁滞回线。显然,坡莫合金是更为优秀的高磁导率材料,其特征是在低磁场时就出现灵敏的反应,而且回线所围的面积小,这表明损耗低。

定性地考虑高磁导率材料的磁导率 μ 、矫顽力 H_c 时,可以利用式(1-28)、式(1-29)和式(1-30)。对比式(1-28)、式(1-29)与式(1-30)可以发现, μ 与 H_c 之间具有反比例的关系,见图 2-3。下面,引用金属系高磁导率材料的实验结果,考察其与材料晶体组织结构^①之间的关系。

纯铁的晶体结构在室温为体心立方,但升高温度或加大压力,其晶体结构会发生突变,称这种变化为相变(transformation),与此相应,其磁学特性也会发生变

^① 一般包括除晶格缺陷之外的,如晶粒直径、晶界、析出物、杂质或者由加工、退火等形成的晶体组织结构。

化,代表性的实例,如图 2-2 所示。

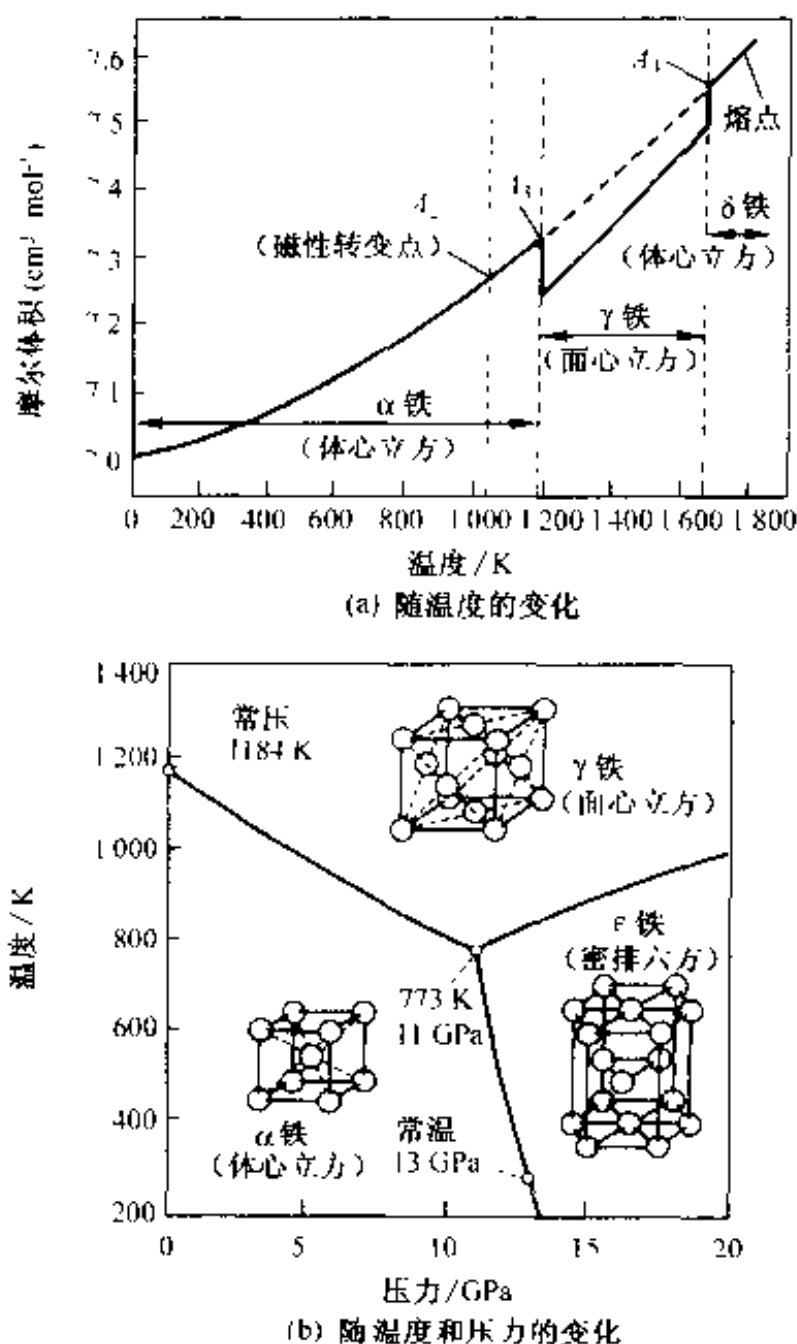


图 2-2 纯铁的相结构随温度及压力的变化

图 2-3 是铁中含有碳(Fe-C 系材料,即钢)时,最大磁导率 μ_{\max} 与矫顽力 H_c 与碳的质量分数 w_c 之间的关系。随 w_c 增加, μ_{\max} 减少, H_c 上升。因此,为提高铁的磁导率,要在高温下(1750℃左右)用 H_2 处理去除碳,以消除铁中碳对畴壁移动的阻碍作用。除 C 之外, Cu、Mn 等金属杂质, Si(与 C 同属 IV-b 族)、N、O、S 等 V-b、VI-b 族非金属杂质等都会对软磁性产生有害影响,这是由于这些杂质造成的内应力所致。如果认为式(1-28)、式(1-29)和式(2-1)中的因子起源于这些杂质引起的磁畴壁的钉扎点,则可以理解磁导率与矫顽力之间的反比例关系。将实用高磁导率材料及高矫顽力材料的上述 2 个特性作图,得到图 2-4 所示的经验规则。这一经验规则进一步证实了磁导率与矫顽力之间的反比例关系(不仅是杂质,晶格缺陷也是磁畴壁的钉扎点)。

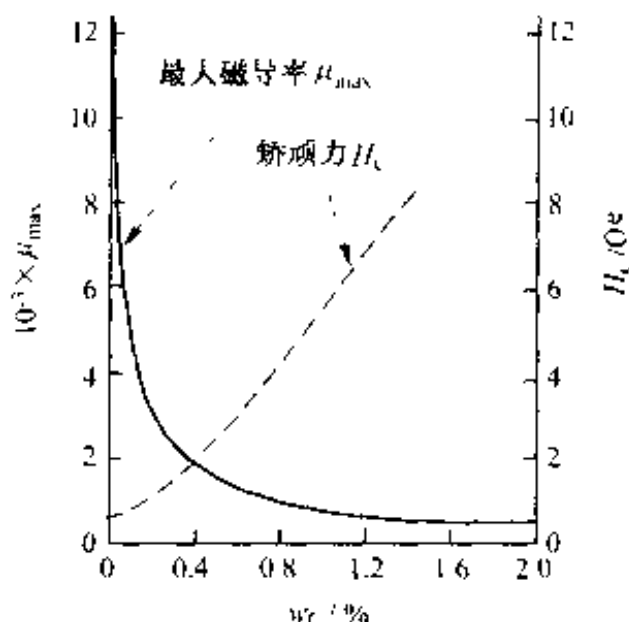


图 2-3 铁的最大磁导率 μ_{\max} 及矫顽力 H_c 与碳的质量分数 w_c 之间的关系
1 Oe = 79.6 A/m

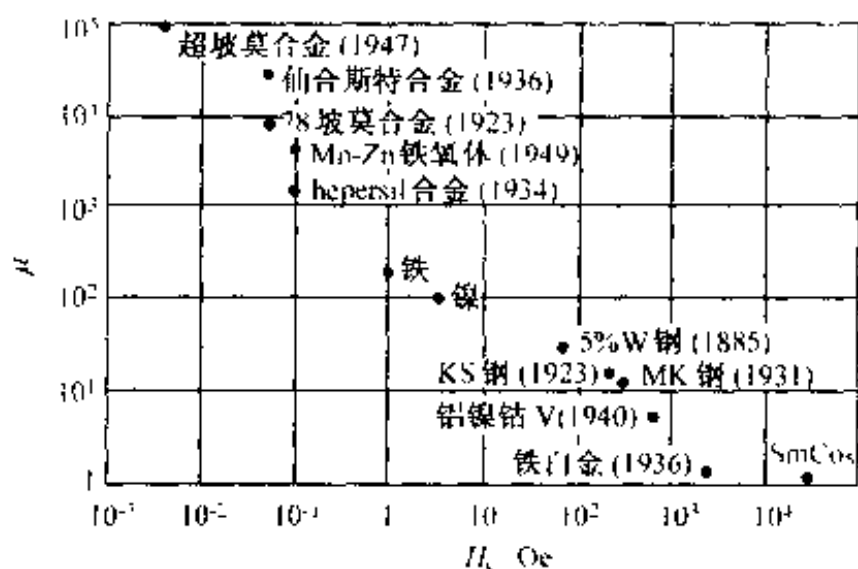


图 2-4 磁导率与矫顽力关系的经验规则
1 Oe = 79.6 A/m

材料经锻压、轧制、拉拔等加工会发生塑性变形,从微观机制讲,位错的移动引起材料的宏观变形。图 2-5 给出刃型位错的示意图。形象地说,图 2-5(a)中 E 面为多余的半原子面,也可以认为是半原子面 E 面插入完整晶体中,AB 为位错线。特别应指出,位错是线缺陷,在位错线 AB 周围原子发生错排。在外力的作用下,若图 2-5(b)中位错沿滑移面从右端滑移到左端,则滑移面上、下两部分晶体相对宏观滑移量为 $|b|$, b 为位错的柏格斯矢量。

图 2-5 中所示位错线 AB 周围原子错排,局部晶体发生弹性畸变并存在应力场。如果 Fe 中存在原子半径较小的间隙原子,如 C、N 等,这些原子将优先分布于刃型位错周围的拉应力区,形成所谓柯垂耳气团,对位错产生钉扎作用,使位错滑移变得困难。

同时,位错在运动过程中还会产生位错的增殖、位错反应以及位错的塞积等,或使位错密度增加,或产生不动位错,或产生层错(如后面图 2-12 所示)等。这些因素与晶界(图 1-17)以及析出物(图 2-11)等都不利于位错运动,并增加晶体中的内部应力(弹性应变场),因此都会阻碍磁畴壁的运动。

加工状态的材料经退火,会发生点缺陷复合,位错合并、重排等,致使缺陷密度减少,可部分或全部消除内应力。图 2-6 是 Ni 经拉伸变形及退火后的内应力 σ 与矫顽力 H_c 的实测结果。图 2-7 是塑性变形后 Ni 单晶的矫顽力及初始磁导率退火恢复的性能与退火温度的关系。上述两个实验结果可以看出两点:

- ① 室温的塑性变形会使软磁性能下降;
- ② 加热有使软磁性能恢复的倾向。

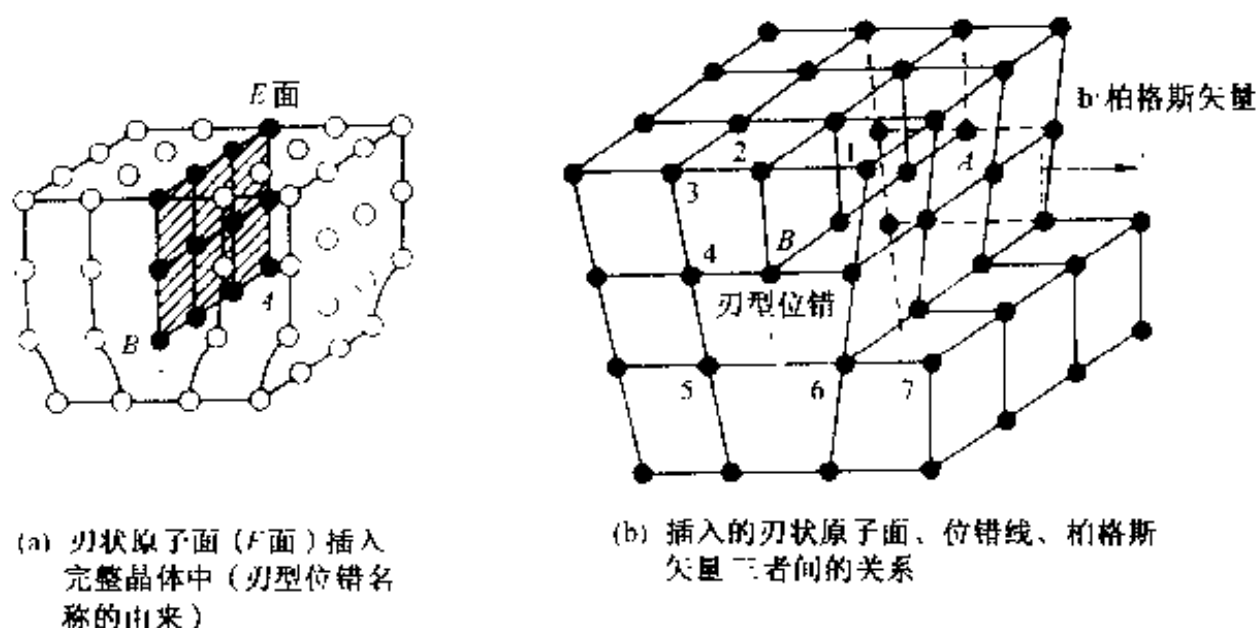
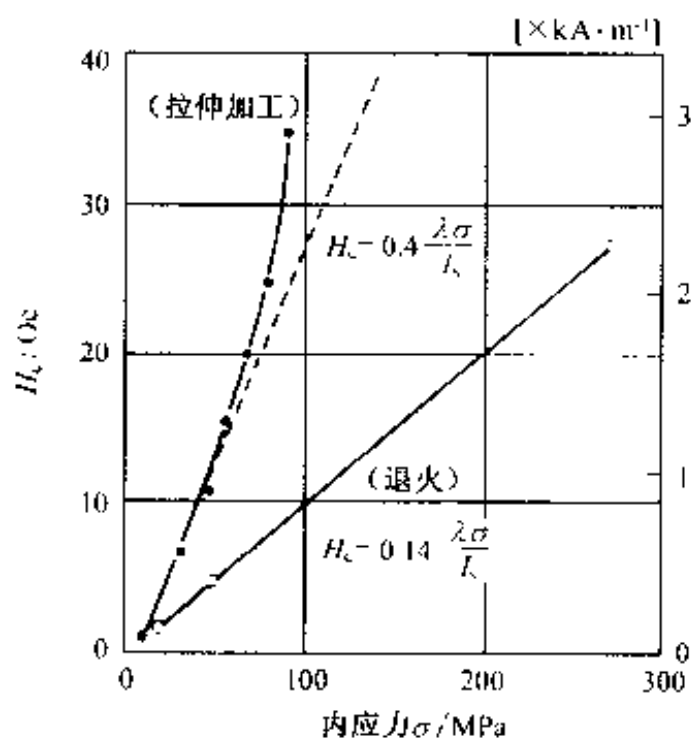
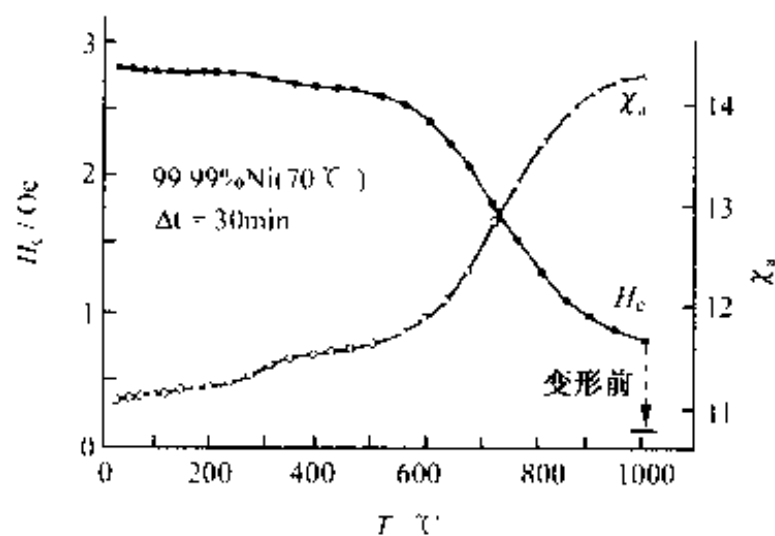


图 2-5 刃型位错的原子组态

图 2-6 Ni 的内应力与矫顽力之间的关系
1 (Oe=79.6 A/m)图 2-7 塑性变形的 Ni 单晶的矫顽力
与初始磁导率的回复
1 (Oe=79.6 A/m)

如图 2-8 所示, 纯铁及铁合金矫顽力 H_c 与平均晶粒直径 d 的倒数 ($1/d$) 呈直线关系, 因此有下式所表示的经验关系式:

$$H_c = H_{c0} + \alpha/d \quad (2-2)$$

式中, H_{c0} 可以认为是单晶体的矫顽力; α 是由物质及结晶组织决定的常数, 即图 2-8 中各条直线的斜率。晶粒与晶粒之间存在晶粒边界, 晶界宽度一般为几个原子层, 晶界为原子的严重错排区, 可以认为是非晶态区域, 晶界两边晶粒的取向不同。平均粒径越小, 相对来说晶界越多。晶界对畴壁移动产生阻碍作用, 这种效

表 2-1 纯铁系高磁导率材料

| 种类 | 主成分 (质量分数, %) | 厚度/ mm | W/(W · kg ⁻¹) | | | D: (Mg · m ⁻¹) (10 ⁻⁴ Ω · m) | ρ/ (10 ⁻⁸ Ω · m) | H _c (A · m ⁻¹) | 10 ⁻⁴ × μ ₀ | 10 ⁻⁴ × μ _{max} | B _s /T | 主要用途 |
|--------------|---|--------------|---------------------------|----------------------|------|--|--------------------------------|--|-----------------------------------|-------------------------------------|-------------------|----------------|
| | | | 50Hz | | | | | | | | | |
| | | | 1.0T | 1.5T | 1.7T | | | | | | | |
| 工业 纯铁 | <0.5 (杂质) | | | | 7.88 | 10.0 | 48~88 | 0.2~0.3 | | 6~9 | 2.15 | 电磁铁铁芯 磁极继电器 |
| 阿姆 克铁 | <0.08 (杂质) | | | | 7.86 | 10.7 | 4~20 | 0.3~0.5 | | 10~20 | 2.155 | 电磁铁铁芯 磁极继电器 |
| Cioffi 纯铁 | <0.05 (杂质) | | | | 7.88 | 10.0 | 0.8~3.2 | 10~25 | | 200~340 | 2.158 | 电磁铁铁芯 磁极继电器 |
| 典型实例 | | | | | | | | | | | | |
| 低碳 钢板 | 0.01C, .35Mn, .01P, .02S, .1Si, 其余成 分为 Fe | 0.30 0.65 | 2.6~4.3 2.8~5.0 | 5.8~10.3 7.0~12.0 | 7.85 | 12.0 | 200~224 | - | | 2.4~3.0 | 2.12 | 小型电动机 |

W:铁损, D:密度, ρ:电阻率, H_c:直流矫顽力, μ₀:相对初始磁导率, μ_{max}:相对最大磁导率, B_s:饱和磁通密度

果因材料不同而异。

最常用的纯金属系软磁材料为电工软铁(soft-magnetic iron),在磁路用电磁铁、继电器、以及小型发动机等常用装置中大量使用。表2-1给出材料种类。制造工艺可以参阅后面的图2-21,一般是先由转炉(或电炉)熔化、精炼,将得到的铁水(或钢水)在铁水包中作最终的精炼处理。现在由于这种技术的进步,可以制造纯度更高的电工纯铁以及成分可精确控制的铁合金等。但除C,N杂质之外,还会形成 Fe_2C , Fe_4N , FeO ,Fe或Cu的析出沉淀相^①(图2-9),固溶的C,N,作为图2-10所示的间隙固溶杂质,形成各向异性弹性应变场,其结果,在交流磁场中,由于后述的磁余效^②,会产生能量损失。

以上,以纯铁为中心,讨论了纯金属系软磁材料。即使采用图2-21所示的制造流程,对晶体组织进行严格控制,但必须是纯金属,否则不可避免地会出现磁滞损耗以及由低电阻^③造成的涡流损耗。因此,必须通过合金化以及采用氧化物系统等以制取更高性能的软磁材料。

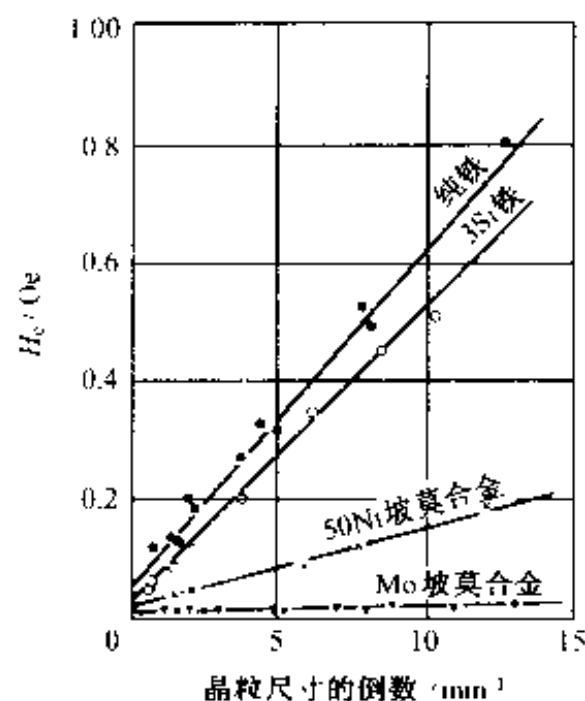


图 2-8 纯铁及铁系合金的矫顽力与晶粒尺寸的关系

1 Oe=79.6 A/m

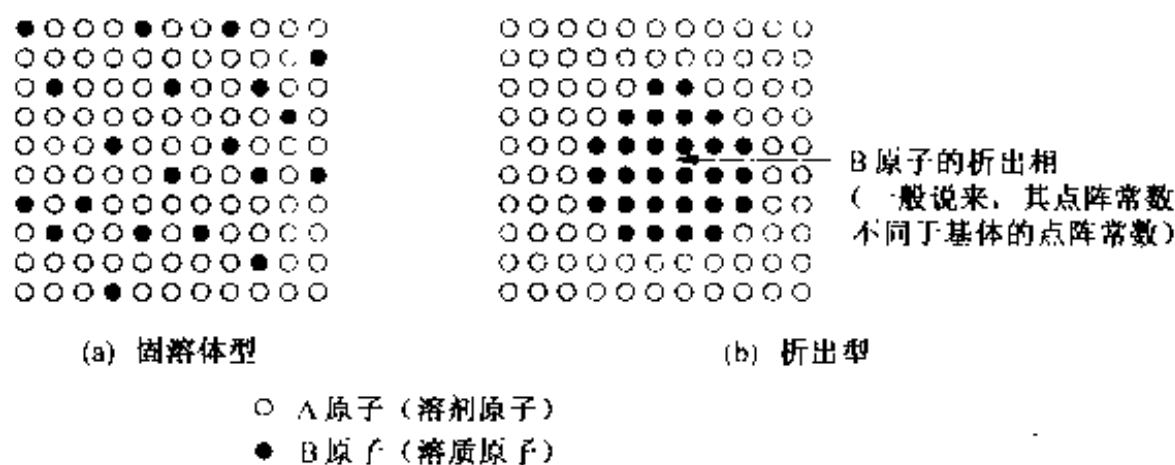


图 2-9 固溶体型合金及析出型合金

① 所谓析出沉淀相(precipitation)与固溶体不同,后者是在A原子晶格中均匀溶入B原子(图2-9(a)),而前者是有一定大小的与A原子母相晶体结构、点阵常数均不同的另外的相(图2-9(b))。

② 当在铁磁体中外加磁场时,磁化强度(或磁通)不能追随外加磁场的变化而发生滞后的现象称为磁余效(magnetic after effect),这类现象统称为弛豫现象。磁余效又称为磁弛豫,若位相滞后角度为 δ ,则磁余效产生的能量损失为 $\tan\delta$ 。

③ 金属导体的电阻率 ρ ,如式(2-10)所示,由晶格热振动造成的电子散射项和晶格缺陷(含杂质)造成的电子散射项构成,为提高其电阻率,添加异种原子是有效方法之一。

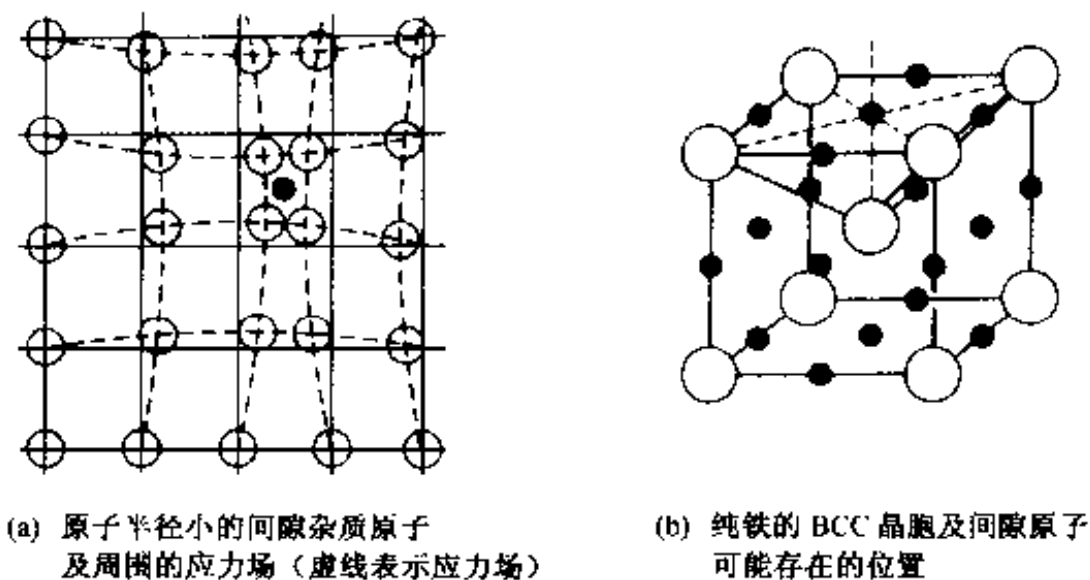


图 2-10 间隙式杂质原子周围的应力场及纯铁的晶体结构

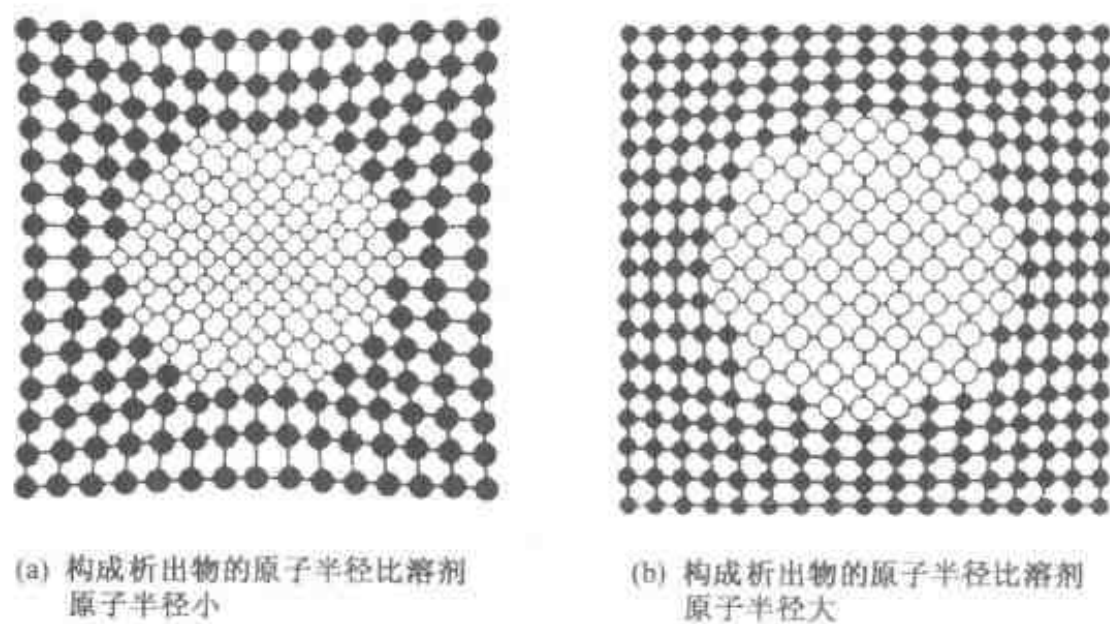


图 2-11 共格析出物引起的应力场

2.2 软磁性的原子模型

2.1 节中针对最经典的软磁材料,介绍了纯铁软磁性与其微观组织结构^①之间的经验关系。在软磁材料制造过程中,为获得最佳性能,应注意下述几条原则。

(1) 晶粒要尽可能大^②

① 包括后面将要讨论的晶格缺陷、析出相、晶粒边界等。

② 所考虑的平均粒径范围在 0.08~2 mm,但近年来通过晶粒微细化改善软磁特性的动向也值得注意。

这仅是针对块体^①晶体材料的一般原则,对于高新技术材料之一的薄膜磁性材料来说,采用超微细晶粒可以提高软磁特性,这方面的研究正在进行之中。

(2) 杂质要尽可能少

一般说来,杂质的存在会阻碍晶核生长、晶粒长大(效果大小因杂质不同而异),而且析出物的出现也会阻碍磁畴壁的移动。

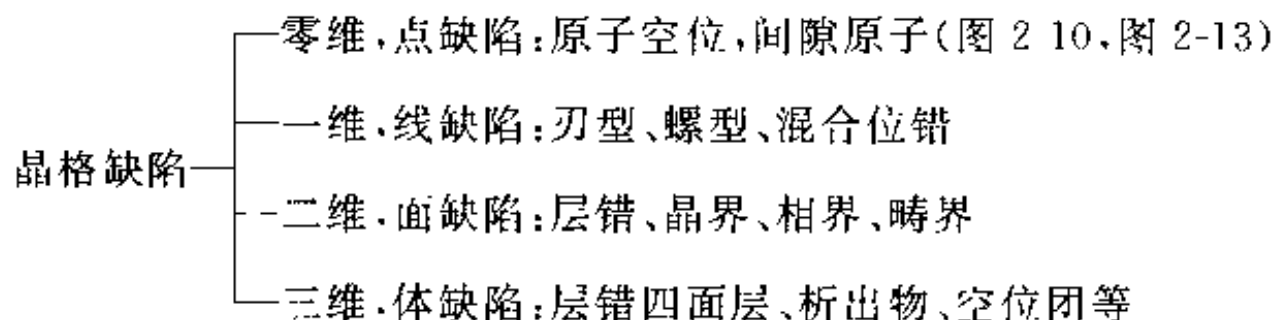
(3) 内应力要尽可能低

这里所说的内应力是指存在于晶胞范围内或晶粒范围内的微观内应力。广义来讲,晶体缺陷(包括点缺陷、位错、层错、析出物等)周围都会或多或少地存在内应力。如图 2-5 中刃型位错周围的应力场,特别是图 2-11 中所示的共格(coherent)析出物,由于点阵常数与母相不同,要保持共格必然存在应力场。当材料在外力作用下发生塑性变形时,由于上述应力场的存在,还会使内应力增加,如前面图 2-6 中的曲线所示。

磁畴壁结构^②如图 1-13(b)、图 1-22 所示的那样,能够满足原子磁矩连续变化的要求。在这种场所,由于后述的磁致伸缩(磁化强度的方向发生若干变形的现象)会发生弹性应变场。容易理解,这种应变场必然与内应力产生相互作用。

2.2.1 晶格缺陷

理想晶体中原子呈三维周期有序排列,晶胞是有序排列中的最小重复单元(要同时兼顾体积小和对称性高两个方面)。实际上,理想晶体是不存在的。从几何角度讲,周期有序排列中往往出现局部的紊乱;从尺寸范围讲,紊乱大致涉及 1 个到几个原子间距(理解为 1 nm 大概不会出现问题,但图 2-12(d)表示的层错属于二维缺陷,只有在与层错面垂直的方向上如此)。这种紊乱的场所称为晶格缺陷(lattice defect);从缺陷类型讲,按上述紊乱涉及的维数,分下述几种类型:



由于缺陷引起的弹性应变场范围较宽,因此除原子空位之外,上述晶格缺陷几

① 块体(bulk)是相对于薄膜而言的对比词(见图 1-25)。随着物质的尺寸变小,表面效应变得显著,其会显示出与大尺寸物质(块体)相异的特性。区别块体与薄膜的尺寸界限很难严格确定,一般说来在 0.1~10 μm 之间。

② 晶体块体材料磁畴壁的厚度,通常在 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ m}$ 范围内。

乎都对软磁性有直接影响。

下面首先讨论位错的概念以及在晶体变形过程中位错的增殖机制。图 2-5 及

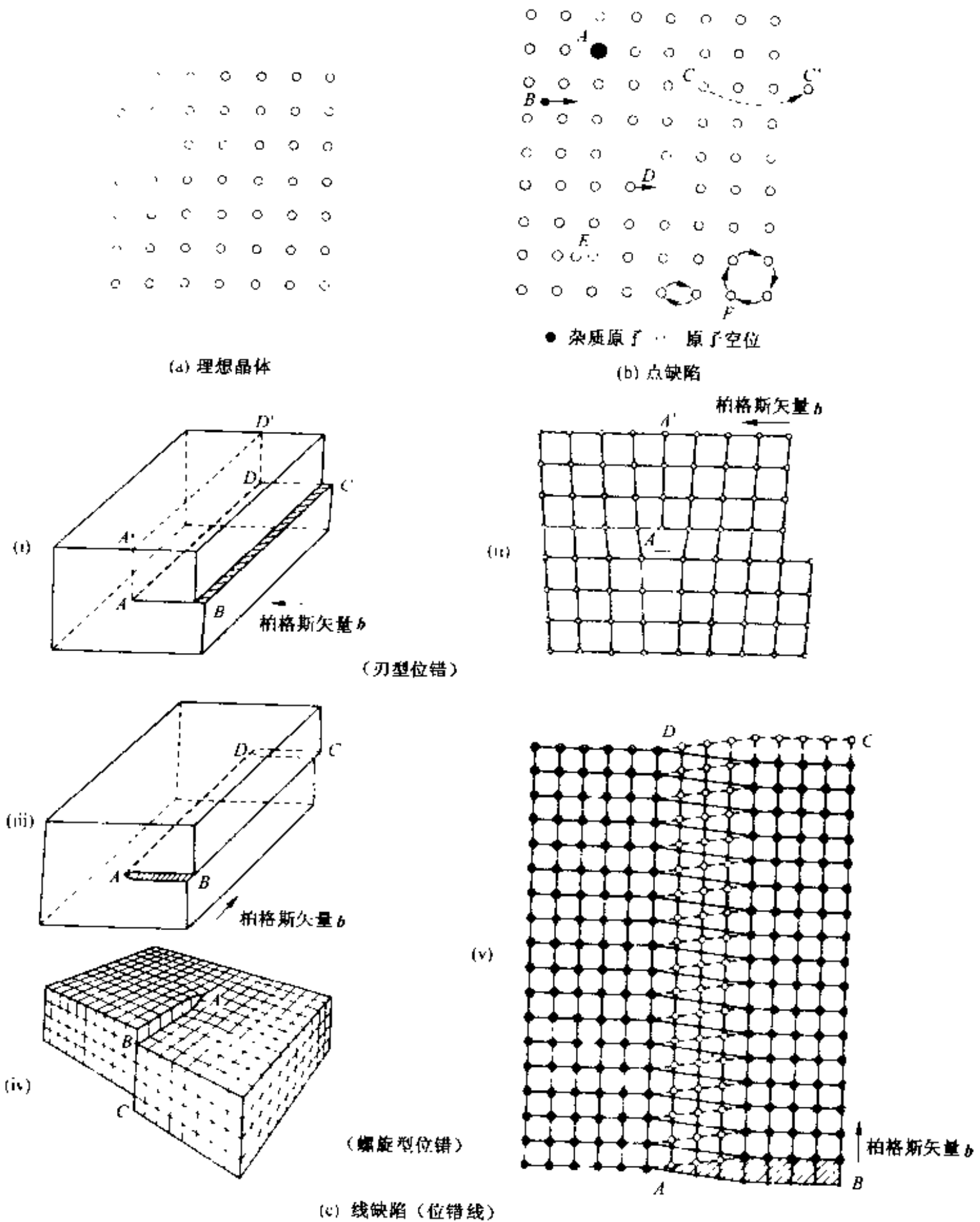


图 2-12 各种晶格缺陷

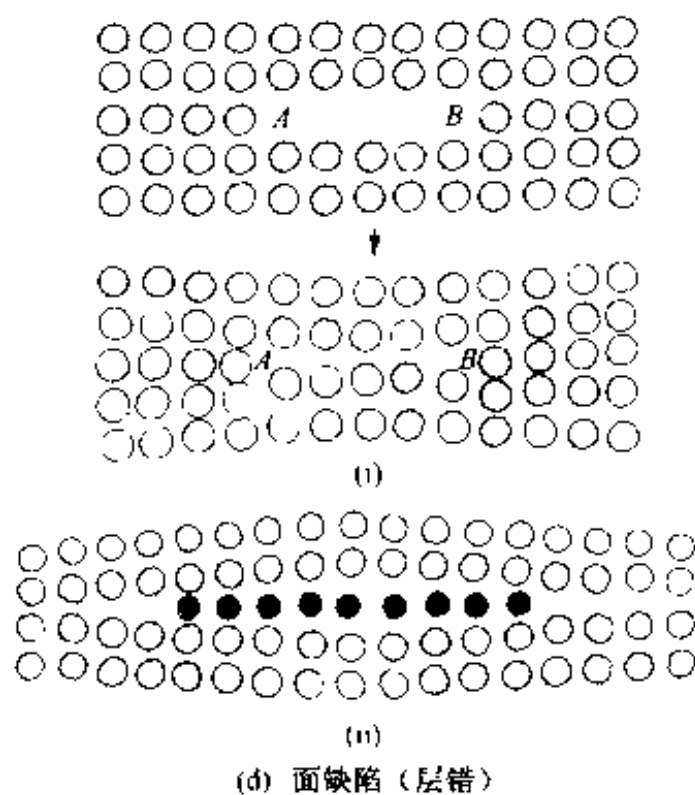


图 2-12 (续)

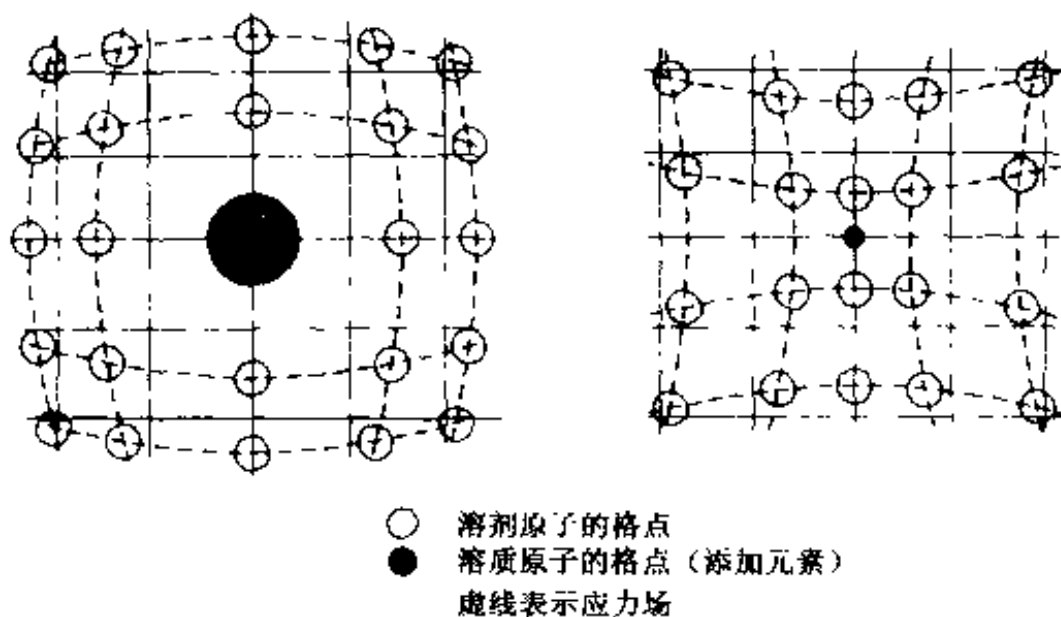


图 2-13 置换型固溶体合金的应力场

图 2-12(c) 中的 (i)、(ii) 为刃型位错, (iii)、(iv)、(v) 为螺型位错, 这是两种最基本的位错。刃型和螺型位错还可以组成混合位错。任何位错都可以用一矢量 b 表示其强度, 这一矢量称为柏格斯矢量。根据位错线 l (图 2-5 中的 AB 、图 2-12(c) 中的 AD 等) 与柏格斯矢量 b 之间的关系, 可以判断位错的性质。例如 $l \perp b$ 为刃型位错, 且相对于观察者来说, 多余半原子面在位错线上方为正刃型位错, 在位错线下方为负刃型位错; $l // b$ 为右螺旋位错; $l // -b$ 为左螺旋位错; l 与 b 既非平行又非垂直为混合位错。刃型位错前面已经介绍, 螺型位错如图 2-12(c) 中 (iii)、(iv)、(v) 所示, 沿位错线 AD 为一管型原子错排区。在图 2-12(c) (iii) 中, 位错线 AD 从晶体右边滑向左边, 滑移面上方的晶体相对于下方的晶体向 AD 方向运动 $|b|$ 。与

刃型位错不同的是,螺型位错可以在位错线所在的任何晶面上滑移。

无论上述哪种位错,在晶体塑性变形中都起重要作用。除低速、高温变形之外,塑性变形都是位错移动引起的。位错在变形过程中会发生增殖,这是造成内应力增加的原因之一。图 2-14 所示为 Frank-Read 源。刃型位错在 B 、 B' 点被针扎,位错 BB' 在滑移过程中逐渐弯曲,在 B 、 B' 点发生旋转。如图 2-14(d) 所示, C 、 C' 点相互靠近,彼此接触时位错相互抵消,最后达到图 2-14(e) 所示,变为新的刃型位错 $\overline{BB'}$ 再加一个增殖的位错环, $\overline{BB'}$ 变成新的 Frank-Read 源,重复上述过程。由此可以理解位错增殖机制。

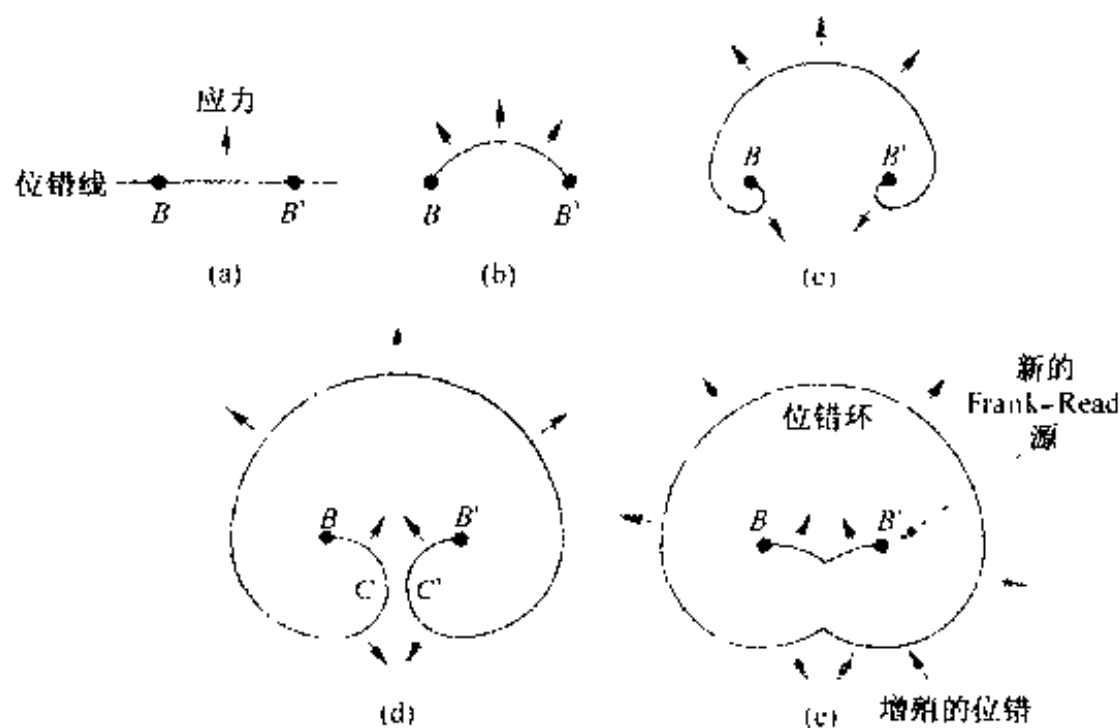


图 2-14 由 Frank-Read 源引起的位错增殖机制

用于能量转换的软磁材料,基本上都是多晶体,另有少数非晶态。与单晶体相比,多晶体的塑性变形更为复杂。晶粒之间存在晶界,晶体学取向不同的晶粒的变形应力并不是简单地等于各个晶粒的平均值。由于每个晶粒的晶体学取向不同,因此开始发生塑性变形的先后,变形量的大小均不相同。为相互协调以保持晶体的连续性,一个晶粒要同时启动几个滑移系统,即产生多滑移,而且在变形过程中要发生转动。晶体学位向利于滑移的系统在滑移面沿滑移方向滑移,由于周围晶粒的约束作用,晶粒在滑移过程中,滑移方向转向拉伸方向,滑移面法向转向压力轴方向;位错在运动过程中增殖,增殖的位错通过滑移在晶界集中、堆积,形成位错群,产生应力集中场;这样不仅引发晶粒内的多滑移,而且还会引发相邻晶粒滑移。如此,滑移、应力集中、多滑移、晶体转动的过程,使每个晶粒几乎发生相同的变形,通过转动最后形成纤维织构组织。总之,多晶体塑性变形的结果是缺陷增加、应力集中和产生织构,这些因素都不利于磁畴壁运动。

上述塑性变形引起材料硬化的现象称为加工硬化。图 2-15 是多晶材料大变形量加工后的纤维组织与再结晶组织的对比。对大变形量加工的材料加热退火, 在某一温度范围内, 其变形所需要的应力急剧降低, 如图 2-16 所示。此温度范围的中间值称为软化温度。如图 2-15 所示的那样, 低于软化温度时为加工纤维组织, 高于软化温度时为再结晶组织。再结晶形核与加工引起的内应力及缺陷有关, 加工变形量越大, 再结晶形核越多, 再结晶晶粒越细, 如图 2-17 所示。利用这种现象可以提高软磁材料的性能, 例如后述的取向性硅钢就是通过退火, 形成再结晶集合组织。

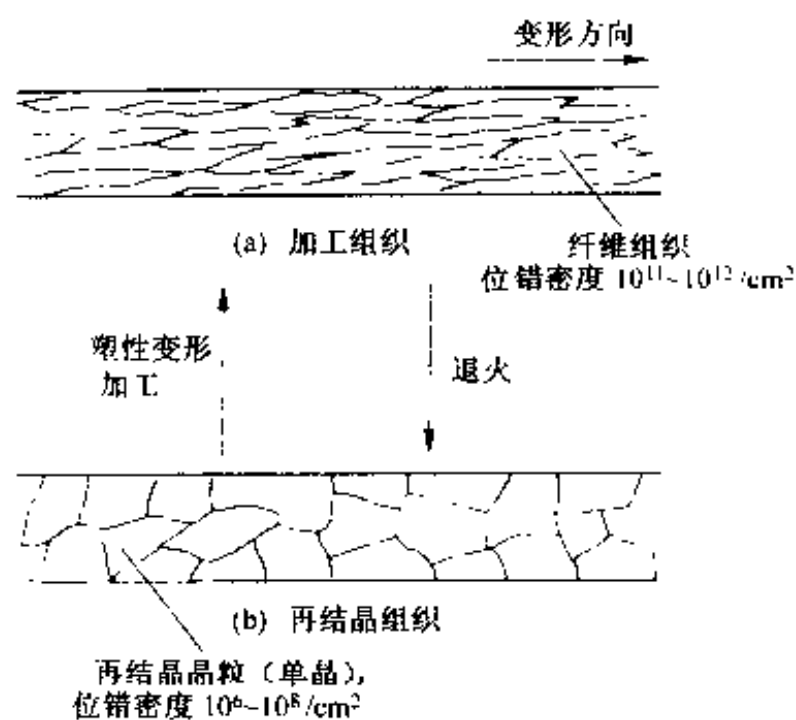


图 2-15 加工纤维组织与再结晶组织

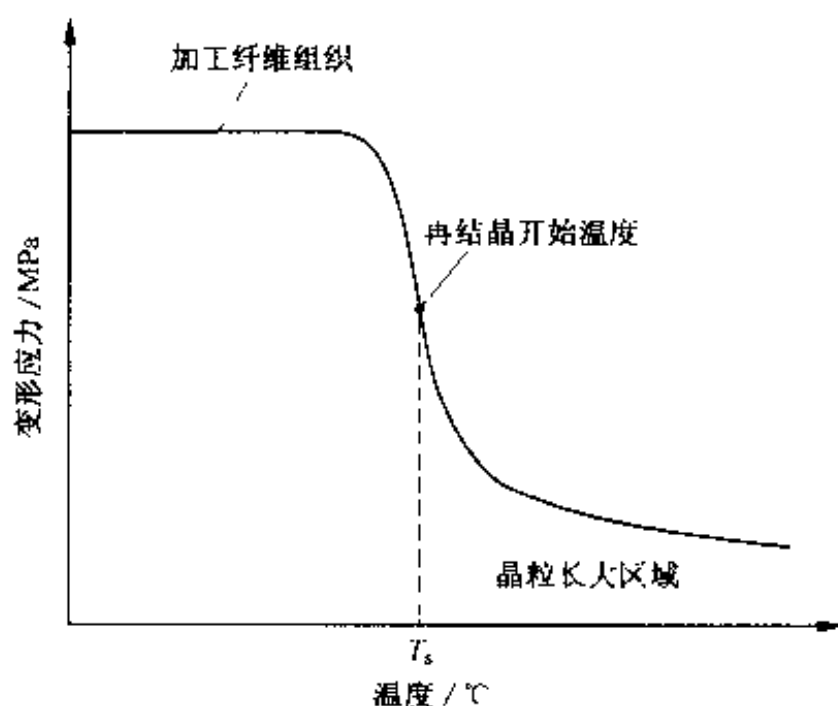


图 2-16 变形应力的回复、再结晶及晶粒长大温度

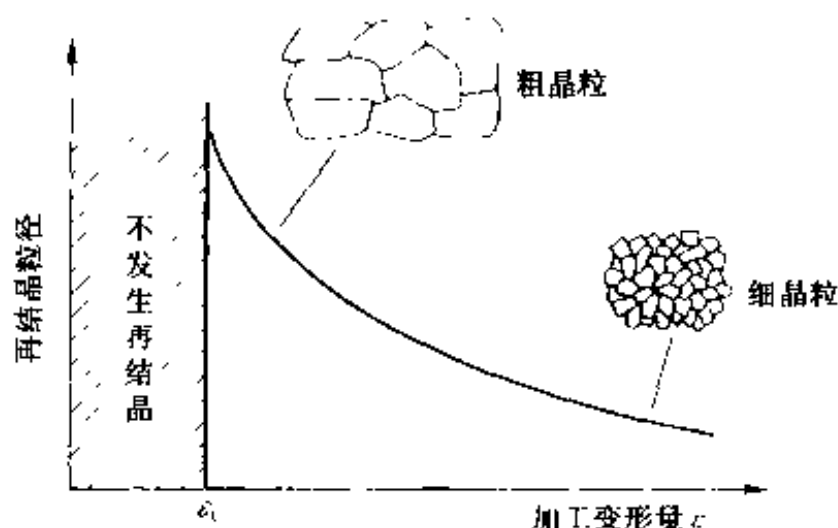


图 2-17 晶粒度与加工变形量的关系

2.2.2 畴壁移动、磁化旋转与位错的关系

随外部磁场强度增加,磁化强度逐渐增加的行程(参照图 1-13、图 1-14)称为技术磁化过程。如前所述,磁畴壁移动和磁化旋转是其主要机制。阻碍畴壁运动的因素有位错及其他晶格缺陷、析出物以及其他夹杂物等,理论分析比较困难。但是,矫顽力 H_c 及磁导率 μ (或磁化率 χ) 受加工及退火的影响十分明显。这方面 20 世纪 40 年代发表的论文很多,这里只介绍其中几个模型。随着高技术的不断涌现,正确理解模型变得越来越重要。下面定性分析阻碍畴壁运动的阻抗力的模型(畴壁运动困难,表现为磁导率变低,矫顽力升高)。

以图 2-5(b)所示的刃型位错(标有 \perp 符号的线缺陷)为例,解释其弹性应力场(弹性应变场)与原子磁矩旋转的关系。如在 Fe 等铁磁性材料中,由于强交换相互作用,磁畴内的原子磁矩都排成平行状态。但是,如图 2-5(b)所示,由于位错的引入及应力场的存在,使平行的磁化失去平行性,在图中所示的 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow 6 \rightarrow 7$ 的循环中心,可能形成如图 2-18(a)所示的非平行原子磁矩场。要使这种非平行原子磁矩变成完全平行,需要更强的磁场。如果这正好与图 1-13 中所示磁化曲线的 © 区相对应的话,由于磁畴中存在局部内应力,在磁化接近饱和时,非平行原子磁矩对磁化旋转产生顽强的抵抗。处理这种磁化旋转,可按饱和渐近原则。位错应力场与原子磁矩非平行场之间的关系是 Brown 首先提出的,除位错之外,其他能产生应力场的晶体组织,例如,析出物及二次析出物等,也具有与位错类似的效果。

其次,在讨论矫顽力的起源(畴壁移动)方面,也可以引入位错与畴壁相互作用的模型。畴壁如图 1-13(b)所示,其厚度大约在 10^{-8} m 左右。与此相对,位错弹性应力场范围大约为 1×10^{-9} m 左右。因此,畴壁内有可能存在位错,两者接近时也

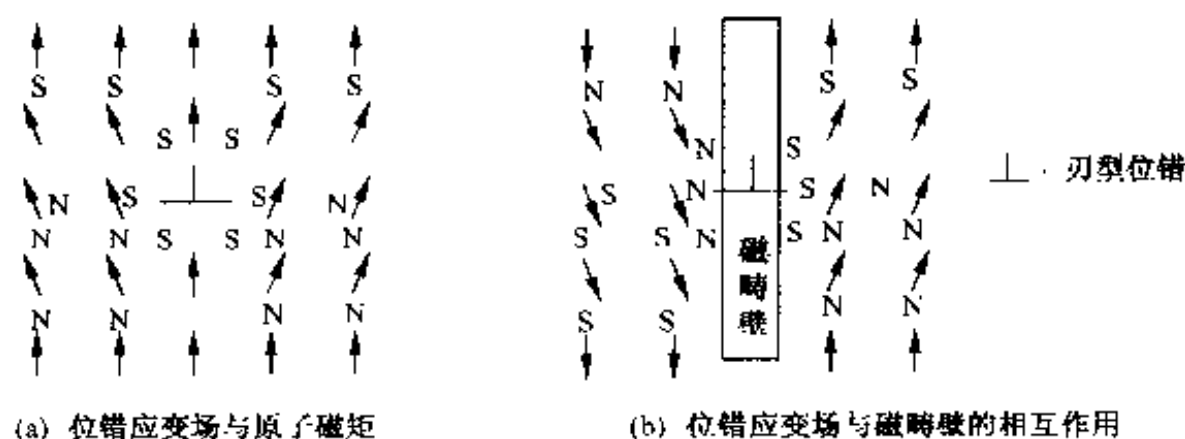


图 2-18 因位错引起的非平行原子磁矩与畴壁相互作用的模型

会发生相互作用。而且,若发生塑性变形,由于位错增殖,位错密度增加,发生上述相互作用的可能性更大。位错与畴壁的相互作用,有下面两种模式:

- ① 位错所具有的弹性应力场与畴壁内部的磁致伸缩产生相互作用;
- ② 非平行原子磁矩会产生 N-S 极(图 2-18(a)),该磁极与畴壁会产生磁相互作用(图 2-18(b))。

如上所述,由于位错等产生的弹性应变场与畴壁相互作用,位错等作为畴壁移动的障碍而起作用,从而矫顽力升高。

2.2.3 交流磁场的能量损失

软磁材料多用于交流磁场,动态磁化会造成各种模式的能量损失,必须设法降低。能量损失通常称为铁损(iron loss),用 W 表示, W 可以表示为下述 3 类能量损失之和:

$$W = W_h + W_e + W_r \quad (2-3)$$

式中, W_h 为磁滞损耗(hysteresis loss); W_e 为涡流损耗; W_r 为残留损耗。

首先看磁滞损耗 W_h 。按图 1-14 所示的磁滞回线,当磁化强度沿回线 $D \rightarrow E \rightarrow F \rightarrow G \rightarrow J \rightarrow D$ 变化时, W_h 为磁场所做的功。若频率为 f ,则 W_h 可表示为

$$W_h = \oint H dM \quad (2-4)$$

再看涡流损耗 W_e 。当对导电性磁性材料施加交流磁场时,对应磁通量变化,材料中会产生感应涡流,由涡流产生的并以焦耳热的形式损耗的该部分能量即为 W_e 。若材料板厚为 t ,最大磁感应强度为 B_{\max} ,电阻率为 ρ ,引入常数 a ,则 W_e 可表示为

$$W_e = a f^2 t^2 B_{\max}^2 / \rho \quad (2-5)$$

可以看出 W_e 与电阻率 ρ 成反比。

最后看残留损耗 W_r 。相对于磁场变化,当磁化旋转、畴壁移动以及杂质等引

起的非各向同性弹性应变场的变化产生滞后时,会产生磁余效以及共振等。由此引起的损耗即为残留损耗 W_r 。由磁余效引起的能量损耗称为弛豫型能量损耗,例如,当 Fe 中固溶 C、N 等间隙原子时,如图 2-10 中黑点所示,在其周围会产生弹性应变场。设该应变场在交变外力 σ 的作用下,产生的应变为 S 。若时间为 t , A 、 B 、 a 、 b 为常数,弛豫时间为 τ ,当缓和足够长的时间后应变为 S_0 ,则 S 可由下面的运动方程式及其解表示,这种现象称为拟弹性(anelasticity)。

$$\begin{cases} A\sigma + B \frac{d\sigma}{dt} = aS + b \frac{dS}{dt} & (\text{运动方程式}) \\ S = S_0 \exp(-t/\tau) & (\text{方程式的解}) \end{cases} \quad (2-6)$$

上述弛豫现象伴随有能量损失,该能量损失可由应力与应变间产生的位相差 δ 表示为

$$\text{能量损失系数} = \tan\delta \quad (2-7)$$

除铁磁体的铁损、铁电体的铁电损失之外,物理现象中由弛豫和共振引起的损失都可以由上述 $\tan\delta$ (称为损耗角正切)表示。

上面解释了铁损 W 的产生机理。金属系铁磁材料与铁氧体的铁损都与频率相关,如图 2-19 所示。可以看出,随频率增加,金属系的涡流损耗、铁氧体系的残留损耗明显增加。

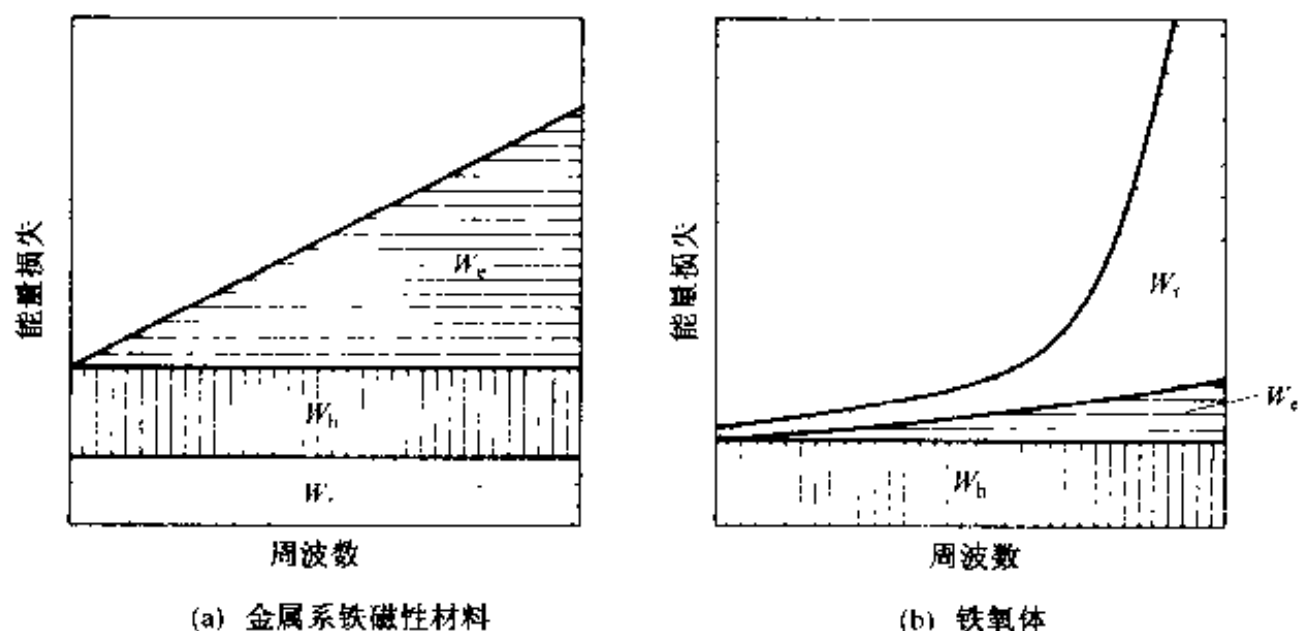


图 2 19 铁磁性材料的能量损失模式

2.2.4 磁各向异性

铁磁性体另一个非常重要的特性是磁各向异性。以 Fe 为例,若在立方晶系 Fe 单晶的三个晶向 $[100]$ 、 $[110]$ 、 $[111]$ 分别施加磁场,画出其磁化强度 M 与磁场

强度 H 的曲线,可发现 $[100]$ 方向的磁化比其他两个方向 $[110]$ 、 $[111]$ 更容易,这种性质称为磁各向异性。因此,称容易磁化的方向为易磁化方向。 Ni 中的 $[111]$ 、 MnFe_2O_4 中的 $[111]$ 就属于此。为使磁矩向易磁化方向集中,需要能量,称此能量 E_a 为各向异性能。若实际的磁化方向与易磁化方向的夹角为 θ ,设各向异性常数为 K_u ,则各向异性能可近似表示为

$$E_a = K_{u1} \sin^2 \theta + K_{u2} \sin^4 \theta \quad (2-8)$$

在不同的晶体学方向上,存在易磁化方向和难磁化方向的特性称为磁各向异性。上述决定于晶体结构的各向异性称为晶体磁各向异性。它是完全由物质本身决定的“先天的”性质,即物质固有的磁各向异性。与之相对,还有“后天的”磁各向异性,其中包括:形状磁各向异性;诱导磁各向异性;应力磁各向异性(应变磁各向异性)。这些磁各向异性在磁性材料的实际应用中非常重要。

形状磁各向异性取决于材料是线材还是板材等,是由形状决定的各向异性。如式(1-34)所示,磁场因材料形状不同会发生变化,在这种情况下,铁丝等沿丝轴方向不会发生反磁场,因此为易磁化方向,这对于磁记录等非常重要。

诱导磁各向异性是通过外部磁场及加工、热处理、晶体生长方式等,使材料产生的磁各向异性,它贯穿在实际磁性材料的整个制造过程中,是必须考虑的极为重要的性质。

应力磁各向异性,源于下述的磁致伸缩现象(magnetostriction phenomena)。一般说来,铁磁体经磁化其尺寸、形状往往会发生一些变化,这种现象即为磁致伸缩。磁致伸缩也会显示出各向异性。长度为 l 的棒料沿轴向磁化时,若长度变化为 Δl ,则称

$$\lambda = \Delta l / l \quad (2-9)$$

为磁致伸缩率。如图 2-20 所示,其与磁场强度的大小相关。上述磁致伸缩率在强磁场下达到饱和的值 λ_s 称为磁致伸缩常数,作为铁磁体的特性参数经常使用。对于高磁导率材料来说,磁各向异性 K 及磁致伸缩常数 λ 作为基本参数必须加以考虑,通常要求其越小越好。

以上讨论了软磁性与材料微观组织的关系,由此可以理解技术磁化的原子模型。在制造技术方面,主要手段为加工热处理,为获得更高的磁性能每道工序都必须严格控制。图 2-21 为电工铁板大量生产的工艺流程。由图中可以看出,中间工艺比普通铁板要复杂得多,钢包精炼是为了去除有害杂质(C, N, O, S, Cu 等),造块是为了获得合格的铸锭(无夹杂、气泡、裂纹,结晶组织完善)。特别应该指出的是在此发生的缺陷基本上会保留在最终制品中,因此在操作中必须严加控制。

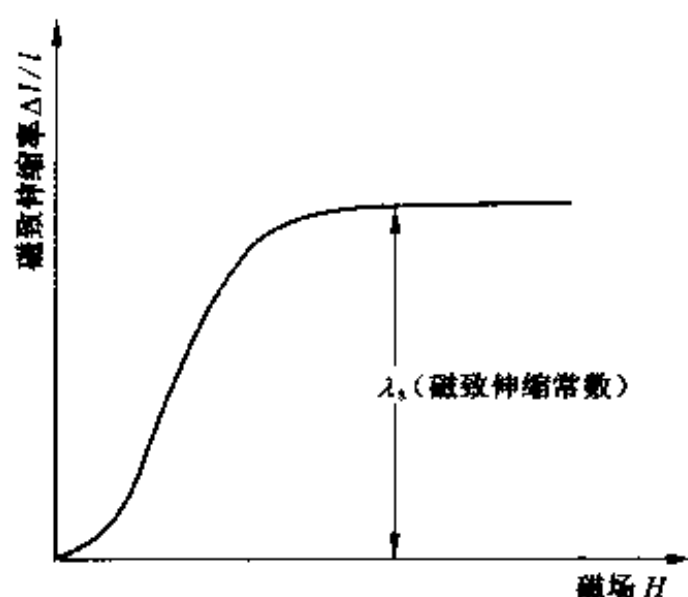


图 2-20 铁磁体的磁致伸缩率及磁致伸缩常数

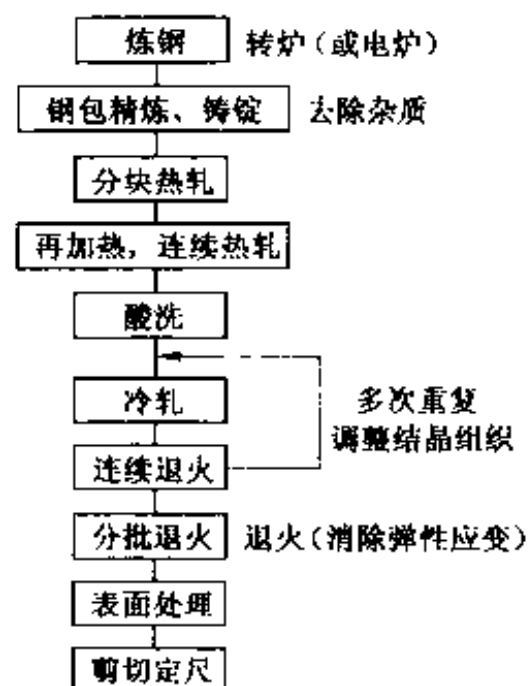


图 2-21 电工铁板的一般制造工艺

2.3 通过合金化可以改良的磁学特性

表 1-4 所列高磁导率材料中,主要的合金材料分两组,一组为 Fe 系合金,另一组为坡莫(Fe-Ni)合金。图 2-22 给出 Fe-Si 系(硅钢)和 Fe-Ni 系(坡莫)合金主要的磁学特性与合金成分的关系。详细内容后面要专门介绍,这里主要讨论磁学特性因合金化而改善的情况,主要结果如下:

- (1) 电阻升高,铁损得到改善;
- (2) 可降低晶体磁各向异性常数和磁致伸缩常数直至为零,(由此也有可能使低磁场强度下的磁导率增大、矫顽力降低)。

但是,合金化也可能带来不利的结果,如可使饱和磁通密度降低。

下面将针对硅钢、坡莫合金、仙台斯特合金等,进一步讨论合金化对磁学性能的影响。

2.3.1 合金

为改善纯金属元素的性能或为获得新性能,往往在纯金属中添加其他元素组成合金,所添加的其他元素有:一种以上的其他金属元素;一种以上的非金属元素;一种以上的其他金属元素和非金属元素。根据添加物在合金内的状态,一般可分为:固溶体合金,析出型合金,金属间化合物,混合物等。实际上,金属间化合物和混合物并不能说是严格意义上的合金。合金具有金属特征(以金属键为主、具有良好的导电性、可发生塑性形变,以自由电子和金属键为其特性的根源)。而金属间化合物具有与构成金属不同的晶体结构,电阻明显升高,一般为脆性材料。

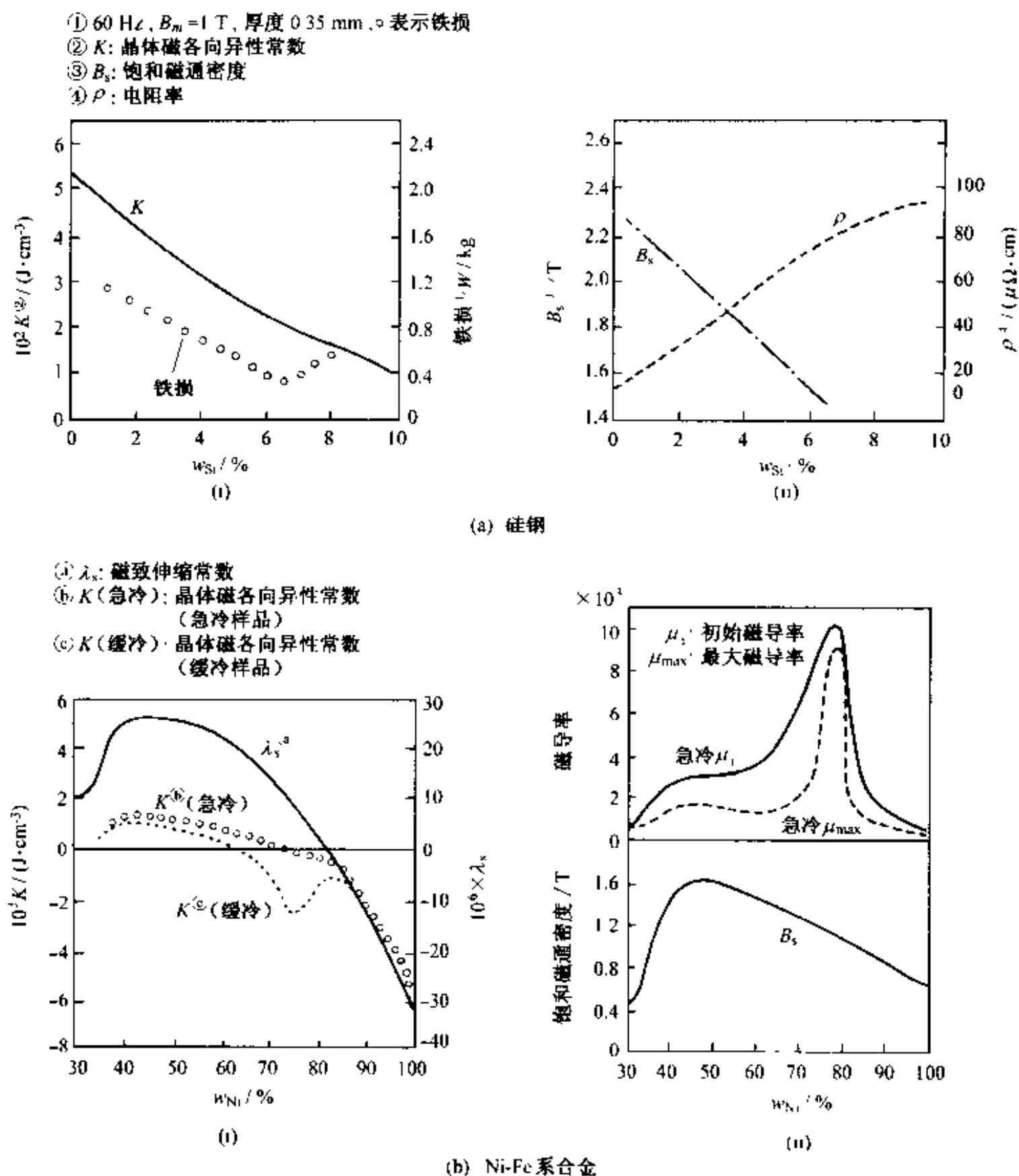


图 2-22 合金的磁学特性与合金成分的关系

典型软磁合金包括置换式固溶体合金和间隙式固溶体合金两大类,前者如图 2-13 所示,包括硅钢、坡莫合金;后者如图 2-10 所示,碳钢就是 C 原子溶入 Fe 晶格的间隙中,一般是小原子半径的元素溶于基体金属晶格的八面体或四面体间隙中。固溶体中原有的原子称为溶剂原子,以原子状态溶入其晶格中的原子称溶质原子。

与固溶体合金相对,析出型合金如图 2-9 所示,添加元素(B)不溶于溶剂原子中或达到过饱和,以另一种相的形式析出。工程实践中,多采用淬火(通常是从高

温到低温的急冷,使母相达到过饱和)、退火(通过原子扩散等,母相从过饱和固溶体中析出)等。析出物中特别重要的是图 2-11 所示的共格型析出,由于形成图中所示的弹性应力场,从而对材料的物性产生影响,不过析出型合金作为软磁材料用得不多。

与纯金属相比,大多数固溶体合金的电阻率及机械强度都会升高。若金属中自由电子的质量为 m 、密度为 n 、电荷量为 e ,则金属的电阻率 ρ 可以表示为

$$\rho = \frac{m}{ne^2} \left(\frac{1}{\tau_T} + \frac{1}{\tau_R} \right) \quad (2-10)$$

式中, τ_T 为晶格热振动引起的散射弛豫时间; τ_R 为残留电阻项,是由晶格缺陷引起的散射弛豫时间。添加元素使 τ_R 缩短,当添加元素浓度 C 在较低的范围时,可定性地按 $1/\tau_R \propto C$ 处理。机械强度变高的原因,如图 2-5 所示,添加元素容易集中于位错芯部,位错的弹性应力场与添加元素相互作用,对位错运动产生阻碍作用。

2.3.2 硅钢

硅钢是碳的质量分数 w_C 在 0.02% 以下,硅的质量分数 w_{Si} 为 1.5%~4.5% 的 Fe 合金,常温下 Si 在 Fe 中的固溶度大约为 15%,但 Fe-Si 系合金随 Si 量的增加加工性变差,因此硅 w_{Si} 约为 5% 是一般硅钢制品的上限。硅钢的磁学特性如前面图 2-22(a) 所示,随 Si 添加量的增加,晶体磁各向异性常数 K 下降(磁致伸缩常数 λ_s 也下降,图中未示出),在保证磁畴内的均匀性、各向同性的前提下,可以达到如式(1-28)、式(1-29)、式(1-30)所示的结果,即矫顽力低、磁导率高等所期望的特性。因此,硅钢是非常优秀的软磁性材料之一。而且,添加 Si 可显著地提高电阻率,减少铁损,因此硅钢也是交流电器用的较理想的材料。直到现在人们仍在投入相当大的力量对其进行进一步改良。

另外从实用方面考虑,为符合使用条件,常选用某一方向为易磁化方向,这样更容易磁化。例如,大量生产的硅钢片就是通过对变形再结晶组织轧板,使其产生板织构,大多数晶粒的 $\{110\}$ 面平行于轧面, $\langle 100 \rangle$ 方向平行于轧向。而 $\langle 100 \rangle$ 方向正是铁的易磁化方向。硅钢与 Fe 相同,为体心立方晶体结构,具有如图 2-23(a) 所示的易磁化方向。

表 2-2 给出了市售硅钢的磁学特性,与纯铁相比,其铁损明显降低。如表 1-8 所示,硅钢发明于 1900 年,德、英、美先后于 1903~1906 年,日本从 1924 年开始工业化生产。对磁性材料来说,硅钢的发明及大规模工业应用具有划时代的意义。时至今日,作为大量使用的磁芯材料,硅钢的各种研究开发仍在进行之中,例如,通过变形再结晶等生产技术的推广,进一步提高大批量产品的性能,采用镀 TiN 薄膜的单方向磁化的硅钢片等。

取向性硅钢是 1934 年由美国 N. P. Goss 发明的,其磁导率等磁学特性及铁损

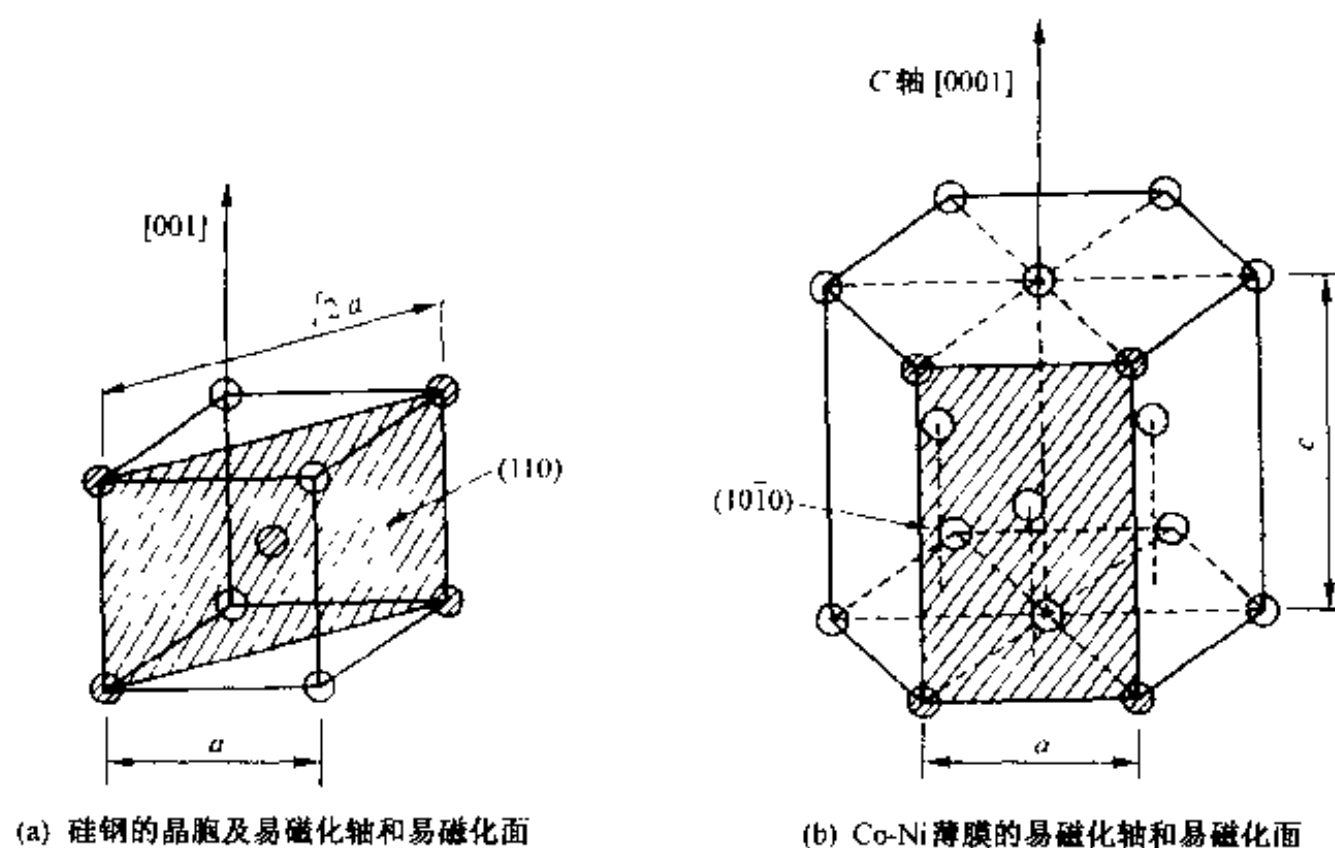


图 2-23 铁磁性合金的易磁化轴和易磁化面

表 2-2 各种硅钢的特性

| 种类 | 主要成分/ % | 厚度/ mm | 铁损的代表值 $W/(W/kg)$ | $\rho/$ $(10^{-8} \Omega \cdot m)$ | $H_c/$ $(A \cdot m^{-1})$ | $10^{-3} \times \mu_m$ | B_s/T | 主要用途 |
|-------------|---------------------|------------------------------|--|---------------------------------------|------------------------------|------------------------|-----------|--------------------------------------|
| 无取向性 硅钢板 | Si 0.4~5.0 其余 Fe | 0.35 0.50 | $W_{17.50}$ 2.1~4.4 2.3~13.0 | 23~67 | 20~130 | 4.5~13 | 1.92~2.12 | 发电机, 马达, 电抗器, 继电器, 小型变压器等 |
| 同极薄 钢带 | Si 约 3 其余 Fe | 0.10 0.15 | $W_{10.1k}$ 27.1 32.9 | 52 | — | — | 2.03 | 高频变压器 脉冲变压器 高频电抗器 |
| 有取向性 硅钢板 | Si 约 3 其余 Fe | 0.23 0.27 0.30 0.35 | $W_{17.50}$ 0.82~1.06 0.89~1.23 0.98~1.25 1.14~1.46 | 45~48 | 5.6~9.6 | 53~86 | 2.03 | 电力变压器、大型 发电机、电流及 电压变压器 电抗器等 |
| 同极薄 钢带 | | 0.05 0.10 0.15 | $W_{10.1k}$ 17.2 22.7 27.1 | 48 | 20 | — | 2.03 | 高频变压器 脉冲变压器 高频电抗器 |

等得到明显的改善。纯铁及超低碳钢热轧板的变形再结晶组织具有(110)[001]板织构, 称此为 Goss 织构, 而铁的[001]方向正好是其易磁化轴方向。Goss 的发明正是揭示了二者之间的关系。现在硅钢制造中采用的生产流程与图 2-21 所示的相同, 经过多次冷轧—退火(实际上多为两次), 使其达到[001]方向的织构。Goss

的发明便于在流水线中控制大批量产品的组织结构,具有重要的实用意义。

2.3.3 坡莫合金

坡莫合金(Permalloy:该名称的意思为具有高导磁率的合金)是指成分为 $\text{Fe}(w_{\text{Fe}}=35\%\sim 80\%)-\text{Ni}$ 的合金,具有面心立方点阵。其性能如表1-4所示,具有很高的磁导率,但依Ni含量及冷却条件等的不同,其磁性能有很大的变化。坡莫合金是应市场需求而开发出来的,当时迫切需要磁通密度在数百高斯以上,具有比硅钢的磁学特性更好的软磁材料。1913年前后,作为电话机用的高导磁材料,开发出了78Ni坡莫合金,在此之后,其作为典型的软磁材料而经常被使用。

Fe-Ni系合金如图2-22(b)(i)所示,在 w_{Ni} 为70%~80%的范围内,具有最佳的综合软磁特性。此时,

磁致伸缩常数 $\lambda_s = 0$ (w_{Ni} 在81%附近)

磁各向异性常数 $K = 0$ (w_{Ni} 在76%附近)

Fe($w_{\text{Fe}}=50\%\sim 85\%$)-Ni二元合金在490℃发生有序-无序转变,缓冷时会形成 Ni_3Fe 有序结构相,致使晶体磁各向异性常数 K 增大,磁导率 μ 下降。因此,必须从600℃急冷以抑制有序相的出现,增加无序结构相,急冷的坡莫合金的磁导率在 w_{Ni} 为80%附近出现极大值,如图2-22(b)(ii)的上图所示。通过添加第三元素可有效地抑制上述有序结构相的形成。例如,通过添加Mo,Cr,Cu等开发多元系坡莫合金,出现了以超坡莫合金为代表的坡莫合金。总之, w_{Ni} 75%~83%的坡莫合金具有极高的磁导率等优良的磁学特性,制造工艺又不太复杂,可以满足变压器、磁屏蔽、磁头等多方面的需要。

由图2-22(b)(ii)下图可以看出, w_{Ni} 为75%~83%时,饱和磁通密度较低,Ni又是高价金属材料。因此,对于要求高饱和磁通密度的应用,可采用 w_{Ni} 为40%~50%的坡莫合金,经1100~1200℃氢气中退火,去除杂质。除具有高饱和磁通密度外,还有较高的磁导率,可满足实用要求。

对坡莫合金曾进行过内容广泛的研究。例如,经大变形量(98%)冷轧,再经1100~1200℃热处理,也可获得(110)[001]变形再结晶组织结构,其磁滞回线具有高矩形比;从大约600℃开始在磁场中冷却,可以获得单轴磁各向异性。与硅钢相比,经过这些处理的坡莫合金具有更高的磁导率,更高的矩形比等特性。

如上所述,坡莫合金的磁学特性因成分、热处理、加工变形比、磁场中冷却等不同,有很大变化,为严格控制产品性能并满足机电、电子产品厂家的使用要求,各国对其都制定了详细的工业标准。表2-3总括了按JIS(日本工业标准)分类的各种典型坡莫合金的有关资料。表中的材料分以高磁导率为目标的PC坡莫合金、以矩形比为目标PE坡莫合金、以高饱和磁通密度为目标PB坡莫合金、以高电阻率为目标的PD坡莫合金等几大类。其中,以作为坡莫合金代表的高磁导率PC

表 2-3 坡莫合金的分类及代表性材料

| 按 JIS C 2531 的分类及记号 | 材 料 名 | 组 成 (Fe 为余量) | 磁 学 特 性 | | | | | | 按 JIS C 2531, 各种坡莫合金的特色及用途 |
|---|-------------|------------------|-------------|-------------------|----------------|----------------------------|--------------------------------|-----------------------|----------------------------|
| | | | 初始磁导率 μ | 最大磁导率 μ_{max} | 饱和磁通密度 B_s/T | 矫顽力 $H_c/(A \cdot m^{-1})$ | 电阻率 $\rho/(\mu\Omega \cdot m)$ | 制造工艺条件 | |
| 坡莫合金 | 78 坡莫合金 | Fe-78.5Ni | 8 000 | 100 000 | 0.86 | 4 | 0.16 | 600 °C 急冷 | |
| | 45 坡莫合金 | Fe-45Ni | 2 500 | 25 000 | 1.6 | 2.4 | 0.45 | 1 050 °C 退火 | 第 1 种 (PB-N) |
| 坡莫合金 PB (w_{Ni} 40% ~ 50%) | Hipernik | Fe-50Ni | 4 000 | 70 000 | 1.6 | 0.4 | 0.4 | 1 200 °C 氢气氮退火 | |
| | Monimax | Fe-47Ni-3Mo | 2 000 | 35 000 | 1.5 | 0.8 | 0.8 | 1 125 °C 氢气氮退火 | 第 2 种 (PB-S) |
| | Sinimax | Fe-43Ni-3Si | 3 000 | 35 000 | 1.1 | 0.8 | 0.9 | | |
| | Radio Metal | Fe-45Ni-5Cu | 2 000 | 20 000 | 1.5 | 3.2 | 0.6 | 1 050 °C 退火 | 高磁导率材料(变换器、磁屏蔽等) |
| 坡莫合金 PC (w_{Ni} 70% ~ 80% 之外, 还含有其他些特殊成分) | 1040 Alloy | Fe-72Ni-14Cu-3Mo | 40 000 | 100 000 | 0.6 | 0.2 | 0.6 | 1 100 °C 氢气氮退火 | 第 1 种 (PC-N) |
| | Mumetal | Fe-77Ni-5Cu-2Cr | 20 000 | 100 000 | 0.52 | 4 | 0.6 | 1 175 °C 氢气氮退火 | |
| | Mo-坡莫合金 | Fe-79Ni-4Mo | 20 000 | 100 000 | 0.87 | 0.5 | 0.55 | 1 000 °C 退火 + 合适的冷却速度 | 第 2 种 (PC-S) |
| | 超坡莫合金 | Fe-79Ni-5Mo | 100 000 | 600 000 | 0.63 | 0.16 | 0.6 | 1 300 °C 退火 + 合适的冷却速度 | |

续表

| 按 JIS C 2531 的分类及记号 | 材 料 名 | 组 成 (Fe 为余量) | 磁 学 特 性 | | | | | | 制造工艺条件 | 按 JIS C 2531, 各种坡莫合金的特色及用途 |
|-------------------------------|-----------------------------|--------------------|---------------|-------------------|----------------|--|---------------------------------------|--|--------------------------|----------------------------|
| | | | 初始磁导率 μ_i | 最大磁导率 μ_{max} | 饱和磁通密度 B_s/T | 矫顽力 $H_c/(\text{A} \cdot \text{m}^{-1})$ | 电阻率 $\rho/(\mu\Omega \cdot \text{m})$ | | | |
| 坡莫合金 PD (w_N 35% ~ 40%) | 36 坡莫合金 | Fe-36Ni | 3 000 | 20 000 | 1.5 | 1.6 | 0.75 | | 第 1 种 (PD-1) | 高电阻率、高磁导率材料(变换器等) |
| | | | | | | | | 第 2 种 (PD-2) | 高电阻率材料, 磁导率的上, 升率小(变换器等) | |
| 坡莫合金 PE (w_N 45% ~ 55%) | Permenorm 5000Z Deltamax | Fe-50Ni Fe-50Ni | 500 | 40 000 | 1.5 | 0.8~2.4 | 0.4 | 98%以上的冷轧变形+退火(再结晶集合组织(100)[001]), 矩形磁滞回线 | 第 1 种 (PE-1) | 矩形磁滞回线材料(环型铁芯、变换器等) |
| | | | 500 | 20 000 | 1.5 | 0.8 | 0.4 | | 第 2 种 (PE-2) | 矩形磁滞回线材料(变换器等) |

坡莫合金使用最为广泛。坡莫合金具有优良的冷加工特性,而且加工产生的内应力(主要由位错引起)可以由退火来消除,这很便于坡莫合金的加工和使用。

在坡莫合金的应用中,还有一件事应该提及,这就是利用4.2节将要讨论的磁致电阻效应(MR效应),制作磁头磁芯(膜厚为几十纳米左右),薄膜材料一般采用Fe-85Ni(w_{Ni} 85%的坡莫合金磁致伸缩为零)。这种高记录密度用磁头^①已取得良好的实际应用效果。但人们发现,利用极薄多层膜的金属超晶格巨磁电阻效应(GMR)和超巨磁电阻效应(CMR)制作的磁头,效果更好。经过近几年的研究开发,国内外正在推广应用。对此,在9.2节将作进一步的讨论。

2.3.4 仙台斯特合金

金属系高磁导率材料中,还应该提到的是仙台斯特合金(Sendust)^②。如表1-4所示,在成分为Fe-9.5Si-5.5Al附近,磁致伸缩常数 $\lambda_s \approx 0$,磁各向异性常数 $K \approx 0$ 同时成立,且能得到高磁导率和低矫顽力。从价格看,也不需要高价的Co和Ni,而且电阻率高、耐磨性好,作为磁头磁芯材料比较理想。

但其综合性能指标要与铁氧体不相上下或优于铁氧体,许多方面还有待改进,其中包括(i)改善加工性(价格,切削、研磨性等),(ii)提高性能(耐磨性、高频特性、磁致伸缩控制等)。由于激烈的竞争,仙台斯特合金能否在市场上站稳脚跟,有待于技术的改善和性能的提高。

以上,针对金属系软磁材料进行了讨论,其共同缺点是电阻率低。当然,按式(2-5),减小材料厚度可以扩大其在高频段的应用范围,但也受到一定限制。

2.4 软磁铁氧体(软质铁氧体)

按固体凝聚键合的机制,分为金属键、共价键、离子键等几大类。前面讨论的软磁材料均属于金属键的纯金属及合金。在磁性材料的发展史中,20世纪20年代之前,几乎都为金属系材料,并最先达到实用化。但是,随着市场需求从电力到通讯的扩大,迫切需要适于更高频率下工作的,电阻率更高、涡流损耗更低的软磁材料。为适应这种要求,铁氧体(以 Fe_2O_3 为主要成分的氧化物磁性材料)应运而生,并已达到实用化。1931年加藤、武井发明OP磁性体以后,氧化物磁性体(陶瓷类磁性体)开始出现。实用化的软磁性化合物主要是氧化物磁性体,一般称其为

① 能检出微弱磁场变化的高灵敏度再生磁头。

② 于1932年由日本东北大学的增本、山本两位博士发现。仙台斯特合金由本多光太郎博士命名,意为在仙台发现的粉末材料。

软磁铁氧体。

在磁性化合物中,后面章节将要讨论的金属间化合物^①多为硬磁性化合物。所谓金属间化合物是由两种以上的金属元素构成,其晶体结构一般不同于构成金属的晶体结构,组成比为简单常数,成分变化时其物理性质及化学性质发生不连续变化,每种构成原子占据晶格中的固定位置。本节中主要讨论占市场份额很大的软磁性铁氧体,其构成为 2 价金属氧化物·Fe₂O₃。

氧化物的化学键合是共价键还是离子键对于物性来说至关重要。共价键依靠共有电子轨道^②实现键合,共价键具有方向性和饱和性;离子键依靠正、负离子的库仑力键合,正离子周围是与之配位的负离子,负离子周围是与之配位的正离子。判断物质是属于离子键还是共价键,一般要用电负性。电负性是衡量吸引电子强度的尺度,由下式表示:

$$\text{电负性} = \frac{\text{离化势} + \text{电子亲和力}}{2} \quad (2-11)$$

A、B 元素形成化合物时,A 的电负性与 B 的电负性差别越大,离子键合性越强;相反,差别越小,化学键中的共价键合性越强。例如,离子键合性很强的 NaCl 中,Na 的电负性为 0.9,Cl 的电负性为 3.0,二者相差 2.1。与之相对,共价键合的 SiC,Si 和 C 电负性之差为 0.7。因此,从电负性之差即可大致判断化学键合的机理。再如 Fe 与 O 的情况,铁的电负性为 1.8,氧为 3.5,二者之差为 1.7,由此可判断其化学键合中离子键合性较强。

如表 1-4 所示,软磁铁氧体中的一种是以 Fe₂O₃ 为主要成分的氧化物软磁性材料,其一般分子式可表示为 MO·Fe₂O₃(尖晶石型铁氧体),其中 M 为 2 价金属元素。其自发磁化为亚铁磁性,电阻率明显高于金属系软磁材料,故涡流损耗很低,多应用于高频,其需求量逐年增加。现在,以 Ni-Zn 铁氧体、Zn-Cu 铁氧体、Mn-Zn 铁氧体等为中心,主要作为磁芯材料,每年日本国内的产值略低于 1 000 亿日元,接近永磁体(包括铁氧体永磁体,稀土类永磁体等)的全部产值(1 000 亿日元),达到相当高的产量^③。

实用的铁氧体,若按晶体结构进行分类,如图 2-24 所示。其中属于六方晶系的六角晶型铁氧体即磁铅石型铁氧体,除了图中所示最常用的 M 型

① SmCO₅、Nd₂Fe₁₄N 等由稀土类元素与过渡金属元素构成的金属间化合物,作为新的永磁材料已显露头角。这类高矫顽力材料,后面将专门讨论。而且,CuMnBi 等铁磁性薄膜,利用其法拉第效应,作为光记录介质正在开发之中,这类金属间化合物薄膜材料将分别在有关章节中讨论。

② 按量子力学,共有电子轨道意味着轨道中电子的波函数相重叠。

③ 与电子器件用金属系软磁材料的产值 120 亿日元相比,其产值算是相当高的,这些数字都源于 1993 年的统计。软磁铁氧体的制造工艺与硬磁铁氧体(铁氧体永磁)基本类似,请参照图 3-10。

($\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, Ba可用 Sr, Pb, Ca 等代换, 缩写为 BaM) 外, 还有 W, X, Y, Z, U 型。六角晶型铁氧体的晶体结构对称性较低, 具有较高的晶体磁各向异性。六角晶型铁氧体具有独特的特性, 即根据不同的配方, 可呈现单轴型各向异性和平面型各向异性。例如, BaNi_2W 是单轴型, BaCo_2W 则是平面型, 它们的各向异性性能都比尖晶石型铁氧体高得多。因此, 对单轴型六角晶铁氧体, 利用其很高的单轴各向异性, 可用作永磁材料(参照 3.4 节)、磁记录材料(参照 5.4.3 节)以及超高频和极高频旋磁材料; 对于平面型六角铁氧体, 由于具有很高的共振频率, 可用作 VHF 和 UHF 软磁材料。

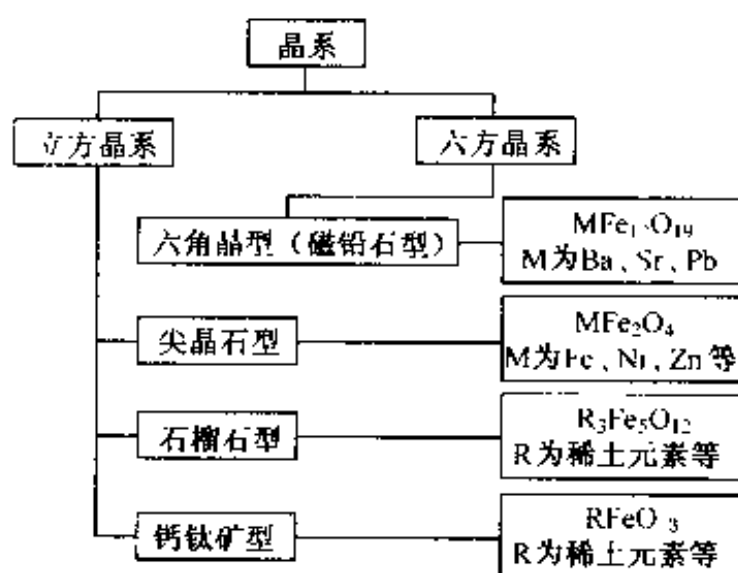


图 2-24 按晶体结构对铁氧体进行分类

而属于立方晶系的尖晶石型(Ni-Zn 铁氧体、Zn-Cu 铁氧体、Mn-Zn 铁氧体等), 由于晶体的对称性高, 晶体磁各向异性小, 因此其磁特性最软。尖晶石型软磁铁氧体作为磁芯材料用途极为广泛, 目前用量仍很大, 其晶体结构见图 1-19、图 2-25。尖晶石晶体结构与其亚铁磁性的关系后面将详细讨论。

石榴石型铁氧体多以单晶体使用, 常用于微波频带磁芯材料, 是利用其磁光效应的法拉第器件、磁泡器件等的主要材料。作为高技术磁性材料之一仍在开发研究之中。其晶体结构参照图 1-11, 物性见 5.5, 6.5.2, 6.5.5 等节。

下面将重点讨论尖晶石晶体结构与其亚铁磁性的关系, 以期对软磁铁氧体的磁性机理有进一步的了解。

尖晶石型软磁铁氧体是指晶体结构与天然矿物尖晶石(MgAl_2O_4) 相同的一大类铁氧体。尖晶石型软磁铁氧体的晶体结构如图 2-25 所示, 其中图 2-25(a) 是一个晶胞的示意, 一个立方晶胞中含有 8 个由 MeFe_2O_4 表示的分子(Me 为 2 价的金属, 如 Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Zn, Cd 等)。如图中所示, 可以把一个晶胞等分成 8 块, 取出其中任何一块(如图 2-25(a) 中前、右、上角的一块), 如图 2-25(b) 所示。 O^{2-} 配置于其 8 个顶角及 6 个面心位置。可以配置金属离子的位置分两类,

一类为 8a(图 2-25(b)中 8 个小立方体的体心位置,又称为 A 位置),一类为 16d(图 2-25(b)中 8 个小立方体中 O^{2-} 没有占据的顶角位置,又称为 B 位置)。前面图 1-19 对此已做了说明。

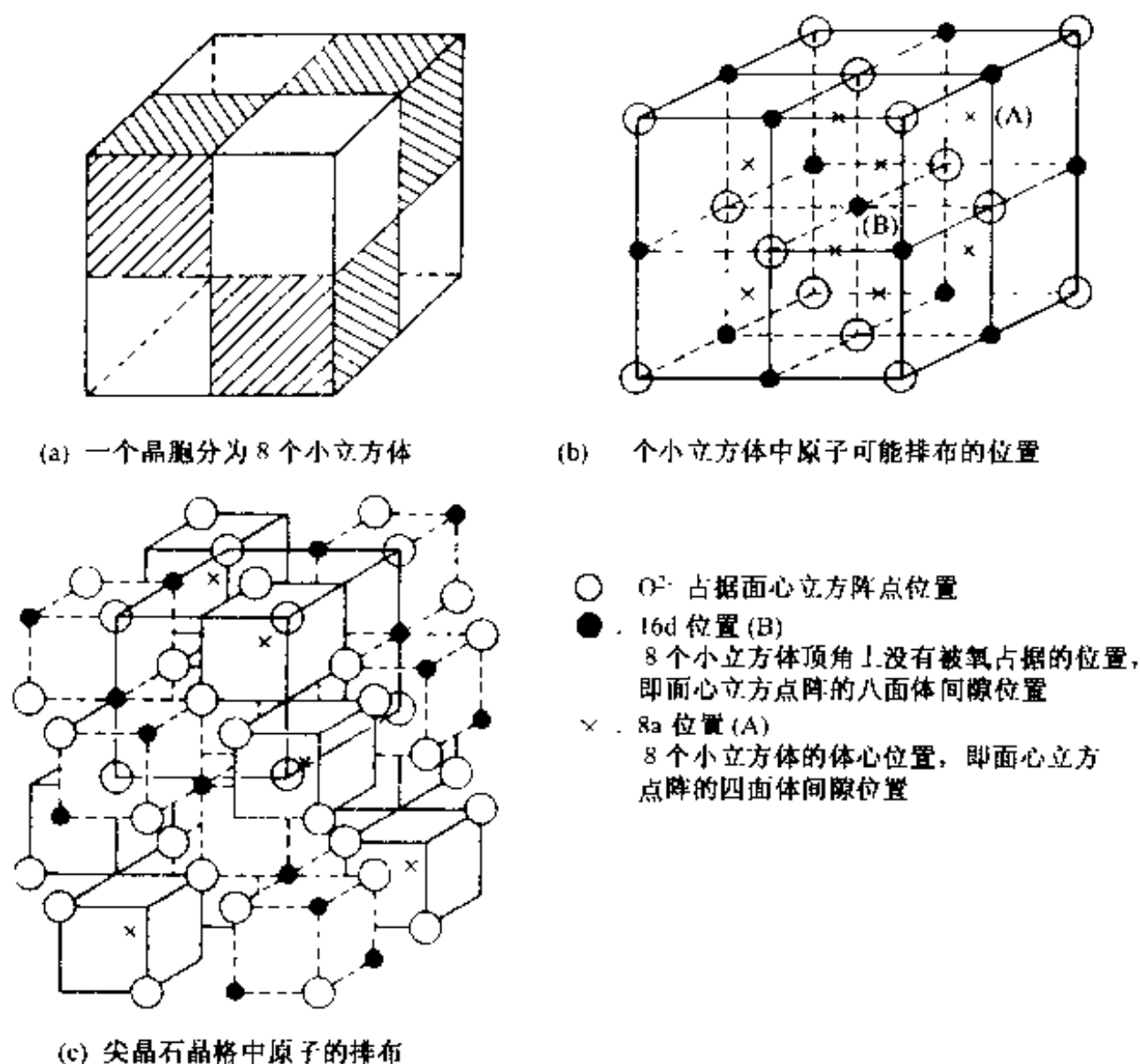


图 2-25 尖晶石结构

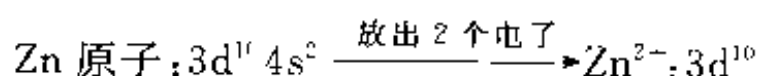
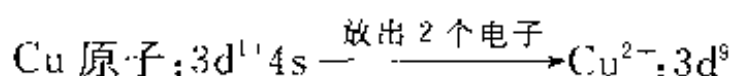
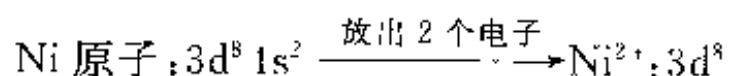
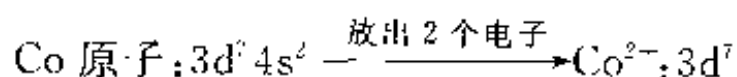
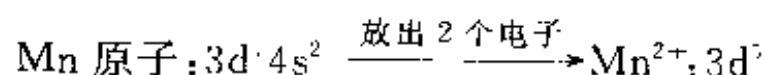
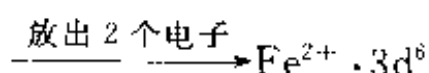
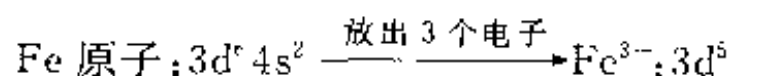
在图 2-25(b)所示的一个方块中,氧离子占据 8 个顶角(每个氧离子在该方块中的部分为 $1/8$)和 6 个面心(每个氧离子在该方块中的部分为 $1/2$)。因此,一个方块中含有氧离子 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 个;同样,含有 8a 位置 8 个;16d 位置中心 1 个,位于棱心、方块中占 $1/4$ 的位置共 12 个,因此一个方块中含有 16d 位置 4 个 $(1 + 12 \times \frac{1}{4})$ 。这样,八等分尖晶石型结构晶胞的一个方块中,共有:

氧离子 4 个;8a 位置 8 个;16d 位置 4 个。

O^{2-} 的离子半径为 0.138 nm,金属离子半径大致在 0.06~0.08 nm 范围内。如图 1-19(b)所示,较大的 O^{2-} 离子球之间的间隙正好就是 8a 位置和 16d 位置。具体地说,如图 1-19(a)所示,8a 位置是 O^{2-} 离子球构成的四面体间隙,而 16d 位

置是 O^{2-} 离子球构成的八面体间隙。若这些金属离子位置中以一定的规律置入金属离子,其组合状态可以为顺磁性或亚铁磁性。在讨论这些组合状态之前,先看一下金属离子磁矩与其外层电子排布状态间的关系。

中性原子变成离子时放出最外层电子及不成对电子数可由洪德准则求出。前面提到的 Me 金属变成离子时,将发生下述变化:



按照洪德准则,参考表 1-2,上述离子中对磁矩有贡献的电子数如下(减去反平行自旋的电子数):

$$\text{Fe}^{3+}: 5 - 0 = 5 \quad \text{磁矩大小} \quad 5M_B$$

$$\text{Fe}^{2+}: 5 - 1 = 4 \quad \text{磁矩大小} \quad 4M_B$$

$$\text{Mn}^{2+}: 5 - 0 = 5 \quad \text{磁矩大小} \quad 5M_B$$

$$\text{Co}^{2+}: 5 - 2 = 3 \quad \text{磁矩大小} \quad 3M_B$$

$$\text{Ni}^{2+}: 5 - 3 = 2 \quad \text{磁矩大小} \quad 2M_B$$

$$\text{Cu}^{2+}: 5 - 4 = 1 \quad \text{磁矩大小} \quad 1M_B$$

$$\text{Zn}^{2+}: 5 - 5 = 0 \quad (\text{无磁矩})$$

下面让我们分析一下,因实际金属离子在 8a 及 16d 位置配置情况的不同,原子磁矩的有无及大小,先分析 Me 为 Zn 的情况, Zn^{2+} 占据 8a 位置, Fe^{3+} 占据 16d 位置,称这种布置方式为正尖晶石结构。 Zn^{2+} 无磁矩,因此 8a—16d 之间不存在超交换相互作用,仅靠 Fe^{3+} 离子之间的超交换相互作用,如表 2-4 所示,形成反平行自旋。由于这种反平行自旋,磁矩相抵消,从而这种物质并不显示铁磁性而为顺磁性。

当 Me 为 Mn、Fe、Co、Ni、Cu 时,这些二价金属离子占据 16d 位置, Fe^{3+} 的 1/2 占据 16d 位置,另外 1/2 占据 8a 位置,称这种布置方式为反尖晶石结构。在这种情况下,8a 位置和 16d 位置产生超交换相互作用,形成互为反平行的自旋,如表

2-4 所示, $\overrightarrow{\text{Fe}^{3+}}$ 与 $\overrightarrow{\text{Fe}^{3+}}$ 相互抵消, 剩下 $\overrightarrow{\text{Me}^{2+}}$ 产生自发磁化。这种类型的铁磁性为亚铁磁性, 其与前述的不成对电子数与实际材料的饱和磁化强度 M_s 的倾向相一致。另外, 表 2-4 中列出的实际软磁铁氧体, 如 Mn-Zn, Ni-Zn, Cu-Zn 等中, 都添加不具有磁矩的 Zn。其理由一般认为是, 添加 Zn 的大部分占据 8a 位置, 从而把原来占据 8a 位置的 Fe 离子挤到 16d 位置, 从而产生铁的磁矩。

表 2-4 正尖晶石铁氧体和反尖晶石铁氧体

| | 正尖晶石铁氧体(一个分子) | 反尖晶石铁氧体(一个分子) |
|---------------|--|---|
| 16d 位置(八面体间隙) | $2 \times \text{Fe}^{3+}$ | $1 \times \text{Me}^{2+} + 1 \times \text{Fe}^{3+}$ |
| 8a 位置(四面体间隙) | $1 \times \text{Me}^{2+}$ | $1 \times \text{Fe}^{3+}$ |
| 习惯表示 | $\text{Me}^{2+}[\text{Fe}_2^{3+}]\text{O}_4$ | $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{3+}\text{Me}^{2+}]\text{O}_4$ |
| 代表性物质 | Zn 铁氧体(顺磁性) | Mn-Zn 铁氧体 Ni-Zn 铁氧体 Cu-Zn 铁氧体 磁铁矿(Fe_3O_4) (铁磁性→亚铁磁性) |

多晶铁氧体一般由粉末冶金法制作, 其典型微细组织如图 2-26 所示, 一般由数微米~数十微米的晶粒和晶界构成。通常在晶界及其交汇点、晶粒内存在气孔和析出物等。晶粒大小及晶界的化学性质对磁学特性有很大影响。当晶粒尺寸比单磁畴粒子直径大时, 一个晶粒会分成磁矩反平行取向的磁畴。一般说来, 晶界成分及磁畴结构不同于晶粒内部。对于 Mn-Zn 铁氧体来说, 晶界电阻率一般高于晶粒电阻率。

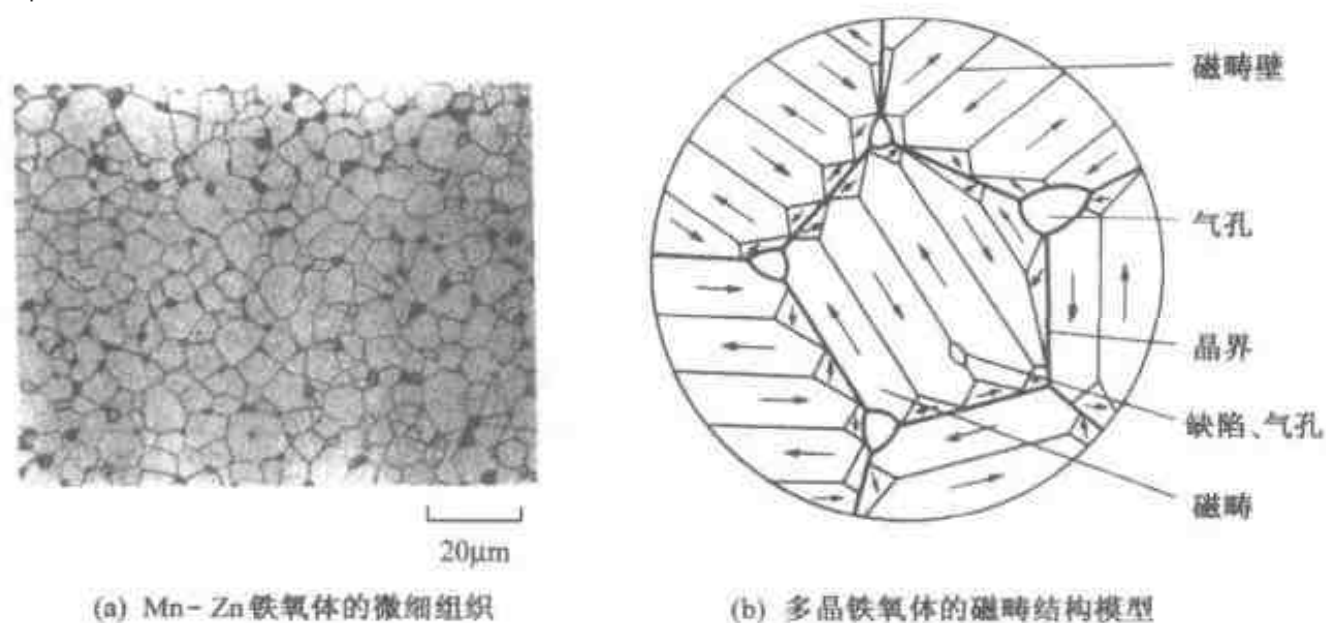


图 2-26 多晶铁氧体的微细组织

多晶铁氧体的磁化过程与图 1-13 所示相类似。为了控制晶粒大小及晶界成分与结构,往往进行成分添加,表 2-5 表示微量成分对 Mn-Zn 铁氧体的影响效果。添加的目的是有选择地控制饱和磁通密度、居里温度、温度特性、热膨胀系数等。

图 2-27 表示代表性软磁铁氧体的使用周波数带域,表 2-6 给出各类铁氧体的用途。在数兆赫以下,用得最多的是饱和磁通密度及磁导率均较高的 Mn-Zn 铁氧体(见表 1-4)。在此系统中,存在晶体磁各向异性及磁致伸缩均为零的成分范围,

表 2-5 微量成分对 Mn-Zn 铁氧体的影响效果

| 群 | 代表性化合物 | 作用效果 | 备 注 |
|-----|--|----------------------|-------------------------------------|
| 1 群 | CaO, SiO_2 | 形成晶界高电阻层促进烧结 | 用于高性能铁氧体的制造中,效果显著 |
| 2 群 | $\text{V}_2\text{O}_5, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{In}_2\text{O}_3$ | 促进晶粒生长 | 用于需要较大晶粒、要求高磁导率的材料 |
| 3 群 | $\text{Ta}_2\text{O}_5, \text{ZrO}_2$ | 抑制晶粒生长 | 用于需要较小晶粒、要求低损耗的材料 |
| 4 群 | $\text{B}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5$ | 微量添加即能明显促进晶粒生长;降低电阻率 | 即使添加 50×10^{-6} 左右,也有明显效果 |
| 5 群 | $\text{MoO}_3, \text{Na}_2\text{O}$ | 抑制第 4 群的效果 | 与第 4 群相互配合添加 |
| 6 群 | $\text{SnO}_2, \text{TiO}_2, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{CoO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{MgO}, \text{NiO}, \text{CuO}$ | 置换主成分,固溶于尖晶石晶格中 | 添加的目的是有选择地控制饱和磁通密度、居里温度、温度特性、热膨胀系数等 |

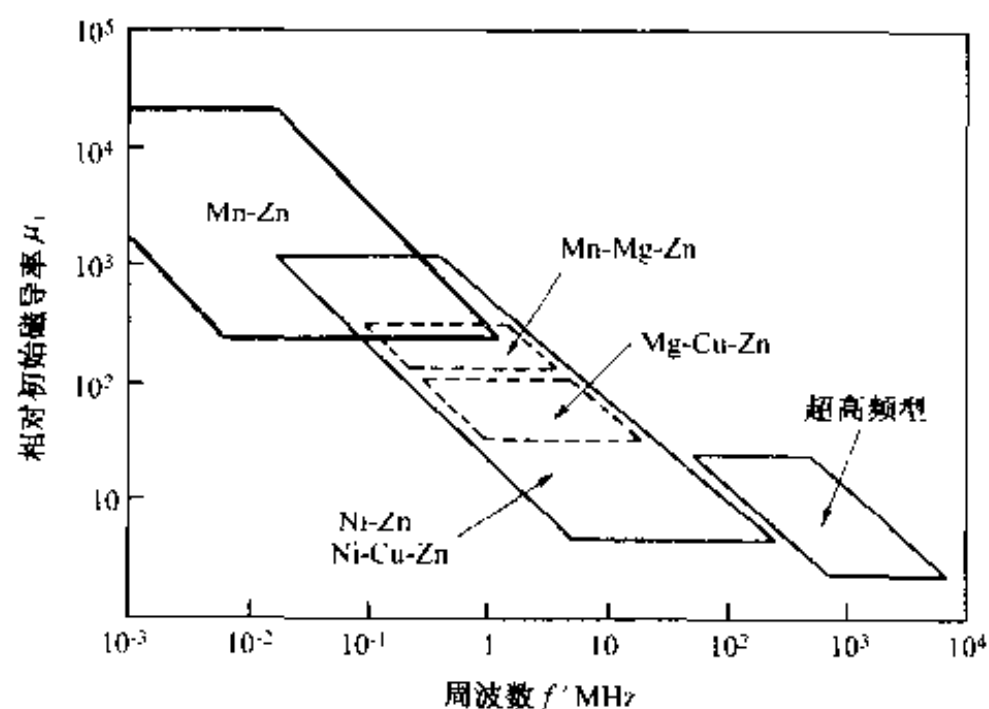


图 2-27 主要软磁铁氧体的相对初始磁导率及使用周波数带域

而且通过增加晶粒尺寸等可使磁畴壁容易运动。在这种尖晶石型铁氧体中,既能获得最高的磁导率,又能获得最高的饱和磁通密度。但是,这种成分的 Mn-Zn 铁氧体,由于电阻率很低,在高周波段损失急剧增加而不能使用。

表 2-6 软磁铁氧体的代表性用途

| 用 途 | 使用周波数 | 铁氧体的种类 | 要求的特性 |
|-----------------|---------------|------------------------|----------------------------|
| 通讯用线圈 | 1 kHz~1 MHz | MnZn | 低损耗 低温度系数 感抗调整 |
| | 0.5~80 MHz | NiZn | |
| 脉冲变压器 | | MnZn NiZn | 高磁导率 低损耗 低温度系数 |
| 各种变压器 | ~300 kHz | MnZn | 高磁导率 高饱和磁通密度 低损耗 |
| 回扫变压器 | 15.75 kHz | MnZn | 高磁导率 高饱和磁通密度 低电力损耗 |
| 偏转扼 | 15.75 kHz | MnZn MnMgZn NiZn | 精密形状 高磁导率 高电阻率 |
| 天线 | 0.1~50 MHz | NiZn | μQ 积大 温度特性 |
| 中周变压器 | 0.3~200 MHz | NiZn | μQ 积大 温度特性 感抗调整 |
| 磁 头 | 1 kHz~10 MHz | MnZn | 高饱和磁通密度 高磁导率 耐磨损性 |
| 隔离器、单向波导 相位器 | 30 MHz~30 GHz | MnMgAl YIG YIG | 张量磁导率 饱和磁通密度 共振半高宽 |
| 感温开关 | | MnCuZn | 居里温度 |

软磁铁氧体广泛用于宽带域变压器、噪声滤波器、通讯用变压器等。由于这些用途与信号处理相关,大多用的是铁氧体在弱磁场下的特性。近年来,铁氧体用于强磁场的情况越来越多,从而软磁铁氧体中饱和磁通密度最高的 MnZn 铁氧体的特性得以发挥,作为电源变压器及扼流线圈的磁芯等用得越来越多。在这些用途

中,饱和磁通密度高是最重要的条件。当然,在工作周波数比较低的场合,硅钢、钼坡莫合金等金属系磁性材料有其固有优越性,但在数千赫到数兆赫的高周波带域,由于涡流损耗增加,只能采用 MnZn 铁氧体等。特别称这种用途的铁氧体为功率型铁氧体。由于其适应电源的小型化及高工作周波数的要求,伴随着电子设备的大量普及及轻薄短小化的发展趋势,对功率型铁氧体的需求量会进一步增加。

在数百千赫以上到数百兆赫以下的所谓无线电周波数带域内,主要使用 Ni-Zn 及 Ni-Cu-Zn 铁氧体。在这一周波数带域内,对磁性材料的第一要求是低损耗。如图 2-19 所示,随着周波数增加,涡流损耗特别是残留损耗增加很快。残留损耗主要包括弛豫型损耗和共振型损耗等两种类型,前者是由于磁化的旋转及畴壁的移动迟于交流磁场的变化,从而产生位相差;后者是由于在交流磁场中由铁磁性体内的各向异性磁场等引起(称为自然共振),为高磁导率材料中的低频共振。而且,进入微波带域以后,原来与磁性无关的核外电子的共振等也会造成损耗。Ni-Zn 等铁氧体的电阻率高,涡流损失也小。在该周波数带域中的主要用途有无线电、电视、VTR、摄像照相机等所谓民生电子设备中所用的中周变压器、电感器、棒状天线等,主要是信号处理用的磁芯材料。一般说来,是在烧结体上缠绕线圈构成变压器或电感器,因此难于实现小型化。近年来,采用厚膜技术,将线圈布置在铁氧体内部一次烧成为片式元件,可替代原来的电感器及信号处理用的各种变压器,既实现小型化又方便使用,因此受到广泛重视,其需求量正迅速扩大。而且,随着电子设备向数字化方向发展,由布线噪声及辐射噪声等引起的 EMC 问题逐渐突出,为防止上述噪声,由铁氧体构成的积层式磁芯十分有效,还可作成积层型芯片,其产量正大批量增加。

在从数百兆赫到数吉赫的所谓微波带域,在尖晶石型中可采用 Mg 系、Ni 系、Li 系铁氧体,但用的最多的还是石榴石型铁氧体。其中, YIG ($Y_3Fe_5O_{12}$) 在此带域中损失最多,已广泛用于隔离器(isolator)、循环器(circulator)、封闭器(latching)电路部件。在微波领域,铁氧体是在外部直流磁场的作用下工作的。当在垂直于该直流磁场的方向施加高周波磁场时,在某一周波下会发生因陀螺回旋磁学现象引起的铁磁性共振。在用于法拉第旋转时,该共振所产生的损失越低越好。除此以后,饱和磁化强度、相对介电常数、介电体损耗系数、居里温度等也是非常重要的特性。

2.5 非晶态磁性材料

非晶态(非晶质)如图 2-28 所示,是不具有晶态特性的固体,从能量角度看,如图 2-29 A,B,C 所示,其原子能量与晶态 D 相比,处于较高的状态,由此非晶态材

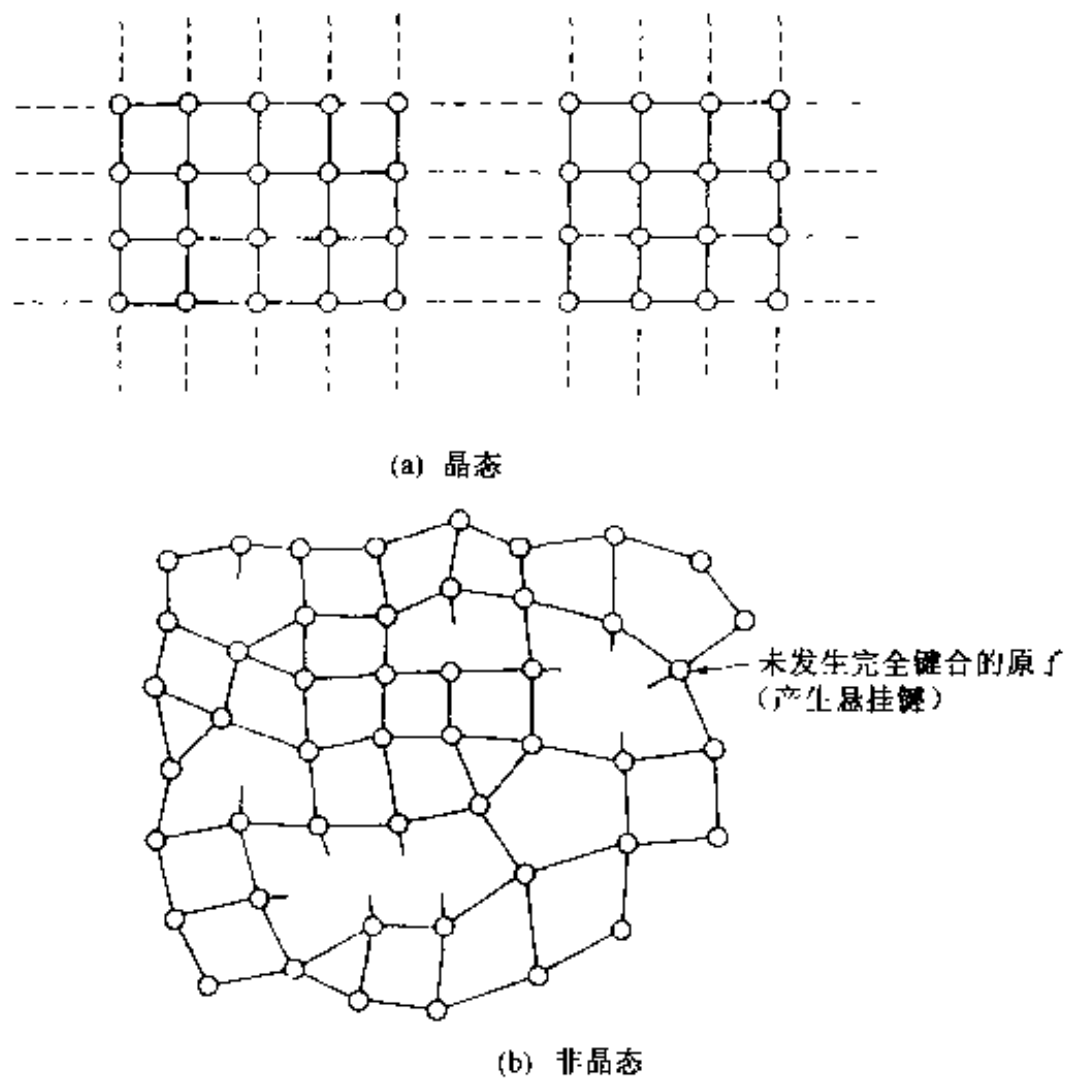


图 2-28 晶态与非晶态的原子排布示意

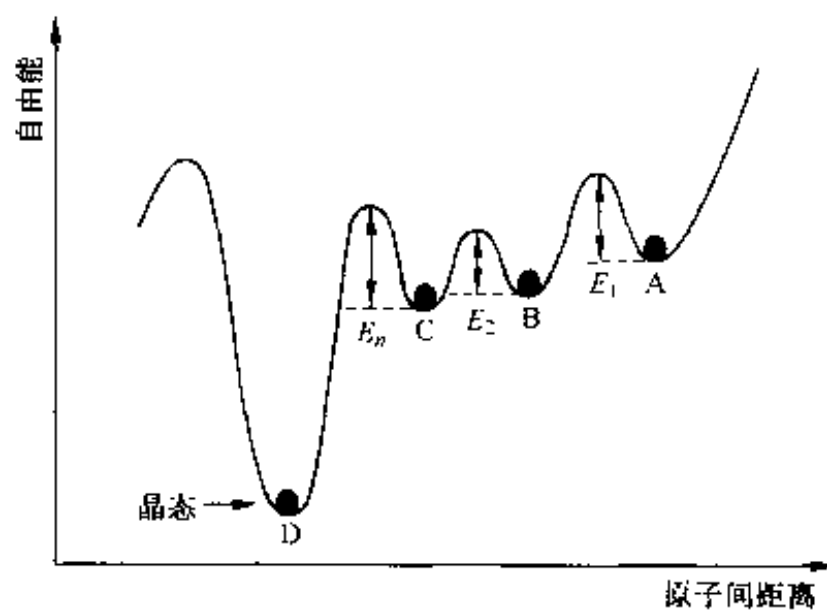


图 2-29 能垒模型

料具有下述特征：

- ① 从原子排布结构看，为长程无序、短程有序；
- ② 不存在位错及晶粒边界；

- ③ 加热具有结晶化倾向;
- ④ 电阻率比晶态材料高;
- ⑤ 一般说来,机械强度较高且硬度较高;
- ⑥ 受放射线等辐照时,辐照性能劣化不明显;

⑦ 作为磁性材料,磁导率高,矫顽力低。由于电阻率高,涡流损耗小。非晶态磁性材料具有优良的综合软磁特性。

非晶态磁性的研究,自1927年美国缅因大学举办非晶态磁性研讨会前后开始活跃。容易非晶化的物质中包括3d过渡金属,这些材料又多属于磁性材料,这种巧合对于非晶态磁性材料的研究开发无疑起到很大的促进作用。

非晶态中的原子,如图2-29中A,B,C所示,处于能量较高的状态,从磁学特性看属于各向同性^①(基本上不存在磁各向异性)。而且不存在阻止畴壁移动的障碍物(晶粒边界、位错等),因此,其矫顽力较小。从非晶态中原子的排布看,具备优良综合软磁特性的先天条件。目前已达实用化的软磁性非晶态材料系统主要有下述三类:

(1) 3d过渡金属(T)-非金属(metalloid)系

其中T为Fe,Co,Ni等;非金属多为B,C,Si,P等。例如,Co-Fe-B-Si非晶薄带(音频磁头等),Fe-Si(磁芯材料),Fe₇₈Si₁₀B₁₂(高磁致伸缩材料)。

(2) 3d过渡金属(T)-金属系

其中T为Fe,Co,Ni等;金属为Ti,Zr,Nb,Ta等。例如,Co-Nb-Zr系溅射薄膜,Co-Ta-Zr系溅射薄膜(VTR磁头,薄膜磁头)。

(3) 过渡金属(T)-稀土类金属(R)系

其中T为Fe,Co;R为Gd,Tb,Dy,Nd等。例如,GdTbFe,TbFeCo等(光磁记录材料)。

表1-4中也列出了非晶态软磁材料的实例。除可获得高磁导率、低矫顽力、高饱和磁通密度等优良的软磁特性之外,利用上述T-R系非晶态材料的克尔效应^②,研究开发光磁记录介质的工作正在进行之中。

应该指出,上述非晶态材料也有其缺点。例如,热稳定性较差;大量生产存在一定难度。而作为实用材料,这些问题都必须解决。

如图2-28、图2-29所示,非晶态材料处于结晶化前的中间状态。从原理上讲,其制备方法分下述几类:

(1) 气相急冷。利用高沉积速率、低基板温度的气相沉积,通过直接由气相凝

① 磁化的难易程度与晶体学方向无关的性质。

② 当光入射到铁磁体表面时,由于光与原子磁矩的相互作用,反射时其偏振面发生旋转的磁光效应称为磁克尔效应。

结成固相的非平衡急冷过程,制取非晶态薄膜。

(2) 液相急冷。通过轧制急冷、甩带急冷、离心急冷及激光照射后冷却(如存储光盘)等非平衡超急冷过程,从液态制取非晶态。

(3) 缺陷导入。通过射线、离子束等照射,在晶体中导入大量缺陷,或者在气相沉积过程中同时用离子束照射导入缺陷,由此可制取非晶态。

(4) 扩散反应。互扩散是从非平衡到平衡的动力学过程。若使晶体扩散过程中出现的某些非平衡状态“冻结”下来,则可能得到非晶态。

以上概要地介绍了非晶态的软磁性。最近一个值得注意的研究动向是,利用这种非晶态薄膜发生晶化的过程中变成超微细晶粒的现象,改善其软磁性,正在研究的系统有 Fe-Cu-M-Si-B(M 为 Nb, Ta, Mo, W, Zr, Hf 等)等。有意思的是,这种开发研究新型软磁薄膜的方法与 2.1 节叙述的改善块体软磁材料性能的方法(采用大晶粒)正好相反,在 2.6.4 节中将进一步介绍。

2.6 磁性薄膜

从表 1-6、表 1-9 和图 1-24 可以看到磁性薄膜的发展概况,1955 年 Blois 发现,坡莫合金薄膜用于高速存储元件具有优良的特性。此后,磁性薄膜在电子设备的超小型化及高可靠性等方面起到十分关键的作用。在此期间,微电子技术经历了晶体管的实用化、IC(集成电路)的出现及急速发展等重要阶段。与此同时,特别是进入 20 世纪 70 年代以后,薄膜的发展应用领域迅速扩大。磁性薄膜的研究开发是从 20 世纪 50 年代后半期应薄膜存储器的市场需求而开始的,几经沉浮,经过几代人的不懈努力,今天在进入信息时代之后,磁性薄膜无论在制备工艺、新材料开发、机理研究以及应用等方面都已成为充满生机的领域。现举几个磁性薄膜应用的实例。

(1) 磁带、磁盘等磁记录介质及薄膜磁头

包括普通水平磁记录介质,高密度磁记录介质(如垂直磁记录、磁泡记录等)以及相应的薄膜磁头。整个磁记录系统应能保证高灵敏度、高密度记录,具有足够高的再生电压,并能防止退磁等。详见图 1-24 及第 5 章的论述。

(2) 光磁记录介质

利用光与自发磁化的相互作用,可存储、读取、以及擦除重写的薄膜光磁记录介质。

(3) 金属超晶格^①

^① 两种以上不同的晶格以数个原子层到数十个原子层长周期地积层,形成的多层结构称为超晶格,超晶格材料会显示出原来晶体所不具有的功能。

有可能通过人工的方法造出自然晶体及非晶态中所不存在的磁性(例如巨磁电阻效应、垂直磁化等),这属于最先进的技术领域之一。

关于磁性薄膜,将分别在磁记录(第5章)、光磁记录(第6章)、引人注目的磁性材料(第9章)等中专门讨论,这里仅介绍一些与薄膜磁性相关的共性问题。

2.6.1 薄膜的自发磁化

从原理上讲,单原子层的极超薄膜也会有自发磁化。关于铁磁性特性,薄膜的居里温度比块体磁性的居里温度要低,而且积层原子层越少(膜厚减小),居里温度越低。随着极限真空度的提高、成膜过程中现场观察技术的进展、以及磁学性能检测技术精细化等,上述事实得以确认。

早期的论文认为,随着膜层逐渐变薄,自发磁化会逐渐消失,这种结论可能是由于氧化作用,膜层的有效膜厚减少等因素造成的。

2.6.2 薄膜的磁各向异性

如式(2-8)所示,依磁化方向不同,内部能量会发生变化,称此为磁各向异性。非晶态材料磁各向异性很低,而对于晶态薄膜来说,其磁各向异性除与晶体结构密切相关外,还会随其微细组织、成膜方法甚至形状的不同而变化。决定于晶体结构及微细组织的各向异性称为晶体磁各向异性;决定于形状的各向异性称为形状磁各向异性;而在外加磁场中成膜,或通过热处理及急冷等过程,人为地使磁化方向指向易磁化方向(单轴磁各向异性)而获得的各向异性称为诱导磁各向异性。

关于薄膜的磁各向异性,根据式(1-33)和式(1-34)可以看出,其自发磁化难以指向膜厚方向(垂直于膜面方向)。也就是说,当自发磁化方向与膜面呈一定倾斜角 θ 时,由薄膜面上下出现的“自由磁荷”产生反磁场 H_d ^①,抵抗自发磁化垂直成分的部分 $H_{d\perp}$ 为

$$H_{d\perp} = -\frac{|M_s| \sin\theta}{\mu_0}, \left(\text{其最大值 } H_d = -\frac{|M_s|}{\mu_0} \right) \quad (2-12)$$

由此产生的单位体积的静磁能 U ^②为

$$U = -\frac{1}{2} \int H_{d\perp} M_s dv = \frac{|M_s|^2 \sin^2\theta}{2\mu_0} \quad (2-13)$$

① 设膜面无限宽,根据式(1-34), $H_d = -\frac{|M_s|}{\mu_0}$ 。

② 最大静磁能 $U_{\max} = \frac{|M_s|^2}{2\mu_0}$

即,当 $\theta=90^\circ$ (垂直于膜面方向)时,若磁各向异性能比 U_{\max} 大,则自发磁化可以与膜面垂直。上式用CGS单位表示时为下述形式:

$$U_{\max} = 2\pi |M_s|^2$$

因此,当 $\theta=0$,即自发磁化躺在膜面上(平行于膜面方向)时最为稳定。这种由形状、尺寸诱发的磁各向异性称为形状各向异性。

一般情况下薄膜的易磁化轴位于膜面之内,如果能在一定条件下,使易磁化轴垂直于膜面方向,则可使磁记录介质的记录密度明显提高。因此,从应用角度看,这是一项非常重要的技术。由测射镀膜法沉积的 Co-Cr, Gd-Co 等薄膜等具有图 2-30 所示的柱状组织。在压力较高、基板温度较低的成膜条件下,可以获得典型的柱状组织。一个个垂直于膜面排列的柱状体并不一定是单晶体,而且其中含有

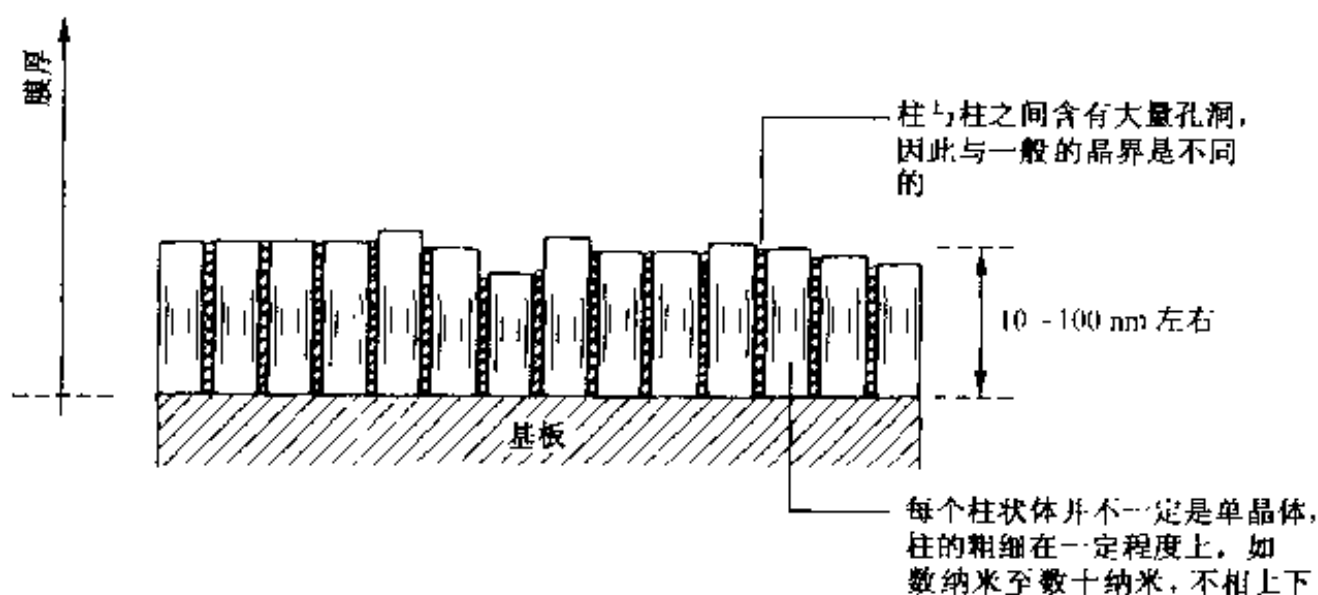


图 2-30 薄膜的柱状结构

大量的堆垛缺陷。柱与柱之间不同于晶粒边界组织那样的非晶态,其中含有很多空洞(void),表明柱状晶体是一个个独立生长而成的。不像普通晶体组织那样,晶粒与晶粒之间存在紧密联系,通过晶界相互制约、彼此协调。因此,每个柱状晶的磁各向异性因形状各向异性的效果,晶轴方向即为轴磁各向异性方向。

另一方面,在 GGG 单晶体($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, 非磁性石榴石)的(111)基板上通过液相外延^①法生长石榴石^②膜时,也容易诱发垂直磁各向异性,这可能是由于稀土金属离子容易加入到特定的晶格格点位置,使外延生长时产生特定的晶体学取向所致。GGG 单晶基板上外延生长的 YIG^③($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, 磁性石榴石的一种)也容易以垂直膜面的方向为易磁化轴,其磁畴结构如图 2-31(a)所示。这种带状磁畴结构随外部磁场 H_B 的施加以及逐渐增加,磁化方向向下的带状磁畴逐渐减少,在某一偏置磁场强度之下,会形成如图 2-31(b)所示的圆柱形孤立的磁畴,一般称这种磁畴为磁泡或泡状磁畴(bubble magnetic domain)。如图 2-31(c)所示,若上述偏置磁场 H_B 进一步加大,该磁泡直径会随着变小,当 H_B 达到某一数值时,磁泡会消失。现

① 外延(epitaxy):在单晶基板的晶面上,按一定的晶体学取向关系生长另外的单晶称为外延。若生长的单晶与基板同种类,则称为同质外延,不同种类称为异质外延。其概念图如图 5-44(d),(e),(f)所示。

② $\text{R}_3\text{Fe}_2\text{O}_{12}$ (R: Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er 等稀土元素)。

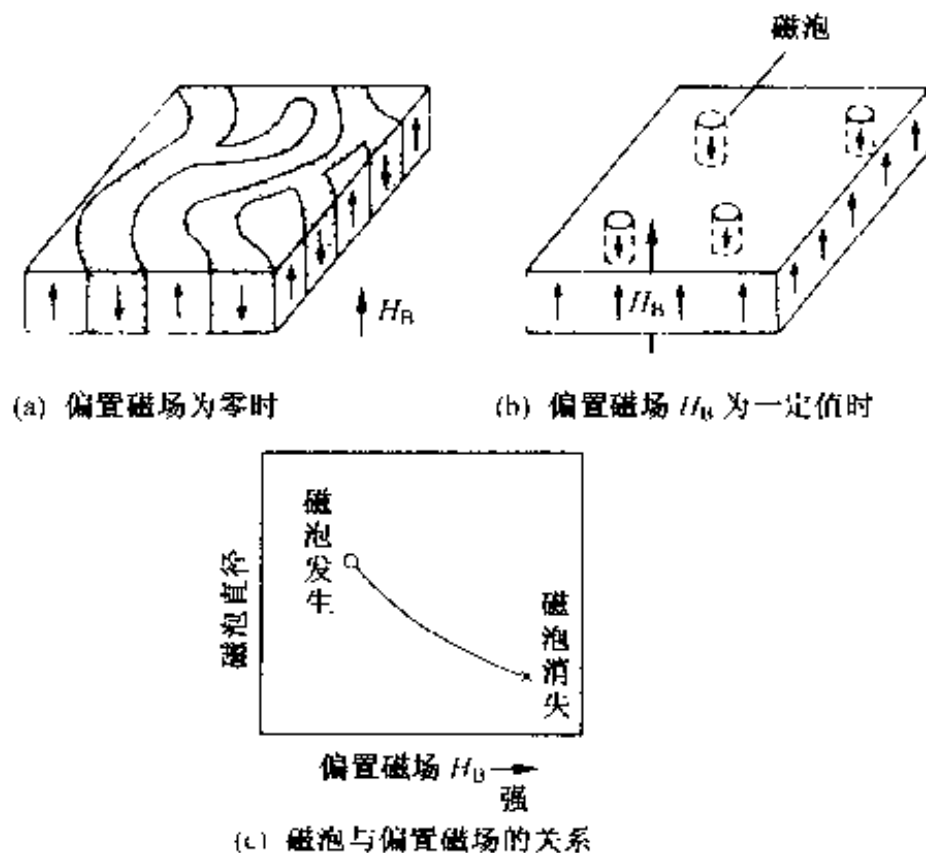


图 2-31 磁泡结构示意图

在可以得到直径为 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 的磁泡,从而有可能用于高密度信息记录,而且有望用于电子计算机的高速存储器等,现正在投入相当大的力量进行研究。关于高密度磁记录用的磁泡材料将在 5.5 节中论述。

2.6.3 薄膜的磁畴结构和畴壁

上面叙述了磁泡的磁畴结构,但一般说来,薄膜磁畴如图 1-21 所示,为了降低静磁能,一般要分割为多个磁畴,构成多磁畴结构。在一般的薄膜中易磁化轴位于膜面之内,构成图 1-21(d)所示的闭路磁畴结构。上述的垂直磁化膜仅在特殊的制膜条件下才能获得。

薄膜因膜厚不同,其畴壁结构会发生变化,随膜层由薄变厚,畴壁依次按 Néel 畴壁、枕木畴壁、Bloch 畴壁的顺序变化,其原因可解释如下。

畴壁能 E_{vw} 可表示为下列因素之和

$$E_{\text{vw}} = U_{\text{ex}} + U_{\text{a}} + U_{\text{ms}} \quad (2-14)$$

式中, U_{ex} 为交换相互作用能; U_{a} 为磁各向异性能; U_{ms} 为静磁能。图 2-32 是针对坡莫合金薄膜的计算实例,在膜层较薄时,膜的上下两面出现自由磁荷,按式 (1-35) 静磁能变得很高,原子磁矩在膜面内旋转,选择 Néel 畴壁;随着膜厚变厚,处于 Bloch 与 Néel 畴壁之间的枕木畴壁能量较低;而膜层进一步加厚, Bloch 畴壁变得有利。

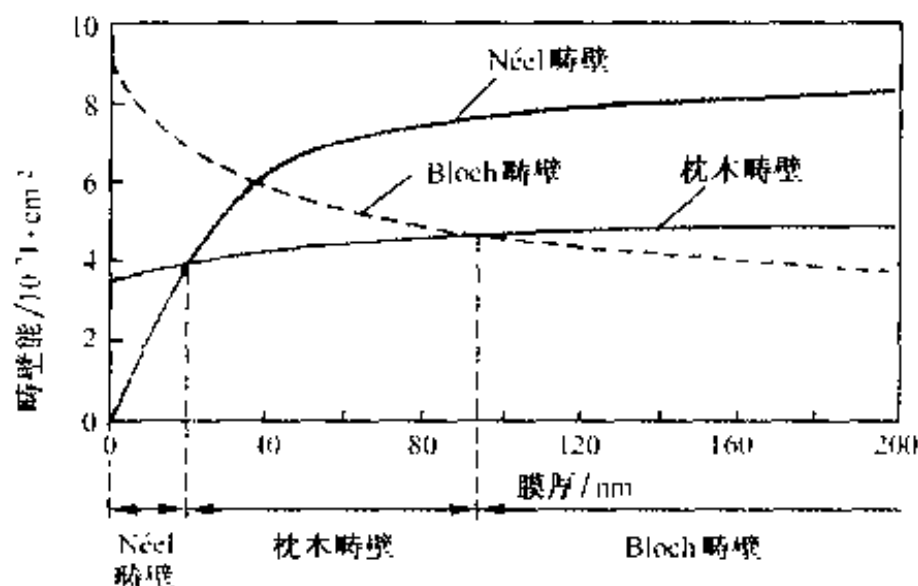


图 2-32 坡莫合金薄膜在不同膜厚下各种畴壁能的对比

2.6.4 通过组织微细化改善薄膜的软磁性

如 2.5 节所述,通过非晶态合金结晶化获得微细晶组织可改善软磁特性;而对块体磁性材料来说,如图 2-8 所示,改善其软磁特性的传统方法是使晶粒粗大化。看来不同材料改善其软磁特性的方法是不同的。对于薄膜材料来说,无论从理论上还是实验上都已确认,晶粒微细化确实能使矫顽力降低。通过晶粒微细化改善软磁特性的研究从 20 世纪 80 年代开始,目前已成为一个重要的研究方向之一。

晶粒微细化的主要措施有:

(1) 利用物理效应

- ① 非晶态结晶化(包括通过添加元素);
- ② 多层化;
- ③ 在低基板温度、低沉积速率下成膜;
- ④ 利用离子束辅助沉积。

(2) 利用化学效应

- ① 固溶置换式元素(例如,Fe 中添加 Zr, Hf, Nb, Ta 等);
- ② 固溶间隙式元素(例如,Fe 中添加 C, B, N 等);
- ③ 组合添加上述元素。

Finemet(成分为 Fe-Cu-Si-B-M, M 为 Nb, Ta, Mo, W, Zr, Hf 等)可以作为超微细晶粒软磁合金的一例。该合金由单辊急冷法等制成非晶薄带(甩带法),再经适当的热处理可获得超微细晶组织(平均粒径 $D \approx 10 \sim 20$ nm)。这样获得的材料,其矫顽力 H_c 和初始导磁率 μ_i 与平均粒径的关系分别为:

$$H_c \propto D^6, (H_c \text{ 在 } 0.5 \sim 5 \text{ A/m 之间}) \quad (2-15)$$

$$\mu_i \propto D^{-6}, (\mu_i \text{ 在 } 2 \times 10^1 \sim 1 \times 10^5 \text{ 之间}) \quad (2-16)$$

由此可以明显地看出软磁性随微晶化而改善的倾向。其原因除了晶体磁各向异性常数 K 与 D^6 成比例之外,磁致伸缩常数 λ_s 的减少还与晶界及晶粒内相的组织结构有关。

利用多层化改善软磁性的机理是,当多层膜中存在晶格失配度^①时,则可使多层积层膜的晶粒微细化。离子束溅射获得的 Fe 多层膜中,晶格失配度为 1%,由此引起的晶粒微细化明显地改善了 Fe 膜的软磁特性,实验发现其矫顽力达到最小值,相对磁导率达到最高值。而且,多层膜的周期变小,会促进晶粒微细化,并且可使矫顽力 H_c 进一步下降,相对磁导率进一步上升。

上面介绍了两种通过晶粒微细化改善软磁性的结果。通过控制晶体组织改善磁性,无论从技术角度,还是从物理学角度,必将进一步展开。

2.6.5 金属超晶格与磁性

一般说来,物质的性质取决于 $10 \sim 100$ 个原子为单位的原子团,现在已有可能以原子为单位进行组装,从而为人造物质创造了条件。图 1-25 中例举的利用量子阱、超晶格、隧道显微镜原理,进行原子移动和组装等人造物质的研究工作目前正在各国展开。实际上,量子阱实用元件已经用于激光领域。1969 年江崎等人发现,用 10 nm 左右的异种物质的半导体晶体相互积层,该物质显示出原来晶体所不具有的功能,称此物质为超晶格(super lattice,又称人工晶格)。大约在 20 世纪 80 年代初,为了发现新的功能,对金属也开始了超晶格的研究。金属超晶格,又称金属多层膜等,如图 2-33(b)所示,实质上是原子量级的积层结构。

对金属超晶格磁性的研究,自 1986 年前后开始,还是相当新的领域,但由于以制取尖端磁性材料为目的,从新材料和物理效应两个方面都引起人们的极大兴趣,现举几个实例。

(1) 巨磁电阻效应(GMR:giant magnetoresistance)

对金属及半导体施加磁场会引起电阻的变化,这种现象称为磁致电阻效应,这是早已知道的事实。当产生的电流与磁场平行时称为纵磁致电阻效应,而产生的电流与磁场垂直时称为横磁致电阻效应。对于铁磁性材料来说,纵磁致电阻效应更高些,而横磁致电阻效应更低些。到目前已知的磁致电阻变化率高的材料有 NiCo 合金等,其变化率最高达 6% 左右。实际应用这种效应的,例如磁头和磁传感器等,为了能更加敏感地接收信号的变化,一般多采用软磁材料,如坡莫合金等,

^① 参看后面的图 2-33,晶格失配度 $= \frac{|\text{基准晶体的晶格常数} - \text{积层晶体的晶格常数}|}{\text{基准晶体的晶格常数}} \times 100\%$ 。当膜厚增加时,失配会以弹性能的形式释放在某一膜厚范围内,形成失配位错。有点像地震与活断层之间的关系。

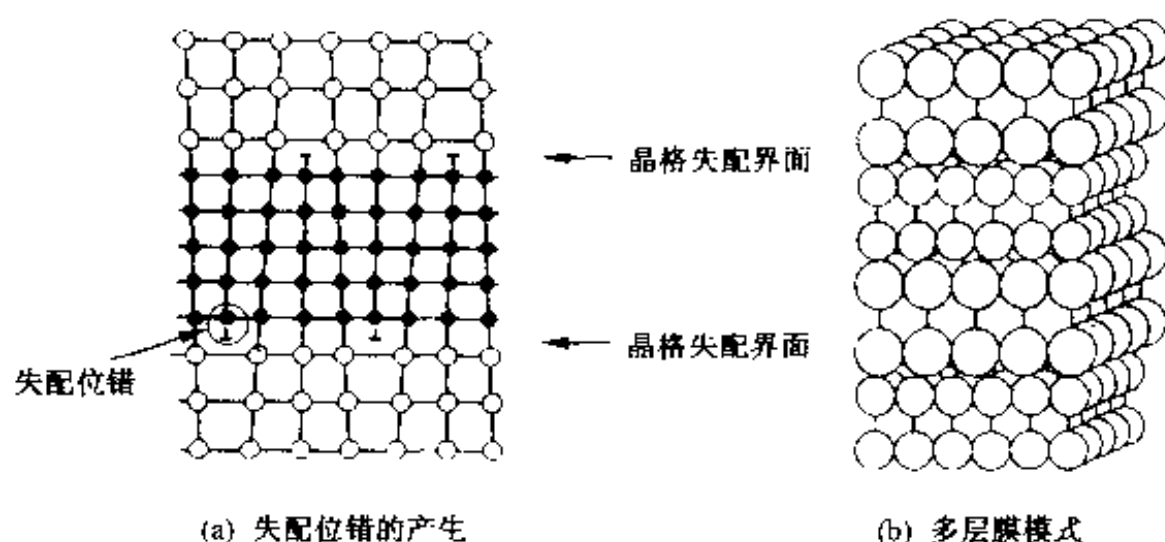


图 2-33 由于多层膜界面的晶格失配而形成的垂直磁化机制

这类材料的磁致电阻变化率最高达 4% 左右。

1988 年,法国 Baibich 等人发现的 Fe/Cr 60 层超晶格的磁致电阻变化率为 16%,达到相当高的数值。此后发现的 Co/Cu 60 层超晶格的磁致电阻变化率更高。现在称这种效应为巨磁电阻效应。目前,从物理和应用两方面都在对其进行广泛的研究。现已确认,即使在室温,其磁致电阻变化率也可高达 60%^①。

GMR 效应的产生机制与积层膜间通过界面的磁耦合密切相关。考虑到积层缺陷的影响,要通过外延生长等技术实现超晶格,目前还需要更加详细的研究。从实际应用角度看,在目前已达到实用化的 MR 效应再生用磁头、磁传感器等方面已产生新的技术突破(详见 9.2 节)。

(2) 非铁磁性元素通过超晶格实现铁磁性化

像 Mn 和 Al 等本来属于非铁磁性元素,但通过超晶格可以实现铁磁性化,这种现象自 20 世纪 80 年代发现以来,一直在进行研究。通过研究不仅能制取 Mn-Al 铁磁性合金层,而且还确认其铁磁性起源于积层结构,同时其磁各向异性随积层数的奇偶性发生变化。

(3) 超晶格垂直磁各向异性(PMA; perpendicular magnetic anisotropy)

对于 Co/Pt, Co/Pd 等多层膜来说,其磁各向异性决定于 Co 层的厚度。Co 层厚时,形状磁各向异性起主要作用,磁化方向位于膜面之内,即水平磁化比较稳定,而当 Co 层为超薄层时,显示出垂直磁化特性。实验证明,在 Co/Pt 多层膜中,若 Co 的膜厚在 1.4 nm 以下,而在 Co/Pd 多层膜中,若 Co 的膜厚在 0.8 nm 以下,则易磁化轴容易垂直化,即显示出垂直磁化特性。尽管这种垂直各向异性的产生机

^① 1995 年初发现,钙钛矿型氧化物(Pd-Ca-Mn-O)在液氮(-269°C)中冷却,其电阻从 $10^6\ \Omega$ 激降到 $10^{-3}\ \Omega$,即所谓 CMR 效应,参照 9.2 节。

制尚不十分清楚,但既然伴随超薄 Co 膜的存在而出现,估计必然与界面效应相关,因此,这种垂直磁各向异性又称为界面各向异性。关于界面各向异性的模型,有下面两点考虑:

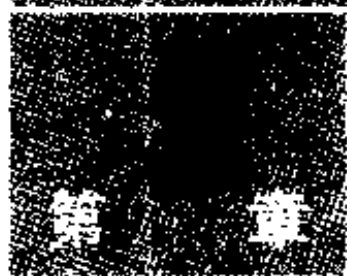
① 如图 2-33 所示,晶格失配产生弹性应变,由此产生磁弹性效应。

② 界面处晶体的对称性降低,因此出现晶体磁各向异性。

但是,目前这些机制尚未完全确认。PMA 有可能使存储单元变得更小,在当前的信息时代,作为超大量信息的高密度记录、存储介质,正在期待新的技术突破。在 6.5.3 节中将详细讨论。

(4) 铁系软磁性多层膜(高饱和磁化强度、高磁导率)

Fe/FeHfC 铁系多层膜显示出优良的软磁性,其饱和磁化强度 M_s 达 2.0 T,相对磁导率达 3 700,矫顽力达 24 A/m,达到相当高的水平。



高矫顽力材料

高矫顽力材料(硬磁性材料)又称永磁材料。地球本身就是一个大永磁体。人类与磁性的接触也是从偶然碰到天然磁铁(磁铁矿 Fe_3O_4)开始的。一般说来,从工业应用角度看,电磁铁更适合于重工业应用。在磁性材料开发前期,高矫顽力材料也不像高磁导率(软磁性)材料那样丰富多样。但近年来,高矫顽力材料却以全新的面貌崭露头脚。这一方面是由于,对于要求稳定的高静磁场的马达以及扩音器类等小型马达、电动机以及核磁共振(NMR: nuclear magnetic resonance, 后面将讨论)等大型仪器设备等方面的应用,高矫顽力材料有其独到之处;另一方面,具有高饱和磁化强度、高矫顽力、高磁能积,同时相对于 Sm-Co 合金价格低廉的 Nd-Fe-B 稀土永磁的出现,实现了永磁材料的重大突破。而且,粘结磁体的开发,一改永磁材料硬而脆的缺点,对轻薄短小以及异型的永磁部件可以直接成型,能充分满足小型、特种等仪器设备的要求。特别是,随着磁性器件,尤其是信息、通讯、计算机领域所用器件(如 HDD, FDD, CD-ROM, FAX 等)向小型化、轻量化、高速化、低噪声化方向发展,对新型永磁材料的需求量越来越大。高矫顽力材料已成为高技术发展的关键材料之一。

近几年来, Nd-Fe-B 系永磁体的生产、研究开发工作发展迅速。仅以 1995 年为例,全球的 Nd-Fe-B 系永磁体的产量超过 5 500 t。日本 1995 年稀土永磁体产量达 2 299 t(年增长率 17%),其中绝大部分是烧结 Nd-Fe-B 系磁体,如图 3-1 所示。1995 年的稀土粘结磁体可望达到 545 t(Nd-Fe-B 系粘结磁体约 485 t)。日本是生产 Nd-Fe-B 系永磁体最多的国家,其产量约占世界总产量的 50%。中国 1995 年 Nd-Fe-B 系磁体的产量约 1 700 t(1994 年 1 200 t),年增长率 $\approx 41\%$,已成为世

界上生产 Nd-Fe-B 系磁体的第二大国。目前,中国几乎全是烧结 Nd-Fe-B 系磁体。在美国的中美合营的 Magnequench International Inc. 1995 年生产的快淬 Nd-Fe-B 系磁体合金粉末超过 1 000 t。2000 年 3 月,中国京磁公司购买了日本住友特殊金属公司 Nd-Fe-B 制造技术专利。近年来,高矫顽力材料在国内外都呈现蓬勃发展的形势。

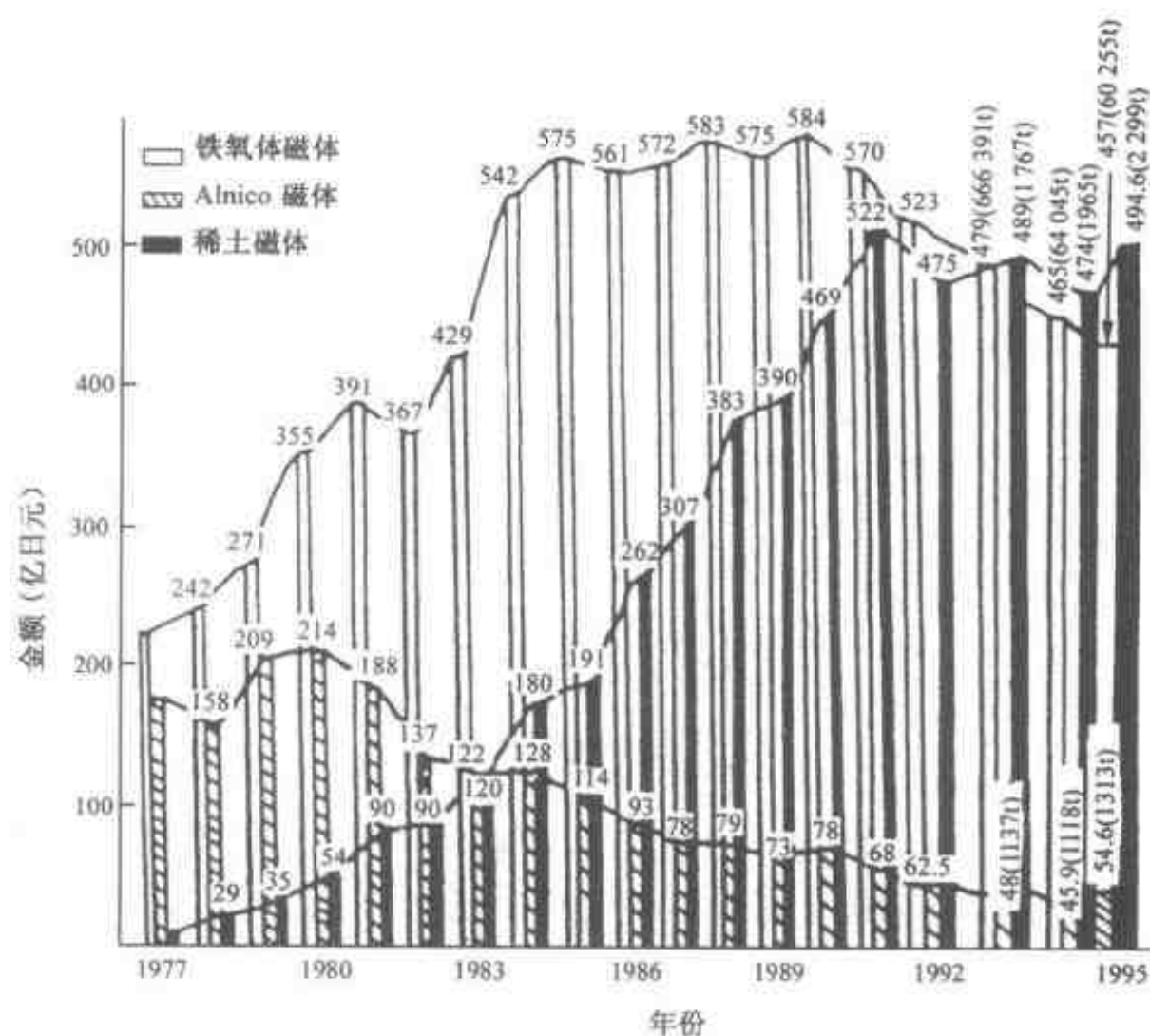


图 3-1 日本永磁材料产值的变化

3.1 永磁体的强度

对永磁体最基本的要求是,一旦被磁化,其磁化应该具有难以失去的特性。典型的材料如表 1-5 所示。永磁体由外界储存的静磁能 U 可表示为

$$U = -\frac{1}{2} \int_{\text{永磁体}} \mathbf{B} \cdot \mathbf{H} dV \quad (3-1)$$

式中, dV 为永久磁体的体积元。显然,在 U 取最大值的条件下使用最为有利。充磁后的永磁体,处在由式(1-34)表示的自身磁荷所产生的反磁场中。因此,在图 1-14(a)的第 2 象限,即退磁曲线上显示出的性能,在反磁场中磁通密度会减少,但由式(3-1)可以理解, $-\mathbf{B} \cdot \mathbf{H}$ 越大、体积越大,其性能越高。为了定量地理解永磁

滞回线。当在磁体中加上负方向的反磁场时, J 就会从 J_r 沿第二象限的曲线下降。随 J 的下降, 由式(3-2)可知, 反磁场也会下降。因此, J 与 H_d 取二者平衡的曲线上的值。如果磁滞回线为直角, J 不因反磁场的存在而降低, 则 H_d 也不变化。在这种情况下, 从磁体中可取出的磁场是从 J_r 简单地减去反磁场的差值。

但是, 在永磁体磁性材料中, 按习惯都采用磁通密度 B , B 中即含有外加磁场的贡献又含有反磁场的贡献。据此, 考虑到反磁场 $\mu_0 H_d$, 磁体的磁场可用磁通密度表示为

$$B_d = J_d + \mu_0 H_d \quad (3-3)$$

式中, 建立了磁通密度与反磁场 $\mu_0 H_d$ 间的关系, 前者用 B_d 表示。再利用式(3-2), 则上式可写成,

$$B_d = J_d - N_d J_d = (1 - N_d) J_d \quad (3-4)$$

即 B_d 可用 J_d 和 N_d 表示。由上式可以看出, 从 $N_d=0$ 磁体无限长的状态, 随着长度变短, 直到 $N_d=1$ 的状态, 构成图 3-2 中所示的 $B_d \sim \mu_0 H$ 曲线(虚线), 称此为退磁曲线。显然, 因磁体形状不同, 其形成的磁场会发生变化。

还应指出, 称 $B_d/\mu_0 H_c$ 为磁穿透(permeance)系数 p , 对于长形磁体来说, H_d 小从而 p 高, B_d 取 $B_r = J_r$ 附近的值; 对于 p 系数小的形状的磁体, B_d 要比 B_r 的值小得多。

例如, 对于薄板磁体, 沿厚度方向即使被磁化, 由于 $N_d=1$, 则 B_d 也几乎等于零, 尽管是磁体, 却难以发挥永磁体的功能; 但是, 对部分的微小面积磁化, 只要保证磁化方向在相对较长的方向, 由于 N_d 小, 该微小部分也可以发挥永磁体的功能。

3.1.2 决定永磁体强度的指标——最大磁能积 $(BH)_{\max}$

永磁体的磁场随其形状不同而变化。基于这一现象, 下面讨论磁场的强度与永磁体体积间的关系。

设断面积为 S , 长度为 L 的磁体在长度方向被磁化。若其磁通密度为 B_d , 则有 SB_d 的磁场可从永磁体中取出, 即其磁通量为 $\Phi = SB_d$ 。 S 相同, 若 L 加长, 由于反磁场减小, 则磁通量 Φ 升高; 但是, 即使 L 为无限长, 反磁场系数等于零, B_d 也不会取超过 J_r 的值, 换句话说, J_r 为 B_d 的最大值。应指出的是, L 变长, 磁体的体积 V 也必然增加, 而超过一定的长度之后, 每单位体积中的磁场反而减小。这表明, 存在某一长度, 在该长度下, 每单位体积的磁场为最大。

相反, 当磁体长度保持一定, 而其断面积增加时也有类似的情况。由于 S 的增加, 反磁场增加, 引起 B_d 下降。因此, S 扩大到 2 倍, 并不能保证 Φ 增加到 2 倍。也就是说, 断面积增加到一定的大小之后, 再增加却会造成单位体积磁场的下降。

由于形状引起 B_d 的变化,对于永磁体来说,单位体积磁场取最大的形状是确定的。该形状随由退磁曲线所表示的永磁体的磁学特性不同而异,但永磁体单位体积磁场能取最大值的形状与其单位体积的磁场取最大的形状是一致的。即,反磁场 $\mu_0 H_d$ 与永磁体工作点磁通密度 B_d 之间相互作用的磁场能与 B_d 和 H_d 之积成比例。若某一形状对应的单位体积的磁场能取最大,则其对应的磁场也取最大值。

图 3-4 表示退磁曲线及该曲线上对应的 B_d 与 H_d 的乘积曲线。当 $H_d=0$ 时, $B_d H_d=0$; 同样,在曲线与 $\mu_0 H$ 轴的交点, $B_d=0$, 也有 $B_d H_d=0$ 。在这两点之间 $B_d H_d$ 存在最大值,称其为最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 。由于单位制关系

$$B: [\text{T}] = [\text{Wb}/\text{m}^2] = [\text{V} \cdot \text{s}/\text{m}^2]$$

$$H: [\text{A}/\text{m}]$$

所以有

$$BH: [\text{VA s}/\text{m}^3] = [\text{J}/\text{m}^3]$$

如果永磁体的尺寸比取 $(BH)_{\max}$ 的形状,则能保证该永磁体单位体积的磁场能为最大。

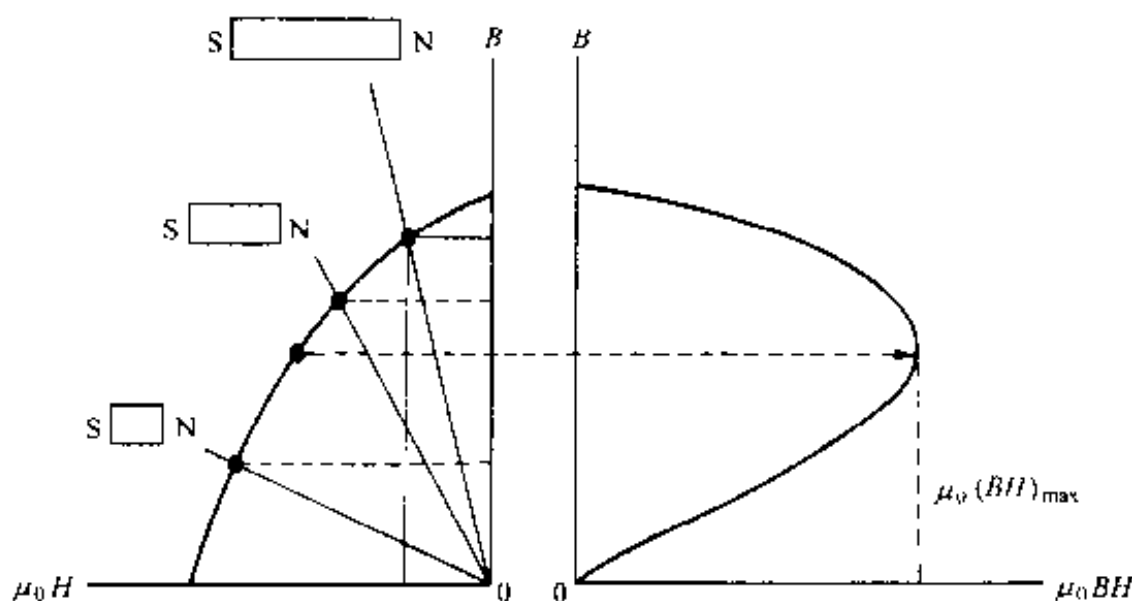


图 3-4 退磁曲线与 $\mu_0 (BH)_{\max}$ 的关系

如上所述,可以根据 $(BH)_{\max}$ 确定各种永磁体的最佳形状。在最佳形状下,再根据能获得磁场的大小来比较不同永磁体的强度。即, $(BH)_{\max}$ 最高的磁体,产生同样磁场所需的体积最小;而在相同体积下, $(BH)_{\max}$ 最高的磁体获得的磁场最强。因此, $(BH)_{\max}$ 是评价永磁体强度的最主要指标。

目前研究开发成的稀土永磁,其 $(BH)_{\max}$ 已接近 $450 \text{ kJ}/\text{m}^3$,与普通磁钢的 $8 \text{ kJ}/\text{m}^3$ 相比,最大磁能积提高了近 60 倍,可见永磁材料发展之迅速。正是基于此,为永磁材料的应用推广提供了坚实的基础。

3.1.3 $(BH)_{\max}$ 的理论值

以饱和磁极化强度 J_s 为基准,并由此达到的 $(BH)_{\max}$ 的最高值,称为 $(BH)_{\max}$ 的理论值。该理论值可由下述条件求出。在图 3-5 所示的矩形磁滞回线中,若矫顽力 H_{cJ} 充分大, $(BH)_{\max}$ 在数值上等于 J_s 的 1/2 与其对应的磁场强度的乘积,即

$$\begin{aligned}(BH)_{\max} &= J_s/2 \cdot J_s/2\mu_0 \\ &= J_s^2/4\mu_0\end{aligned}\quad (3-5)$$

但是,上式成立的条件是,矫顽力应满足

$$\mu_0 H_{cJ} \geq J_s/2 \quad (3-6)$$

从以上讨论可知,为获得 $(BH)_{\max}$ 高的强磁体,需要 J_s 要高, H_{cJ} 要强,磁滞回线的形状应为矩形等。

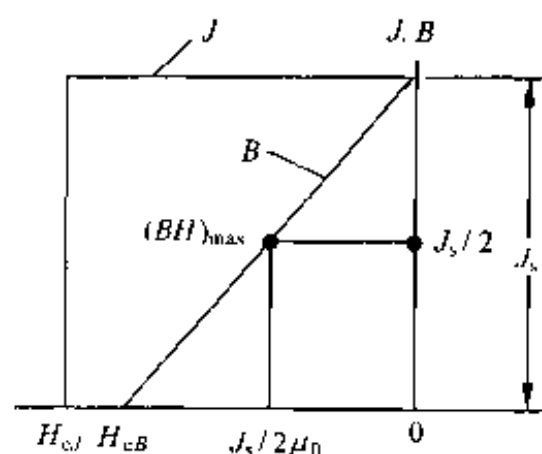


图 3-5 表示 $(BH)_{\max}$ 的理论值的退磁曲线

在铁磁体中,人们熟知的铁具有 $J_s = 2.15 \text{ T}$ 的饱和磁极化强度,如果能获得式(3-6)所要求的高矫顽力和矩形磁滞回线,其 $(BH)_{\max}$ 的理论值可达到 920 kJ/m^3 ,这种永磁体的强度应算是极高的。可惜的是,实际上其 H_{cJ} 仅在 0.8 kA/m 以下,远远达不到按式(3-6)算出的矫顽力 (855 kA/m)。即使对于矫顽力较高的铁合金来说,其矫顽力也在 200 kA/m 以下,由此能达到的 $(BH)_{\max}$ 也仅在 100 kJ/m^3 左右。因此,对于一般的铁合金来说,要达到 $(BH)_{\max}$ 的理论值目前看来还是不大可能的。

与 $(BH)_{\max}$ 相关,下面分别讨论磁滞回线的矩形性及矫顽力。

3.1.4 磁滞回线的矩形性

磁性体的 J_s ,源于原子磁矩。而原子磁矩受到晶体各向异性、形状各向异性以及磁致应变及应力引起的弹性磁各向异性性能的影响,原子磁矩与易磁化轴方向平行的条件是,上述的各向异性性能取最小。磁滞回线的矩形性取决于充磁方向与易磁化轴方向所成的角度 θ 。易磁化轴方向与磁场方向完全一致时,可描出矩形磁滞回线。

角度 θ 出现偏差或不一致,矩形性下降。如图 3-2 所示,永磁体由于磁场强度 H 而磁化,残留磁通密度 B_r 等于当外磁场返回到零时的 J_r 。当外磁场为零,且磁矩与最稳定的方向即易磁化轴方向平行时,依角度 θ 不同而异,残留磁通密度 B_r 可表示为

$$B_r = J_r = J_s \cos \theta \quad (3-7)$$

即 B_r 随 θ 而变化。若 $\theta=0$, $\cos \theta=1$, 即 $B_r=J_s$, 则磁性体的磁极化强度全部保留

为残留磁通密度。相反,若在单轴磁各向异性的永磁体中,使磁化方向与易磁化轴方向垂直,由于 $\theta = \pi/2$, 则 $B_r = 0$, 如此,磁滞回线的肩部会在第二象限完全消失,造成 $(BH)_{\max} = 0$ 。

为了获得更高的 $(BH)_{\max}$, 人们都采取种种措施使各种永磁体中的易磁化轴方向趋于一致。例如,在铁系合金中,使高温相的两相分解热处理在磁场中进行,这样析出的铁磁性晶粒可在磁场方向生长、伸长。

图 3-6 是在磁场中进行热处理得到的合金永磁体的金相组织,其中图(a)是与磁场平行的情况,图(b)是与磁场垂直的情况。可明显地看出,铁磁性晶粒在磁场方向伸长。由于附加了形状磁各向异性,热处理中的磁场方向即为易磁化轴方向。

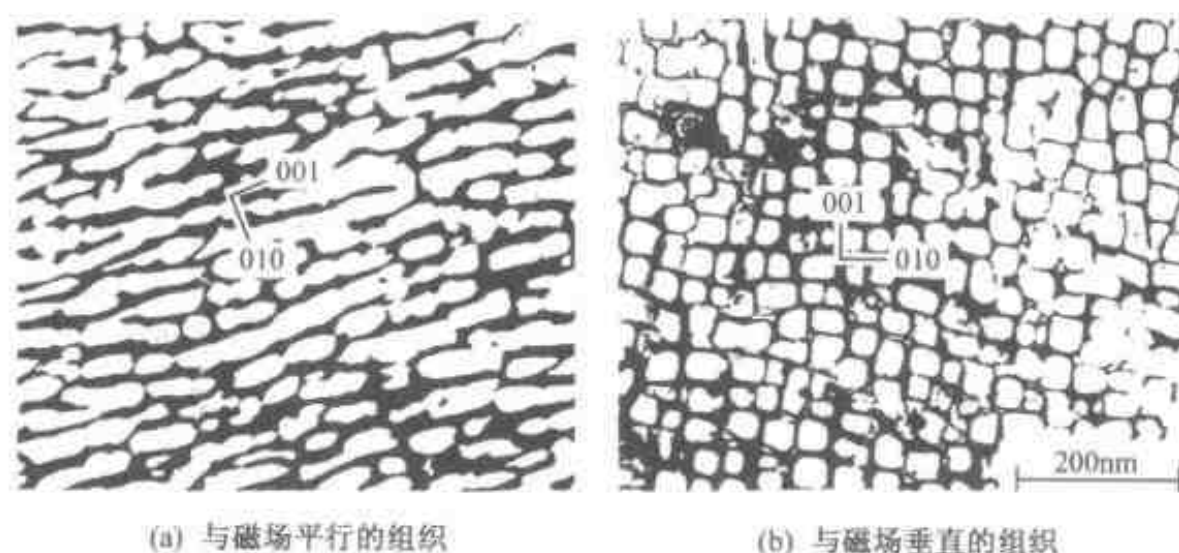


图 3-6 利用磁场中热处理使铁磁性晶粒产生取向排列(Fe-Cr-Co 永磁合金)

如图 3-7 所示,对于铁氧体系及稀土系永磁来说,经粉碎制得的磁粉在压缩成型过程中,一般也要在外磁场作用下进行。这样,被磁化的磁粉都成为在磁化方向

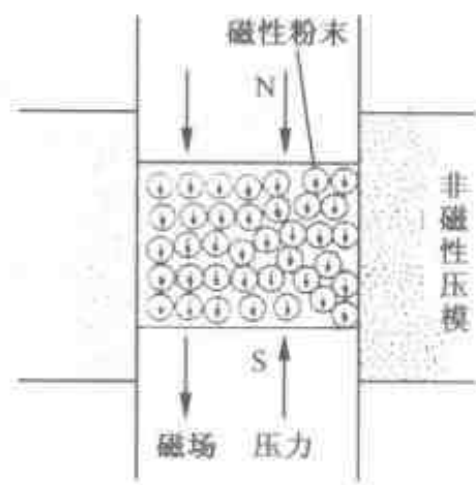


图 3-7 磁性粉末在磁场中压缩成型

具有 N, S 磁极的单畴微粒,这些微粒可以像小磁针那样在磁场中旋转。在此状态下压缩成型,可得到易磁化轴一致的压缩粉体。这种压缩粉体经烧结或经树脂固化,可以制成磁滞回线矩形性良好的永磁体。

易磁化轴取向一致的磁体称为各向异性磁体。各向异性永磁体仅在易磁化轴趋于一致的方向上显示出优异的磁特性。与此相对,易磁化轴无序分布的磁体称为各向同性磁体。由于各向同性永磁体中的易磁化轴方

向是无序分布的,因此,其在各个方向的磁特性是相同的。但是其磁滞回线的矩形性差, $(BH)_{\max}$ 较低,一般仅为各向异性永磁体的 $1/4$ 。

3.1.5 矫顽力

如上所述, J_s 大、易磁化轴趋向一致是获得高强度永磁体的必要条件。但是, 这些条件只有在较高的矫顽力下才起作用。换句话说, 没有矫顽力就谈不上永磁体。只要有矫顽力, 总可以构成具有或大或小强度的永磁体。例如, 使钢制的小刀、镊子等与强磁体接触, 前者也变成永磁体, 这是由于钢经淬火变硬, 其矫顽力也变高所致, 矫顽力大小虽不能与强磁体相比, 但比之经退火的软铁仍高 10 倍以上, 虽磁力弱, 但毕竟是永磁体。

对于实用永磁体来说, 因其种类不同, 获得高矫顽力应采取的措施也不一样, 在讨论各类永磁材料时将分别加以介绍, 但总的说来有下述几项。

1. 畴壁钉扎引起的矫顽力

所谓矫顽力, 是从被磁化的状态, 通过加反向磁场而实现磁化反转所需要的磁场强度。如果磁化反转是通过磁畴壁的移动进行的, 则妨碍畴壁移动的力就是矫顽力。如果永磁体为均匀组织, 伴随畴壁的移动, 畴壁能等磁能不发生变化, 在较低的磁场下磁畴壁即可移动, 则矫顽力较低。与此相对, 若永磁体内存在内应力、缺陷等, 或存在不同的相, 畴壁因位置不同其能量发生变化, 则畴壁能低的位置就会对畴壁发生钉扎作用。因此, 为实现磁化反转, 外加磁场应足够大, 以便畴壁能从这些阻碍位置撕脱出。对畴壁运动的阻止效果称为畴壁钉扎, 撕脱钉扎的磁场即矫顽力, 一般用 H_p 表示。

由这种机制产生矫顽力的永磁体的例子, 有添加 Cu 的稀土永磁 $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu})_7$ 等。由于在 $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe})_{17}$ 中析出畴壁能低的 $\text{Sm}(\text{Cu}, \text{Co})_5$, 可妨碍畴壁的移动, 从而产生高矫顽力。而且, 人们正在考虑在 Pt-Co, Pt-Fe 永磁体中通过弥散分布畴壁能高的 PtCo, PtFe 等有序相, 以获得高矫顽力。

2. 磁化反转引起的矫顽力

随着磁性体微细化, 畴壁消失, 磁畴变为一个个单磁畴颗粒, 在这种单磁畴粒子磁体, 或者因磁场作用使畴壁消失的磁性体中, 在发生磁化反转时, 由于不存在畴壁, 通过磁化旋转若可实现反转, 则矫顽力的最大值即是各向异性磁场 H_a ($-2K/J_s$, K : 磁各向异性能)。但这仅指磁化方向与易磁化轴平行 ($\theta=0$) 的场合。当磁化方向偏离易磁化轴时, 矫顽力变小, 当 $\theta=\pi/2$ 时, 矫顽力等于零。基于这种机制可望获得高矫顽力的材料包括那些晶体磁各向异性能大的化合物永磁体, 例如属于铁氧体永磁的 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 及 $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等氧化物系磁体, 以及 SmCo_5 , $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 等稀土类化合物永磁体等。但是, 无论哪种永磁体, 其矫顽力都仅为计算得到的 H_a 的 1/10 上下。追其原因, 可能是由于晶粒的突起及排布的紊乱, 从而发生反磁场, 在晶界附近各向异性能降低所致。其结果, 由于下面要讨论的反磁

畴的出现,从而可在 H_c 以下的磁场中实现磁化反转。

3. 因产生反磁畴引起的矫顽力

图 3-8 表示产生反磁畴、随反磁畴增加逐渐发生磁化反转的示意。为产生反磁畴,首先要发生磁矩旋转并形成磁畴壁。

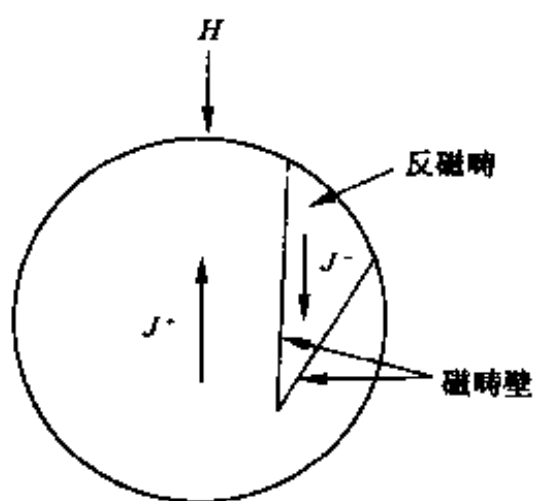


图 3-8 反磁畴的发生

方向发生旋转,致使磁各向异性性能增加。而且,由于邻近原子间的磁矩不再平行,也会造成耦合能的增加。因此,为产生反磁畴需要的磁场 H_a ,肯定比仅考虑磁各向异性性能增加的各向异性磁场 H_k 大。但是,如前所述,由于晶界附近的结构不完整性以及杂质的吸附等,会造成磁各向异性及耦合能等的下降,从而易产生磁畴壁。而且,晶粒内缺陷及非磁性杂质的存在,也会产生局部的反磁场。基于这些因素, H_a 也可能比 H_k 低。这样,通过反磁畴的产生及生长,磁化反转得以进行。

在这种情况下,难以获得与 H_c 相当的高矫顽力。

3.2 如何提高永磁体的强度

从以上讨论可以看出,作为永磁体强度的最大磁能积 $(BH)_{max}$,是表征永磁体性能的最主要指标。

为使最大磁能积 $(BH)_{max}$ 尽可能大,需要几个条件。首先,残留磁通密度 B_r (是由物质本身决定的固有值)要高;其次,因反磁场造成的残留磁通密度的减少要尽量小,也就是说,由矩形比表示的左肩要尽量宽(左肩 B_r/B_s 接近 1 的部分要尽量宽);最后,具有绝对值大于反磁场的矫顽力。当然本征矫顽力 H_{CI} 也是重要的指标。综上所述,高矫顽力材料应具备的条件有:

- ① 残留磁通密度 B_r 要高;
- ② 矫顽力 H_c 要高;
- ③ 最大磁能积 $(BH)_{max}$ 要大。

上述 3 个特征又称为永磁体的“三要素”,其都与材料的晶体微细组织密切相关,在制造工艺中应采取一系列措施加以保证。与此相对,饱和磁化强度 M_s 及本征矫顽力 H_{CI} 是由物质本身决定的,基本上是确定的物质固有特性,对于永磁体来说,当然这些数值越高越好。因此,原始的材料设计、原材料的制造管理、材料配合等十分重要。

下面从单磁畴微粒子的磁化机制入手,分析如何在永磁体的加工制作中保证

并改善其磁学特性,即如何使其具有尽量高的矫顽力及残留磁通密度,如何保证其磁滞回线的矩形比接近1等。

3.2.1 单磁畴微粒子的磁化机制及矫顽力

块体状铁磁体具有复数磁畴的结构,由下述的模型可以理解其磁化过程:经历可逆的畴壁移动、不可逆的畴壁移动行程,经磁化旋转最后达到饱和。这种复数磁畴的结构,如图1-21所表明的那样,为实现单磁畴而要求的静磁能的增加,采取受阻最小的方式,其静磁能由式(1-35)表示。由式(1-35)可以看出,磁畴的体积 V 越小,这种静磁能越低;而随畴壁面积增加,畴壁能增加。但是,如果这种铁磁体的尺寸小到亚微米($<1\mu\text{m}$)以下,从某一尺寸开始会变成不存在畴壁的单磁畴结构。这种单磁畴微细组织或物质称为单磁畴微粒,对于实用永磁体来说是非常重要的。

由于单磁畴微粒不具有畴壁,因此其磁化机制仅考虑旋转即可。对于图2-30所示的柱状或针状的单磁畴微粒来说,具有长轴方向单轴磁各向异性时^①,其高矫顽力及矩形比近似等于1($M_r/M_s \approx 1$)的特性都与无畴壁有关。如图1-15(a)所示,具有长轴方向易磁化轴的单磁畴微粒,当长轴方向施加磁场时,磁滞回线的矩形比近似等于1,并可以获得高残留磁化(或高残留磁通密度)。与此相对,而在垂直于易磁化轴方向施加磁场时,则得不到残留磁化及残留磁通密度。

关于单磁畴微粒具有单轴磁各向异性的机制,形状磁各向异性及晶体磁各向异性都很重要。据此,矫顽力 H_c 可表示为:

$$\text{形状磁各向异性时} \quad H_c = M_s/2\mu_0 \quad (3-8)$$

$$\text{晶体磁各向异性时} \quad H_c = 2K/M_s \quad (3-9)$$

式中, μ_0 为真空中的磁导率, K 为各向异性常数, M_s 为饱和磁化强度。

由于单磁畴微粒的磁各向异性产生高矫顽力的重要永磁材料中,属于形状磁各向异性机制的有:铝镍钴合金、Fe-Cr-Co合金(析出型);属于晶体磁各向异性机制的有 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、钕铁氧体永磁体。

3.2.2 畴壁移动与矫顽力

因磁畴壁移动产生磁化的机制,如图1-14(c)所示及2.1、2.2节所述,畴壁必须克服各种内应力等约束条件才能移动,而在退磁曲线区域的磁化旋转大概也会受到同样的影响。如图2-18中所示,在弹性应变场范围内,原子磁矩发生紊乱,这

^① 对于亚微米厚的柱状或针状晶粒,根据式(2-14)、式(2-15),其自发磁化与柱状轴或针状轴一致时最稳定,这属于由自由磁荷反磁场引起的形状磁各向异性的一种。

势必引起应变场与畴壁间的相互作用。

对于弹性应变场,即内应力 σ 以周期为 l 的正弦波形式变化(l 为图1-14(c)中所示钉扎点的平均间距)的情况,矫顽力 H_c 可粗略地表示为

$$H_c \approx \frac{3\lambda_s \sigma}{M_s} \cdot \frac{\delta}{l} \quad (3-10)$$

式中, λ_s 为磁致伸缩常数, δ 为畴壁的宽度。为了提高 λ_s, σ ,在制造工艺中往往通过淬火硬化(quench hardening)^①处理。

3.2.3 残留磁化强度(或残留磁通密度)的提高

为提高残留磁化强度,要选用饱和磁化强度高的物质系统^②,同时要通过制造工艺等保证矩形比 M_r/M_s 接近1。因此,具有自发磁化指向易磁化方向的单轴磁各向异性非常重要。实际的工艺过程中,基本上采用下述技术实现单轴磁各向异性。由此导出的磁各向异性称为诱导磁各向异性(induced magnetic anisotropy)^③。这些技术包括:

- ① 使铸造组织柱状晶化;
- ② 通过冷加工形成加工纤维组织;
- ③ 通过磁场中加工诱导磁各向异性;
- ④ 通过磁场中热处理诱导磁各向异性。

1. 柱状晶化

使熔融金属冷却凝固时得到的金属结晶组织称为铸造组织。经适当的研磨、刻蚀,其组织用肉眼可以观察到,称此为宏观组织^④,纵剖铸块典型的几类宏观组织如图3-9所示。冷却效果由冷却条件和材料双方决定。一般说来,快冷时沿热流相反的方向会生长出柱状晶,缓冷时形成等轴晶。若控制热流向某一方向流动,则可以获得沿该方向相反方向凝固的柱状晶。称这种方法为热流控制凝固或单向凝固,是一种有效的获得晶体学各向异性的方法。

铁的柱状晶沿 $[100]$ 方向延伸,而 $[100]$ 方向正好是铁的易磁化方向。因此,对于这类材料,通过柱状晶化,即可得到明显的磁各向异性。实际的永磁材料,例如铝镍钴永磁体就是采取柱状晶化提高其磁性能。

2. 加工纤维组织

多晶体金属材料经拔丝、轧板、挤压、压缩等塑性变形,由于晶粒转动等,晶粒

① 由高温急冷使材料硬化。

② 饱和磁化强度是物质的固有特性,基本上由材料成分等决定。

③ 其主要机制是利用了铁磁性第2相产生的效果。

④ 经显微镜放大后观察到的晶体组织一般称为微观组织。

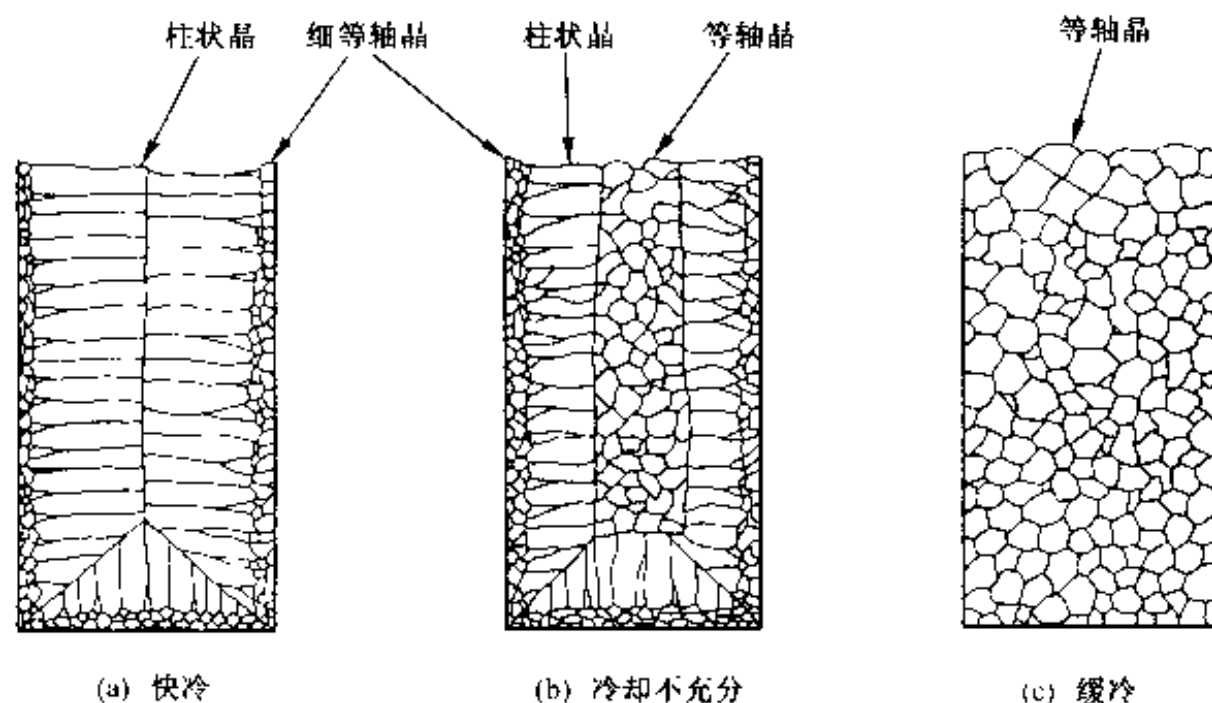


图 3-9 典型的铸锭宏观组织示意

的晶体学方位会发生一定程度的定向排列,称其为择优取向、织构(preferred texture)等。这种由加工产生的定向排列组织称为加工组织或加工织构,加工织构由加工方法和材料双方决定。例如,对 α -Fe来说,其加工织构举例如下:

拉拔加工:[110],即晶粒的[110]方向指向拉拔方向;

挤压加工:[111]、[001],即晶粒的[111]或[001]方向指向挤压方向。

这样,加工纤维组织会因拉拔(含拉丝)、轧制、压缩(含锻造)等塑性变形方式的不同,呈现各种各样的类型,而且其还受材料及温度组合条件的影响。因此,在磁性材料加工工厂中,这也属于重要的生产技术之一。

在实际的永磁体中,采用这种方法的还不多,但表 1-5 中所示的各向异性 Fe-Cr-Co 系永磁体的特性诱导就采用了这种方法。对于析出硬化型永磁材料(Fe-Cr-Co 系、Cu-Ni-Fe 系、Cu-Ni-Co 系等),在制作薄板及细丝状永磁体时,可通过塑性加工,使析出物产生变形织构而诱导磁各向异性,这种方法已在实际中采用。

3. 磁场中加工诱导磁各向异性

在永磁体加工成形过程中,通过施加外部磁场,诱导磁各向异性,由此可以显著改善永磁体的矩形比特性。采用这种方法的永磁材料系统,有表 1-5 中所列出的钡铁氧体、锶铁氧体等。图 3-10 表示铁氧体永磁体的制造工艺流程,其中在压制过程中施加外部磁场,可制取各向异性永磁体。

4. 磁场中热处理诱导磁各向异性

合金系永磁体在铁磁相析出过程中,施加外部磁场,可使新形成的铁磁相沿磁场方向呈细长状生长。3.3 节中将要讨论铝镍钴永磁体采用的方法,如图 3-11 所

示的工艺流程中,采用了磁场中冷却的工艺。

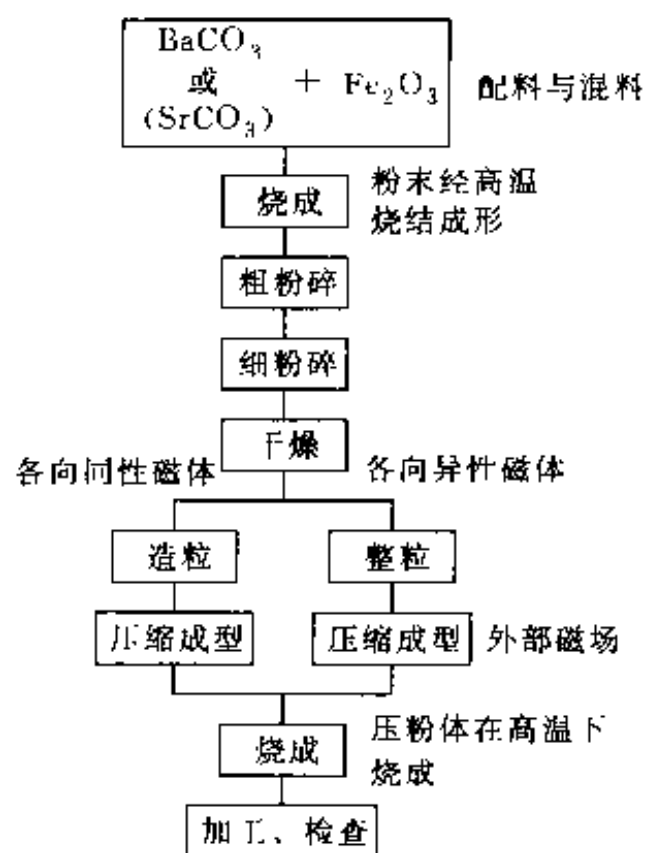


图 3-10 铁氧体永磁体的制作工艺简图

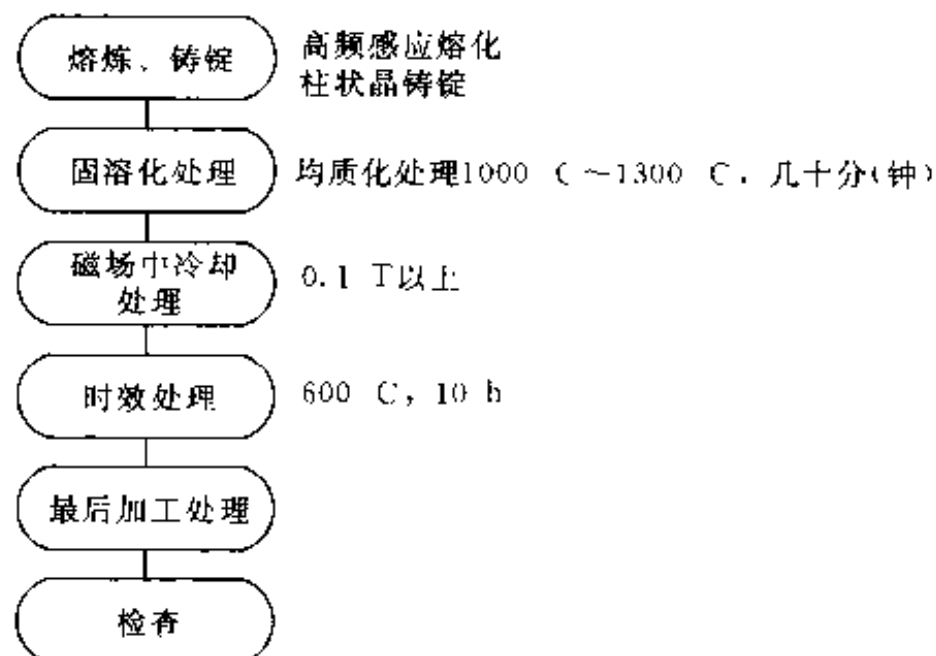


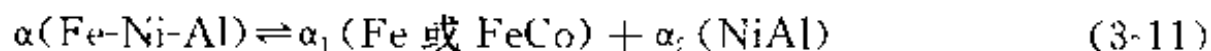
图 3-11 各向异性铝镍钴永磁体的制作工艺简图

3.3 合金系永磁体

在合金系永磁体的发展阶段,其高矫顽力机制主要是形状各向异性,该机制对合金系永磁体的发展起过巨大的推动作用。18~19 世纪初,随着钢铁工业的迅速

发展,淬火高碳钢、高碳合金钢(加有 W, Cr, Co 等合金元素的高碳钢)等高硬磁性材料的产生已为商品永磁体的出现奠定了基础。

以实用工业产品形式出现的永磁体,大概从本多等人发明的 KS 钢(1917 年,高钴碳素钢:35%Co-3%~6%Cr-0.9%Cu-其余 Fe,为淬火马氏体组织)开始。1931 年由三岛发明的 MK 钢(Fe-Ni-Al 三元系合金),其矫顽力比 KS 钢高一倍,且不需要淬火处理,实际上是铝镍钴磁钢(Fe-Co-Ni-Al-Cu 合金)的原型,该磁钢到 20 世纪 70 年代几乎成了永磁体的代名词。对上述 MK 钢以及铝镍钴合金的高矫顽力机制进行了广泛的研究,现在已经很清楚,铁磁性析出粒子的形状各向异性是其高矫顽力的基本原因。这种铁磁性析出粒子 α_1 相由下述的 Spinodal 分解(调幅分解)相变^①过程产生:



这种铁磁性相 α_1 (Fe 或 FeCo)在非磁性相 α_2 中,以单畴微粒子的形式析出,产生形状各向异性型高矫顽力。铝镍钴合金很难加工,故多以铸造磁钢制品的形式出现。为了克服这一缺点,1971 年金子等人发明了 Spinodal 分解型 Fe-Cr-Co 合金,可以进行轧制、拔丝等塑性加工,因而受到广泛重视。

在合金系永磁体中,铝镍钴 5 曾在世界范围内得到普及,但如图 3-1 所示,其主角地位逐渐被稀土永磁及铁氧体永磁所代替。现在主要用于稳定性要求高的某些特殊领域,例如与精密测量、精密仪器温度变化相对应^②的应用等。但是,图 3-11 所示的各向异性铝镍钴永磁体的制作工艺,至今仍具有重要意义。铝镍钴系合金制品基本上都由熔化铸造工艺制取,熔化采用高频感应炉。在铝镍钴的铸造工艺中采用热流控制的定向凝固技术,可以得到晶粒轴沿[100]方向的柱状晶。其重要性在于,尽管是多晶体,但定向凝固可以诱导生长具有准单晶体特性的柱状晶,柱状晶的晶轴为立方点阵金属的[100]方向,而该方向正好与立方点阵金属的易磁化轴相一致。

铸造后的铝镍钴系磁钢,经锻造,在 1 000~1 300 °C 温度,经数十分钟固溶处理,使合金元素均匀化。经固溶处理后,形成单相固溶体(α)相。再从 900 °C 急冷,对于铝镍钴 5 来说,在磁感应强度 0.1 T 以上的磁场中,从 900 °C 以 0.1~1.0 °C/s 的冷速冷却至 800 °C。对于铝镍钴 8 来说,固溶处理后,从 800~810 °C 急冷,在磁感应强度 0.1 T 以上的磁场中保持 10 min 左右。经过上述磁场中的热处理,如式(3-11)所示,单相 α 固溶体会分解析出 α_1 (体心立方铁磁性相)和 α_2 (体

① 晶体材料在室温下保持特有的晶体结构,但当温度上升或下降时,在某一温度其晶体结构发生突变,磁学性质也发生变化,称此现象为相变。

② 可逆温度系数低。

心立方非磁性相),特别是由于外加磁场的存在,使直径 400 nm,长 100 nm 左右的铁磁性单畴微粒子沿磁场方向在非磁性 α_2 相中整齐排列。若再经 600 °C,10 h 的时效处理,两相间的化学成分浓度差会进一步增加。

3.4 铁氧体永磁体(氧化物永磁体,硬质铁氧体永磁体)

硬磁性铁氧体(一般可表示为 $\text{MO} \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$, 其中 M 为 Ba, Sr 等, 参照 2.4 节及图 2-24)不含有 Ni、Co 等高价格金属元素,因此价格较低。而且,由于晶体对称性低造成的磁各向异性大,化学稳定性好,相对质量较轻,从市场角度看占有很大优势,如图 3-1 所示。尽管从产值上已被稀土永磁超过,但仍然占有很大的市场份额。

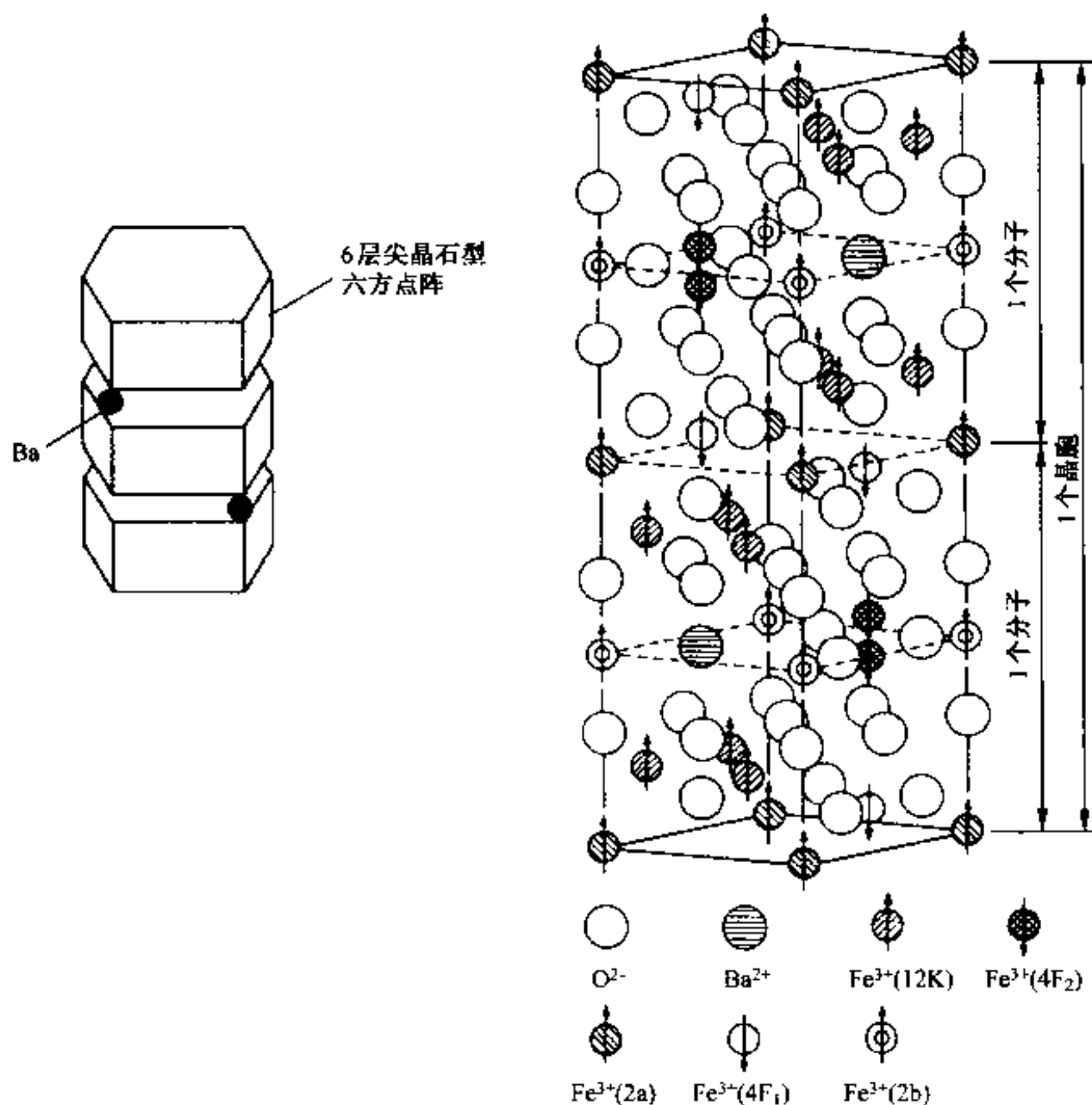


图 3-12 磁铅石矿型 Ba 硬磁铁氧体

在硬磁性铁氧体中,已达实用化的主要有 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等,钡铁氧体自 1952 年飞利浦公司发明以来,经过各种改进,日本国内已达到图 3-1 所示的生产水平。其晶体结构如图 3-12 所示,属于磁铅石矿(magneto-plumbite)型晶体结构,为亚铁磁性。这种硬磁性铁氧体是由离子半径大的 Ba^{2+} (0.143 nm)、 Sr^{2+} (0.127 nm)、 Pb^{2+} (0.132 nm) 等的氧化物与 Fe_2O_3 混合烧结(sintering)^①而成,其制造工艺流程如图 3-10 所示。在铁氧体永磁体制造过程中,为了获得磁各向异性,也要在压制成形工艺中施加外部磁场。若不加磁场,压制成形得到的为各向同性永磁体。

为提高各向异性永磁体中的取向性,一般采用粉末与水混合的浆状原料^②,称这样制取的永磁体为湿法各向异性永磁体,而不加水制取的永磁体称为干法各向异性永磁体。铁氧体永磁体一般可用 $\text{BaO} \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrO}_2 \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等表示。而最高磁性能(H_c 及最大磁能积)一般在 $x=5\sim6$ 的范围内得到,现在主要采用 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。在铁氧体永磁体的制造中,原料的选择和管理、磁场的施加、粉碎颗粒的大小及烧成颗粒的大小等因素对特性有很大的影响,因此必须严加控制。

3.5 稀土系永磁材料

3.5.1 稀土系永磁材料的发展过程

稀土永磁合金是稀土元素 R(Sm, Nd, Pr 等)与过渡金属 TM(Co, Fe 等)所形成的一类高性能永磁材料。通常以技术参量最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 、剩磁 B_r 、磁感矫顽力 H_{cb} 、内禀矫顽力 H_J 等来衡量该类物质的质量。这些量的数值越大,材料的性能愈好,质量愈高,而使用这类材料的磁性器件便可小型化、轻量化、高性能化。

稀土永磁合金可细分为 R-Co 系和 R-Fe 系永磁体。R-Co 系包括 1-5 型 SmCo_5 磁体和 2-17 型 $\text{Sm}_2(\text{Co, Fe, Cu, Zr})_{17}$ 磁体; R-Fe 系磁体当前主要是指 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型的 Nd-Fe-B 磁体。通常把 $(BH)_{\max} \approx 160 \text{ kJ/m}^3$ 的 1-5 型 SmCo_5 磁体称为第一代稀土磁体; $(BH)_{\max} \approx 200\sim 240 \text{ kJ/m}^3$ 的 2-17 型 $\text{Sm}_2\text{TM}_{17}$ 磁体称为第二代稀土磁体; $(BH)_{\max} \approx 240\sim 460 \text{ kJ/m}^3$ 的 Nd-Fe-B 磁体称为第三代稀土磁体。迄今为止, Nd-Fe-B 永磁材料仍然以其他材料不可比拟的硬磁性能位居永磁材料

① 见图 3-10。粉末或压粉体经高温加热,使其成形,提高强度的工艺。

② 由固体与液体调制成的混合液,简称浆料。

应用发展之首位。目前研究的重点是改善磁体的温度性能、提高磁体的抗腐蚀性、寻找新型结构和成分的磁体,以进一步提高这类磁体的硬磁性能。

根据表 1-5 的对比可以看出,稀土系硬磁材料的硬磁性与其它材料相比,明显高出许多。 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型稀土永磁的工业化生产开始于 20 世纪 70 年代,但由于 Co 和 Sm 资源短缺,到 70 年代末已有些无以为济。1984 年由佐川发明的 Nd-Fe-B 系烧结永磁体无论从资源角度还是性能角度都占有明显优越,市场潜力十分看好。如图 3-1 所示,随着稀土永磁在各方面需要的不断扩展,新的用途不断开发, Nd-Fe-B 永磁体的需求正在急速增长。另一方面,最近用 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 表示的氮固溶型的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 等,有可能作为新的永磁材料而受到广泛瞩目。此外,目前利用 H, N, C 等间隙元素来开发新型稀土永磁体的研究十分热门。关于 R(稀土元素)-Fe-N 系永磁体将在 3.5.8 节中专门讨论。

永磁材料的主要类型如表 1-5 中所示,若按永磁体特性之一的最大磁能积随时间发展为序作图,则如图 3-13 所示。可称为尖端磁性材料的条件已经在 1.4 节中叙述,现在看来,名符其实的材料大概非 Nd-Fe-B 莫属。实际使用的 Nd-Fe-B 永磁体,无论从性能角度还是从资源角度都优于 Sm-Co 系永磁体。图 3-1 中所示的日本国内永磁体产值的进展图中,稀土永磁中的大部分为 Nd-Fe-B 永磁体。随着电子设备的小型化、轻量化,对高性能永磁体的需求急剧增加。Nd-Fe-B 永磁体

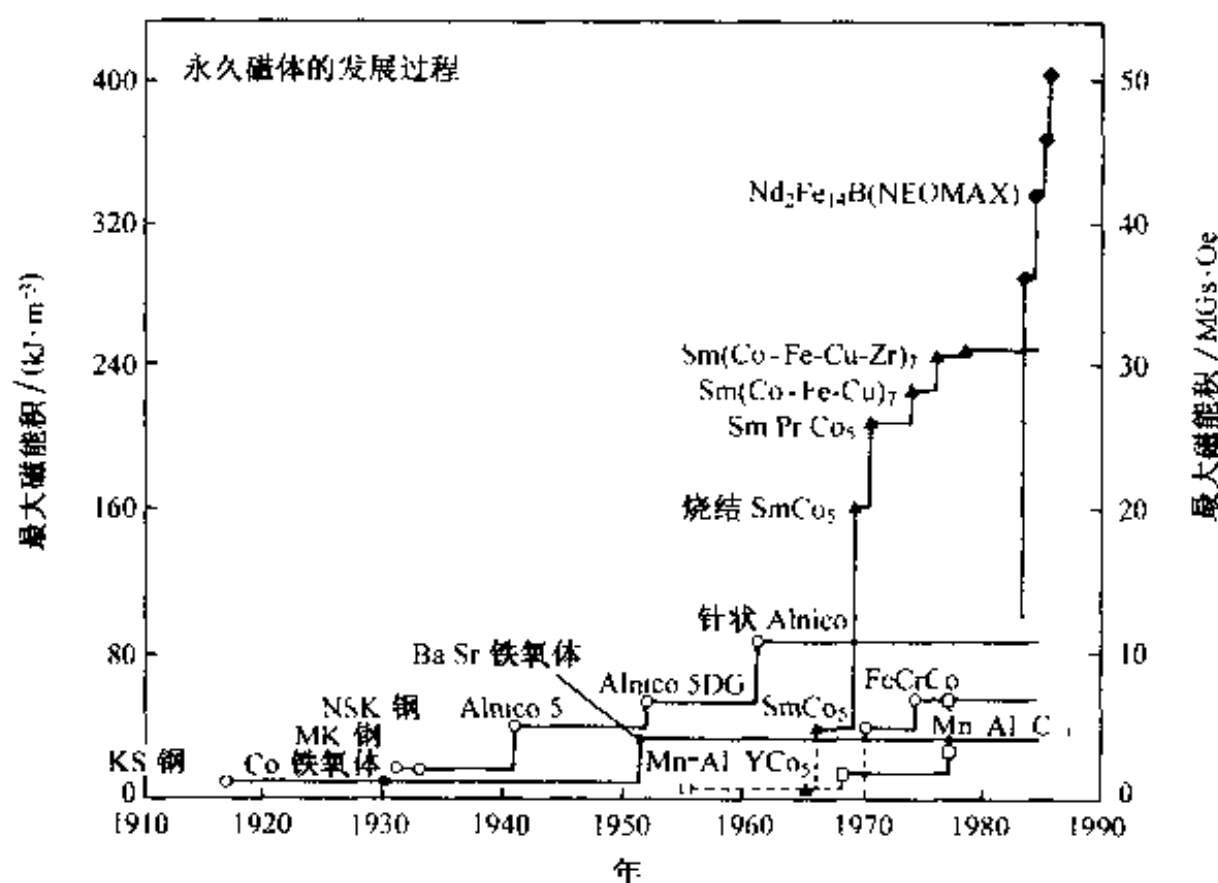


图 3-13 永磁材料的进化

$$1\text{Oe}=79.6\text{A/m}$$

正好适应了这种要求,其在音圈马达(VMC)^①及核磁共振成像(MRI; magnetic resonance imaging)等方面的应用就是这方面的典型实例。

3.5.2 第一代和第二代稀土永磁体

1. 第一代稀土永磁体 SmCo_5

R与T可以形成各种组成比的金属间化合物。其R/T可以按 $(n+2)/(5n+4)$ 关系组成从称为Laves相的 RT_2 ($n=0$)到 RT_5 ($n=\infty$)的一系列金属间化合物,这与从VO到 V_2O_5 之间可形成一系列不同组成比的氧化物相类似,并可用层状结构来说明。即, $n=0$,为fcc的 RT_2 ; $n=1$,为 RT_3 ; $n=2$,为 R_2T_7 ; $n=3$,为 R_5T_{19} ; $n=4$,为 RT_4 ; ……; $n=\infty$,为六方晶系的 RT_5 。其中,在 RT_2 晶胞中,以 R_2T 层与 T_3 层为一阶,按ABCABC的堆积次序,构成面心立方点阵;而在 RT_5 晶胞中,以 RT_2 层与 T_3 层为一阶,按六方次序堆积。在中间的 $0 < n < \infty$ 范围内,上述两种堆积次序混合排列,总体上构成六方点阵。上述堆积结构的变化情况如图3-14所示。

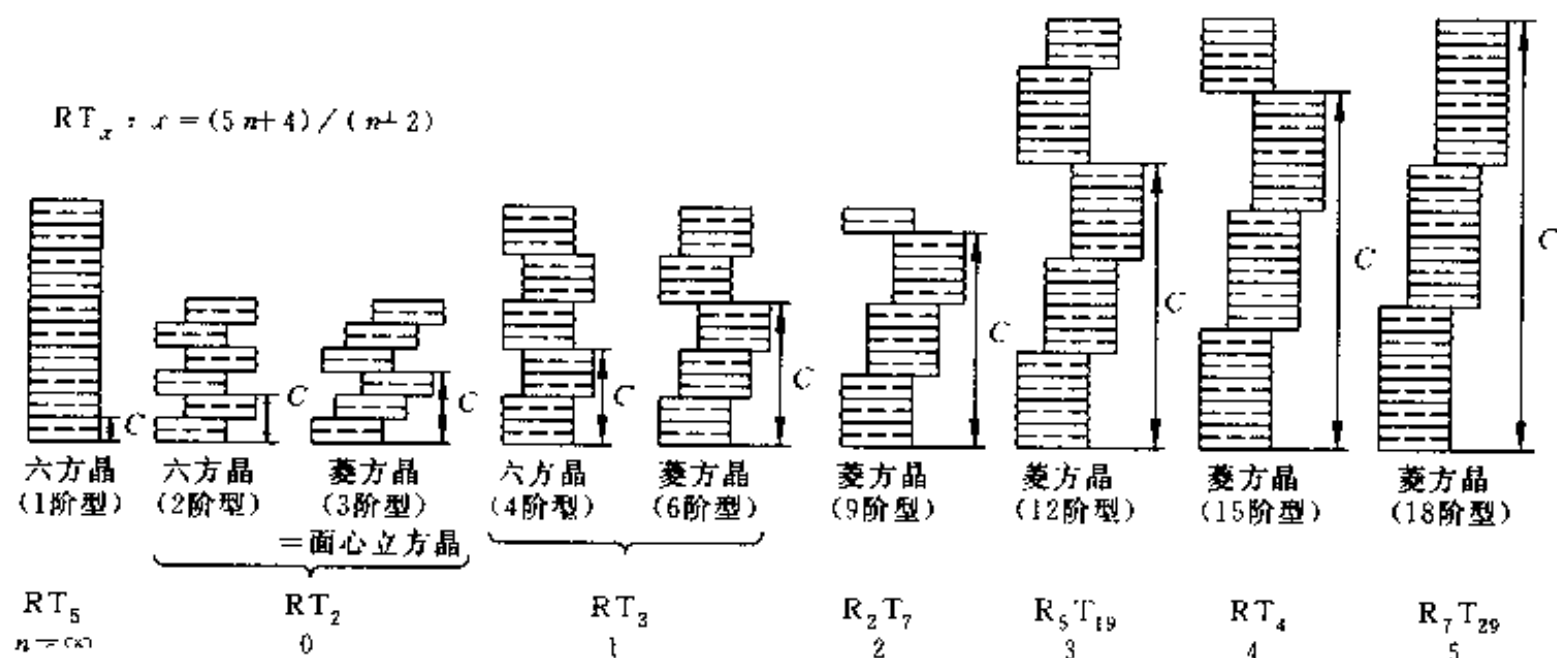


图 3-14 R-T系金属间化合物的积层结构

尽管堆积次序并不复杂,但要清楚地了解上述金属间化合物的立体结构却是相当难的。一般可以把原子想象为刚性圆球,即按刚球模型考虑。在密排面上,一个刚球周围密排着相同直径的6个刚球,第二圈密排着 $6 \times 2 = 12$ 个,第三圈密排

^① VMC(voice coil motor):在磁场中仅线圈部分运动的马达,因用于扩音器的音圈而得名。采用高性能永磁体,可实现可动线圈的小型化、轻量化,以及高速启动、停止等。基于磁场的均匀性,可实现亚微米以下的精密定位,其市场在急速扩大。此外,Nd-Fe-B永磁体在光盘、磁盘的驱动马达、机器人用马达等中也大量采用。

着 $6 \times 3 = 18$ 个等。这样, 刚球总数按 1, 7, 19, 37, 61, 91, 127, 169, 217, 271……级数排列, 见图 3-15(a)。现将其立体堆积可导出 RT_5 的结构。将中心的一个刚球和第 2 圈的刚球每隔一个去除掉一个, 剩余的构成 RT_5 晶胞的 (002) 面, 即 T_3 层 (图 3-15(b))。由第一圈的 6 个刚球和第二圈剩余的 6 个刚球每相邻的 3 个构成一个正三角形, 在该正三角形中心的上方和下方, 分别放置比上述刚球大的球 (图 3-15(b) 所示的黑圆圈中)。该球的直径是上述刚球直径的 1.309 倍。该球位置即为 R 原子, 则可构成 RT_5 晶胞的 (001) 面, 即 RT_2 层。应该搞清楚从图 3-15(a) 到 (b) 的过程, 后述的 R_2T_{17} 也可按类似方式堆积而成。图 3-15(c) 表示下一节将要讨论的 $R_2T_{14}B$ 的 Fe_{11} 面, 为菱形削去两角构成的扁六角形。

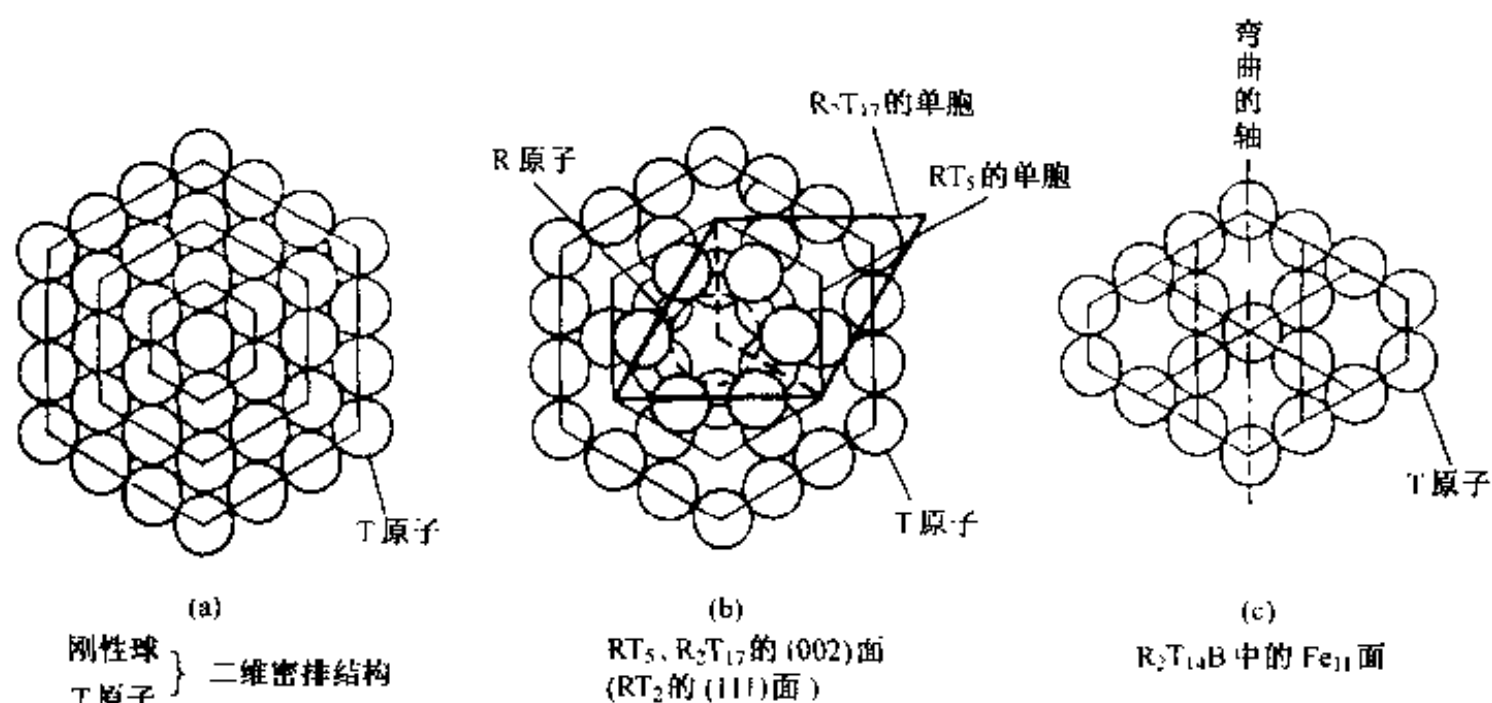


图 3-15 二维密排结构

当刚球直径为 0.25 nm, 大球直径为 0.327 nm 时, 构成理想的 RT_5 六方点阵, 其点阵常数 $a = 0.5$ nm, $c = 0.408$ nm, 有 $c/a = 0.816$ 。这与实际的 $SmCo_5$ 六方点阵的点阵常数 $a = 0.5$ nm, $c = 0.4$ nm, $c/a = 0.8$ 相比是相当接近的。一般说来, RT_5 相中 $c/a < 0.816$ 。

再回过头来看一下 Laves 相 (RT_2)。为构成 RT_2 面心立方点阵, RT_5 六方晶 (001) 面的 RT_2 层需要变成 R_2T 层。但是, 去除一个刚球, 很难挤入一个大 $\sim 30\%$ 的大球, 因此, 替换的大球只能置于 (001) 面略上或略下的位置。也就是说, 若按对应于六方晶 (002) 面的立方晶的 (111) 面的堆积次序考虑, T_3 面的上下为 RT 面, 在其上或下还有一个 R。这样, 在立方晶 (111) 面的堆积次序中, 由于 T_3 的上方或下方出现 R, 平面的堆积周期很难保证恰好是 $1/3$ 。也就是说, 不可避免地会偏离面心立方点阵。由 R_2T 与 T_3 构成的堆积类型, 若按 ABC 次序考虑, 共有 3 种, 除了上面讨论的属于 fcc 点阵 ($MgCu_2$ 型) 的 ABCABC 次序之外, 还有

ABABAB次序的 MgZn_2 型和 ABACABAC 次序的 MgNi_2 型, 后二者属于六方点阵。

在第一代稀土永磁体 RT_5 中, T 取室温下晶体结构为 hcp 的 Co 最具代表性。纯钴从高温到低温会发生从 fcc 相到 hcp 相的同素异构转变, 相变温度为 417°C 。而在 RT_5 结构中, 也可使 hcp Co 的磁相变温度稳定在 $\sim 700\text{ K}$ 到 $1\,000\text{ K}$ 的范围内。取比 Gd 更重的 R, 其磁矩与 T 的磁矩反平行耦合。因此, 以 RT_5 相用作永磁体, 若以高 J_s 为第一标准, R 仅限于取轻稀土元素 (Ce, Pr, Nd, Sm)。而 Y 和 La 不具有 4f 电子。代表性的 R-T 化合物的基础磁性如图 3-16、图 3-17 所示。表

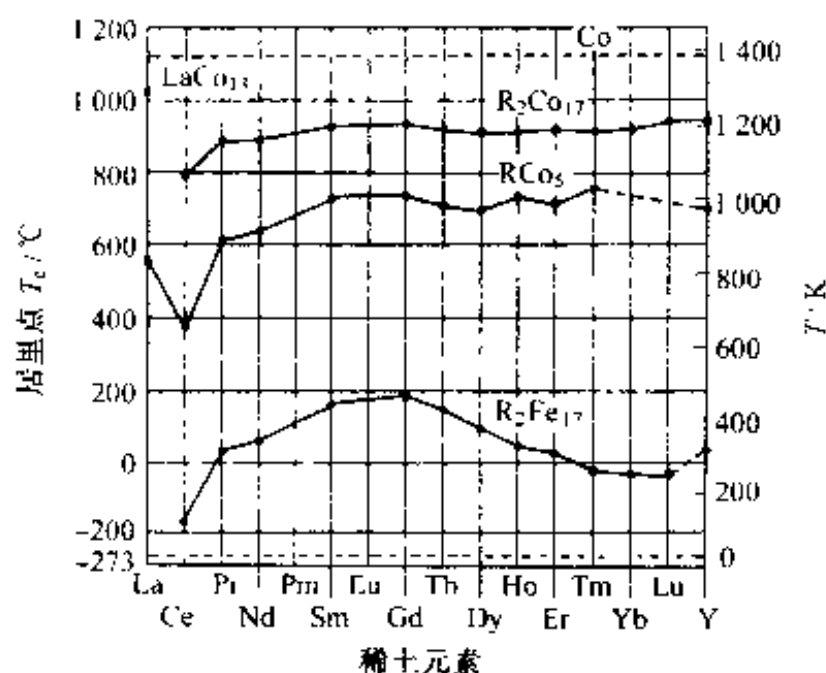


图 3-16 R-T 系金属间化合物的居里点

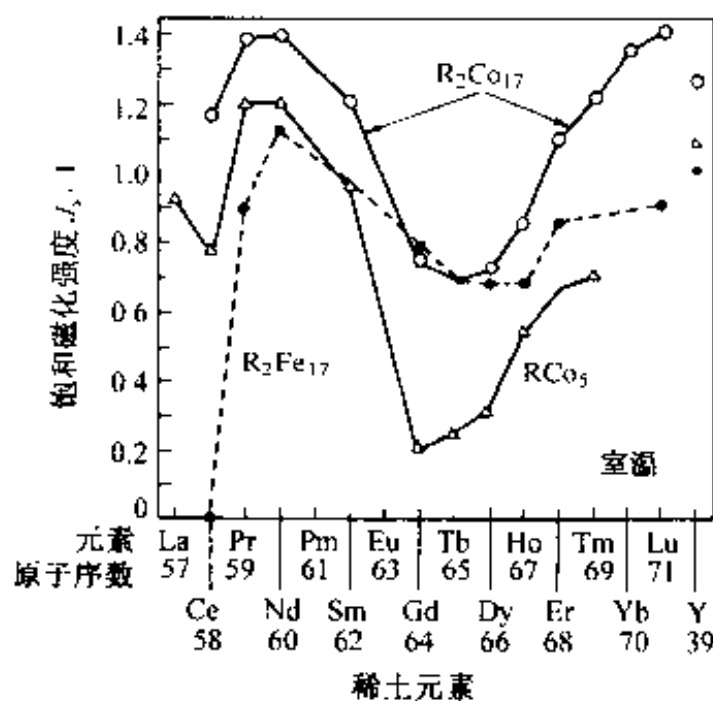


图 3-17 R-T 系金属间化合物的室温饱和磁化强度

3-1 中汇总了 RCo_5 金属间化合物的磁性。可以看出,对于 YCo_5 来说,由于 Y 不含有 4f 电子,其显示出的是六方点阵 Co 的磁性;对于 NdCo_5 来说,由于 Nd 的 4f 电子结构,晶体磁各向异性表现为面内各向异性; PrCo_5 和 SmCo_5 可显示出优良的单轴各向异性;对于 CeCo_5 来说,由于 Ce 的 4f 电子是不稳定的,因此其磁性不如 YCo_5 。另外,由于轻稀土的地球储量比重稀土多,所以从工业应用角度看是有利的。但实际上,作为永磁体,具有最优良磁学特性的当数 SmCo_5 。目前,Sm 资源除用于磁体之外,未见其他重大用途,全世界的产出量为 300 t 左右,加上循环回收,开始曾认为生产数吨以上是不可能的。因此,从开发初期就用其他稀土金属(MM)如 Ce,Pr 或 Nd 等代替一部分 Sm,目前 $(BH)_{\max} = 120 \sim 200 \text{ kJ/m}^3$ 等级的产品早已面市。

表 3-1 RCo_5 金属间化合物的磁性

| 金属间化合物 | YCo_5 | CeCo_5 | PrCo_5 | SmCo_5 |
|--|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 饱和磁化强度 J_s/T | 1.060 | 0.870 | 1.120 | 0.950 |
| 晶体磁各向异性常数 $K/(\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3})$ | 5.5 | ~ 7.3 | ~ 8.0 | ~ 9.5 |
| 各向异性磁场 $\mu_0 H_a/\text{T}^*$ | 12.9 | ~ 21.0 | ~ 18.0 | ~ 25.0 |
| 居里温度 T_c/K | 973 | 737 | 912 | 1020 |
| 最大磁能积 $(BH)_{\max}/(\text{kJ} \cdot \text{m}^{-3})^{**}$ | 224 | 150 | 249 | 179 |

* : $\mu_0 H_a$ 是根据 $\mu_0 H = 2K/J_s$ 计算得到的 $\mu_0 H_{CJ}$ 的上限

** : 按 100% 充填估算的理论值 $(BH)_{\max}$ 的上限

开始是将结晶磁各向异性常数高的微粉末通过挤压成型制作压粉磁体,不久即采用烧结法制作。若烧结前以 1 : 5 的化学计量比,按质量比 60% Sm 40% Co 配置粉体比较合适。这一方面是由于要补充粉碎时粒子表面氧化的 Sm,另一方面由 Sm-Co 二元相图(图 3-18)可以看出,富 Sm 的液相具有促进烧结的效果。另外,从 MMCo_5 永磁体的实例可以看出,加入较多的 Sm 对于改善维持 H_{CJ} 的晶界组织是十分必要的。大约 1400 K 烧结后的热处理程序在后述的 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 中将详细讨论。但为了抑制 $7 \times \text{SmCo}_5 = 3 \times \text{SmCo}_5 + 2 \times \text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 的共析分解,需要在 1175 K 附近急冷,以保持 SmCo_5 稳定。磁化特性属于形核型(参照图 3-19),为了保证烧结后晶界平滑,需要在 875 K 左右进行退火。

2. 第二代稀土永磁体 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$

与 SmCo_5 中 Sm 的质量比为 33.8% 相对,在图 3-18 所示的相图靠近 Co 一侧,还有另一金属间化合物 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$,其中 Sm 的质量比为 23.1%,与 SmCo_5 中相比,Sm 可节约大约 30%。而且, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 具有相当高的晶体磁各向异性,因此有望作为永磁体的候选材料。当然,为节约 Co,也研究过采用 Fe 的可能性。但如表

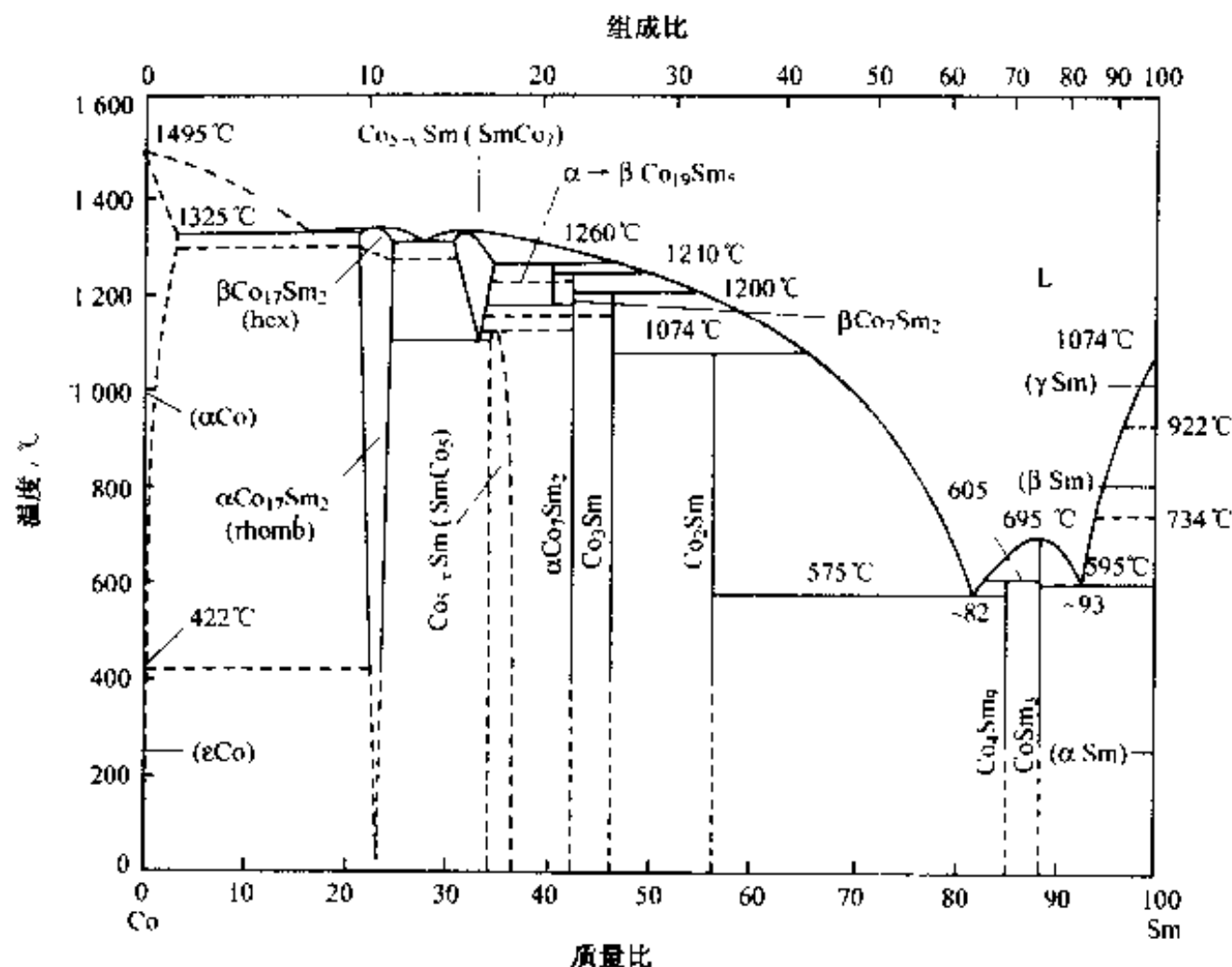
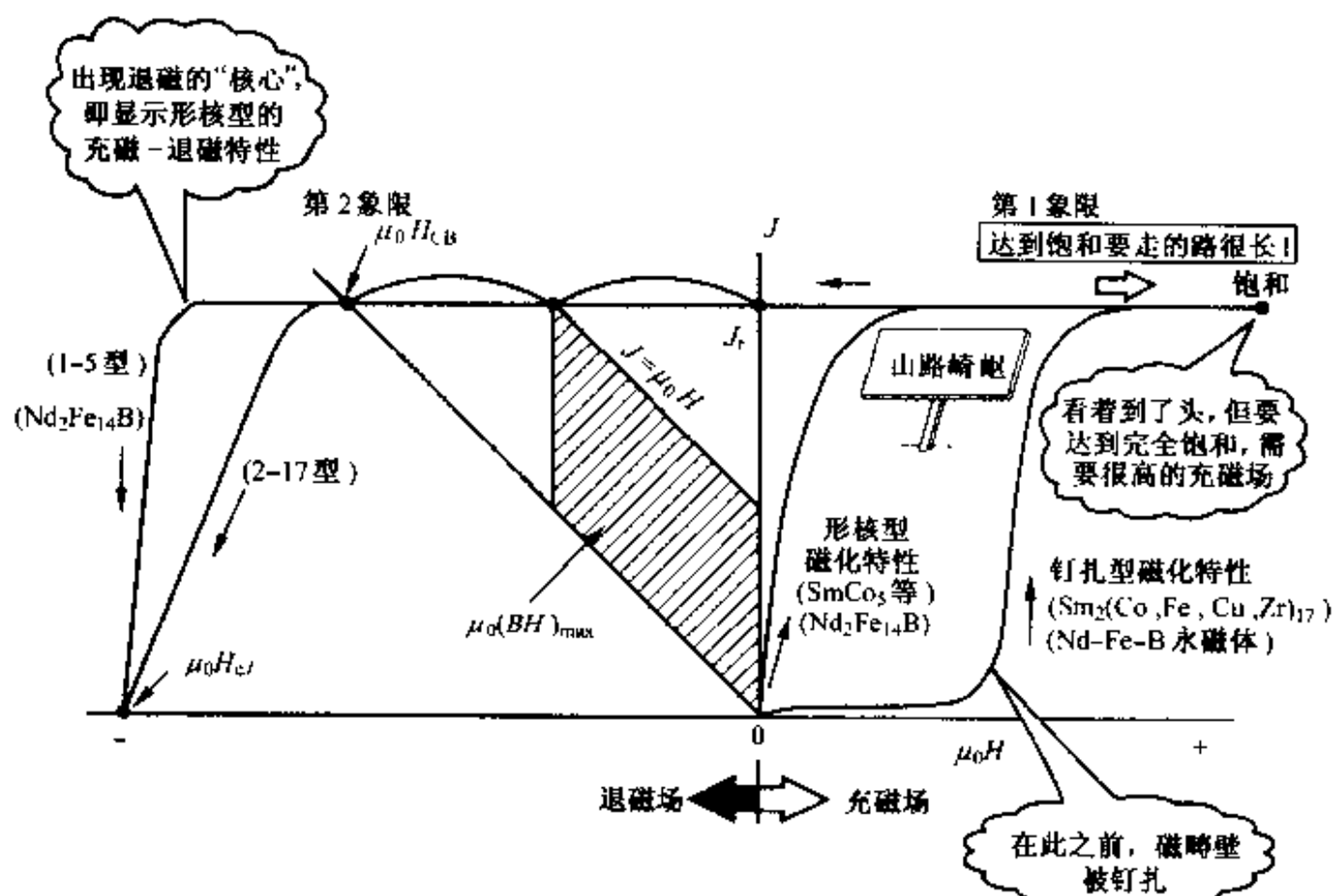


图 3-18 Sm-Co 二元相图(根据 Moffatt)

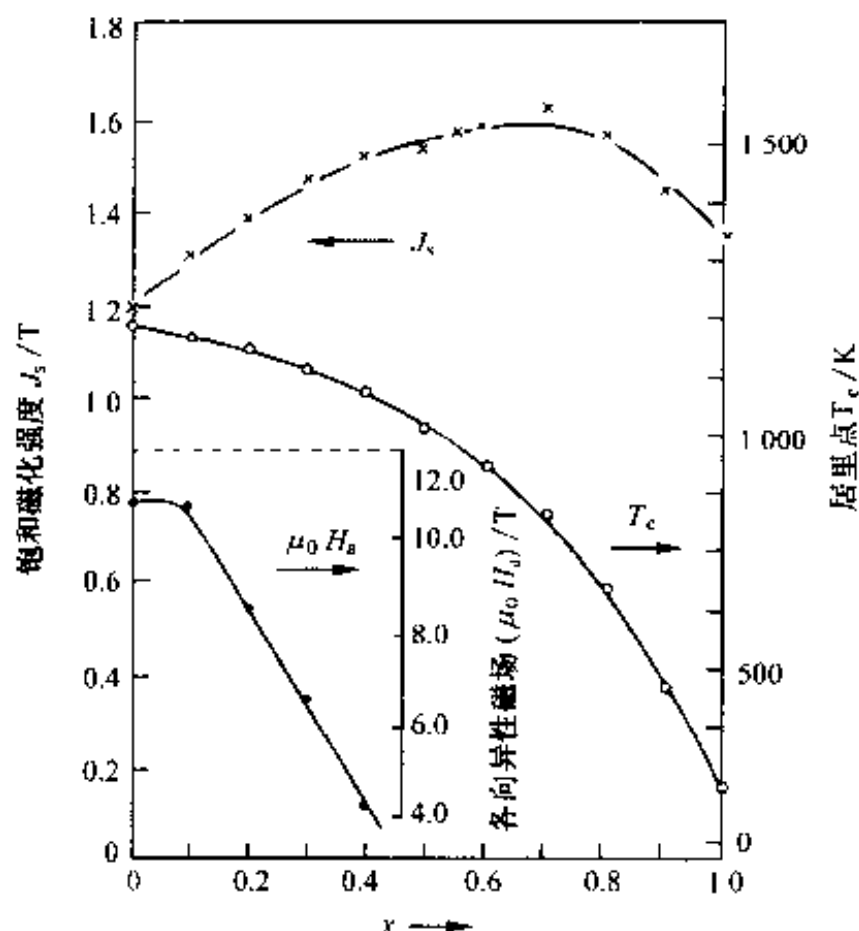
图 3-19 稀土永磁的磁化曲线和退磁曲线($J-\mu_0 H$ 曲线)

3-2所示, R_2Fe_{17} 与 R_2Co_{17} 相比, 居里温度太低。而且, 若用 Fe 置换 Co, 如图3-20所示, 达到相当高的 Fe 含量, 尽管 J_s 增加, 但极为关键的各向异性磁场却急剧下降, Fe 含量只能控制在 0.2 mol 以下。这样, 采用 R-Fe 二元系和 R-Co-Fe 三元系制作永磁体的种种努力以失败而告终。此后, 在瑞士, 有人将 Co 的一部分用 Mn, Cr 置换, 在日本, 用 Fe, Ni, Cu 置换, 进一步再添加 Ti, Zr, Hf 等, 开发出 $(BH)_{\max} = 263 \text{ kJ/m}^3$ 的烧结磁体。若按 $Sm_2(Co, X)_{17} = 2 \times Sm(Co_5, X_{3.5})$ 计, 可用 $X_{3.5}$ 的部分来代替战略物质 Co。

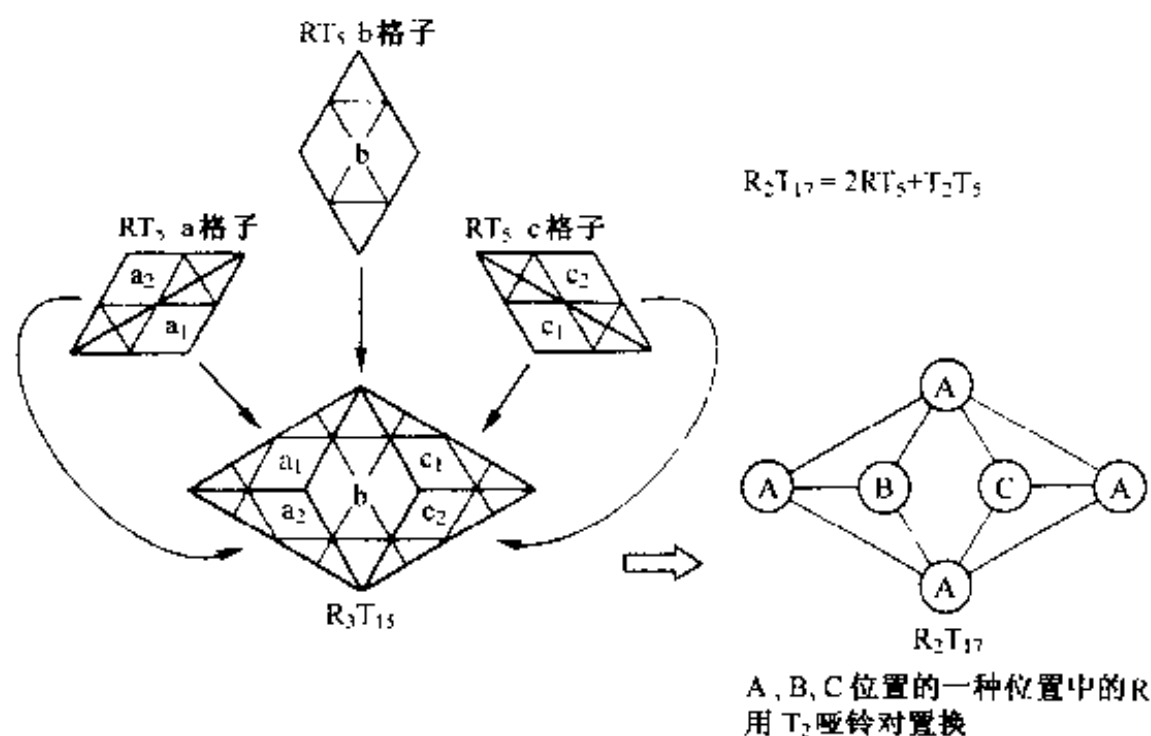
表 3-2 R_2Co_{17} , R_2Fe_{17} , R_2Ni_{17} 金属间化合物的晶体结构和居里点

| 元素 | 晶 体 结 构 | | | | | | 居 里 点 | | |
|----|--------------|-------|--------------|-------|--------------|-------|--------------|--------------|--------------|
| | R_2Co_{17} | | R_2Fe_{17} | | R_2Ni_{17} | | T_c / K | | |
| | hex | rhomb | hex | rhomb | hex | rhomb | R_2Co_{17} | R_2Fe_{17} | R_2Ni_{17} |
| Ce | | + | | + | | | 1 078 | 238 | |
| Pr | | + | | + | | | 1 177 | 283 | |
| Nd | | + | | + | | | 1 157 | 327 | |
| Sm | | + | | + | + | | 1 195 | 368 | 192 |
| Gd | | + | | + | + | | 1 218 | 476 | 196 |
| Tb | + | | | | + | | 1 185 | 408 | 178 |
| Dy | + | | + | | + | | 1 166 | 371 | 169 |
| Ho | + | | + | | + | | 1 177 | 325 | 162 |
| Er | + | | + | | + | | 1 184 | 305 | 170 |
| Tm | + | | + | | + | | 1 181 | 275 | 152 |
| Yb | + | | + | | + | | | 280 | |
| Lu | + | | + | | + | | 1 196 | 268 | |
| Y | + | | + | | + | | 1 186 | 324 | 160 |
| | | | | | | | >500 | <500 | <500 |

这种烧结磁体具有与 $SmCo_5$ 不同的微观显微组织, 磁化特性也是钉扎型的。但其微观显微组织与铝镍钴磁体的有些类似, 这种微观是如何产生的, 一直是人们

图 3-20 $\text{Sm}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$ 金属间化合物的磁性

研究的对象。一般说来,同样是 R_2T_{17} 相,相对于 Sm,轻稀土侧的 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型为菱方晶,而重稀土侧的 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 型为六方晶,其结构如图 3-21 所示。使 a, b, c 3 个 RT_5 晶胞在同一平面上接合,将 A 位置的 R 用 T_2 哑铃对置换构成 A 层,将 B 位置进行置换构成 B 层,将 C 位置进行置换构成 C 层,将此 3 层依次堆积构成菱方晶型 R_2T_{17} 。再有,无论是 ABAB, BCBC, 还是 CACA 的 2 层堆积方式都可构成六

图 3-21 由 RT_5 晶格转变为 R_2T_{17} 晶格

方晶型的 R_2T_{17} 。而且,如表 3-2 所示, R_2T_{17} 相也可以看做是由 RT_5 或 RT_7 相构成的规则格子。有时,对子 Sm 来说,作为高温相,存在 $TbCu_7$ 型六方晶 ($c/a > 0.816$)。这种 RT_7 晶格是由 RT_5 晶格中 R 的一部分随机地被 T_2 哑铃对置换而得到的,因此与 RT_5 相比具有极为相似的 X 射线衍射图谱,见表 3-3,但仔细分析会发现,轴比增大。

表 3-3 R-T 系金属间化合物的 X 射线衍射谱的相互关系

| T fcc | T hcp | RT_2 fcc | RT_5/RT_7 hex | R_2T_{17} rhomb |
|----------------|------------------------------|---------------|---------------------------|---------------------------------|
| $a=5/\sqrt{2}$ | $a=5/2$ $c/a=2\sqrt{2/3}$ | $a=5\sqrt{2}$ | $a=5$ $c/a=\sqrt{2/3}$ | $a=5\sqrt{3}$ $c/a=\sqrt{2}$ |
| | | | 100 ————— 110 | |
| | | 111 ————— | 001 ————— | 003 |
| | | 200 | | 201 |
| | | | | 022 |
| | | | 101 ————— | 113 |
| | | | | 014 |
| | | | | 121 |
| | | | | 212 |
| | | 220 ————— | 110 ————— | 300 |
| | | | | 204 |
| | | | | 105 |
| | 100 ————— | | 200 ————— | 220 |
| | | 311 ————— | 111 ————— | 303 |
| | | | | 124 |
| | | | | 025/311 |
| 111 ————— | 002 ————— | 222 ————— | 002 ————— | 006 |
| | | | | 132 |
| | 101 ————— | | 201 ————— | 223 |
| | | | | 215/041 |
| | | | 102 ————— | 116 |
| | | | | 402 |
| | 200 ————— | | 400 | |

那么, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型烧结磁体中均匀而微细的析出组织是如何形成的呢? 原来, 在高温为均匀的 RT_7 不规则相, 经过长时间 900 K 以下的低温退火, 发生规则化, 产生 $7 \times \text{RT}_7 = 2 \times \text{R}_2\text{T}_{17} + 3 \times \text{RT}_5$ 的分解反应形成微细组织。与此同时, 在 R_2T_{17} 相中产生 Co 及 Fe 的富集成为铁磁性的, 而 RT_5 相产生 Ni 及 Cu 的富集成为弱磁性或非磁性的。从不规则状态(图 3-22)到规则状态, 显示分解组织(图 3-23)的二维模型与实际的电子显微组织具有相当好的一致性。而且, 这种分解反应是在三维中发生的, 如图 3-19 所示, 其 $J-H$ 磁滞回线第一象限的磁化特性为钉扎型的, 第二象限退磁曲线在到达 H_{cJ} 点之前与 H 轴不呈直角关系, 而呈逐渐下降趋势。

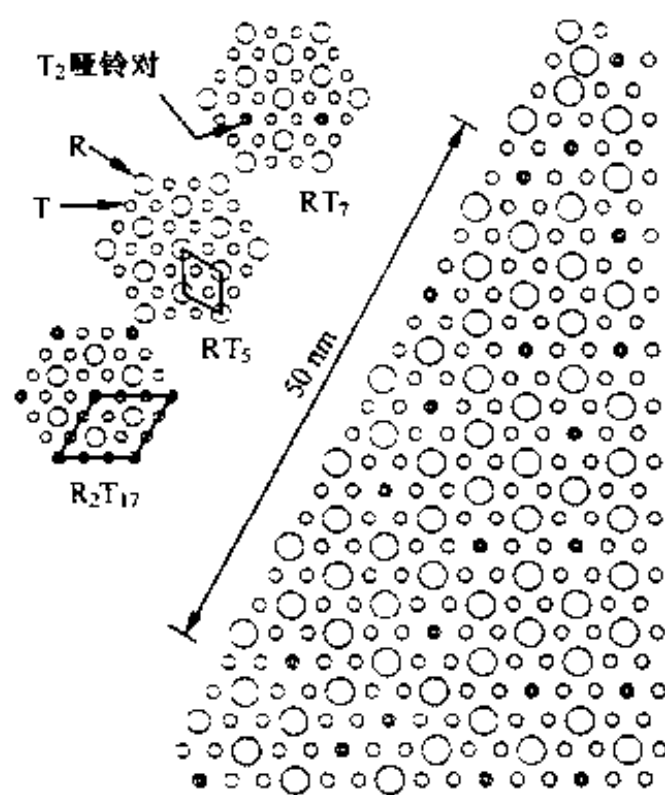


图 3-22 RT_7 相的二维模型(不规则)

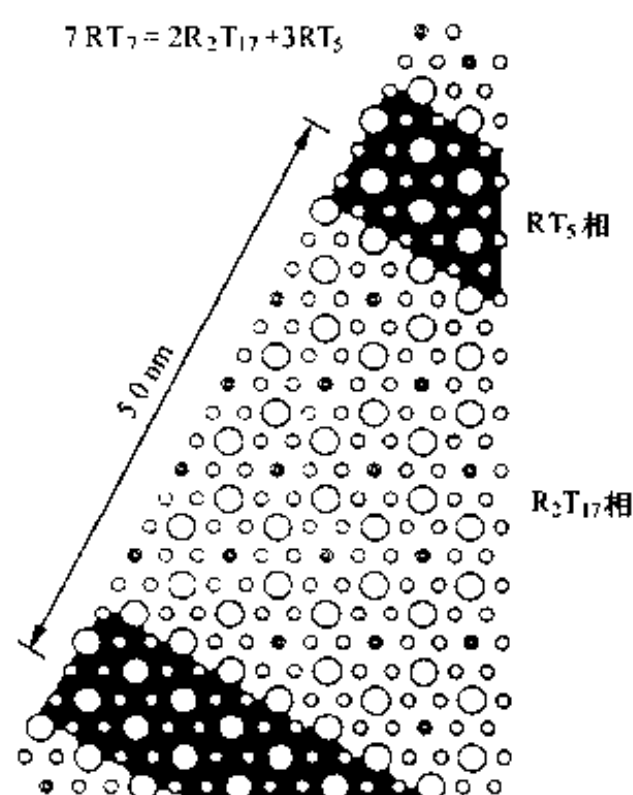


图 3-23 由 RT_7 相分解为 RT_5 相和 R_2T_{17} 相的二维模型

需要特别指出的是, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 第二代稀土永磁的烧结机制中也含有不少高技术成分。利用 Cu 置换部分 Co, 在烧结温度下产生富 Cu 的液相, 使烧结易于进行; 与此同时, 通过添加 Ti, Zr 及 Hf 等, 使液相成分向着 Cu 与 Co 及 Fe 的化合物的过共晶一侧偏移, 以防止 Fe 及 Co 从亚共晶侧以初晶的形式析晶。烧结之后为多相组织, 应继续在较低温度下进行均匀化退火。而后, 为了在低温保持 RT_7 不规则相, 需要急冷。这样, 通过冶金学上非常巧妙的烧结机制和分解机制的组合, 可达到所要求的组织和性能。但是, 急冷操作仅限于形状不太大的磁体, 而且, 从本质上讲, 不能使 Sm 和 Co 相分离。为了巧妙地利用该合金从高温的凝固反应, 原料合金最好是在真空或惰性气体气氛中熔炼。

3.5.3 Nd-Fe-B 永磁体的制作方法

按制作方法不同, Nd-Fe-B 永磁体分为两大类: 一类是烧结永磁体, 另一类是超急冷永磁体。前者多为块体状, 主要满足高矫顽力、高磁能级的要求, 目前市场已经打开; 后者用作粘结永磁体(见第 7 章), 主要用于电子、电气设备的小型化应用

领域, 其市场在逐渐扩大。制造 Nd-Fe-B 烧结永磁体的工艺流程如图 3-24 所示。其典型的化学成分比为 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, 如图 3-25(a) 所示, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (称为 T_1 的铁磁性相) 为主相, 非磁性 $\text{Nd}_{11}\text{Fe}_4\text{B}_4$ 相(称为 T_2 相)及富 Nd 相围在主相的晶粒边界。在实际应用中, 为了提高该系列的热稳定性, 往往添加适量的 Dy 置换 Nd; 为了改善其另一个缺点, 即 Nd 相的耐蚀性很差, 往往采取用 Co 置换部分 Fe 等方法。

Nd-Fe-B 系的主相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 金属间化合物的晶体结构如图 3-25(b) 所示, 为正方点阵, Fe 集中配置的原子层面被含 Nd 和 B 的原子层面隔开, 具有复杂的晶体结构。而沿 c 轴方向具有很强的晶体磁各向异性。由于单轴各向异性很强, 因此饱和磁化强度可达到很高的数值。而且, 提高主相含有率及微细化, 效果会更好。

Nd-Fe-B 永磁体超急冷制造方法一般是使熔融态 Nd-Fe-B 喷射到快速旋转的

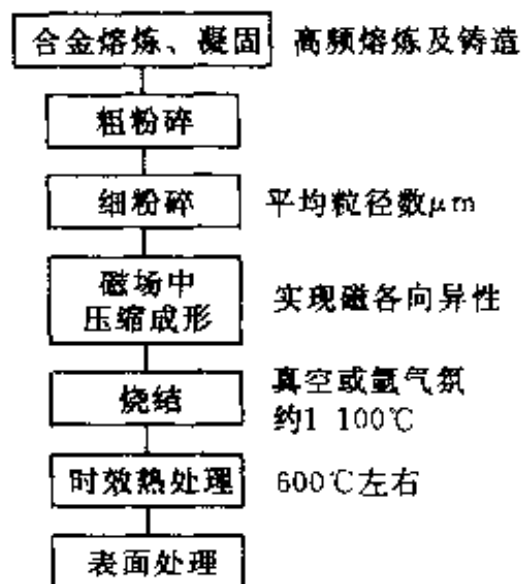
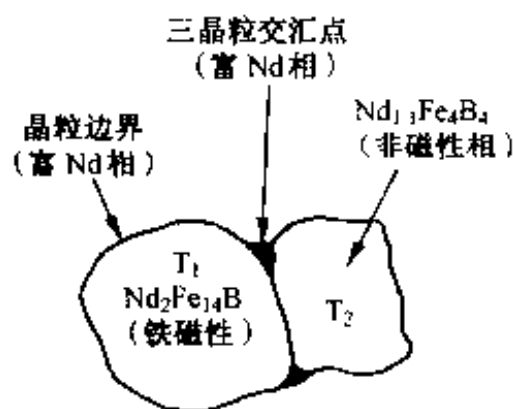
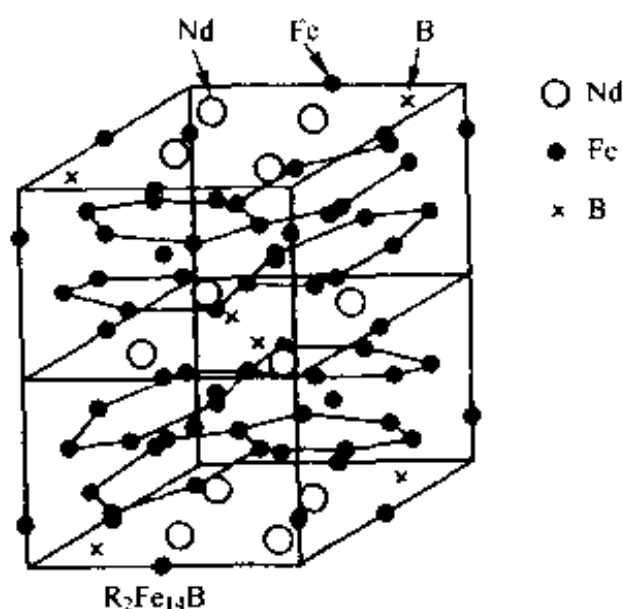


图 3-24 Nd-Fe-B 系烧结磁体的制作工艺流程



T_1 相, T_2 相晶粒的典型尺寸约 $10\mu\text{m}$

(a) $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ 烧结磁体的金相组织示意



(b) $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的晶体结构

图 3-25 Nd-Fe-B 系永磁体的金相组织和 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的晶体结构

冷却辊上,使其超急速冷却,图 3-26 是单辊法示意图。通过改变旋转辊的圆周速度,可以调节甩带产物的晶体结构,使其从非晶薄带(ribbon)到数微米的微晶范围内变化,由此可以得到高矫顽力 Nd-Fe-B 永磁薄带所需要的 $0.3\ \mu\text{m}$ (单磁畴颗粒临界粒径)以下的粒径。由这种制法得到的薄带永磁体是非常脆的,通常要经粉末化,使其与树脂或橡胶混合,成形后作成粘结永磁体使用。由于原始晶粒小时,粉末化造成的特性劣化较少,从而即使作成各向同性永磁体使用,性能也能满足要求,而制造工艺要简单得多。目前市场对这种永磁体的需求量增长很快。关于粘结永磁体,第 7 章要专门介绍。

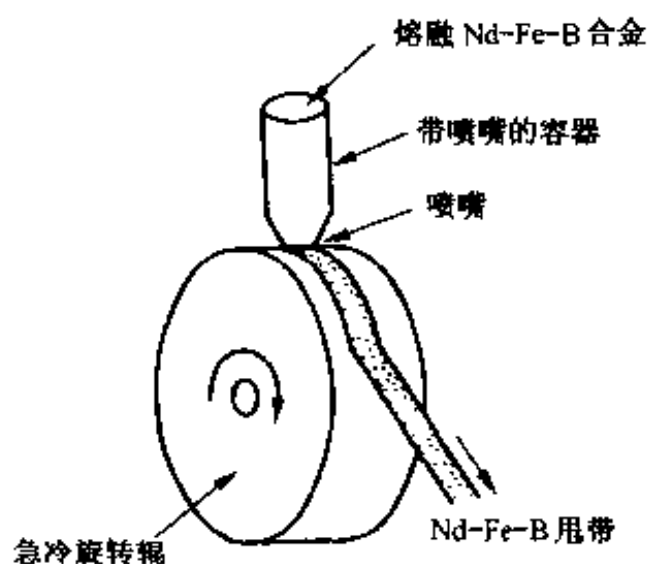


图 3-26 超急冷 Nd-Fe-B 永磁甩带的制作(单辊法)

若用烧结 Nd-Fe-B 的粉碎方法来粉碎粘结永磁体用的粉末,随着粉末颗粒变小,矫顽力有大幅度下降的倾向。由中山、武下等人发明的氢化—分解—脱氢—再结合(hydrogenation decomposition recombination, HDDR)的方法,可以在保证高矫顽力的前提下,制取 Nd-Fe-B 系的粉末。其制造工艺及相应的反应示于图 3-27。如图 3-27(b)所示,氢化是使 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 与氢发生不均化反应;分解是使氢化的产物分解为 $\text{NdH}_2 + \text{Fe} + \text{Fe}_2\text{B}$;脱氢是在一定氢压下热处理,使 NdH_2 解离产生 Nd;再结合是使 Nd 与 Fe 及 Fe_2B 再结合。由此可得到平均粒径 $0.3\ \mu\text{m}$ 的微细晶粒,从而获得具有高矫顽力的粉末。

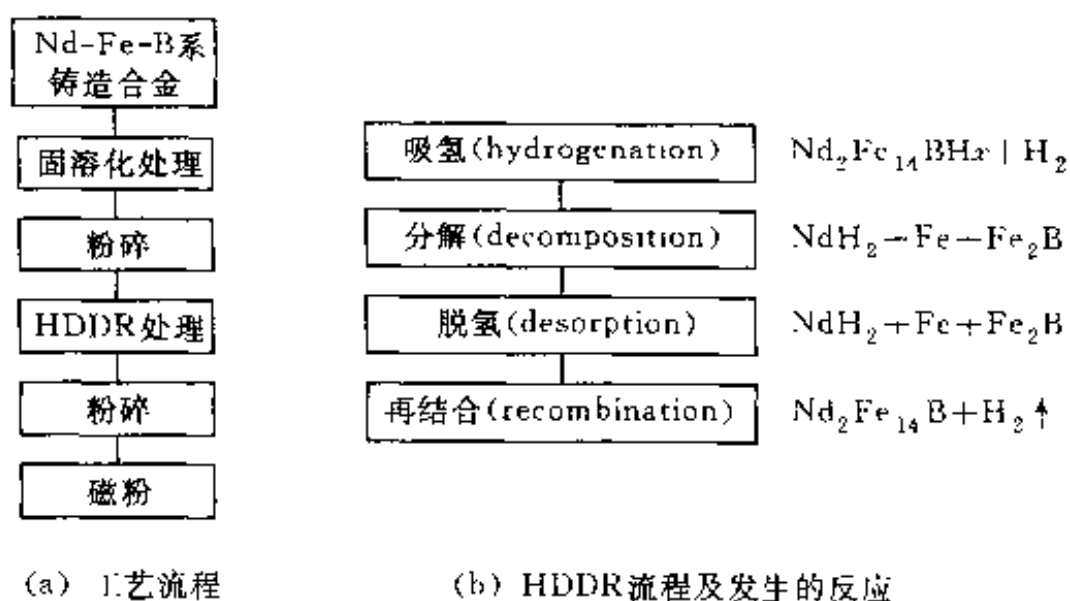


图 3-27 利用 HDDR 法制作 Nd-Fe-B 系微粉末的工艺流程

按中山等人的观点,这种 Nd-Fe-B 系 HDDR 永磁粉末的结晶组织如图 3-28 所示,其粒径处于超急冷法和烧结法之间,晶界也不存在像富 Nd 相那样的不同的晶界相。这种永磁体高矫顽力的产生机制还没有搞清楚,但是, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的晶粒尺寸在 $0.3\ \mu\text{m}$ 左右,这与单磁畴粒子临界直径($0.3\ \mu\text{m}$)差不多。按照这种考虑方法, HDDR 永磁体的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 颗粒不具有 c 轴易磁化轴的磁各向异性,而基本上各向同性粉末。为使这种 HDDR 永磁粉末具有磁各向异性,有人采用 $\text{Nd}_{12-4}\text{Fe}_{\text{其余}}\text{Co}_{11.6}\text{B}_{6.0}\text{M}_x$ (M_x : Ga, Zr, Nb, Hf, Ta 的复数添加金属)成分,通过选择 M_x 的最佳添加量可以达到目的。但其机制还未搞清楚。

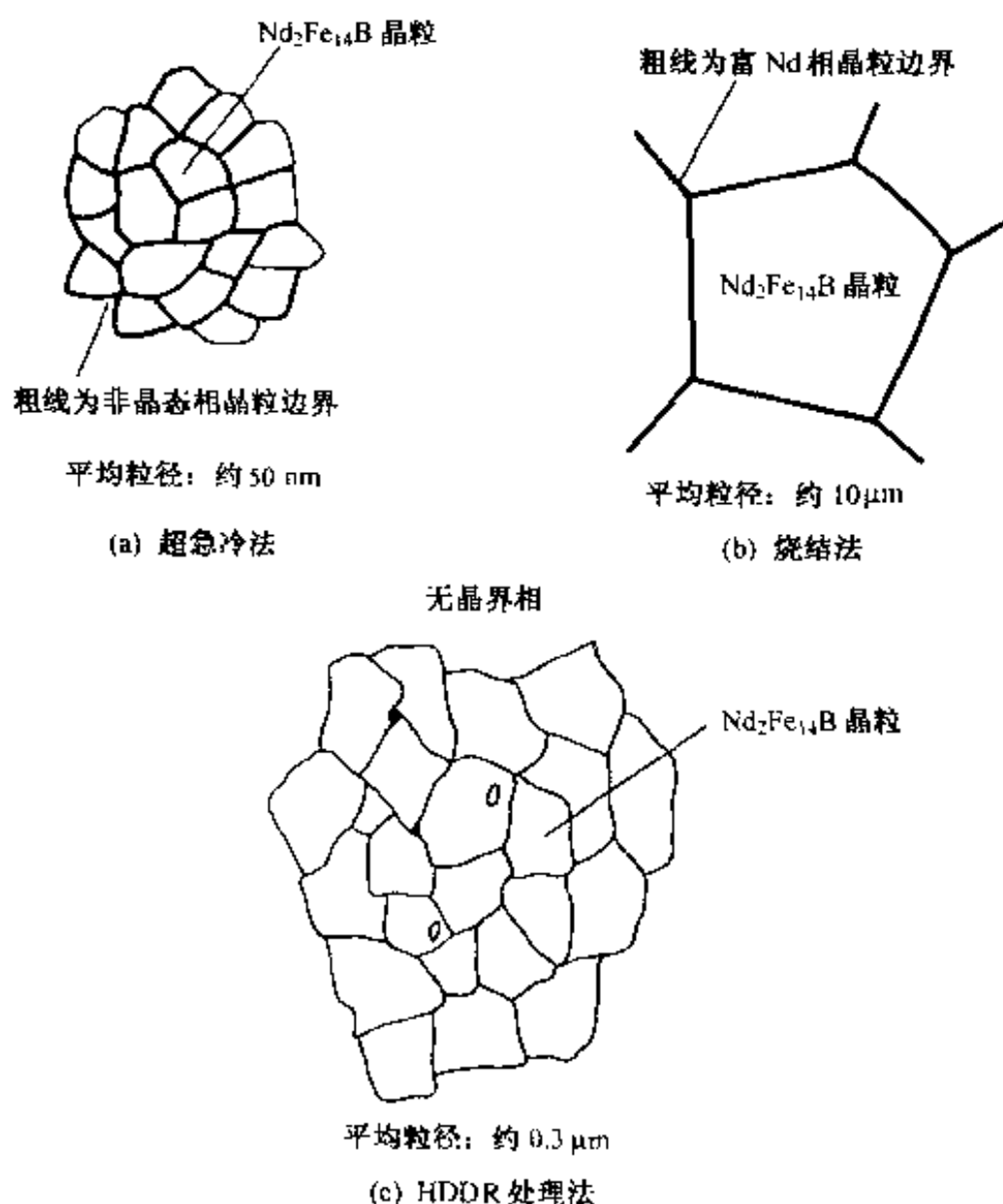


图 3-28 Nd-Fe-B 永磁体微细组织与磁粉制作方法的关系

3.5.4 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 硬磁性相的结构和内禀磁性

各类 Nd-Fe-B 磁体的主要成分是硬磁性的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相,它的内禀磁性决定了 Nd-Fe-B 磁体的硬磁性质,下面简要介绍 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的结构、内禀磁性以及 NdFeB 磁体的宏观磁性。

1. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 硬磁相的结构

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相具有正方结构, 空间群 $\text{P42}/\text{pm}$, 晶格常数 $a = 0.882 \text{ nm}$, $c = 1.224 \text{ nm}$, 具有单轴各向异性。其晶体结构如图 3-29 所示。每个单胞含有 4 个分子式的 68 个原子。它们分布在 9 个晶位上: Nd 原子占据 $(4f, 4g)$ 两个晶位, Fe 原子占据 $(16k_1, 16k_2, 8j_1, 8j_2, 4e, 4c)$ 6 个晶位, B 原子占据 $(4g)$ 一个晶位。其中 $8j_2$ 晶位上的 Fe 原子处于其他 Fe 原子组成的六棱锥的顶点, 其最近邻 Fe 原子数最

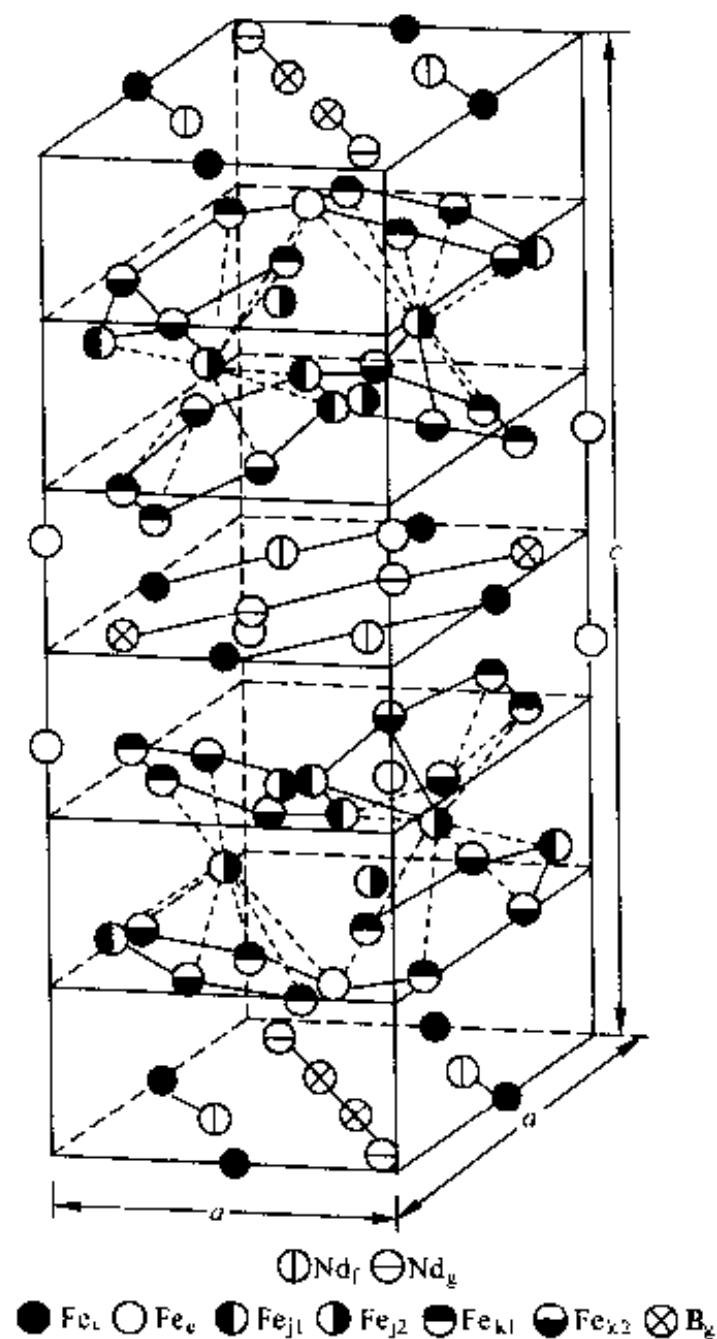


图 3-29 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 单胞内的原子排列

多, 对磁性有很大影响。 $4c$ 和 $16k_1$ 晶位上的 Fe 原子组成三棱柱, B 原子大概处于棱柱的中央, 通过棱柱的 3 个侧面与最近邻的 3 个 Nd 原子相连, 这个三棱柱使 Nd、Fe、B 3 种原子组成晶格的骨架, 具有连接 Nd-B 原子层上下方 Fe 原子的作用。

2. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 硬磁性相的内禀磁性

如图 3-25(a)所示, Nd-Fe-B 烧结磁体主要由主相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、富 Nd 相(晶界相)和富 B 相组成。主相决定磁体的内禀特性:居里温度 T_c 、各向异性场 H_a 和饱和磁化强度 M_s 。首先讨论 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的内禀磁性。

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的居里温度 T_c 由不同晶位上的 Fe-Fe 原子对和 Fe-Nd 原子对的交换作用确定。不同晶位上的 Fe 原子对的间距变化范围从 $0.239\text{ nm}(8j_1-16k_2)$ 至 $0.282\text{ nm}(4e-4e)$, 其中距离大于 0.25 nm 的有 27 对, 交换作用为正; 距离小于 0.25 nm 的有 15 对, 交换作用为负。正负相互作用部分抵消, 使 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 硬磁相的居里温度较低。

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相在室温条件下具有单轴磁各向异性, c 轴为易磁化轴。各向异性主要来源于 $4g$ 晶位的 Nd 原子和 Fe 原子在垂直于 c 轴平面的上下不对称分布。 k_1 晶位所在平面上方有 6 个最近邻 Fe 原子, 下方只有一个最近邻 Fe 原子, 平面上有 2 个 Fe 原子。这样的微结构致使 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 具有很强的单轴磁晶各向异性。

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒的饱和磁化强度主要由 Fe 原子磁矩决定。Nd 原子是轻稀土原子, 其磁矩与 Fe 原子磁矩平行取向, 属铁磁性耦合, 对饱和磁极化强度也有贡献。Fe 原子磁矩最大 $2.80\mu_B$ 、最小 $1.95\mu_B$, 平均 $2.10\mu_B$ 。Nd 原子磁矩在平行于 c 轴方向的投影为 $2.30\mu_B$ 。

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 硬磁性相的内禀磁性参数是: 居里温度 $T_c \sim 585\text{ K}$; 室温各向异性常数 $K_1 = 4.2\text{ MJ/m}^3$, $K_2 = 0.7\text{ MJ/m}^3$, 各向异性场 $\mu_0 H_a = 6.7\text{ T}$; 室温饱和磁极化强度 $J_s = 1.61\text{ T}$ 。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 硬磁性晶粒的基本磁畴结构参数为: 畴壁能密度 $\gamma \sim 3.5 \times 10^{-2}\text{ J/m}^2$, 畴壁厚度 $\delta_B \sim 5\text{ nm}$, 单畴粒子临界尺寸 $d \sim 0.3\text{ }\mu\text{m}$ 。

3.5.5 Nd-Fe-B 磁体的宏观磁性和微结构

1. Nd-Fe-B 磁体的宏观磁性

实际 Nd-Fe-B 磁体的微结构及磁性随成分配方及制备工艺过程的不同有很大的区别。磁体主要宏观磁性能取值范围是: 本征矫顽力 $\mu_0 H_{CJ}$ 约为 $1.2 \sim 2.5\text{ T}$, 为各向异性场的 $20\% \sim 30\%$; 剩余磁极化强度 J_r 从 0.8 T (各向同性粘结磁体) 到 $1.2 \sim 1.5\text{ T}$ (取向烧结磁体); 最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 的工业生产水平分别为 $80 \sim 160\text{ kJ/m}^3$ (粘结磁体) 及 $240 \sim 320\text{ kJ/m}^3$ (烧结磁体), 实验室水平已达到 $410 \sim 460\text{ kJ/m}^3$, 约为理论极限值 (约 530 kJ/m^3) 的 80% 。在 $25\text{ }^\circ\text{C} \sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内剩磁的温度系数 α_B 约为 $0.1\% \sim 0.2\%$, 矫顽力的温度系数 β_{H_c} 约为 -0.4% 。

2. Nd-Fe-B 磁体的微结构

Nd-Fe-B 磁体的矫顽力除取决于主相的各向异性场 H_a 外, 还与微结构有很大关系; 磁体的剩磁 B_r 则与 M_s 、主相体积分数、磁体密度和定向度成正比。

Nd-Fe-B 磁体的矫顽力远低于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 硬磁性相各向异性场的理论值,是由于具体的微结构及其缺陷造成的。磁体的微结构,包括晶粒尺寸、取向及其分布、晶粒界面缺陷及耦合状况等,这些均与材料成分配方及工艺过程有关。除了硬磁相之外,磁体还包括富 Nd 相和富 B 相(室温条件下呈非磁性),还有一些 Nd 氧化物和 $\alpha\text{-Fe}$ 、 Fe_2B 、 $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ 等软磁性相。Nd-Fe-B 磁体的磁性主要由硬磁性相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 决定。弱磁性相及非磁性相的存在具有隔离或减弱主相磁性耦合的作用,可提高磁体的矫顽力,但降低了饱和磁极化强度和剩磁。

根据理论计算,晶粒间的长程静磁(双极化)相互作用会使理想定向的晶粒的矫顽力比孤立粒子的低约 20%;而定向偏离的晶粒间的短程交换作用会使矫顽力降低到理想成核场 H_n 的 30%~40%。因此,在理想情况下,主相晶粒应被非磁性的晶界相完全分离开,隔断晶粒间的磁相互作用(即磁去耦)。这就要求在烧结过程中有足够的富 Nd 相,其体积分数应超过 0.2。

另一方面,为了增大剩磁 B_r ,应使磁体成分接近化学计量成分 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$,以增大主相的体积分数。但这样做会使液相(富 Nd 相)减少。这又产生两个不利影响:一是液相烧结不充分,烧结体密度下降,不利于提高 B_r ;二是液相不足就不能形成足够的晶界相,使磁去耦不足,不利于提高 H_{cJ} 。有实验发现,主相体积分数超过 0.93 时, H_{cJ} 急剧下降。因此,同时提高 B_r 和 H_{cJ} 是很困难的。常采用偏离化学计量的成分 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ 或 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{79}\text{B}_6$,其中 Nd 和 B 含量均比化学计量比高。

理想的 Nd-Fe-B 磁体应当由具有单畴粒子尺寸($\sim 0.3\ \mu\text{m}$)且大小均匀的椭球状晶粒构成,硬磁性晶粒结构完整,没有缺陷,磁矩完全平行取向,晶粒之间被非磁性相隔离,彼此之间无相互作用。这种磁体的磁性能够达到理想化的理论值。实际上,采用各种工艺制备的不同成分的所有磁体,不可能完全具备上述条件。一般磁体的硬磁性正方相晶粒内部结构完整,没有缺陷。而晶粒表面通常是强磁性的正方相结构与非磁性或弱磁性的其他结构的过渡层,其晶格结构及原子组成不同于晶粒内部,具有很大的随机波动性,称为晶粒边界结构缺陷。缺陷区厚度一般为几个纳米到几十个纳米。这些晶粒边界层和表面结构缺陷既是晶粒内反磁化的成核区域,又是阻碍畴壁运动的钉扎部位,对磁体的矫顽力有决定性影响。各种磁体晶粒的大小、形状及其取向各不相同,对于烧结磁体,各向异性晶粒的取向程度随磁粉压型时的取向磁场强度而变化,晶粒尺寸一般为 $5\sim 10\ \mu\text{m}$,在热退磁状态一般呈多畴结构。采用图 3-26 所示的快淬和图 3-27 所示的 HDDR 工艺制备的粘结磁体,晶粒一般为各向同性的,各晶粒磁矩混乱分布,晶粒尺寸一般为 $10\sim 500\ \text{nm}$,其小晶粒为单畴粒子,大晶粒可能为多畴结构。晶粒形状随工艺过程而变化,远非椭球粒子,可能有突出的棱和尖角。硬磁性晶粒之间部分被非磁性层间隔,有的晶粒界面直接耦合。磁体晶粒复杂的微结构,包括晶粒之间的耦合程度,

晶粒形状、大小及其取向分布状态影响晶粒之间的相互作用,从而影响磁体的宏观磁性。

另外,铸造合金中析出 α -Fe 相也不利于生产高性能磁体:妨碍晶粒定向、促使形成粒内富 Nd 相、合金难以粉碎等。在 1050 °C 进行等温退火 8 h,铸造时析出的 α -Fe 与富 Nd 相和 $\text{Nd}_{1-x}\text{Fe}_4\text{B}_4$ 相起反应生成 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相。因此,可有效地抑制 α -Fe 和其他副相的析出。Scott 发现,在 $\text{Nd}_x\text{Fe}_{94-x}\text{B}_6$ 合金中, $x=15$ 时,磁体中的副相约占 0.30;当 $x=14$ 和 13 时,副相分别降为 0.212 和 0.176。而且,随着 Nd 含量的减少,晶粒直径也逐渐减小(10~8 μm);磁体晶粒取向度则随 Nd 含量减小而增大(X 射线衍射谱中(006)峰与(105)峰之比分别为 1.50,1.55 和 1.57)。

3.5.6 影响 Nd-Fe-B 永磁体性能的因素

物质结构各层次的相互作用与材料磁性能密切相关:近邻原子之间的交换相互作用是物质磁性的来源。稀土(R)-过渡族金属(TM)化合物中,R 亚晶格与 TM 亚晶格之间的交换相互作用影响各向异性和磁化行为。晶粒之间的相互作用(包括长程静磁相互作用和近邻晶粒的交换耦合相互作用)影响磁体的矫顽力、剩磁和磁能积等宏观磁性。因此,凡是影响 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒中 R-TM 两种亚晶格之间的相互作用以及晶粒之间相互作用的因素都会对 Nd-Fe-B 磁体的性能产生影响。

1. 添加元素的影响

添加元素既可影响主相的内禀特性,又可影响磁体的微结构,可望提高磁体的 B_r , H_{cJ} , T_c 等。添加元素可分为两类:

(1) 代换元素

其主要作用是改变主相的内禀特性,其中又有两种:

- ① 过渡族元素 Co 代换主相中的 Fe;
- ② 重稀土元素 Dy 和 Tb 代换主相中的 Nd。

(2) 掺杂元素

其中也有两种:

① 晶界改进元素 M1(Cu, Al, Ga, Sn, Ge, Zn)。它们在主相中有一定的溶解度,可局部溶于主相代换 Fe,主要作用是形成非磁性的 Nd-M1 或 Nd-Fe-M1 晶界相(NbCu 或 NdCu_2 ; $\text{Nd}_6\text{Fe}_{14}\text{M1}$ ($\text{M1} = \text{Al, Ga, Cu, } \delta \text{ 相}$); $\text{Nd}_3(\text{Fe, Ga}) + \text{Nd}_3(\text{Fe, Ga})_3$);

② 难熔元素 M2(Nb, Mo, V, W, Cr, Zr, Ti)。它们在主相中溶解度极低,因此,以非磁性硼化物 M2-B 相(TiB_2 , ZrB_2)析出,或者形成非磁性硼化物 M2-Fe-B 晶界相(NbFeB , WFeB , V_2FeB_2 , Mo_2FeB_2)。

图 3-30 及图 3-31 表示 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 单晶体的磁矩与温度的关系以及各向异性磁

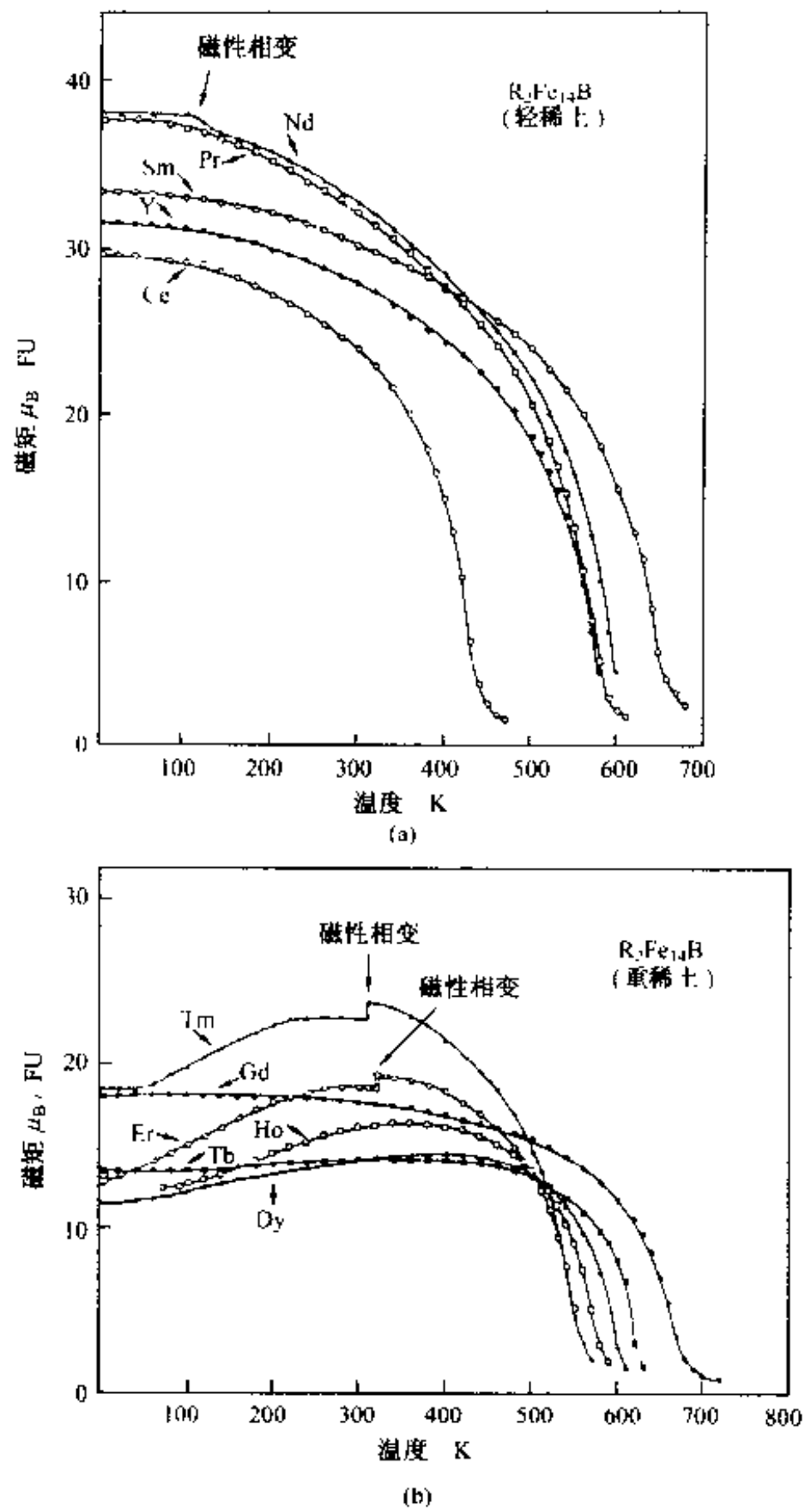


图 3-30 $R_2Fe_{14}B$ 单晶体的磁矩与温度的关系

场与温度的关系,从中可以定性地了解 Dy 和 Tb 等重稀土元素代换 Nd 对内禀特性产生的效果。表 3-4 表示各种添加元素所起的作用及其原因。表 3-5 表示各种元素对 Nd-Fe-B 磁体内禀特性的影响。

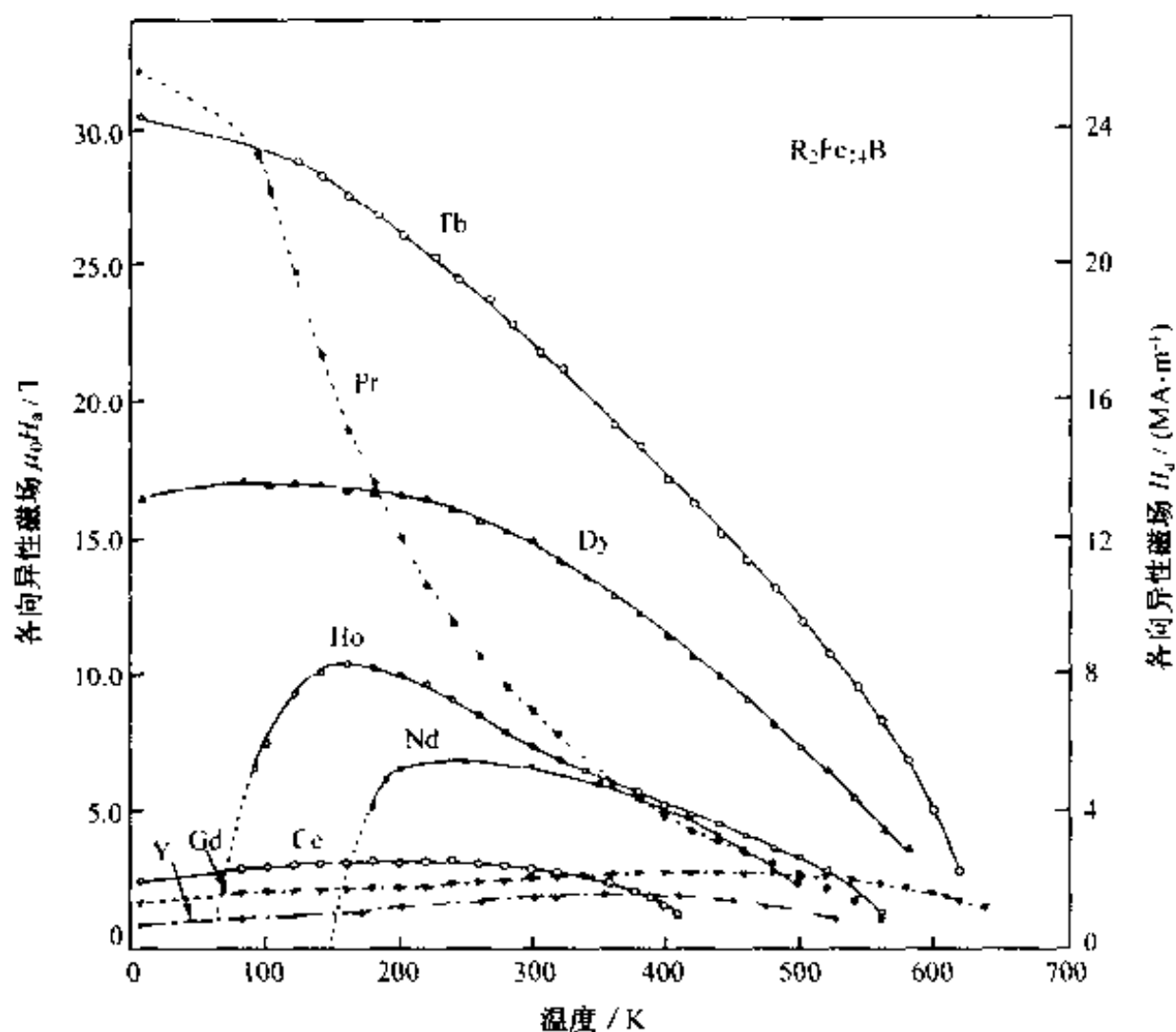
图 3-31 $R_2Fe_{14}B$ 单晶体的各向异性磁场与温度的关系

表 3-4 各种添加元素所起的作用及其原因

| 添加元素 | 正效果 | 原 因 | 负效果 | 原 因 |
|------------------------------------|---|---|---|---|
| Co 代换 Fe | $T_c \uparrow$, $\alpha_B \downarrow$; 抗蚀性 \uparrow | Co 的 T_c 比 Fe 的高; 新的 Nd_3Co 晶界相代替了原来易蚀的富 Nd 相 | $B_r \downarrow$, $H_{cJ} \downarrow$ | Co 的 M_s 比 Fe 的低; 新的晶界相 Nd_3Co 或 $Nd(Fe,Co)_2$ 是软磁性的, 不起磁去耦作用 |
| Dy, Tb 代换 Nd | $H_{cJ} \uparrow$ | Dy 起主相晶粒细化作用; $Dy_2Fe_{14}B$ 的 H_A 比 $Nd_2Fe_{14}B$ 的高 | $B_r \downarrow$, $(BH)_{max} \downarrow$ | Dy 的原子磁矩比 Fe 的高, 但与 Fe 呈亚铁磁性耦合, 使主相 M_s 下降 |
| 晶界改进元素 M1 (Cu, Al, Ga, Sn, Ge, Zn) | $H_{cJ} \uparrow$; 抗蚀性 \uparrow | 形成非磁性晶界相, 使主相磁去耦, 同时还抑制主相晶粒长大; 而且代替原来易蚀的富 Nd 相 | $B_r \downarrow$, $(BH)_{max} \downarrow$ | 非磁性元素 M1 局部溶于主相代替 Fe, 使主相 M_s 下降 |
| 难熔元素 M2 (Nb, Mo, V, W, Cr, Zr, Ti) | $H_{cJ} \uparrow$; 抗蚀性 \uparrow | 抑制软磁性 $\alpha-Fe$ 、 $Nd(Fe,Co)_2$ 相生成, 从而增强磁去耦, 同时抑制主相晶粒长大; 新的硼化物晶界相代替原来易蚀的富 Nd 相 | $B_r \downarrow$, $(BH)_{max} \downarrow$ | 在晶界或晶粒内生成非磁性硼化物相, 使主相体积分数下降 |

表 3-5 添加元素对 T_c , M_r 和 H_c 的影响

| 元素 | 择优晶位 | ΔT_c | ΔM_r | ΔH_c |
|----|-------------------|--------------|--------------|--------------|
| Ti | | — | — | — |
| V | | — | — | — |
| Cr | $8j_2$ | — | — | — |
| Mn | $8j_2$ | — | — | — |
| Co | $16k_2, 8j_1$ | + | — | — |
| Ni | $18k_2, 8j_2$ | + | — | — |
| Cu | | + | — | — |
| Zr | | — | — | — |
| Nb | | — | — | + |
| Mo | | / | — | — |
| Ru | | — | / | — |
| W | | — | / | / |
| Al | $8j_2, 16k_2$ | — | — | + |
| Ga | $8j_1, 4c, 16k_2$ | + | — | + |
| Si | $4c(16k_2)$ | + | — | + |

金子裕治采用添加 Fe 粉法,即在传统的粉末冶金工艺中在平均粒度 $3\ \mu\text{m}$ 的铸造合金粉中,添加平均粒度也为 $3\ \mu\text{m}$ 的羰基铁粉(纯度 99.95%)进行成分微调,从而有效地微调磁体中各相的含有量。随着 Fe 添加量的增大,主相线性增多,富 Nd 相和 $\text{Nd}_{11}\text{Fe}_4\text{B}_4$ 相成比例减少。磁体的相对密度随 Fe 粉添加量增大而减小。在 Nd 的质量分数(w_{Nd})为 0.303 时,添加 $w_{\text{Fe}}=0.04$ 的 Fe 粉,磁体相对密度已降到 0.956;而 Nd 的质量分数为 0.337 时,即使添加 $w_{\text{Fe}}=0.14$ 的 Fe 粉,磁体相对密度仍在 0.96 以上。结果可同时实现剩磁和抗蚀性的提高。

值得一提的是,在 $(\text{Nd}, \text{Dy})\text{-Fe-B}$ 中组合添加少量 Cu 和 Co,对提高磁体的各方面性能均有好处。为了减小添加 Co 的负面效应,Co 添加量一般限制在 0.05 (摩尔分数)以下。实验发现,添加极少量的 Cu(质量分数 0.000 05)就可使含 Dy 磁体的 H_J 急剧增大,因此,进一步研究了 Cu 对 $0.305\text{Nd}-0.025\text{Dy}-0.011\text{B}-0.012\text{Co}-y\text{Cu}$ -余 Fe(质量分数,下同)磁体磁性的影响。当 $y \leq 0.001$ 时, H_J 从 $1\ 074\ \text{kA/m}$ 迅速地增大到 $1\ 543\ \text{kA/m}$;随后缓慢地在 $y=0.002$ 时达到最大值 $1\ 607\ \text{kA/m}$;然后缓慢下降。而且在 $y \leq 0.002$ 时 B_r 维持不变。这样,组合添加少量 Cu(0.001 5)和 Co(0.012)可明显地增大 H_J ,又不损害 B_r 和 T_c ,能克服 Co 的负面效应。同时还可增强抗蚀性,腐蚀失重从单独添加 Cu 或 Co 时的 $18\ \text{mg/cm}^2$ 下降为 $0.15\ \text{mg/cm}^2$;而且,工作温度可提高 $75\ ^\circ\text{C}$; $175\ ^\circ\text{C}$ 时不可逆退磁仅为 1.5% 以下, $200\ ^\circ\text{C}$ 时为 5%。另有报导 $\text{Nd}_{17}\text{Fe}_{76.5}\text{B}_5\text{Cu}_{1.5}$ 磁体在 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 均匀化 1 h 有利于提高磁性,而且晶粒没有明显长大。

2. 磁粉和晶粒粒度的影响

为了不降低剩磁,最好不采用 Dy、Tb 等重稀土元素也能提高矫顽力。其途径除了上述添加 M1 和 M2 元素外,还有一条途径是采用细而且均匀的磁粉,烧结后得到细而且均匀的晶粒。

众所周知,用气流磨可获得粒度分布较窄的磁粉,其中以 $3\text{ }\mu\text{m}$ 的磁粉占多数,而这种粒径是公认的最佳磁粉粒径。用这样的磁粉制作的烧结磁体的平均晶粒直径细化为约 $6\text{ }\mu\text{m}$,粒度分布也比较窄,位于最佳粒径($3\sim 10\text{ }\mu\text{m}$)范围内。而用平均粒径同为 $3\text{ }\mu\text{m}$,粒度分布较宽的磁粉(球磨磁粉)制作的烧结磁体,平均晶粒直径为 $12\text{ }\mu\text{m}$,粒度分布也宽($5\sim 18\text{ }\mu\text{m}$)。用这两种粒度分布的同一成分的磁粉制作的磁体,前者的矫顽力 H_J 比后者的约高 160 kA/m 。Scott 还发现,较细的磁粉($2.5\text{ }\mu\text{m}$)经烧结后,晶粒长大比较粗的磁粉($4.2\text{ }\mu\text{m}$)的快,分别长大到 $7.1\text{ }\mu\text{m}$ 和 $9.0\text{ }\mu\text{m}$ 。

还有一个控制烧结体晶粒尺寸的方法是控制磁粉的含氧量。实验发现,用含氧量分别为 0.0012 , 0.0040 , 0.0053 和 0.0065 (质量分数,下同)的 $3\text{ }\mu\text{m}$ 磁粉制作的磁体,其平均晶粒尺寸分别为 7.5 , 7.1 , 6.9 和 $6.2\text{ }\mu\text{m}$,呈下降趋势。由此推测,氧可能在烧结过程中起晶粒长大抑制剂的作用。

Scott 系统地研究了晶粒尺寸对 $\text{Nd}_{14.5}\text{Fe}_{80.5}\text{B}_6$ 磁体磁性的影响。对于用 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 的磁粉制作的磁体,当氧含量从 0.0012 增大到 0.0065 时,腐蚀失重减小,即抗蚀性增强;但矫顽力却从 1066 kA/m 下降到 716 kA/m 。这种抗蚀性和 H_J 随含氧量增大有相反的变化趋势,要求人们通过调节含氧量,在抗蚀性和 H_J 二者之间进行折衷。 H_J 的下降可能是富 Nd 晶界相已过氧化,并变为反磁化核的成核中心所造成的。对于较细的磁粉($2.5\text{ }\mu\text{m}$),这种矛盾更加突出;对于较粗的磁粉($3.5\text{ }\mu\text{m}$),两者的矛盾较缓和;而对于 $4.2\text{ }\mu\text{m}$ 的磁粉,两者之间已没有矛盾。当含氧量从 0.0013 增加到 0.0040 时, H_J 也稍有增大。这可归因于富 Nd 相仅部分氧化,仍起着磁去耦的作用。

在含氧量固定时,较粗的磁粉($4.2\text{ }\mu\text{m}$)制作的磁体的腐蚀失重也较大,比其他磁体要大几倍至几十倍。

3. 定向度的影响

定向度是在主相饱和磁化强度 M_s 和体积分数一定的情况下影响 B_r 的重要因素。如果定向度达到 96% 以上,预期 $(BH)_{\max}$ 可达到 422 kJ/m^3 以上。

定向度受多种因素的影响:成分、磁粉粒径分布、模具内定向磁场强度、成型压力和由烧结引起的晶粒长大。磁粉不能完全定向的原因是磁粉间的磁凝集妨碍了磁粉的转动。采用适当品种和数量的润滑剂可得到接近完全的定向。但是,如果磁粉间的磁凝集太小,磁粉间没有了摩擦就不能成型。因此,应将磁凝集控制在能

进行成型的程度。定向磁场是磁定向的动力,定向度随定向场强度提高而提高。但当定向场达 796 kA/m 以上时,定向度已很难再提高,因此,没有必要将定向场提得很高。成型压力是磁粉定向的阻力,成型压力在 $4.9 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以下时,定向度有大的变化,压力越大,定向度越低。因此,为了提高定向度,应在能得到成型体的最低限度压力下进行成型。在烧结过程中有两个相反的倾向,即由晶粒长大造成的定向度提高和由烧结收缩产生的定向度下降。在低压力($1.67 \times 10^7 \text{ Pa}$)成型的海绵状生坯中,烧结收缩大,因此定向度下降。但由于其生坯初始定向度高,因此,烧结后的最终定向度仍然比高压($19.6 \times 10^7 \text{ Pa}$)成型的高。

如上所述,没有特别有效的方法可提高定向度。但是,在原则上通过增大定向磁场、在能成型的前提下减小磁粉的磁凝集、采用低成型压力等措施,可将定向度提高到 0.96 以上。

还有报道说通过控制成分增大主相比比例,减小磁粉粒径及其分布范围,控制晶粒生长等步骤可实现最佳定向。

4. 含氧量的影响

磁体制作过程中不可避免地要带人氧。有报道说氧会使(Nd,Dy)-Fe-B磁体的 H_J 降低;也有报道说适度的氧含量对提高磁体性能是有利的。Kim 研究了含 Co 的 Nd-Fe-B 磁体的 H_J 与含氧量的关系。对于 $0.29\text{Nd}-0.04\text{Dy}-0.05\text{Co}-0.0115(\text{B},\text{Nb})$ -余 Fe(质量分数)磁体,当含氧量在 0.004 0 以下时, H_J 随含氧量增加而急剧地从 796 kA/m 增大到 1417 kA/m ,随后缓慢下降。含氧量为 0.005 0 的 $0.28\text{Nd}-0.06\text{Dy}-0.011\text{B}-0.025\text{Co}-0.0015\text{Cu}$ -余 Fe 磁体的 β_{H_J} 为 $-0.444 \times 10^{-2}/^\circ\text{C}$;而含氧量为 0.002 0 的同种磁体的 β_{H_J} 为 $-0.511 \times 10^{-2}/^\circ\text{C}$ 。前者的不可逆退磁在 200°C 仍为零,后者在 150°C 仍为零。由此可知,适度的氧对提高含 Co 磁体的 H_J 和温度稳定性有利。含氧量为 0.005 0 的烧结磁体中,晶粒变细,晶界相(Laves 相)局限于晶界交汇处;富 Nd 晶界相尺寸较小,比较分散,晶界非常平滑,少缺陷,有利于提高矫顽力。对于固定尺寸的磁粉($3 \mu\text{m}$),含氧量高的 $(0.0040)\text{Nd}_{14.5}\text{Fe}_{80.5}\text{B}_5$ 磁体腐蚀失重比含氧量低的 (0.0010) 小很多,即抗蚀性好。含氧量为 0.006 5 时失重已降为零。

Kim 还研究了含氧量对不含 Co 的 Nd-Dy-Fe-Al-B 磁体 H_J 的影响。结果与上述含 Co 磁体相反, H_J 随含氧量增大而减小。但对不同成分的磁体有差别: $0.305\text{Nd}-0.030\text{Dy}-0.648\text{Fe}-0.005\text{Al}-0.013\text{B}$ (质量分数)磁体的 H_J 随含氧量增加 $(0.0033 \sim 0.0042)$ 而成比例下降较少($1536 \sim 1496 \text{ kA/m}$); $0.289\text{Nd}-0.025\text{Dy}-0.671\text{Fe}-0.004\text{Al}-0.0115\text{B}$ 磁体的 H_J 随含氧量增大 $(0.0015 \sim 0.0044)$ 线性下降较多($1337 \sim 740 \text{ kA/m}$)。

5. 磁体的热稳定性

提高 Nd-Fe-B 磁体工作温度有两条途径: 提高居里温度 T_c 和提高室温 (25 °C) 下的矫顽力。可分别用添加 Co 和 Dy 来实现, 但都有各自的负效果 (见表 3-4)。住特金公司已开发出可在 240 °C 下工作的 Nd-Fe-B 磁体。

实验发现, 在高温 (175 °C) 下较高的 H_{cJ} 对降低不可降退磁是必要的; 而较高的 T_c 则有利于降低可逆温度系数 α_{B_r} 。由于 Nd-Fe-B 磁体的 $\beta_{H_{cJ}}$ 高达 $-(0.5 \sim 0.6) \times 10^{-2} / ^\circ\text{C}$, 而且必须满足 $H_{cJ} \geq B_r / 2$ 才能得到最高磁能积。因此, 不论磁体成分, 为了确保高温下 H_{cJ} 大于 637 kA/m, 其室温矫顽力必须大于 1 989 kA/m。为了在高温下得到高 H_{cJ} , 微结构的改进固然可使 H_{cJ} 增大一些, 但添加 0.03 (摩尔分数) 以上的 Dy 要比添加 Co-V 或 Co-Mo 更有效。如表 3-6 所示, 磁体 3 具有优良的高温特性。

表 3-6 一些磁体与温度有关的特性

| No | 成 分 | $T_c / ^\circ\text{C}$ | B_r / T | | $H_{cJ} / (\text{kA} \cdot \text{m}^{-1})$ | | 不可逆 退磁 / 10^{-2} | $\alpha_{B_r}, \beta_{H_{cJ}}$ / $10^{-2} / ^\circ\text{C}$ | |
|----|---|------------------------|------------------|--------|--|--------|-----------------------|--|-------|
| | | | 25 °C | 175 °C | 25 °C | 175 °C | | | |
| 1 | $\text{Nd}_{12}\text{Dy}_3\text{Fe}_{77.3}\text{Nb}_{0.7}\text{B}_7$ | 312 | 1.11 | 0.93 | 2 093 | 605 | 5 | -0.130 | -0.47 |
| 2 | $\text{Nd}_{13}\text{Dy}_2\text{Fe}_{72}\text{Co}_5\text{Nb}_2\text{B}_6$ | 363 | 1.04 | 0.91 | >2 387 | 844 | 2 | -0.100 | -0.50 |
| 3 | $\text{Nd}_{17}\text{Dy}_3\text{Fe}_{70}\text{Co}_5\text{Nb}_2\text{B}_8$ | 364 | 1.03 | 0.85 | >2 387 | 1 027 | 5 | -0.100 | -0.10 |
| 4 | $\text{Nd}_{13}\text{Dy}_2\text{Fe}_{69}\text{Co}_5\text{V}_4\text{B}_7$ | 348 | 1.04 | 0.93 | 1 926 | 525 | 8 | -0.100 | -0.48 |
| 5 | $\text{Nd}_{12}\text{Dy}_3\text{Fe}_{70}\text{Co}_5\text{Mo}_2\text{B}_8$ | 355 | 1.05 | 0.88 | 1 988 | 700 | 3 | -0.110 | -0.43 |
| 6 | $\text{Nd}_{14}\text{Dy}_{1.5}\text{Fe}_{69}\text{Co}_6\text{Ta}_2\text{B}_{7.5}$ | | 1.10 | 0.93* | 1 170 | 223* | | | |
| 7 | $\text{Nd}_{14}\text{Dy}_{1.5}\text{Fe}_{70}\text{Co}_6\text{Ti}_1\text{B}_{7.5}$ | | 1.17 | 0.99* | 1 019 | 135* | | | |

* 150 °C 下的值

Chin 研究了 Ta 和 Ti 对磁性和热稳定性的影响, 发现 $\text{Nd}_{14}\text{Dy}_{1.5}\text{Fe}_{69}\text{Co}_6\text{Ta}_2\text{B}_{7.5}$ 和 $\text{Nd}_{14}\text{Dy}_{1.5}\text{Fe}_{70}\text{Co}_6\text{Ti}_1\text{B}_{7.5}$ 磁体经 900 °C × 2 h 和 550 °C × 1 h 二级退火后具有最好的磁性。在 100 ~ 150 °C 下, Ta₂ 磁体的矫顽力比 Ti₁ 磁体的高得多, 但在 100 °C 时也已低于 637 kA/m; 而可逆退磁却是 Ti₁ 磁体的低, 在 100 °C 时 B_r 仍在 1.0 T 以上。

Hirosawa 在低 Dy 含量的 $\text{Nd}_{14.4}\text{Dy}_{1.6}\text{Fe}_{71-x}\text{Co}_5\text{B}_8\text{M}_x$ ($\text{M}_x = \text{V}_4$ 或 $\text{Mo}_{3.8}$) 中添加 V 和 Mo, 可明显改善 H_{cJ} 的温度稳定性和抗蚀性。分别在 175 °C 和 200 °C 下 H_{cJ} 达到 640 kA/m。Tenaud 在 (Nd, Dy)-(Fe, Co)-B 磁体中加入 V 和 Al, 在 180 °C 下, $\text{Nd}_{13.5}\text{Dy}_{1.5}\text{Fe}_{67.5}\text{Co}_5\text{B}_8\text{V}_4\text{Al}_{0.5}$ 磁体的 H_{cJ} 也达 500 kA/m。

另有一种观点认为, 只要温度系数 $\beta_{H_{cJ}}$ 不降低, 仅一味地提高室温矫顽力还不足以明显地提高工作温度。降低 $\beta_{H_{cJ}}$ 也是提高工作温度的一个有效途径。这在

Sm-Co系磁体中已得到证实。

综上所述,制作高性能 Nd-Fe-B 磁体需综合考虑各种因素的影响,按使用情况,在磁性、耐蚀性和高温稳定性三者间取舍。现阶段还不能获得各种性能都很好的磁体。表 3-7 列举了一些磁能积超过 320 kJ/m^3 的磁体。

表 3-7 磁能积超过 320 kJ/m^3 的磁体

| 成 分 | B_r / T | $H_{cB} /$ ($\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$) | $H_{AJ} /$ ($\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$) | $(BH)_{\max} /$ ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-3}$) | 氧的质量 分数/% |
|--|------------------|---|---|--|--------------|
| 0.268Nd-0.01B 余 Fe 铸造合金 + 0.63Nd-0.007B-余 Fe 熔铸合金 | | | 720 | 416 | |
| 0.287 4Nd-0.701 7Fe-0.010 9B | | | 720 | 400 | 0.14 |
| $(\text{Nd}, \text{Pr}, \text{Dy})_{12.5-15} \text{Fe}_{70-81.5} \text{B}_{6-8}$ | 1.495 | 841 | 845 | 431 | 0.40 |
| $\text{Nd}_{13} \text{Dy}_{0.5} \text{Fe}_{75.5} \text{Co}_4 \text{Nb}_{0.5} \text{Al}_{0.5} \text{B}_6$ | | | 1 130 | 360 | 0.40 |
| $\text{Nd}_{12.7} \text{Fe}_{81.3} \text{B}_6$ | 1.467 | | | 409 | 0.10 |
| $\text{Nd}_{12.8} \text{Fe}_{76.5} \text{Co}_{4.5} \text{Ga}_{0.1} \text{B}_6$ | 1.492 | | 670 | 423 | 0.1~0.2 |
| $\text{Nd}_{14.5} \text{Fe}_{79.5} \text{B}_6$ | 1.32 | 844 | 955 | 323 | 0.40 |
| $\text{Nd}_{14} \text{Fe}_{80} \text{B}_6$ | 1.38 | 620 | 661 | 358 | |
| $\text{Nd}_{13} \text{Fe}_{81} \text{B}_6$ | 1.45 | 620 | 645 | 399 | |

3.5.7 提高 Nd-Fe-B 磁体性能的展望

根据上述的讨论可以看出,晶粒微结构缺陷和晶粒之间的相互作用是限制 Nd-Fe-B 磁体性能的主要控制因素。近几年来就减小晶粒结构缺陷和限制晶粒相互作用方面,包括添加替代和掺杂元素,改进和完善工艺过程,提高硬磁性相的内禀磁性,使晶粒细化,表面光洁,粒度均匀,减少缺陷,用非磁性层充分隔离磁性晶粒界面,从而使磁体的硬磁性能及其温度稳定性和抗腐蚀性有了很大提高。

人们在提高现有 Nd-Fe-B 磁体性能的同时,努力寻求具有更高性能的磁体,例如纳米双相复合永磁合金,即硬磁性相的 $\text{Nd}_2 \text{Fe}_{14} \text{B}$ 晶粒和软磁性的 $\alpha\text{-Fe}$ 或 $\text{Fe}_3 \text{B}$ 晶粒构成的永磁材料,硬磁相具有高的磁晶各向异性常数 H_k ,软磁相具有高的饱和磁化强度 M_s ,两相界面处存在磁交换耦合作用,使它具有普通永磁材料无法比拟的优异性能。

一维简化模型的理论分析指出:对于纳米级双相复合永磁材料,当晶粒尺寸接近 $10 \sim 20 \text{ nm}$ 时,由于软、硬两相晶粒的交换耦合作用,具有高各向异性的硬磁性晶粒阻止软磁性晶粒反磁化核的形成及扩张,使材料同时具有软磁性相的高剩磁和硬磁性相的高矫顽力,从而具有高磁能积。纳米双相复合永磁材料具有硬磁体的凸状退磁曲线,比通常的硬磁体具有更高的回复磁导率(recoil permeability),又

称为交换弹簧磁体。

Skomski 和 Coey 指出:由于强烈的晶粒间交换相互作用,硬磁性相起骨架作用固定软磁性相的磁化方向。当 $H_c \geq M_r/2$ 时,取向双相复合永磁体的磁能积可表示为

$$(BH)_{\max} = \frac{1}{4} \mu_0 M_s^2 \left[1 - \frac{\mu_0 (M_s - M_h) M_s}{2K_h} \right] \quad (3-12)$$

式中, M_s 和 M_h 分别为软、硬磁性相的饱和磁化强度, K_h 为硬磁性相的各向异性常数。纳米双相永磁体的磁能积理论值可达 1 MJ/m^3 , 比目前最佳烧结 Nd-Fe-B 磁体的磁能积高 1 倍。

Kronmüller 等人的微磁化计算指出:对 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 纳米双相磁体,软、硬磁性相的交换作用隔断了使矫顽力下降的硬磁性相之间的交换作用。当 $\alpha\text{-Fe}$ 的体积分数达到 50% 时,磁体的矫顽力 $\mu_0 H_c = 0.75 \text{ T}$,剩磁 1.5 T ,磁能积可达到 450 kJ/m^3 。

纳米双相复合永磁材料的稀土含量少,价格便宜,抗腐蚀性好,而且比通常的稀土永磁材料具有更高的温度稳定性及时间稳定性,具有潜在的开发应用前景。目前实际磁体性能虽然比各向同性单相永磁体的性能有所提高,但与理论预期值相差很大。例如 Bauer 等人的实验指出:纳米双相 Nd-Fe-B 磁体中,随软磁性 $\alpha\text{-Fe}$ 成分的增加,磁体的剩磁增强和矫顽力下降效应大体平衡,磁能积稍有波动。当软磁性 $\alpha\text{-Fe}$ 成分达到 30% 时,其剩磁 $J_r = 1.25 \text{ T}$,矫顽力 $\mu_0 H_c = 0.53 \text{ T}$,磁能积有极大值,为 185 kJ/m^3 。实际的纳米双相复合永磁体的硬磁性能与其理论值相差太多,其原因是没有满足理想模型的条件(晶粒尺寸 $10 \sim 20 \text{ nm}$ 左右,晶粒形状规则、均匀,硬磁性晶粒理想平行取向),矫顽力不满足 $H_c \geq M_r/2$ 的条件。另外,纳米尺度的内禀磁性参数是否与宏观尺寸的磁体相同? 纳米双相永磁体的磁化、反磁化过程和矫顽力机制还不完全清楚,尚有待于理论和实验上的进一步深入研究。

3.5.8 R(稀土元素)-Fe-N 系永磁体

Nd-Fe-B 系永磁体高硬磁性源于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 铁磁相很强的单轴磁各向异性,但如图 3-32 所示这种各向异性磁场与温度密切相关。这种铁磁性相的居里温度为 583 K ,在居里温度以上自发磁化完全丧失。作为永磁体功能而使用的上限温度大约在 400 K 。而从使用需要来讲,高于此温度的使用领域大量存在。正是在这种背景下,氮溶入型稀土永磁,例如 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_2$ (氮化钐铁永磁体),应运而生。如图 3-32 所示,尽管这种稀土金属间化合物永磁的各向异性磁场也随温度升高而下降,但其居里温度为 746 K ,比钕铁硼金属间化合物永磁要高得多,从理论上说,可期望其具有高于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的磁特性。对间隙原子溶入型稀土永磁的研究开始于

1990年前后。当时公开的专利和发表的文章指出,氮或碳以间隙式固溶原子的形式添加到 R_2Fe_{17} 及 $RFe_{11}Ti$ 中,可以得到新的永磁体。从此开始,该课题成为磁学领域的研究重点之一。

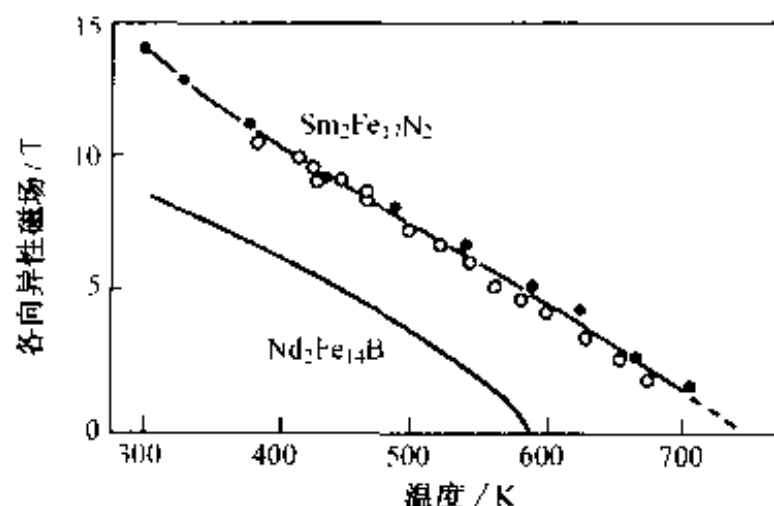


图 3-32 $Nd_2Fe_{14}B$ 及 $Sm_2Fe_{17}N_2$ 金属间化合物的各向异性磁场与温度的关系

在氮化处理中,工艺条件控制十分重要,否则在工程上难以保证重复性。图 3-33 是永田等人开发的氮化处理的概略图。特别应注意的是,这里的氮化不同于通常所说的表面氮化技术,要求氮均匀地溶入晶粒内部,而且在晶粒内均匀分布。图 3-34 示出 Sm_2Fe_{17} 的晶体结构及氮可能溶入的位置。永田等通过实验证明,由于氮化, a 轴点阵常数增加,进而造成居里温度 T_c 的上升。 Sm_2Fe_{17} 经氮化变成 $Sm_2Fe_{17}N_3$ 之后,磁特性明显提高:

居里温度 T_c : 380 K \rightarrow 746 K

饱和磁化强度 M_s : 1.0 T \rightarrow 1.6 T

各向异性磁场强度 H_a : 各向同性 \rightarrow 25 T

对于 $NdFe_{11}TiN_x$ 来说,由 $NdFe_{11}Ti$ 变为 $NdFe_{11}TiN_{1.2}$ 之后,磁特性的改善为:

居里温度 T_c : 543 K \rightarrow 729 K ($Nd_2Fe_{14}B$: 583 K)

饱和磁化强度 M_s : 1.2 T \rightarrow 1.4 T ($Nd_2Fe_{14}B$: 1.6 T)

各向异性磁场强度 H_a : 1.5 T \rightarrow 6.5 T ($Nd_2Fe_{14}B$: 7.0 T)

为了对比,圆括号中为 $Nd_2Fe_{14}B$ 的性能数据。

如图 3-33 所示,Sm-Fe-N 系永磁的工艺要求十分严格,为促进均匀的氮化反应,原料要粉碎成细粉末状,这为后续的烧结增加了很大困难,烧结温度达到 900 K 以上几乎是不可能的。因此,氮化钕铁永磁除可制成后述的粘结永磁体之外,目前做成烧结永磁体是相当困难的。有报告指出,通过气体喷枪等冲击压缩有可能制成块状永磁,估计 R-Fe-N 系块状永磁体的出现将不会太远。

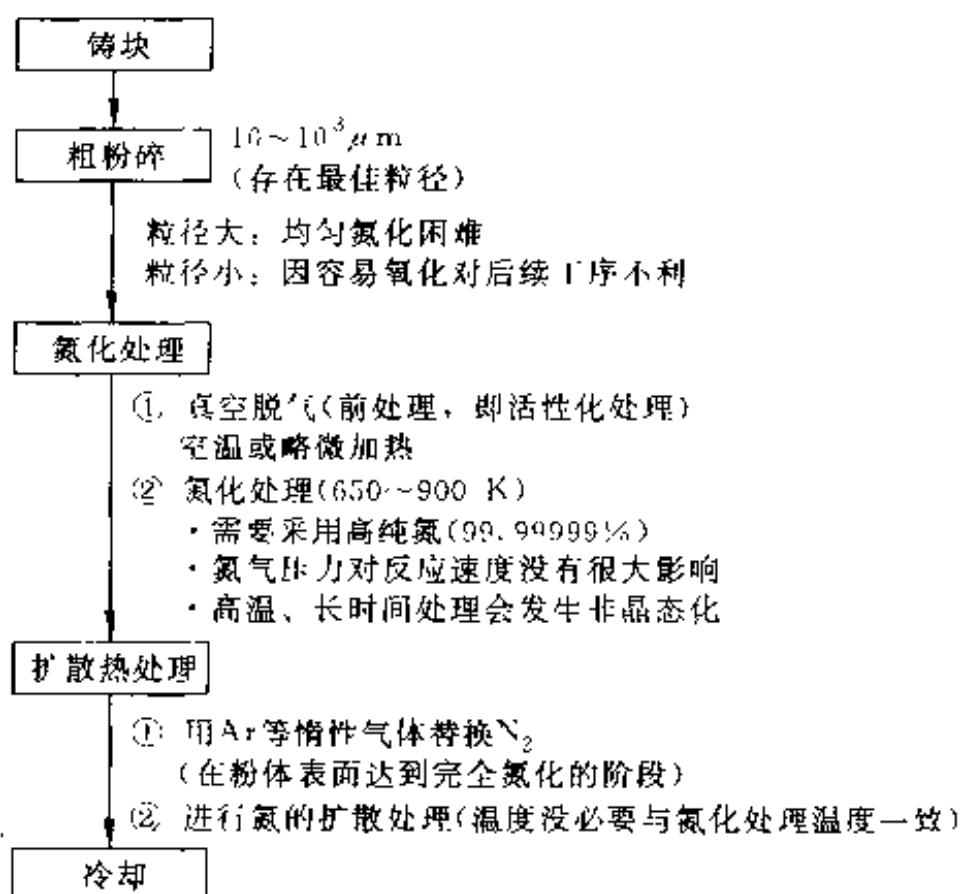
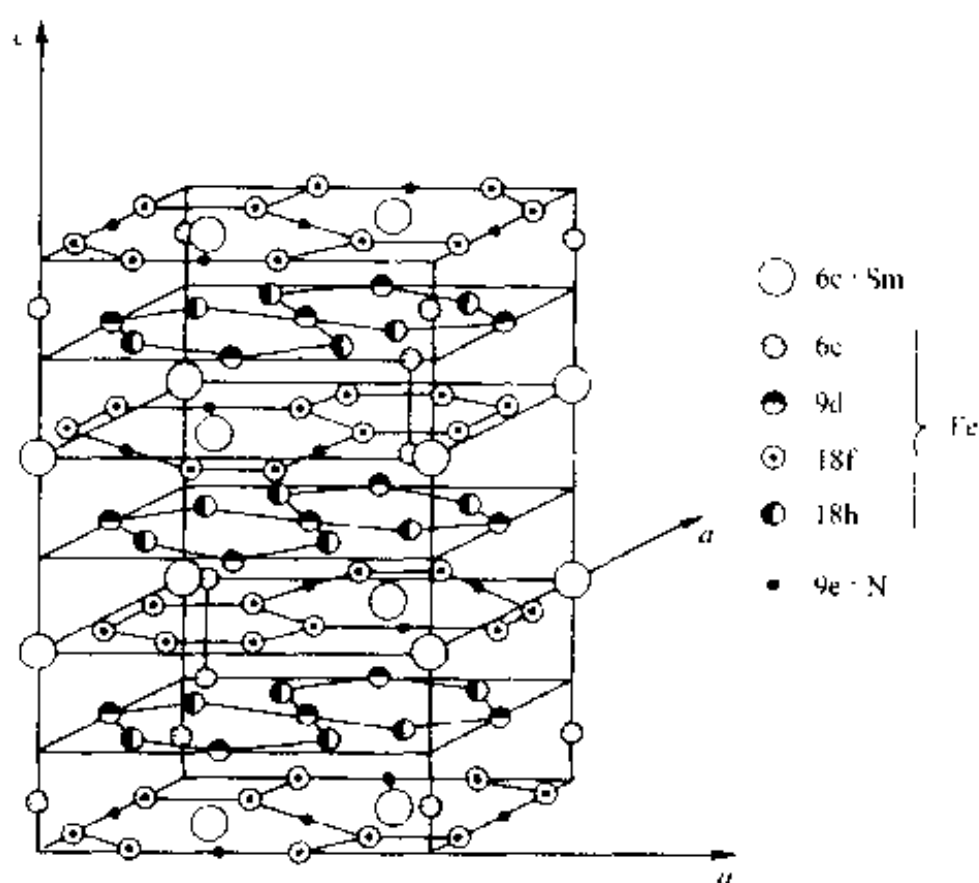


图 3-33 由永田等人开发的氮化处理的概略图

图 3-34 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 的晶体结构(Th₂Zn₁₇型)及间隙原子可能固溶的位置

3.6 矩形磁滞回线材料

铁磁性材料分为高磁导率材料(软磁材料)和高矫顽力材料(硬磁性材料,永磁体材料)两大类。这两类材料都属于大功率输出磁性材料。其性能今后还会进一步提高,但性能的提高或向更低的矫顽力(软磁),或向更高的矫顽力以及更高的饱和磁化强度、更高的残留磁化强度(硬磁)等方向发展。进入信息时代随着磁学应用的进一步扩大,利用其他磁特性及物理效应的领域越来越多。其中一例是图1-14所示的磁滞回线具有图1-15(a)所示的矩形形状的磁性材料的应用。这类磁性材料的功能可以满足信号存储、信息传输以及信息记录、再生等方面的要求。目前这方面的应用正在急速扩大。

图3-35是计算机用磁芯主存储器(存储元件)的概念图,图3-35(a)是磁芯的存储原理,图3-35(b)是磁芯阵列存储器示意图。如图3-35(a)所示,在具有矩形磁滞回线特性的 Mn-Mg 铁氧体磁芯中,利用残留磁通密度 B_r (也可以说是残留磁化强度 M_r),使其与二进制信号“1”和“0”相对应。如图中所示, $+B_r$ 与二进制信号“0”对应, $-B_r$ 与“1”对应,并令其记忆。磁芯存储器的结构如图3-35(b)所示,在铁氧体磁芯中穿过铜导线作为驱动信号线,磁芯排成阵列。读取信号时,为了读出位于 (x, y) 坐标的磁芯的状态,可分别在 x, y 驱动线上通过满足下述条件的脉冲电流 I

$$\left. \begin{aligned} \frac{H_m}{2} < H_c < H_m \\ I &= \frac{I_m}{2} \end{aligned} \right\} \quad (3-13)$$

当合成磁场 H_m 加在磁芯上时,处于“0”状态的磁芯,其磁化的极性不变,而处于“1”状态的磁芯,其残留磁通密度将从 $-B_r$ 变为 $+B_r$,磁化状态的变化由输出检出。作为磁芯电磁转换特性指标,常采用矩形比 S ,一般要选用矩形比接近1的材料。矩形比 S 表示为

$$S = M_r/M_s \quad (\text{或 } S = B_r/B_{\max}) \quad (3-14)$$

式中, M_s 为饱和磁化强度; B_r 为残留磁通密度; B_{\max} 为使用的最大磁通密度^①。

由图3-35也可以理解,矩形比 S 接近1,意味着 $S=1$ 时磁滞回线变为矩形。矩形比接近1,磁化容易,以矫顽力为中心的 $\Delta M/\Delta H$ (或 $\Delta B/\Delta H$) 变为无穷大,意

^① 如图1-14(a)所示,由于在 BH 曲线上, B 相对于 H 并未达到饱和,因此 B_{\max} 为使用的最大磁通密度。

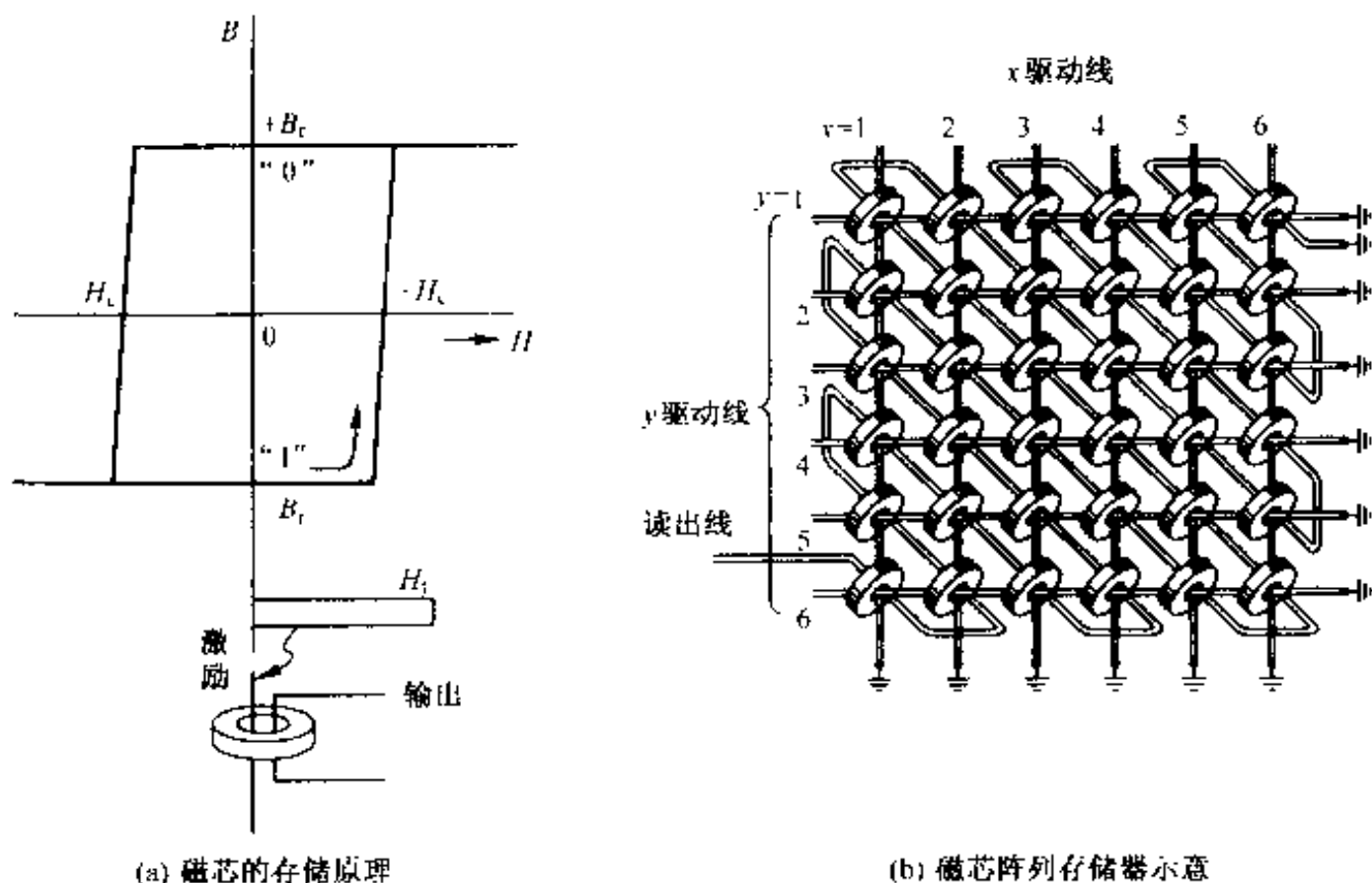


图 3-35 磁芯存储器

味着信号反转急速,或者说灵敏度高。如上所述,对磁芯材料的基本要求有:

- ① 矩形比接近 1(电磁变换特性);
- ② 残留磁化 M_r 或残留磁通密度 B_r 要高(再生输出特性);
- ③ 能选择最合适的矫顽力 H_c , 以适应信息记录、消除、再生等各种不同用途的要求(电磁变换特性、记录特性)。一般称具有上述 3 个特性的磁性材料为矩形磁滞回线材料。

以上,以存储磁芯的应用为例说明了矩形磁滞回线材料的特性,此外还可以举出下述应用实例。

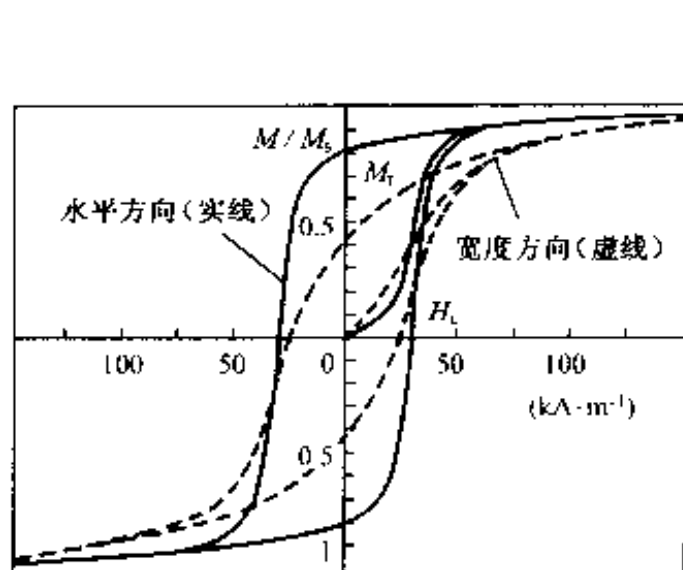
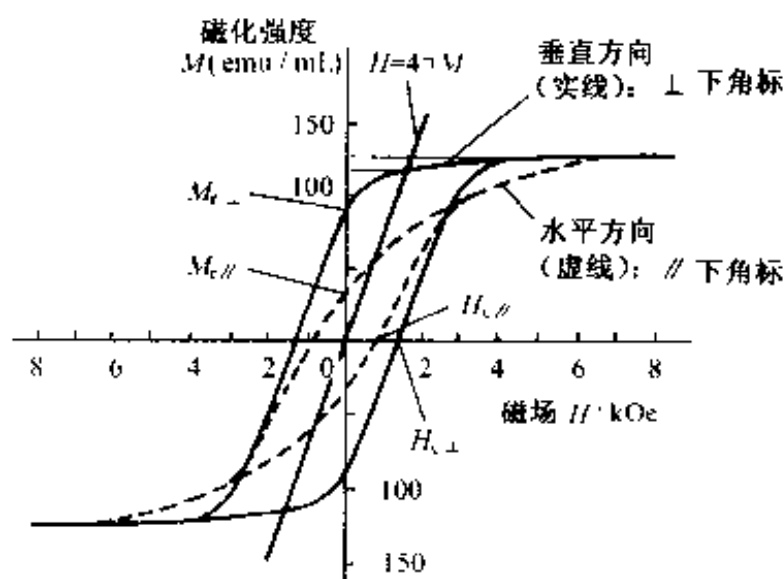
(1) 存储^①、逻辑元件

- ① 存储磁芯: 铁氧体系磁性材料,如 Mn-Mg 铁氧体、Li 铁氧体等;
 - ② 逻辑元件: 磁泡元件;
 - ③ 磁性薄膜存储: 坡莫合金薄膜(单轴磁各向异性), Fe-80Ni-2Co;
- (2) 磁带薄膜(第 5 章专门讨论)

- ① $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (利用图 3-36(a)所示的水平方向磁滞回线);
- ② CrO_2 ;

^① audio、video 设备中使用的磁带或磁盘称为磁记录。而利用磁带及磁盘用于计算机数据保存称为磁存储。计算机磁存储装置中常使用的有磁鼓、磁带、软盘、硬盘等。

- ③ $\text{Co} \cdot \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$;
- ④ Fe ;
- ⑤ $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Ba 铁氧体)。

(a) Y-Fe-O_x磁带的磁化曲线

(b) Ba-铁氧体垂直磁化记录介质的磁化曲线

图 3-36 磁记录磁带用磁粉的磁滞回线

1 Oe=79.6 A/m

(3) 半硬磁性材料

永磁体充磁以后,一般是在充磁状态不变的情况下,利用静磁能工作;但有些市场需求要求通过外部信号使充磁状态变化,即在利用动磁能的状态下工作。后者的典型应用包括各类继电器、开关、半固定存储器、磁滞式马达等。从永磁体最基本的功能讲应要求一定程度的矫顽力;从对信号的感受性讲应要求矩形磁滞回线,而且应有稳定的高残留磁通密度。如此,一般将矫顽力处于高磁导率材料与高矫顽力材料之间,同时具有矩形磁滞回线的材料称为半硬磁性材料。

为获得半硬磁性材料,有两点很关键:① 采用成熟的永磁体制造工艺(例如成分选择、热处理等),以得到最合适的矫顽力;② 通过形成晶体磁各向异性、单轴磁各向异性等微细结晶组织,以提高矩形比。目前,为适应各种不同用途,已开发出各种不同种类的半硬磁性材料。其矫顽力大多大 $1 \sim 10 \text{ kA/m}$,与表 1-4 高磁导率材料及表 1-5 高矫顽力材料的矫顽力比较,可以看出相互间矫顽力的差别。其残留磁通密度大多数在 1 T 前后,表 1-7 中列出了几个实例。

第 4 章

磁性材料的各种物理效应

物质的物理性质随外界因素,例如电场、磁场、光及热等的变化而发生变化的现象称为物理效应。

4.1 磁光效应

透明的铁磁性材料(包括铁磁性、亚铁磁性)中光透射,或者光反射时,光与自发磁化相互作用,会发生特异的光学现象,称此为磁光效应^①。光属于电磁波,如图 4-1(a)中(iii)所示,其电场、磁场及传播方向相互垂直,构成横波,而电场和磁场分别在各自的固定面上振动,称此面为偏光面。如图 4-1(b)所示,光的波长范围在 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-8} \text{ m}$ 之间。

目前已知的磁光效应包括下述几种:

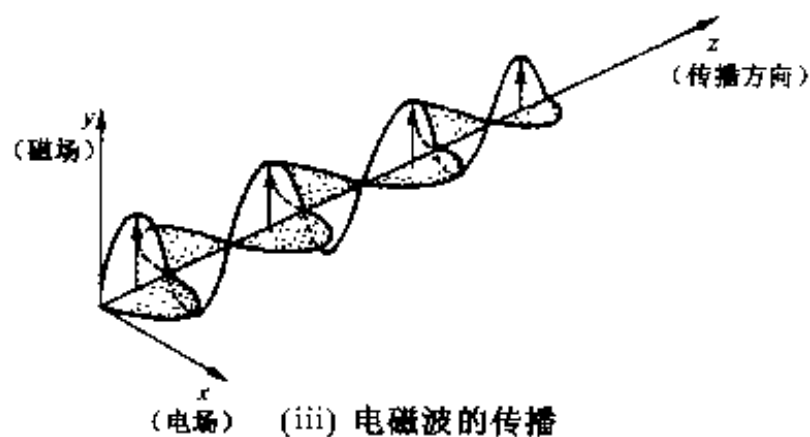
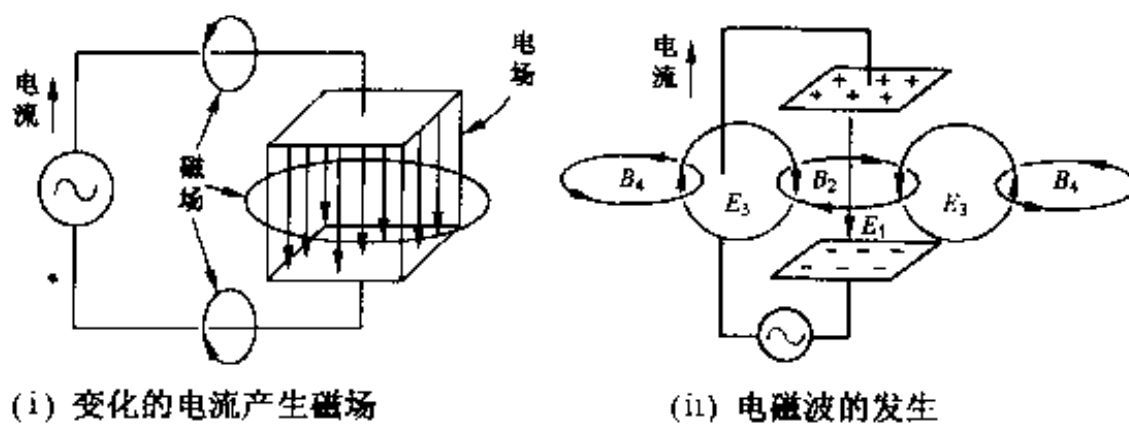
(1) 塞曼效应

对发光物质施加磁场,光谱发生分裂的现象称为塞曼效应。从应用角度来看,还属于有待开发的领域。

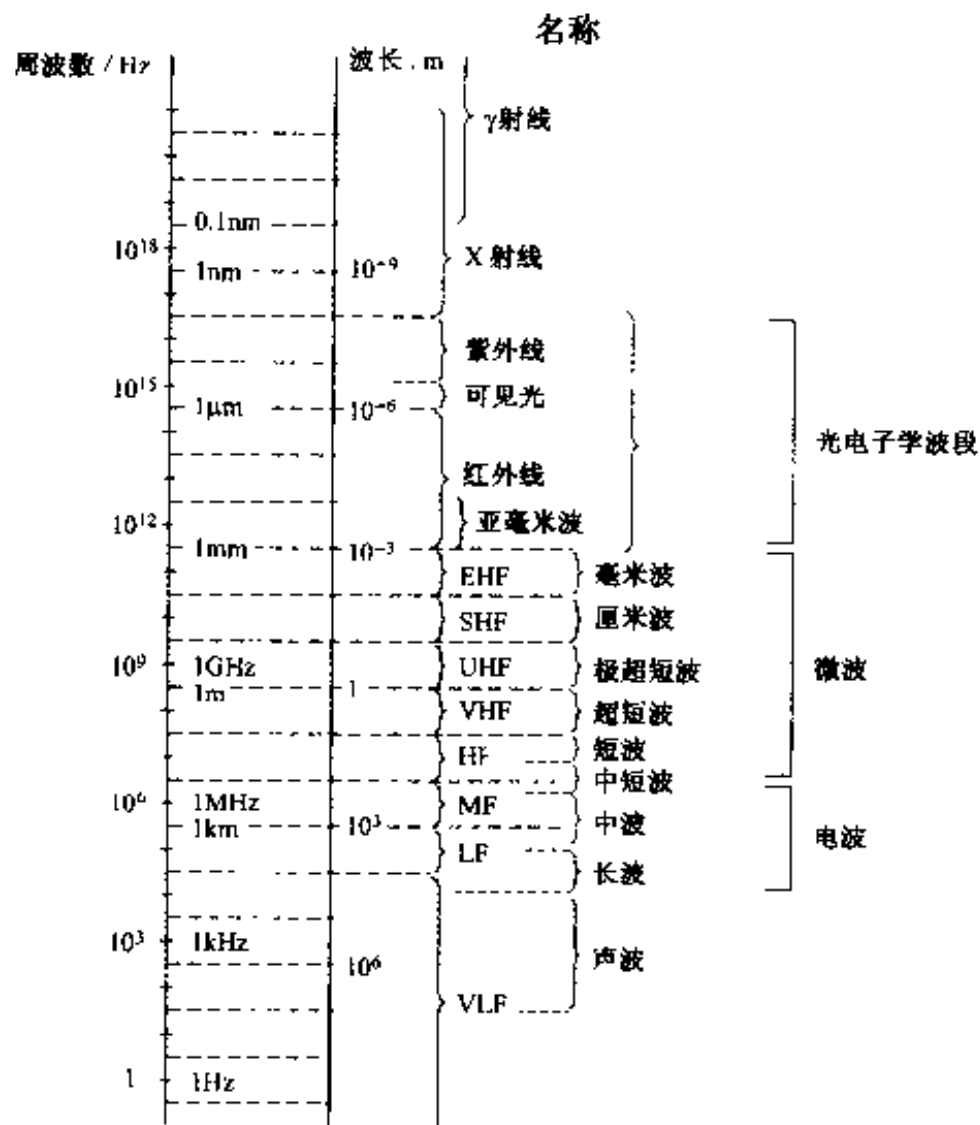
(2) 法拉第(Faraday)效应(1845 年)

法拉第效应是光与原子磁矩相互作用而产生的现象。当 YIG($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)等一些透明物质透过直线偏光时,若同时施加与入射光平行的磁场,如图 4-2(a)所

① 也包括顺磁体施加外磁场的情况。



(a) 电磁波的发射与传播



(b) 电磁波与光

图 4-1 电磁波与光

示,透射光将在其偏振面上旋转一定的角度射出,称此现象为法拉第效应^①。还应指出,若施加与入射光垂直的磁场,如图 4-2(b)所示,入射光将分裂为沿原方向的正常光束和偏离原方向的异常光束。称此为科顿-莫顿(Cotton-Mouton)效应。

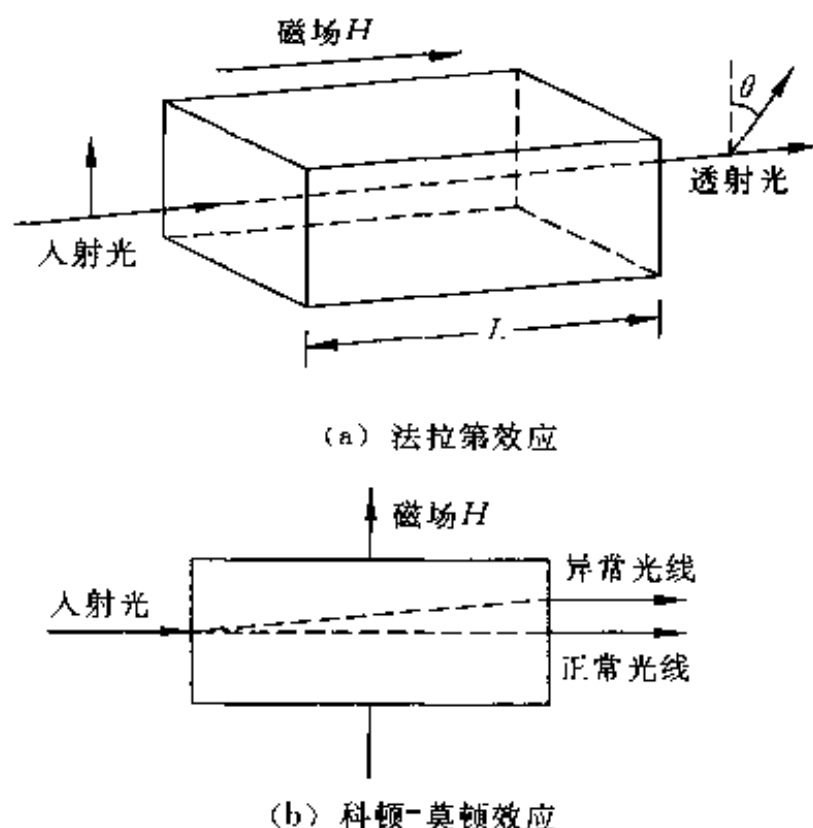


图 4-2 光与磁场的相互作用

对铁磁性材料来讲,法拉第旋转角 θ_F 由下式表示

$$\theta_F = FL(M/M_s) \quad (4-1)$$

式中, F 为法拉第旋转系数($^\circ/\text{cm}$); L 为材料的长度; M_s 为饱和磁化强度; M 为沿入射光方向的磁化强度。对于所有透明物质来说都会产生法拉第效应,不过现在已知的法拉第旋转系数大的磁性体主要是稀土石榴石系物质,目前在光通信及光学计测等方面,研究、开发及应用都相当活跃。表 4-1 中汇总了稀土石榴石系列的典型晶体材料。该领域无论从技术开发还是从市场需求看都正在处于迅速发展之中,有关应用实例等将在第 6 章中讨论。

作为实用法拉第器件应满足的要求主要包括:

- ① 法拉第旋转系数 F 要大,而与温度的相关性要小;
- ② 从透光性考虑,吸收系数 α 要小(F/α 要大),作为实用化的标准,一般要求 $|F|/\alpha \geq 200$;
- ③ 居里温度 T_c 应在室温以上;

^① 法拉第效应是指当直线偏光通过长为 l 的透明物质时,在光入射方向施加磁场或发生磁化,其偏光面发生旋转的现象。若磁场为 H ,法拉第旋转角为 θ_F ,则 $\theta_F = V l H$, V 为物质的固有常数,称为 Verdet 常数。

表 4-1 稀土—铁石榴石系单晶的磁光效应

| | 法拉第旋转系数 $F/[(^{\circ}) \cdot \text{cm}^{-1}]$ | $\frac{F}{\alpha}/(^{\circ})$ | 波长/ μm |
|---|--|-------------------------------|-------------------|
| $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG) | 600 | 8 | 0.8 |
| | 250 | 3 000 | 1.15 |
| $(\text{Gd}_{1.8}\text{Bi}_{1.2})\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ | -11 000 | 150 | 0.78 |
| $(\text{GdBi})_3(\text{FeAlGa}_5)\text{O}_{12}$ | -1 530 | 1 177 | 1.3 |
| | -7 500 | 100 | 0.8 |
| $(\text{Yb}_{0.8}\text{Tb}_{1.2}\text{Bi})\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ | -1 800 | 486 | 1.3 |
| | -1 200 | 667 | 1.55 |

④ 光学各向同性；

⑤ 若是铁磁性材料，其饱和磁化强度要小。

(3) 克尔(Kerr)效应(1877 年)

当光入射到被磁化的物质，或入射到外磁场作用下的物质表面时，其反射光的偏振面发生旋转的现象称为克尔效应。

图 4-3 表示光盘^①的磁记录层，由图中可以看出，当具有直线偏振的激光入射到磁记录介质层的表面时，反射光的偏振面因磁性膜的磁化作用而发生旋转(克尔效应)。在光盘中，记录点的磁化为反平行状态(逆磁化)。非记录点正磁化造成的旋转方向为 θ_k ，记录点逆磁化造成的旋转方向为 θ_k 。由此，读出系统可读出记录点记录的信息。光盘方案于 1980 年前后提出，可重写光盘商品于 1988 年前后问世，目前人们对这种非接触式、大容量记录介质寄与厚望。使用光波长为 $0.8 \sim 1.5 \mu\text{m}$ (与现代光通信相同)激光的第一代光磁记录介质，现已开发的主要是以 TbFeCo 为主体的非晶态稀土-3d 过渡金属系材料。作为开发对象的主要材料列于表 4-2 中。非晶态磁光记录介质的优点是，不存在晶界等相对于磁畴的障碍物，不产生反转磁畴的变形等。多晶体 MnBi 的克尔旋转角 θ_k 大，是很有吸引力的材料，可惜的是由于多晶体再生时造成较大的噪声，作为第一代光磁记录介质未被采用，但最近又重新引起人们的兴趣。

① 第 6 章中将详细讨论。光磁盘是利用激光进行信息记录、读出的光磁存储介质，可广泛用于文件、图像等大容量信息记录，目前正在迅速发展。市售产品以 3.5 英寸(容量 230 Mbit)、5.25 英寸(容量 600 Mbit 或 1.2 Gbit)为主。目前在存储容量等方面与磁盘正处于激烈的竞争之中。全世界的销售量，1994 年为 900 万枚，1995 年为 1 500 万枚，发展速度是相当快的。

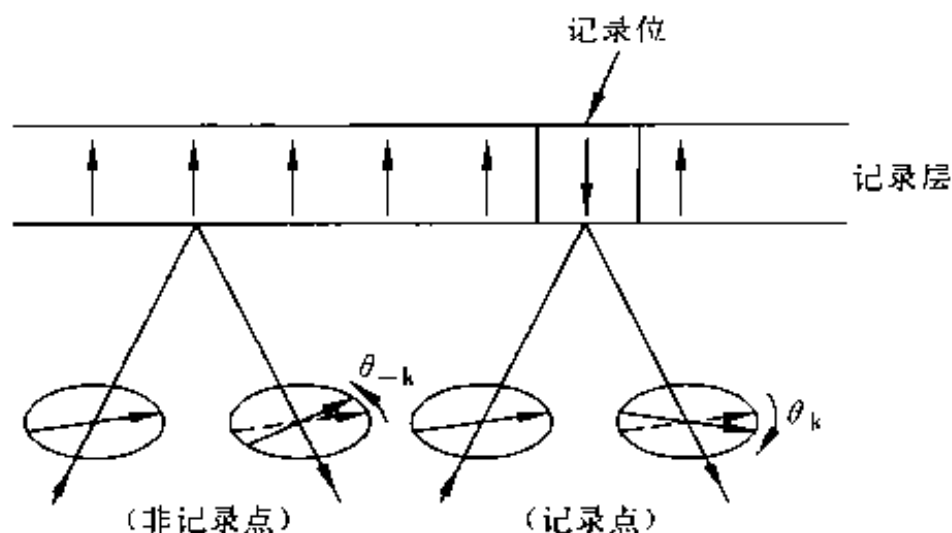


图 4-3 光盘利用磁克尔效应进行光磁记录的原理

表 4-2 非晶态 R-T 材料的磁光特性(波长 $1.0 \mu\text{m}$)

| 材 料 名 | | 居里温度 $T_c / ^\circ\text{C}$ | 矫顽力 H_c /Oe | 克尔旋转角 $ \theta_k / (^\circ)$ | 备 注 |
|------------------|----------|--------------------------------|------------------|----------------------------------|---|
| 二 元 系 | GdCo | 600 | 0.5~200 | 0.28~0.33 | T_c 过高。记录需要高能量 |
| | TbFe | 140 | 150~5 500 | 0.24~0.30 | |
| | GdFe | 220 | 10~200 | 0.25~0.33 | |
| | DyFe | 70 | 10~800 | 0.13~0.25 | $250^\circ\text{C} > T_c > 100^\circ\text{C}$ 时不宜采用 |
| 多 成 分 系 | GdTbFe | 165 | 800~3 000 | 0.3~0.4 | |
| | TbFeCo | 200 | 1 000~8 000 | 0.27~0.35 | |
| | GdFeCo | 300 | | 0.3~0.4 | |
| | GdTbFeCo | 580 | | 0.34~0.48 | |
| 多晶体 MnBi | | | | 0.7 | |

1Oe=79.6A/m。

在当今的信息化社会中,为保存大量信息,需要高密度、高速度、高效率、低价格的记录和存储。因此,磁光盘正与其他技术(磁记录、相变型可重写光盘等)处于激烈的竞争之中。于是,人们正在进行磁光盘用新型记录介质的开发(例如,金属超晶格多层膜、磁性石榴石等),有关这方面的内容将在第 6 章中讨论。

4.2 电流磁气效应

物质中流过电流的同时,施加磁场时所显示出的物理现象称为电流磁气效应(galvanomagnetic effect)。这种效应表现为电动势 E 的变化。一般说来,该电动势表现为下述 3 项之和:

① 与磁场 H 无关系的项:由式(2-10)表示的电阻 R 所产生的电动势,符合欧姆定律($E_0 = RI$)。

② 霍耳电动势项 E_H :如式(4-2)所示,一般情况下,与磁场强度成正比,称为霍耳效应(与 $I \times H$ 成正比)。

③ 磁致电阻电动势项 E_m :与 $H(I \cdot H)$ 成正比,称为磁致电阻效应。

下面,分别针对霍耳效应和磁致电阻效应加以说明。

(1) 霍耳效应

在与电流垂直的方向施加磁场,则在垂直于电流轴与磁场轴所组成的平面的方向上会产生电位差。这种电位差称为霍耳电压,该效应称为霍耳效应(Hall effect)。霍耳元件用作感磁元件(磁传感器),InSb, GaAs 等半导体元件已经实用化。

严格说来,霍耳电压 E_H 应该用磁场强度 H_z 的奇函数表示。但一般情况下可用下式表示:

$$\begin{cases} E_H = R_H I_x H_z & (\text{非铁磁性体}) \\ E_H = R_{HN} I_x H_z + R_{HA} I_x M & (\text{铁磁性体}) \end{cases} \quad (4-2)$$

式中, R_H 为霍耳系数; I_x 为电流;对于铁磁性体来说, R_{HN} 为正常霍耳系数, R_{HA} 为反常霍耳系数; M 为磁化强度。

(2) 磁致电阻效应

施加磁场使物质电阻发生变化的现象称为磁致电阻效应(magneto-resistance effect; MR 效应)。施加的磁场与电流垂直引起电阻变化的情况称为横磁致电阻效应,而施加的磁场与电流平行引起电阻变化的情况称为纵磁致电阻效应。

对于铁磁体来说,一般情况下对电阻变化有贡献的有两项,一项仅与磁场强度 H 相关(正常磁致电阻效应^①),另一项与磁化强度相关(异常磁致电阻效应),其中第二项贡献较大。对于金属系块体材料来说,电阻变化 $\Delta\rho/\rho$ 一般可表示为

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \alpha H^2 + \rho_m \quad (4-3)$$

式中, α 为磁致电阻系数。第二项异常磁致电阻效应即使在弱磁场下也能观测到。金属系块体材料的 MR 效应与电流—磁化方向间所成的角度相关,一般情况下,纵磁致电阻效应使电阻增加,而横磁致电阻效应使电阻减少。由于电阻率变化与磁化方向相关,因此称其为各向异性磁致电阻效应。后面将要介绍的高灵敏度读取用 MR 磁头,就是利用了这种效应,而且巨磁致电阻效应材料、超巨(colossal)磁电阻效应材料的相继发现,使磁致电阻效应成为人们新的注目点(详见 9.2 节)。

① 为能保证电子在磁场周围的一定轨道上作回旋运动而需要的电阻。

坡莫合金(Ni-Fe 合金)及 Ni-Co 合金显示的各向异性磁致电阻效应($\Delta\rho/\rho$ 大约在 2%~6% 范围内)起源于自旋-轨道相互作用^①。关于 3d 过渡金属系铁磁性,如第 1 章所述,在点阵中使原子磁矩间产生耦合作用的电子轨道角动量,由于很强的晶体场,其归属状态不太明晰。因此,担当 3d 过渡金属铁磁性的自旋磁矩,与晶体结构的关系不是很强,导致磁各向异性比较低。在弱磁场下也可使磁化发生很大变化的应用(如磁头等)中,就是利用了 3d 过渡金属系的自旋磁矩与轨道磁矩间的相互作用。

(3) Ettinghausen 效应

沿着霍尔电压方向产生温度梯度的现象称为 Ettinghausen 效应。

(4) Nerst 效应

在与电流垂直方向施加磁场,沿电流方向产生温度梯度的现象称为 Nerst 效应。

4.3 磁各向异性

磁性材料的磁化有难易之分,支配磁化难易程度的因素是什么呢?磁性材料种类繁多、磁学性能各式各样,这些不同磁性材料、不同磁学性能的控制因素又是什么?其中,磁各向异性十分关键。关于磁各向异性,无论在理论上、实验上,还是从实用的角度,都进行过并正在进行着广泛的研究。

4.3.1 晶体磁各向异性的唯象理论

首先,让我们看一下图 4-4 中沿 Fe 单晶体主要晶向测定的磁化曲线。从该曲线可以看出,存在易磁化晶体学方向(容易磁化方向或易磁化轴,简称容易轴)和难磁化晶体学方向(难磁化方向或难磁化轴,简称困难轴)。如图 4-5 所示,Fe 为 bcc(体心立方)结构,其 $\langle 100 \rangle$ 的 3 个轴为易磁化轴, $\langle 111 \rangle$ 的 4 个轴为难磁化轴。

相比之下,如图 4-6 Ni 单晶体的磁化曲线所示,其易磁化轴和难磁化轴与 Fe 的情况是不同的。如图 4-7 所示,Ni 为 fcc(面心立方)结构,其 $\langle 111 \rangle$ 为易磁化轴, $\langle 100 \rangle$ 为难磁化轴。

对于铁磁性单晶体来说,未加外部磁场时,其自发磁化方向与其易磁化轴方向一致,要使自发磁化的方向从易磁化轴方向向其他方向旋转,必须要施加外部磁场,即需要能量。

一般情况下,在铁磁体中存在着取决于自发磁化方向的自由能,自发磁化向着

^① λLS , L 为合成轨道角动量, S 为合成自旋角动量。

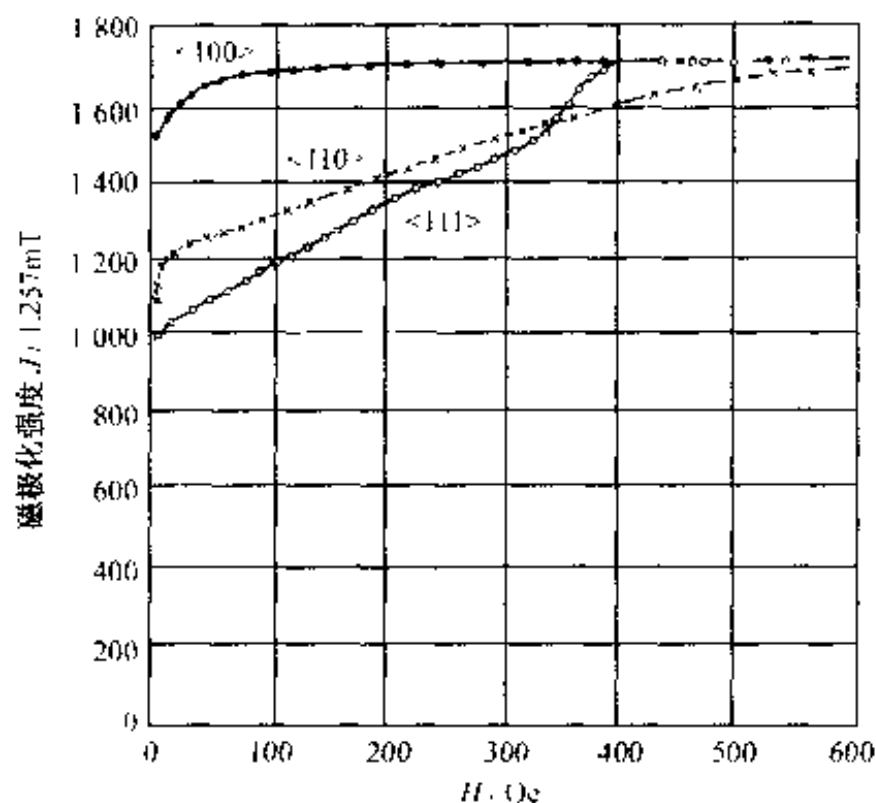


图 4-4 Fe 单晶体的磁化曲线

$$1\text{Oe} = 79.6\text{A/m}$$

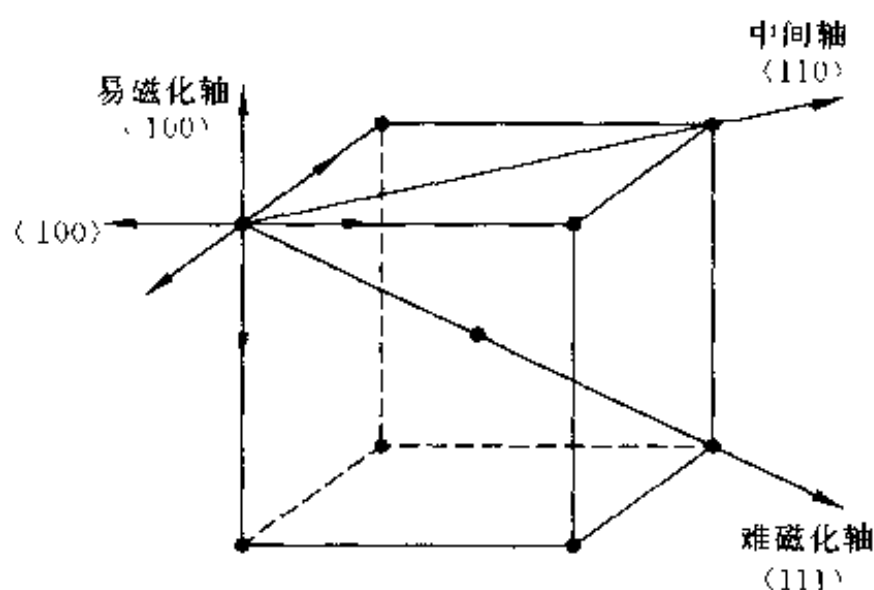


图 4-5 Fe 的晶体结构及易磁化轴和难磁化轴

该能量取最小值的方向时是稳定的,而要向其他方向旋转,能量会增加。称这种性质为磁各向异性,对应的自由能为磁各向异性能。特别称铁磁性单晶体中固有的、反映晶格对称性的磁各向异性为晶体磁各向异性。与此相关的能量为晶体磁各向异性能。

为了用唯象理论表示磁各向异性能,在铁磁性体中先设定基准轴(或基准方向),以自发磁化与该轴所成角度的函数进行数学表述。

对于Fe及Ni等立方晶系的晶体来说,晶体磁各向异性能 E_k ,可以用自发磁

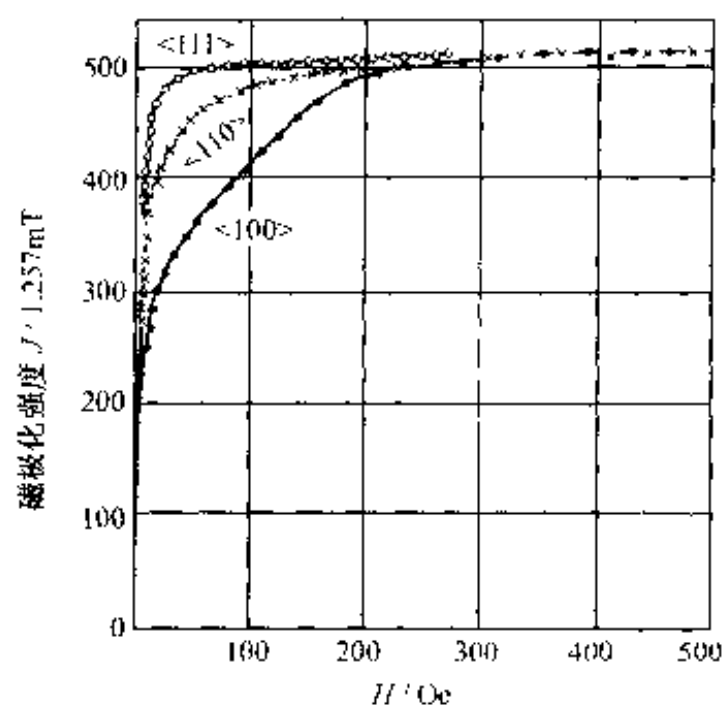


图 4-6 Ni 单晶体的磁化曲线

1 Oe = 79.6 A/m

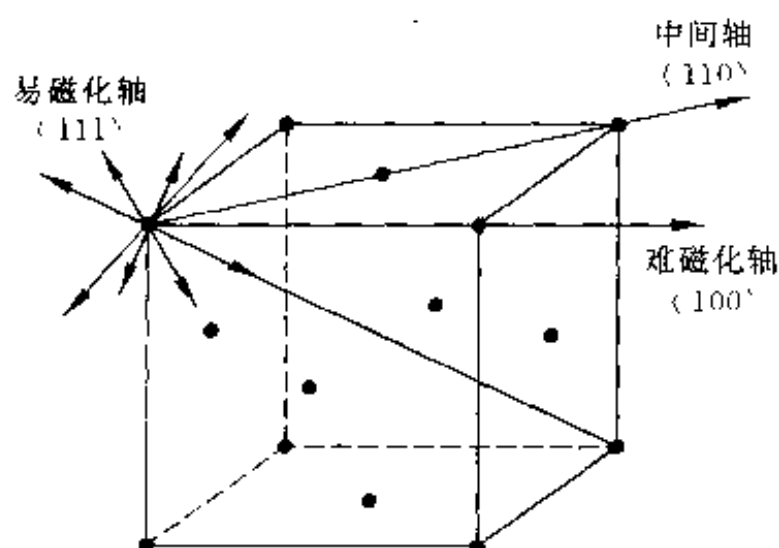


图 4-7 Ni 的晶体结构及易磁化轴和难磁化轴

化与相互正交的晶体学主轴间的方向余弦 $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ (见图 4-8) 的函数来表示。在此情况下, 自发磁化正向或负向所涉及的能量相同, 因此, 可仅用方向余弦的偶次方来表示。利用方向余弦的数学关系式 (例如: $\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 = 1$), 考虑到晶体对称性, 则晶体磁各向异性能 $E_s (\text{J/m}^3)$ 可表示为

$$E_s = K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 + K_3 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2)^2 + \dots \quad (4-4)$$

式中, K_1, K_2, K_3 称为立方磁体磁各向异性常数 (或简称立方各向异性常数), 为物质常数。通常仅考虑 K_1 项或到 K_2 项即可。如果 K_2 项也能忽略, 则 $K_1 > 0$ 时,

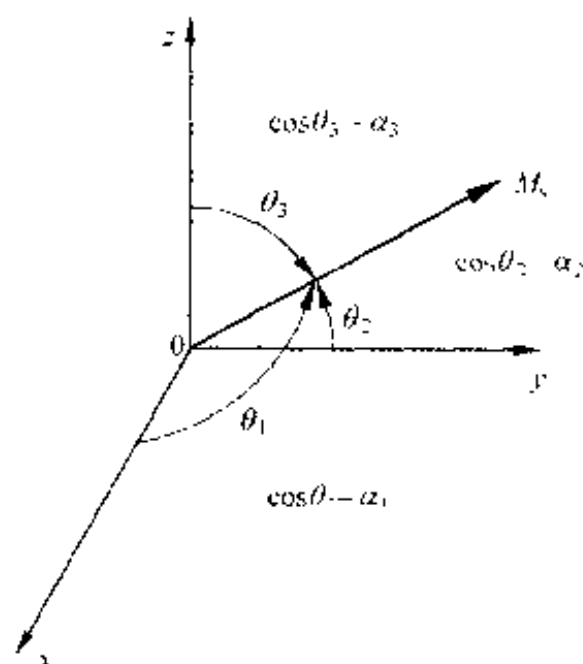


图 4-8 立方晶系中自发磁化的方向余弦

$\langle 100 \rangle$ 方向为易磁化轴; $K_1 < 0$ 时, $\langle 111 \rangle$ 方向为易磁化轴。

像 Co 等六方点阵晶体, 如图 4-9 所示, 若其自发磁化与 c 轴所成的角度为 θ , 自发磁化在 c 面投影与 a 轴所成的角度为 ϕ , 则晶体磁各向异性能 E_a 可表示为

$$E_a = K_{u1} \sin^2 \theta + K_{u2} \sin^4 \theta + K_{u3} \sin^6 \theta + K_{u4} \sin^5 \theta \cos 6\phi + \dots \quad (4-5)$$

式中, K_{u1}, K_{u2} 称为单轴晶体磁各向异性常数(或简称各向异性常数), 为物质常数。通常仅考虑 K_{u1} 项或到 K_{u2} 项即可。如果 K_{u2} 项也能忽略, 则 $K_{u1} > 0$ 时, c 轴为易磁化方向, $K_{u1} < 0$ 时, 与 c 轴垂直的方向为易磁化方向(也可以表现为 c 面为易磁化面)。

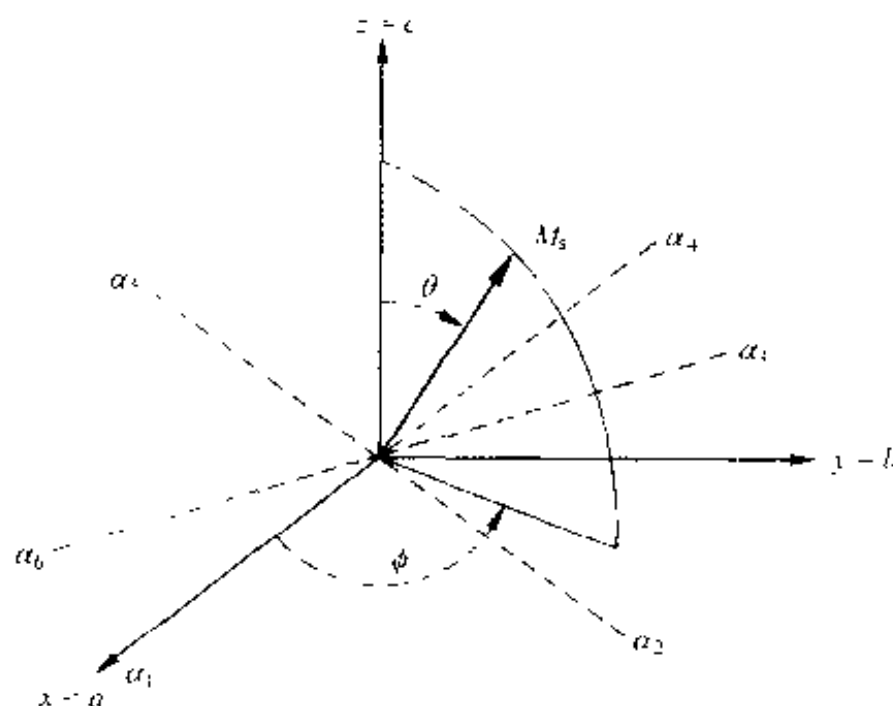


图 4-9 六方晶系中自发磁化的方位角

4.3.2 晶体磁各向异性的产生机制

晶体磁各向异性源于自旋磁矩相对于晶体学坐标的取向性。其产生原因, 或因异方自旋间的相互作用, 或因晶体场中磁性离子所具有的各向异性, 前者称为自旋对模型, 后者称为单离子模型。此外, 还有基于能带理论的模型等。下面仅就自旋对模型加以讨论。

异方自旋间的相互作用可按两种模型考虑, 其一是经典的磁偶极子相互作用模型, 如图 4-10 所示, 设连接两个平行自旋磁矩 M 的方向与自旋的夹角为 ϕ , 自旋间的距离为 r , 则其相互作用能 E_s 为

$$E_s = - (3M^2 / 4\pi\mu_0 r^3) (\cos^2 \phi - 1/3) \quad (4-6)$$

对于立方晶系来说, 相邻自旋对按式(4-6)造成的 E_s 之和为零。较之立方晶系对称性低的晶体, 磁偶极子相互作用是造成磁各向异性能的原因之一, 不过其贡献并

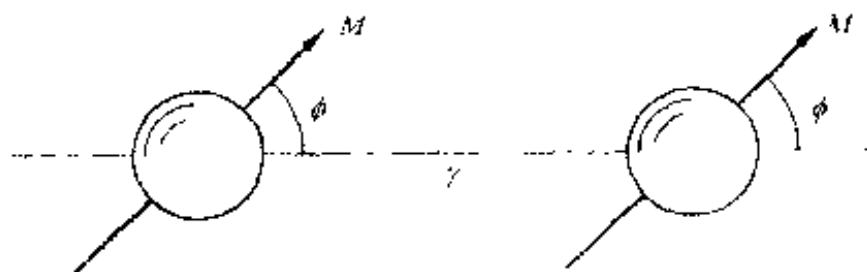


图 4-10 自旋对示意图

不大。

其二是各向异性交换作用模型,即由自旋-轨道相互作用与各向同性交换相互作用相结合而产生的各向异性交换相互作用。其机制的物理模型如图 4-11 所示。磁性原子电子云的形状,因自旋-轨道间相互作用,与自旋的方向相关。因此,自旋方向的变化会造成相邻原子电子云重叠状态的变化,从而交换相互作用的大小也会发生变化。Van Vleck 用自旋间偶极子相互作用和四极子间相互作用的模型来分析这种交换相互作用,并用各向异性能来表述。这种相互作用,本质上是静电相互作用,比单纯的磁相互作用要强,称为拟偶极子相互作用及拟四极子相互作用。



图 4-11 各向异性交换相互作用的模型

Néel 将图 4-10 所示自旋对的能量 w , 用 $\cos\phi$ 的勒让德多项式展开, 并表示为

$$w = (l + m\delta r)(\cos^2\phi - 1/3) + (q + s\delta r)(\cos^4\phi - 6/7\cos^2\phi + 3/35) + \dots \quad (4-7)$$

式中, l 和 q 分别是表征拟偶极子相互作用和拟四极子相互作用的系数; m 和 s 分别是 l 和 q 关于 r 的微系数; δr 表示自旋对间距离 r 的变化, 有 $r = r_0 + \delta r$; ϕ 为自旋对与自旋对所成的角度。Néel 基于这些各向异性的相互作用, 讨论了晶体磁各向异性及磁致伸缩现象。

4.3.3 代表性物质的晶体磁各向异性

磁各向异性常数的精确测定可提供材料的基础数据, 这无论对物质磁性的基础研究, 还是对各种磁性材料的开发研究都是十分重要的。测定一般用转矩磁力计进行。对样品施加很强的磁场, 使自发磁化从基准轴仅旋转 θ 角, 样品单位体积中作用的转矩可由 $L = -\partial E_s / \partial \theta$ 给出。关于转矩测定及解析方法请参阅有关文献。

下面针对若干代表性物质,分析其晶体磁各向异性的实验数据。作为磁性材料的基本物质是 Fe, Co, Ni。属于立方晶系的 Fe 和 Ni 上一节已经介绍。下面首先讨论属于六方晶系的 Co 和 Co-Fe 合金,前者密排面的堆积次序为 ABAB 型,后者密排面的堆积次序为 ACABACAB 型。

通过对 hcp 结构 Co 单晶磁化曲线的测定,发现其易磁化方向平行于 c 轴,而与 c 轴垂直的方向为难磁化方向。

然而,令人惊异的是,在 Co 中仅固溶摩尔分数大约为 1% 的 Fe,结果却与 Co 相反,与 c 轴平行的方向为难磁化方向,而与 c 轴垂直的方向为易磁化方向。而且其晶体磁各向异性要比纯 Co 的情况大 50% 以上。图 4-12 分别表示密排六方结构的 Co 单晶与复合密排六方结构的 Co-Fe 合金单晶的磁化曲线。

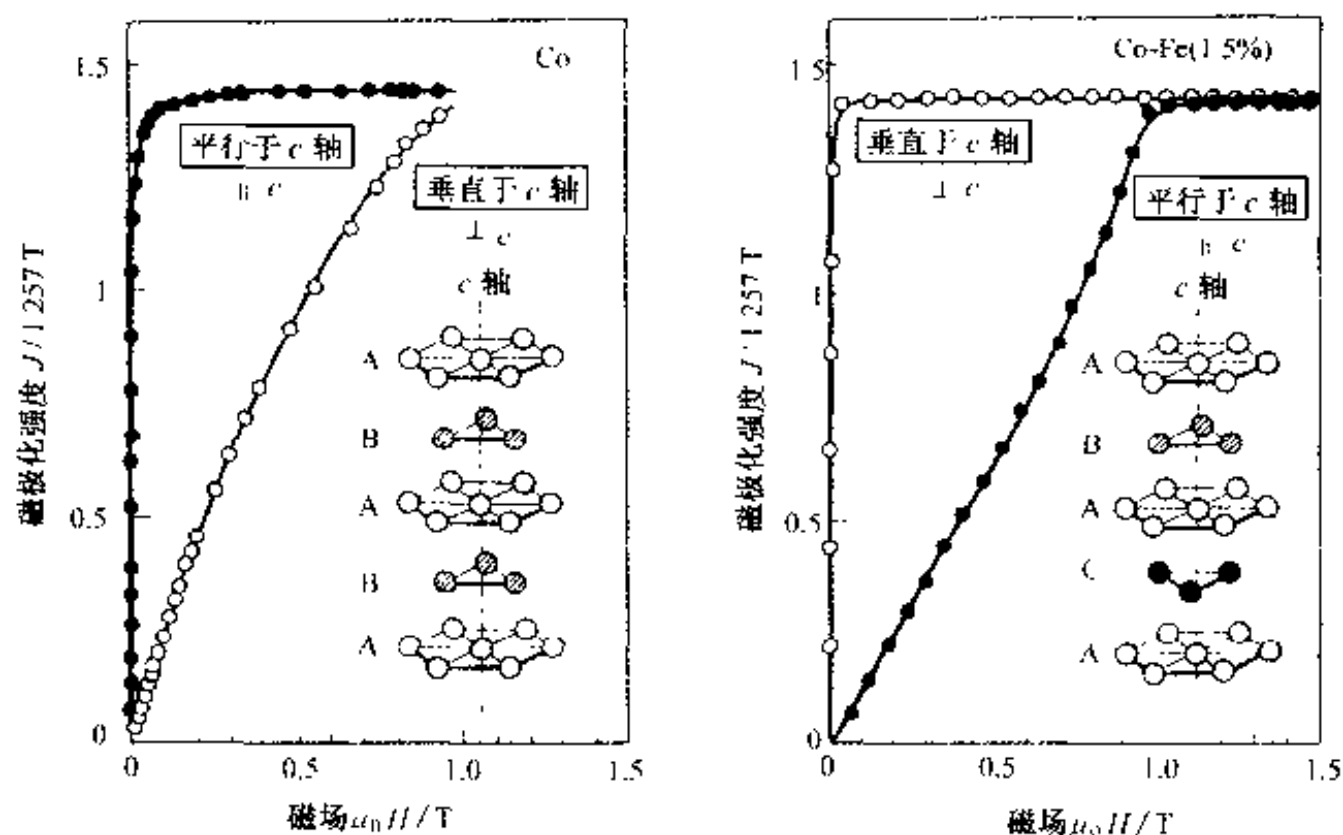


图 4-12 密排六方结构 Co 单晶与复合密排六方结构 Co-Fe 合金单晶的磁化曲线

由于 Co、Fe 及其合金构成磁性材料的基础,上述发现对于认识物质的本质,揭示磁性材料磁性与结构间的关系都有十分重要的意义。

晶体磁各向异性常数随温度而变化,图 4-13、图 4-14 分别给出立方晶系 Fe 和 Ni 的实验数据。对于立方晶系来说,各向异性常数 K_1 随温度的变化与饱和磁化强度随温度变化的 10 倍成比例,即有 10 倍的关系。但根据 Fe 和 Ni 的实验结果,与 10 倍的关系有较大出入,而是随温度有更明显的变化。

图 4-15 表示六方晶系 Co 的各向异性常数 K_{u1} 及 K_{u2} 随温度的变化关系。随着 K_{u1} 和 K_{u2} 数据的变化,易磁化方向逐渐从 c 轴转向 c 面。图 4-16 为易磁化方向与 c 轴所成的角度 θ_0 随温度变化的情况。该图中,实线是根据 K_{u1} 和 K_{u2} 随温

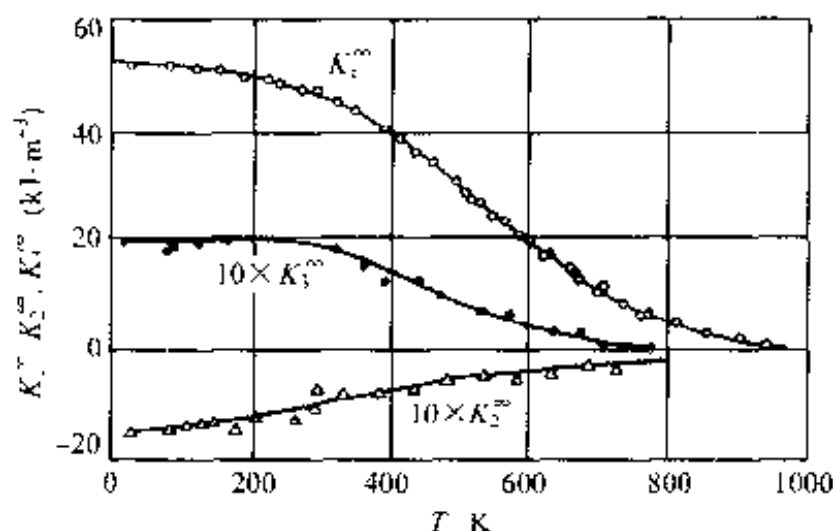


图 4-13 Fe 的晶体磁各向异性常数随温度的变化

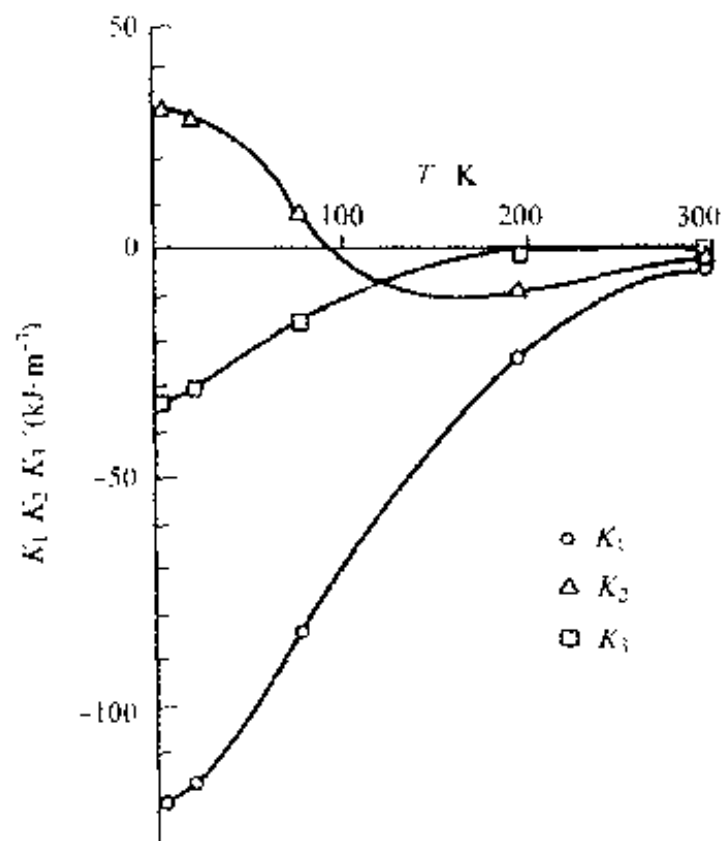


图 4-14 Ni 的晶体磁各向异性常数随温度的变化

度变化的数据经计算得到的,测量点是通过观测磁畴结构随温度变化的情况而求出的。

4.3.4 晶体磁各向异性与原子排布的关系

首先,磁性材料的自发磁化(饱和磁化)随材料的组成、构成原子的有序、无序排布、晶体结构、温度等的不同而变化。图 4-17 以 Fe-Al 合金为例,表示每个原子磁矩随 Al 的摩尔分数 x_{Al} 变化的关系。在 x_{Al} 小于 15% 时,原子磁矩仅简单地随 x_{Al} 的增加而线性下降,超过 15% 时,磁矩的下降比单纯的稀释曲线更显著,而达到 25% 时,发生突变。这可能是由于 Fe 被 Al 所包围,致使 Fe 自身的磁矩产生不同

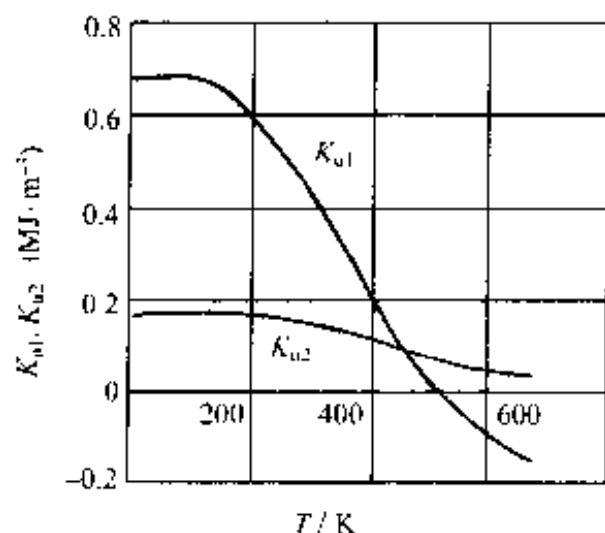


图 4-15 Co 的晶体磁各向异性常数随温度的变化

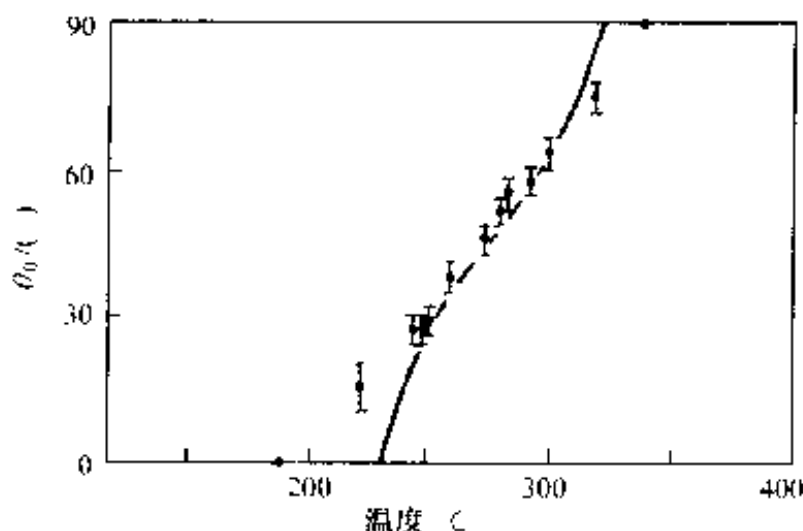


图 4-16 Co 的易磁化方向与 c 轴的夹角随温度的变化

变化所至。图 4-18 给出 Fe_3Al 型(DO_3 型)及 FeAl 型(B2 型)的有序结构,自发磁化的变化显然与此相关。

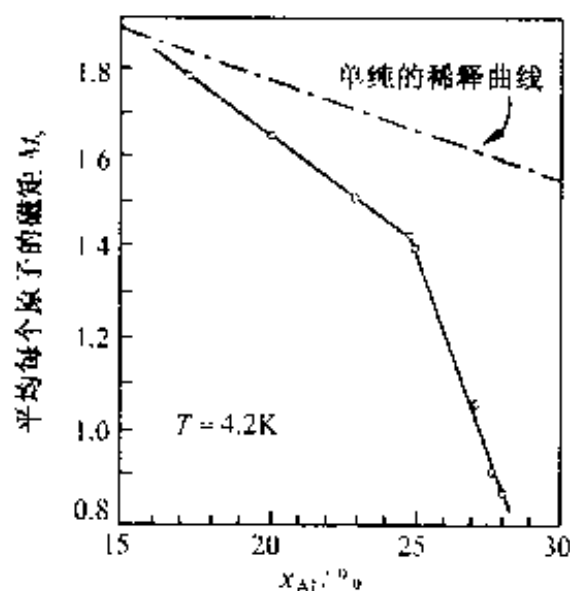


图 4-17 Fe-Al 合金的饱和磁矩随 Al 浓度变化的关系

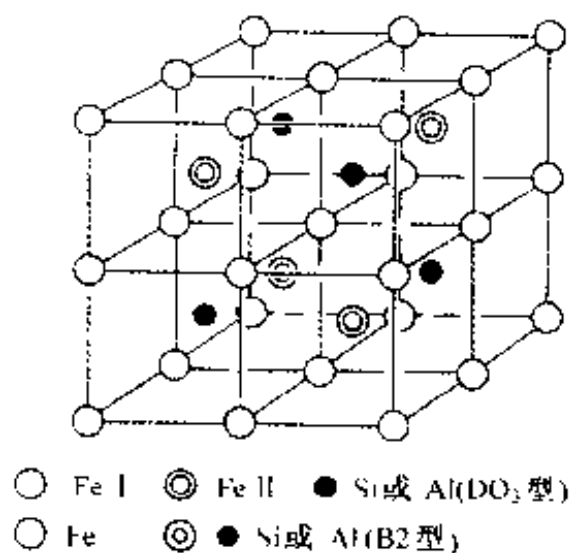


图 4-18 Fe_3Al 型(DO_3 型)和 FeAl 型(B2 型)的有序结构

图 4-19 表示 Co-Fe 合金的饱和磁矩与组成的关系。从总的趋势看,饱和磁矩随 Fe 的摩尔分数的增加而增加。有趣的是,晶体结构从 hcp(密排六方)到 dhcp(复合密排六方,参照图 4-12)再到 fcc(面心立方)相变,饱和磁矩呈不连续变化。根据在 x_{Fe} 小于 1% 的 hcp 结构范围内,饱和磁矩与 x_{Fe} 的相关性,在 Co 中加入 Fe 时,每个 Fe 原子可引起原子磁矩有 $(1.1 \pm 0.3)M_{\text{B}}$ 的增加。

对于铁磁性合金来说,晶体磁各向异性随其组成变化,对于铁氧体等来说,晶体磁各向异性随其中磁性离子种类及比例而变化。而且,晶体磁各向异性还随原子排布的有序度、超结构以及晶体结构相变等变化。

图 4-20 以 $\text{Fe}_3\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x$ 合金为例, 表示立方晶系磁各向异性常数 K_1 与组成的关系。

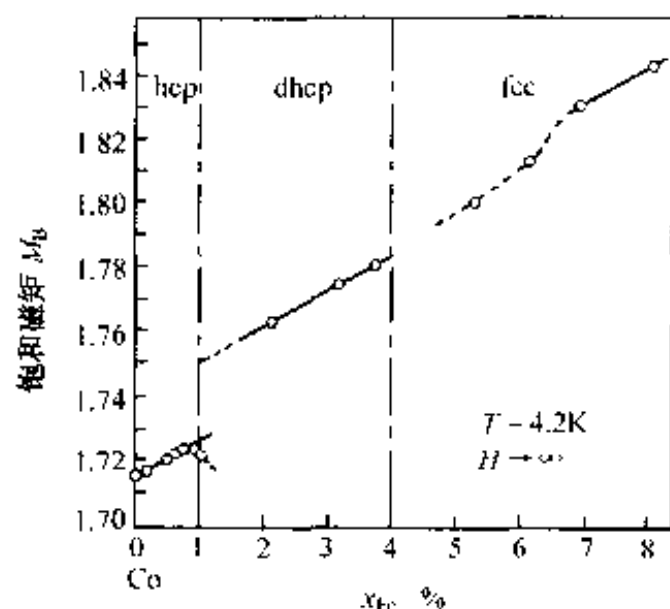


图 4-19 Co-Fe 合金的饱和磁矩与组成的关系

将样品从 1 200 °C 慢冷, 得到的原子排布为 DO_3 型有序结构(参照图 4-18), 而从 1 200 °C 急冷, 得到的原子排布为 B2 型有序结构, 从而对应的 K_1 大小不同。

如图 4-20 所示, 对于 DO_3 型有序结构来说, K_1 从 Fe_3Al 的 -7.5 kJ/m^3 (易磁化轴 $\langle 111 \rangle$ 方向) 到 Fe_3Si 的 6 kJ/m^3 (易磁化轴 $\langle 100 \rangle$ 方向), 基本上呈直线变化。 K_1 在 $x \approx 0.6$ 处大约为零, 该组成大致与高磁导率磁性材料仙台斯特合金的组成相对应。

另一方面, 当为 B2 型有序结构时, K_1 对于 Fe_3Al 来说取 3.2 kJ/m^3 为正值, 当用少量 Si 置换 Al 时, K_1 变为零再到负值。

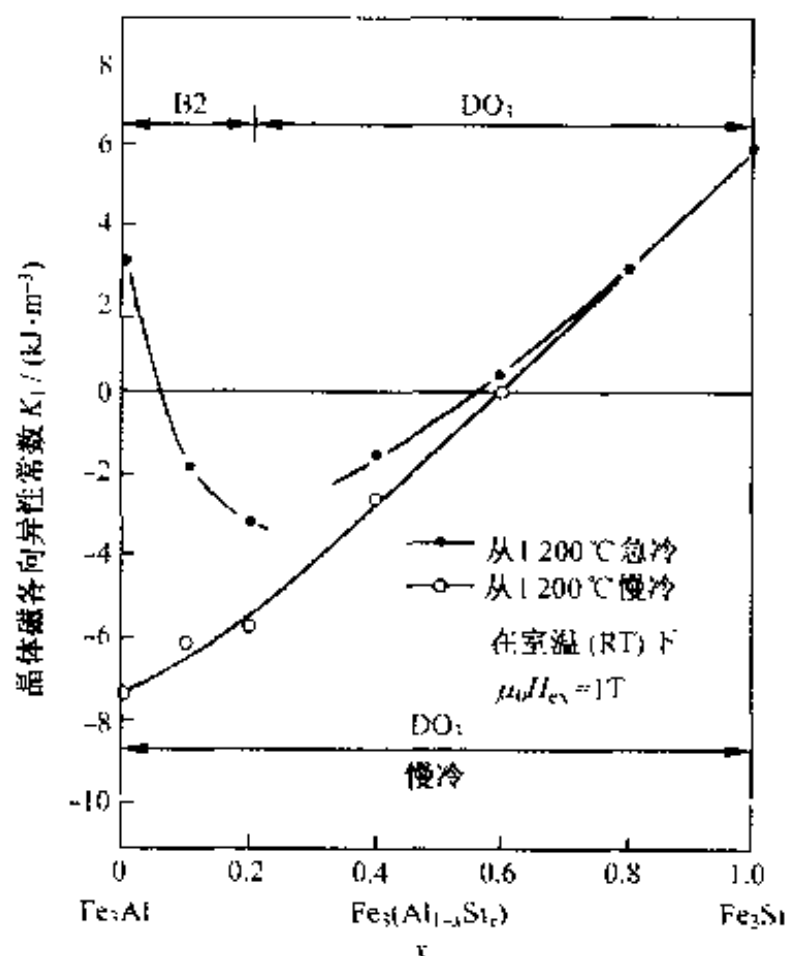
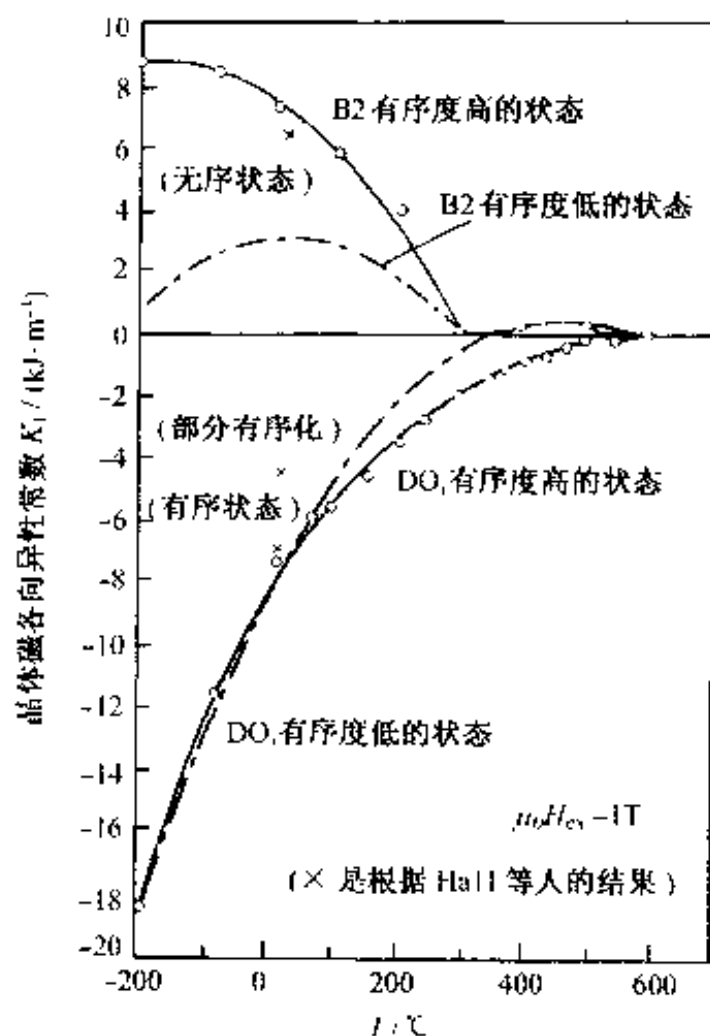


图 4-20 $\text{Fe}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)$ 合金的 K_1 与组成的关系

图 4-21 表示 Fe_3Al 的 K_1 随温度变化的数值。根据有序结构是 DO_3 型还是 B2 型, 以及有序程度的高低, K_1 呈现不同的变化规律。

图 4-21 Fe-Al 合金的 K_1 随温度的变化

4.3.5 各种诱导产生的磁各向异性

晶体磁各向异性是决定磁性材料磁化曲线形状的因素之一。如果能对磁化曲线的形状,例如平还是直、宽还是窄等,自由地进行控制,对实际应用来说十分方便。对于铁磁性体,施行“方向性处理”,产生新的磁各向异性,可使磁化曲线形状发生变化。这种由人为的方法引发的磁各向异性称为诱导磁各向异性。

将铁磁性合金及铁氧体等在磁场中进行热处理,并从高温冷却,可诱导单轴磁各向异性,称此为磁场中冷却效应;另外,对铁磁性合金进行轧制也可产生单轴磁各向异性;再有,使铁磁性材料在磁场中发生晶体结构相变,或在中子辐照的同时在磁场中进行热处理,或在加有应力的同时进行退火等等,采取各种各样的手段都可诱导产生磁各向异性。

在具有铁磁性自旋排布区和反铁磁性自旋排布区界面的磁性体,例如由 Co 和 CoO 构成的磁性体等中,通过磁场中冷却,也能产生单方向磁各向异性,称此为交换磁各向异性。

另一种重要的各向异性是形状磁各向异性。对于有限大小的铁磁性体,除非是球形,否则因方向不同,反磁场系数各异。因此,伴随自发磁化的回转,静磁能将

发生变化,从而产生各向异性。对于细长的针状样品,若自发磁化 J_s 与样品轴的夹角为 θ ,则形状磁各向异性能 $E_s(\text{J/m}^3)$ 为

$$E_s = (J_s^2/4\mu_0)\sin^2\theta \quad (4-8)$$

该式是以细长针状样品考虑的,同样也适用于磁性材料中的析出粒子及磁记录介质中的针状粒子。

4.4 磁致伸缩效应

4.4.1 磁致伸缩的唯象理论

使消磁状态的铁磁体磁化,一般情况下其尺寸、形状会发生变化。这种现象称为磁致伸缩或磁致伸缩效应(magnetostrictive effect)。由式(2-9)表示的 λ 称为磁致伸缩率或磁致伸缩系数。而图 2-20 所示的饱和值 λ_s 称为磁致伸缩常数, λ_s 为材料的固有常数。表 1-8 中已指出,磁致伸缩现象是 19 世纪中叶由焦耳发现的物理效应。

利用磁致伸缩效应可以使磁能(实际上是电能)转换为机械能,而利用磁致伸缩的逆效应可以使机械能转变为磁能(电能)。这种能量转换器件用处很多,电气音响转换器件(磁致伸缩振子)就是很早就应用的实例之一。已开发的磁致伸缩材料多种多样,见表 4-3,其中以金属系、铁氧体系为主。这些材料的磁致伸缩常数大约在 10^{-5} 量级,实际应用范围受到一定限制。1963~1965 年,发现 Tb, Dy 等稀土类单晶在低温下的磁致伸缩常数高达 10^{-3} 以上,由此开始了稀土类-过渡金属系磁致伸缩金属间化合物的开发,表 4-3 中示出其中几个实例。一般称磁致伸缩常数高于 10^{-3} 量级的材料为超磁致伸缩材料,其代表材料为 Tb, Dy_{1-x}Fe_x, 在执行元件、动力机械、振动元件、滤波元件等领域多有应用(关于超磁致伸缩材料,9.1 节将再次讨论)。

磁致伸缩现象在单晶体中明显存在,而且各向异性较强。设磁化方向指向 $[100]$ 、 $[111]$ 时的磁致伸缩常数分别为 λ_{100} 、 λ_{111} , 对于 Fe 及 Ni 等立方晶系单晶,任意磁化方向的磁致伸缩 $\delta l/l$ 可表示为

$$\frac{\delta l}{l} = \frac{3}{2}\lambda_{100}\left(\sum_{i=1}^3\alpha_i^2\beta_i^2 - \frac{1}{3}\right) + 3\lambda_{111}\sum_{i,j}\alpha_i\alpha_j\beta_i\beta_j \quad (4-9)$$

式中, $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ 为磁化方向相对于单晶晶轴的方向余弦; $(\beta_1, \beta_2, \beta_3)$ 为观测伸缩的方向相对于单晶晶轴的方向余弦。对于微细多晶体及非晶态可以近似看做磁各向同性的情况,有 $\lambda_{100} = \lambda_{111} = \lambda_s$, 则式(4-9)可以简化为

$$\frac{\delta l}{l} = \frac{3}{2}\lambda_s\left(\cos^2\theta - \frac{1}{3}\right) \quad (4-10)$$

表 4-3 各种磁致伸缩材料的磁致伸缩常数

| 系 | 材 料 | 磁致伸缩常数 $10^6 \lambda_s$ |
|-------------|---|-------------------------|
| 金 属 系 | Ni(软) | -40 |
| | Ni(半硬) | -35 |
| | Ni-4.5%Co | -33 |
| | Ni-18.5%Co | -23 |
| | Ni-Fe(45 坡莫合金) | 27 |
| | Fe-V(2V Permendure) | 70 |
| | Fe-Al (13Alpha, 13Alfer) | 40 |
| | 非晶态合金 Fe-Co-Si-B | 30~35 |
| 铁 氧 体 系 | Ni 铁氧体(Ferrocube 4E) | -27 |
| | Ni-Co 铁氧体(Ferrocube 7B) | -27 |
| | Ni-Cu-Co 铁氧体(Vibroxc II) | -28 |
| | Ni-Cu-Co 铁氧体(Vibroxc I) | -28 |
| | Ni-Cu-Co 铁氧体(Ferrocube 7A1) | -30 |
| | Ni-Cu-Co 铁氧体(Ferrocube 7A2) | -28 |
| | 磁铁矿(Fe_3O_4 , CuO , TiO_2 , SiO_2) | 60 |
| 稀 土 化 合 物 系 | TbFe ₂ | 1 750 |
| | DyFe ₂ | 433 |
| | ErFe ₂ | -299 |
| | TmFe ₂ | -123 |
| | SmFe ₂ | -1 560 |
| | Tb _(0.27~0.3) Dy _(0.1~0.73) Fe _(1.9~2.0) | 2 500 |

称沿磁场方向伸长的为正磁致伸缩,而缩短的为负磁致伸缩。式中, θ 为自发磁化与观测方向所成的角度。实际上,在Fe-Ni系合金中,15%Fe-Ni与40%Fe-Ni都已实现了各向同性磁致伸缩。

对于立方晶系的多晶体,与饱和磁化方向相同方向的饱和磁致伸缩,根据式(4-9),令 $\alpha_i = \beta_i$,并取方向余弦项的平均值,则有

$$\lambda_s = \frac{\delta l}{l} = (2/5)\lambda_{100} + (3/5)\lambda_{111} \quad (4-11)$$

对于磁性薄膜等,即使为多晶体,当晶粒存在取向性时,不能用式(4-11)。而应考虑取向性,采用取平均值的公式。

对于六方晶系,取图 4-9 所示的直角坐标系,以自发磁化平行于 c 轴的状态为基准,则磁致伸缩常数可表示为

$$\begin{aligned}\lambda_s = \frac{\delta l}{l} = & \lambda_A \{ (\alpha_1 \beta_1 + \alpha_2 \beta_2)^2 - (\alpha_1 \beta_1 + \alpha_2 \beta_2) \alpha_3 \beta_3 \} \\ & + \lambda_B \{ (1 - \alpha_3)^2 (1 - \beta_3)^2 - (\alpha_1 \beta_1 + \alpha_2 \beta_2)^2 \} \\ & + \lambda_C \{ (1 - \alpha_3)^2 \beta_3^2 - (\alpha_1 \beta_1 + \alpha_2 \beta_2) \alpha_3 \beta_3 \} \\ & + 4\lambda_D (\alpha_1 \beta_1 + \alpha_2 \beta_2) \alpha_3 \beta_3\end{aligned}\quad (4-12)$$

4.4.2 磁致伸缩的产生机制

为了直观地理解磁致伸缩的产生机制,给出图 4-22 所示的模型。从永磁体间偶极子相互作用能角度看,相对于图 4-22(a)所示规则正方形格子的状态,图 4-22(b)所示畸变的格子状态要低些;但从弹簧中储存的弹性能看,图 4-22(b)要高于图 4-22(a)。磁致伸缩的原因,除单纯的磁偶极子相互作用外,与晶体磁各向异性的原因一样,还应考虑自旋间各种类型的相互作用,这些作用因物质不同而异。磁致伸缩是多种因素平衡的结果。例如,晶格自发畸变,造成自旋间相互作用能的减少;另一方面,畸变会造成弹性能的增加,二者间的平衡决定磁致伸缩量的大小。

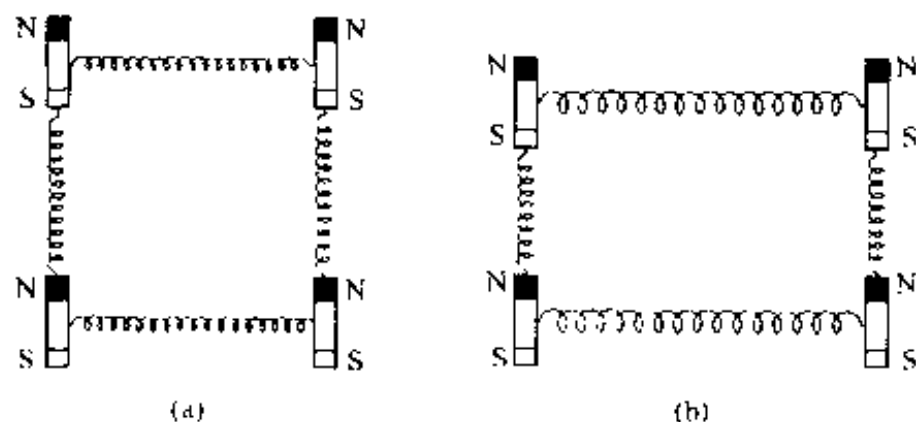


图 4-22 磁致伸缩产生机制的模型

与磁致伸缩效应相关,有重要实用意义的物理效应(例如利用磁致伸缩效应的传感器等)有:

- ① 磁致伸缩效应(Joule 效应):如上所述。
- ② 磁致伸缩逆效应(Villari 效应):由于形状变化,致使磁化强度发生变化的现象(例如 Ni 丝拉伸时,磁化曲线发生变化,一般是变平)。
- ③ 长冈-本多效应:由于压力作用,磁化强度发生变化等。
- ④ ΔE 效应:由于磁场作用使弹性模量降低的现象。
- ⑤ ΔK 效应:由于磁场作用使压缩系数变化的现象。
- ⑥ ΔG 效应:由于磁场作用使弹性系数变化的现象。

⑦ 魏德曼效应(Viedeman 效应):沿圆管状磁致伸缩材料的轴向通以电流,同时沿该轴向施加磁场,则圆管周边扭曲的现象。

⑧ 魏德曼逆效应(Villari 效应):使圆管状磁致伸缩材料沿管轴发生周向扭曲,同时沿轴向施加交变磁场,则沿圆周出现交变磁化的现象。

⑨ 磁致伸缩波的发生及传输效应:若在细长高磁导率材料的一端发生磁场变化 dH/dt ,则磁致伸缩也会随时间变化,即发生磁致伸缩波(弹性波转变为超声波)。该磁致伸缩波在材料中传输,也会诱发磁化随时间的变化,并传输到材料的另一端。

⑩ 阶跃效应(Jump):对某些超磁致伸缩材料(Tb 系)进行预伸缩,并按一定时间间隔施加磁场,则磁致伸缩量呈阶跃式变化,与此相应,磁导率也会发生变化。

最后,为便于参考,针对磁致伸缩应用最基本的 Joule 效应和 Villari 效应,引出下面两个公式。

对于 Joule 效应,假定相应于旋转磁化产生各向同性磁致伸缩,则相对于磁场变化 ΔH ,磁致伸缩 $\Delta l/l$ 的变化 $\Delta(\Delta l/l)$ 可表示为

$$\Delta\left(\frac{\Delta l}{l}\right) = \frac{3\lambda_s M_s}{2K_u} \Delta H \sin^2 \theta_0 \cos \theta_0 \quad (4-13)$$

式中, M_s 为饱和磁化强度; K_u 为单轴磁各向异性常数; θ_0 为磁场与易磁化轴间的角度。

对于 Villari 效应,磁化变化量可表示为

$$\Delta M = \frac{3\lambda_s M_s}{2K_u} \Delta \sigma \sin^2 \theta_0 \cos \theta_0 \quad (4-14)$$

式中, $\Delta \sigma$ 为周向扭曲应力变化;其余与式(4-13)相同。

4.4.3 代表性物质的磁致伸缩

磁致伸缩常数的测定通常采用应变计来进行。

硅钢片用 Fe-Si 合金的 λ_{100} 及 λ_{111} 与成分间的关系如图 4-23 所示: λ_{100} 为正, λ_{111} 为负;随 Si 浓度的增加,其数值变小;到质量分数 w_{Si} 为 60% 左右达到零。这一事实对于制作磁致伸缩为零的 Fe-Si 磁性材料是至关重要的。

关于 $Fe_3(Al_{1-x})Si_x$ 合金, λ_{100} 及 λ_{111} 与成分间的关系如图 4-24 所示。2 种磁致伸缩常数都随 x 增加而减小,并由正变为负。而且,通过热处理,若使构成原子的排布发生变化,则磁致伸缩常数的值也会发生变化。该图与图 4-20 所示的晶体磁各向异性常数 K_1 与组成间的关系相对应,所用的样品也相同。值得注意的是,在退火后形成 DO_3 型有序结构的状态下,按图 4-20,在 $K_1 = 0$ 的组成 $x = 0.6$ 附近,在对应的图 4-24 中, λ_{100} 和 λ_{111} 都取很小的值。

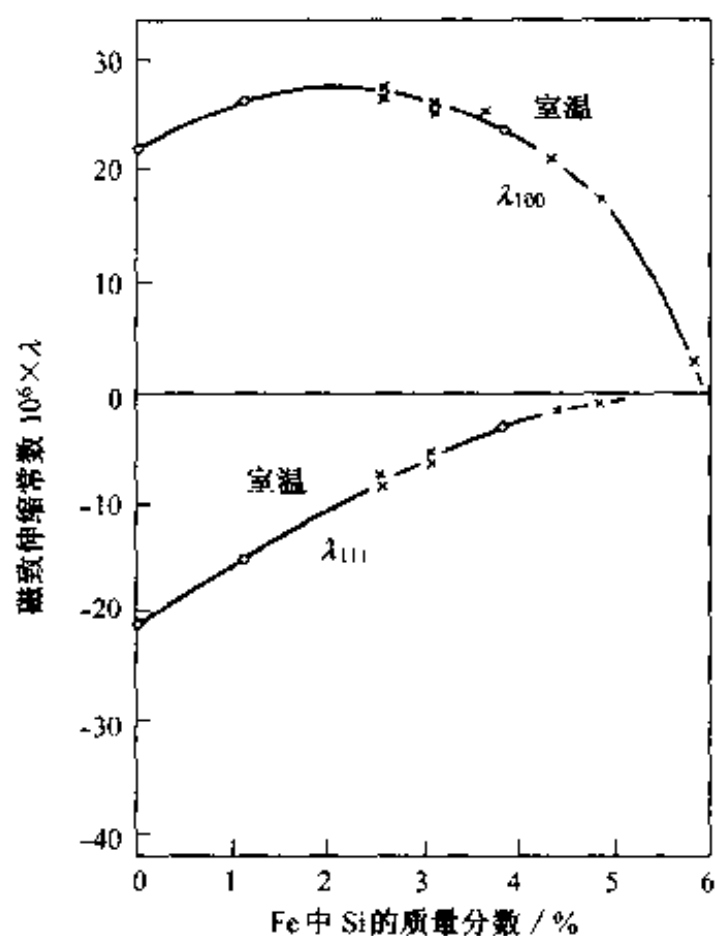
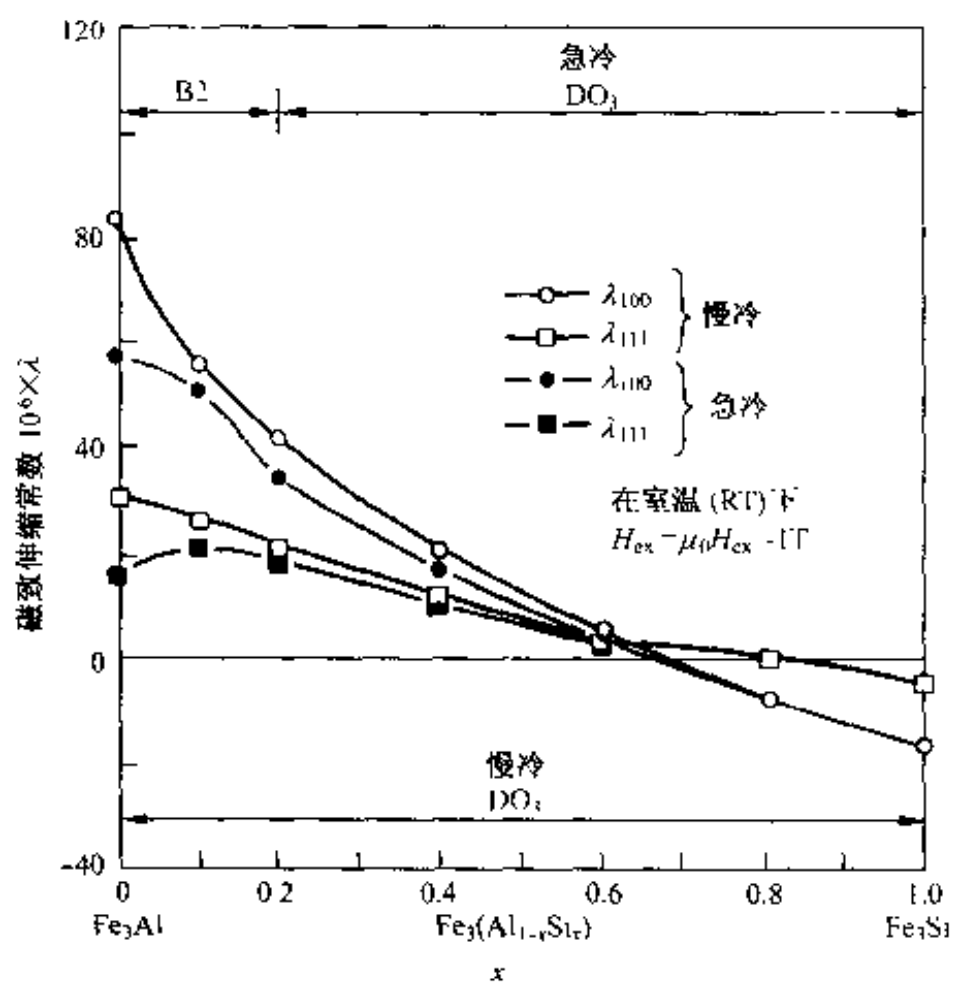
图 4-23 Fe-Si 合金的 λ_{100} 及 λ_{111} 与成分间的关系图 4-24 $\text{Fe}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)$ 合金的 λ_{100} 及 λ_{111} 随组成的变化关系

图 4-25 是针对 Fe-Si-Al 合金系, 表示相对初始磁导率 μ_i 与组成的关系, 以及 μ_i 与晶体磁各向异性常数 $K_1=0$ 及饱和磁致伸缩常数 $\lambda_s=0$ 的轨迹的关系。可以看出, 在 $K_1=0$ 和 $\lambda_s=0$ 两种条件都满足的组成附近, 可以实现高磁导率。

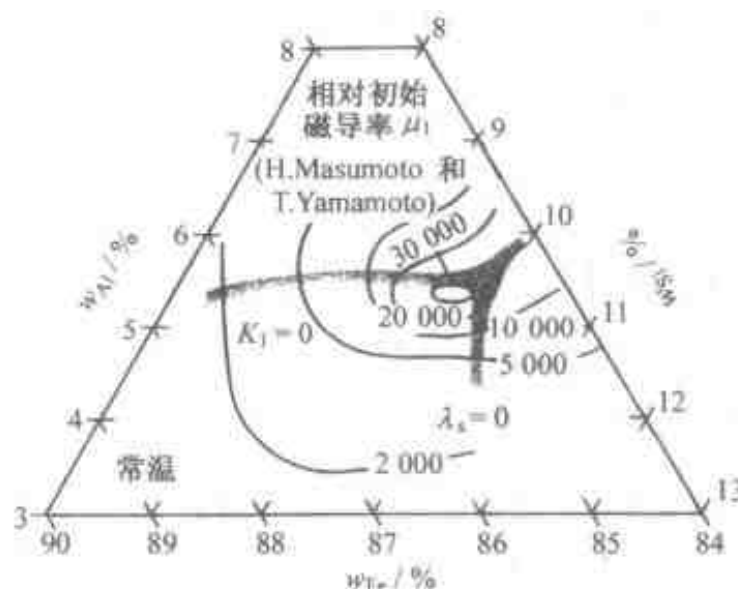


图 4-25 Fe-Si-Al 合金的相对初始磁导率与 $K_1=0, \lambda_s=0$ 的轨迹

4.4.4 由磁致伸缩产生的磁各向异性

铁磁性体由于自发磁化会发生与自发磁化方向相关的变形。这样, 作为磁致伸缩现象的逆效应, 若施加对变形有利的张力或压力, 自发磁化的方向则会与这些作用力的方向相关。也就是说, 以外加张力或压力的方向为基准, 若自发磁化的方向发生变化, 内部能量就会发生变化。

现在, 假设在铁磁体内部存在张力 σ (Pa), 其与磁致伸缩相耦合, 会产生单轴磁各向异性。若自发磁化与张力 σ 间的夹角为 ϕ , 为简化, 仅考虑各向同性磁致伸缩, 即 $\lambda_{100} = \lambda_{111} = \lambda_0$ 的情况, 该能量 E_σ (J/m³) 为

$$E_\sigma = - (3/2) \lambda_0 \sigma \cos^2 \phi \quad (4-15)$$

若 $\lambda_0 > 0$, 则与 σ 平行的方向为易磁化方向; 若 $\lambda_0 < 0$, 则与 σ 垂直的方向为易磁化方向。这种磁各向异性称为磁致伸缩磁各向异性。

4.5 磁畴结构

有关磁畴和磁畴壁的知识, 对于理解磁性材料的磁化机制和磁学特性是必不可少的。而且, 观测各种各样的磁畴结构, 并在实际中加以应用, 本身也是很有意义的。

4.5.1 磁畴与畴壁

铁磁性体(包括亚铁磁性体)由一个一个称为磁畴(参照图 1-13、图 1-17、图 1-21、图 2-25)的小磁体构成。磁畴由平行或反平行原子磁矩在一定尺寸范围内集团化而形成,因此具有自发磁化。但在消磁状态,由于自发磁化随机取向,彼此相抵消,总体磁化为零。

P. Weiss 最早对磁畴进行了系统的研究。今天,可以用简单的粉末图形法、磁光法、电子显微镜法等对磁畴结构进行细致的观察。

那么,磁畴结构是如何形成的?换句话说,在有限大小的铁磁性样品内部,是由哪些因素决定稳定的自旋及轨道排布的呢?当然,从唯象理论看,静磁能、交换能、磁各向异性能、磁弹性能等总和取最小值是其决定条件。

磁畴由畴壁隔开,如图 1-17 所示,畴壁的结构如图 1-13(b)和图 1-22 所示,磁化方向逐渐回转发生磁化方向转变。从一个磁畴的自发磁化方向转变为相邻磁畴的自发磁化方向,需要自旋排布逐渐地变化,即需要一定的过渡层,该过渡层即为畴壁,其宽度即为畴壁厚度。如图 1-22、图 2-32 所示,为了使静磁能取极小,自旋相对于畴壁的法线成分连续变化的畴壁称为 Bloch 畴壁;而在磁性薄膜中,随着膜厚变薄,自旋在平行于膜面方向旋转静磁能较低,称这种畴壁为 Néel 畴壁;介于二者之间的为枕木畴壁。

那么,畴壁厚度,即上述过渡层的宽度是由哪些因素决定的呢?现以 Bloch 畴壁为例加以说明。如果着眼于交换能,自旋尽可能缓慢回转的情况,即可渡层较厚的情况,能量较低;但如果着眼于磁各向异性能,偏离自旋易取向的方向(即易磁化方向),会引起能量的升高,因此,过渡层尽量薄些较好。这样,由单位面积畴壁储存的交换能与磁各向异性能之和取极小值的平衡条件,可求出畴壁厚度 $\delta(\text{m})$,即

$$\delta = c\sqrt{A/K} \quad (4-16)$$

另外,单位面积畴壁储存的能量(交换能+磁各向异性能) $\gamma(\text{J/m}^2)$ 可由下式求出:

$$\gamma = b\sqrt{AK} \quad (4-17)$$

式中, c 取 3~5, b 大约取 1~4,它是由晶体及畴壁种类决定的常数, K 为磁各向异性常数, $A(\text{J/m})$ 可由下式求出:

$$A = JS^2/a \quad (4-18)$$

式中, J 为交换积分, S 为自旋的大小, a 为点阵常数。

对于 Fe 来说, δ 的取值范围大致在 40~80 nm(150~300 个点阵常数), γ 的取值范围大致在 1~4 mJ/m²。

4.5.2 磁畴形貌

相应于不同的铁磁性体(包括亚铁磁性体)、各式各样形状样品,可观察到各种不同的磁畴形貌。图4-26表示 $\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Sb}$ 单晶体的磁畴形貌。图中所示为垂直于样品 c 面进行观察,随温度上升磁畴生长情况的形貌照片。这种物质的自发磁化随温度的变化关系如图4-27所示。随着温度上升,发生自发磁化。从图4-26可以明显地看出,伴随着自发磁化的增加,磁畴的范围及形貌逐渐发生变化。这种物质以 c 轴为易磁化轴,具有较大的单轴晶体磁各向异性,足以克服反磁场,显示出垂直于 c 面的自发磁化。图4-28表示其磁畴结构。

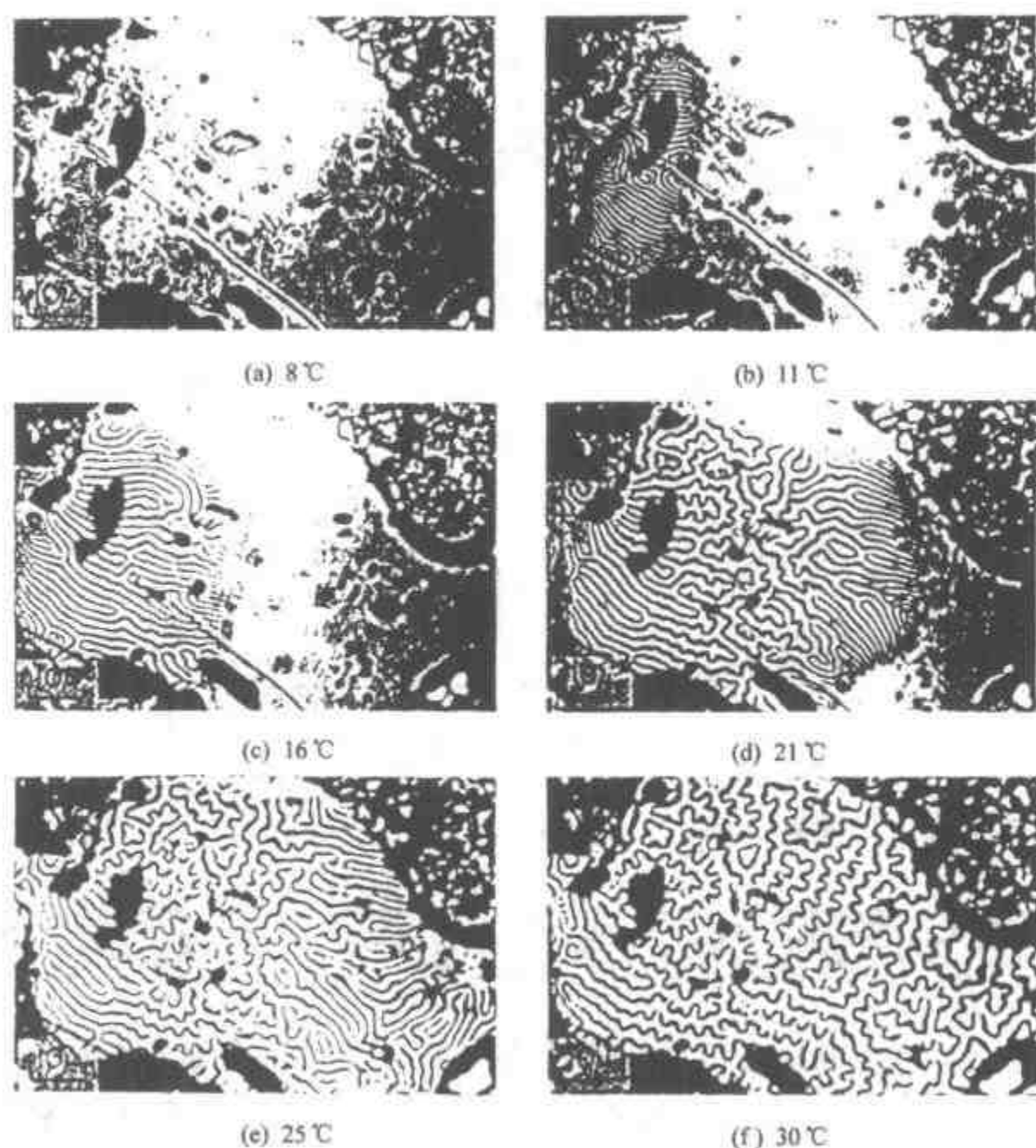


图4-26 $\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Sb}$ 单晶 c 面磁畴的形貌随温度的变化

永磁材料及磁记录介质具有微粒子磁畴,这具有十分重要的意义。若铁磁性体的尺寸变小,当其尺寸达到磁畴壁厚度或其以下时,将不能再分为磁畴。这样,

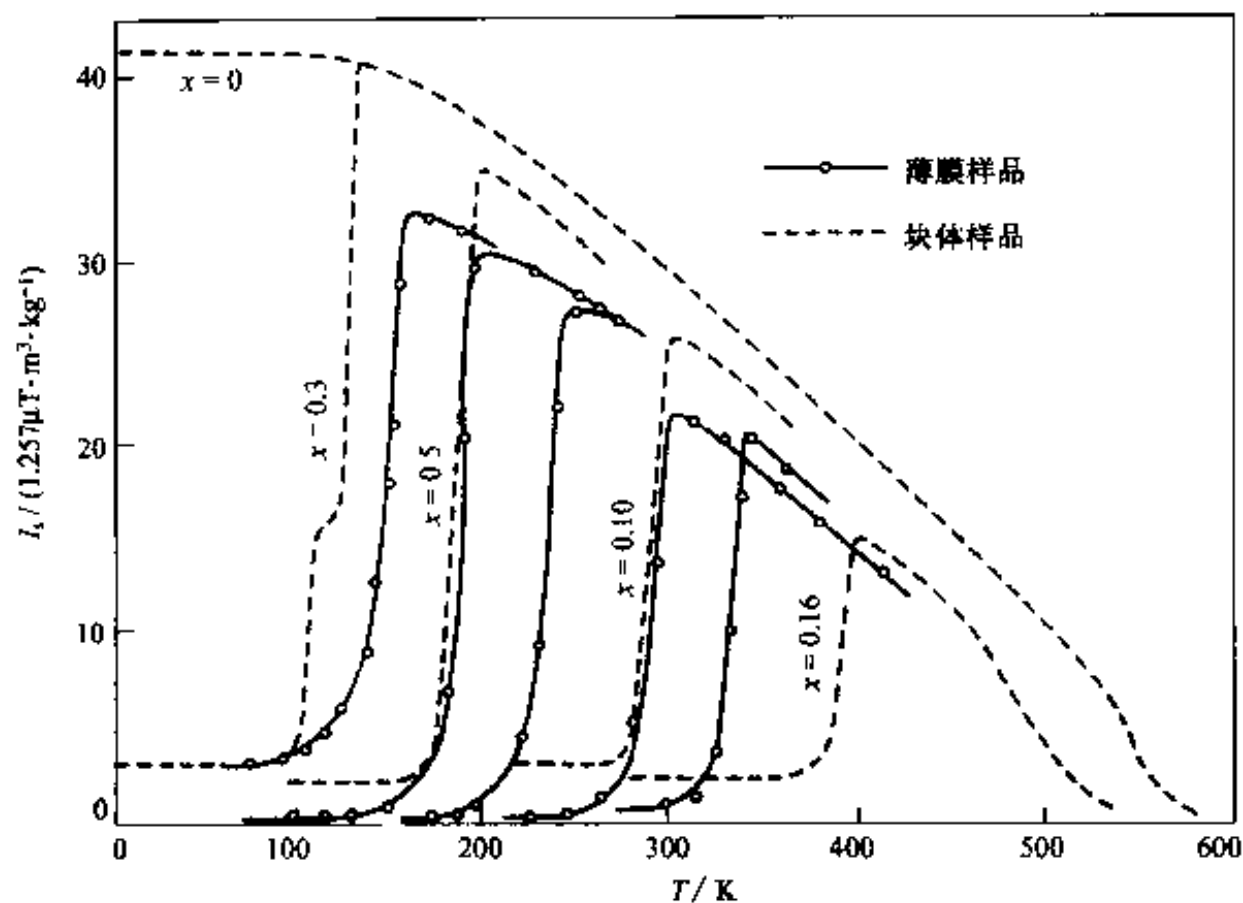


图 4-27 $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ 的自发磁化(I_s)随温度的变化

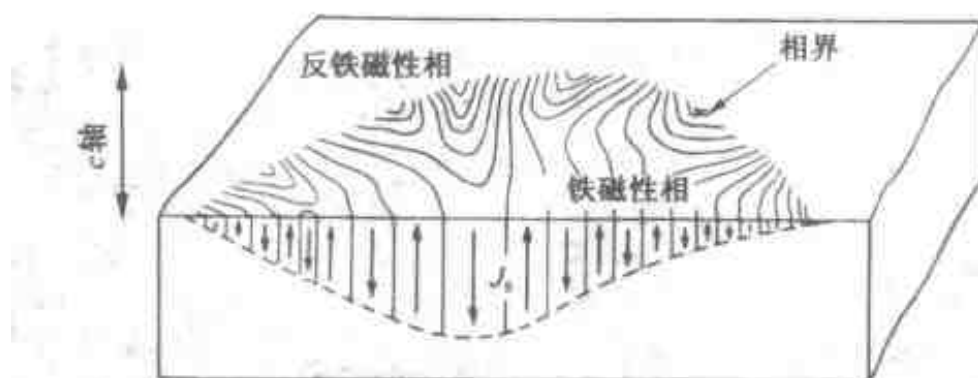


图 4-28 $\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Sb}$ 单晶 c 面的磁畴结构模式

每个微粒子即为一个磁畴,即成为单磁畴结构,称这样的微粒子为单磁畴粒子。

4.6 动态磁化

将铁磁性体或亚铁磁性体置于强磁场中,磁体中的磁化会逐渐趋向于外磁场方向,但变化方向需要时间。初始磁导率越高,对外磁场的响应速度越快,但再快也会有一定的滞后。当然,在直流磁场中不存在这种问题,但软磁材料一般都用于交流磁场中,问题也就随之而来。交流磁场的周波数带域可分为电力用数百赫以下,通信磁记录、信号处理用千赫—兆赫带域,通信用微波(吉赫)带域等几大段。近年来,工作周波数正向高频方向发展,电力工作在 $100\text{kHz} \sim 1\text{MHz}$,信号处理达

几百兆赫,微波达几十吉赫的情况都已达到实用化。提高软磁材料的磁导率,以提高其磁化对外磁场变化的响应速度,即提高动态磁化特性,是软磁材料的发展方向之一。

对于磁场变化,磁化的变化发生滞后。由此会产生损耗,而随周波数 $(\omega/2\pi)$ 增加,损耗逐渐增大。相对磁导率 $\bar{\mu}$ 可表示为

$$\begin{aligned}\bar{\mu} &= B/\mu_0 H = B_0 \exp j(\omega t - \delta) / \mu_0 H_0 \exp(j\omega t) \\ &= (B_0 / \mu_0 H_0) \exp(-j\delta) \\ &= (B_0 / \mu_0 H_0) \cos\delta - j(B_0 / \mu_0 H_0) \sin\delta \\ &= \mu' - j\mu''\end{aligned}\quad (4-19)$$

相对磁导率可分为相对复数磁导率 μ' 和 μ'' 两部分,并由磁化滞后于外磁场变化的位相差 δ 来表示。 μ' 为直流磁导率,表示磁化的难易程度, μ'' 为损耗成分,通常用损耗系数 $\tan\delta=1/Q=\mu''/\mu'$ 表示损耗大小。其中 Q 称为品质因数。

对于软磁材料,应具备的性质列举如下:

- ① 磁导率 μ 高:电压、电流的变换效率高;
- ② 损耗小:能量损耗低,同时可抑制发热造成的温升;
- ③ 高周波下 μ 稳定:适应高周波化、电子设备小型化的发展趋势;
- ④ μ 对于温度稳定:适应环境温度变化,保证电子回路正常工作;
- ⑤ μ 对于时间稳定:经过长时间,电子回路也能正常工作。

这些性质无论对金属材料,还是氧化物材料,都可通过组成及微细结构的控制来保证,请参阅本书中相关材料的章节。下面仅从物理侧面进行概述。

4.6.1 初始磁导率

初始磁导率 μ_i 可表示为

$$\mu_i \propto \frac{(\mu_0 M_s)^2}{aK + b\lambda\sigma} \quad (4-20)$$

式中, M_s 为饱和磁化强度; K 为晶体磁各向异性常数; λ 为磁致伸缩常数; σ 为应力; a 、 b 为常数。

由式(4-20)可以看出,为提高 μ_i ,应选择饱和磁化强度 M_s 高,晶体磁各向异性常数 K 小,以及磁致伸缩常数 λ 小的组成。若能保证磁各向异性常数及磁致伸缩常数双方都为零,则可获得非常高的磁导率。作为这方面的实例,在金属材料中有仙台斯特合金及Mo坡莫合金,在氧化物材料中有Mn-Zn铁氧体等。

4.6.2 高周波损耗

损耗 $\tan\delta$ 产生的原因,主要分为:①磁滞损耗,②涡流损耗,③残留损耗三

种类型。金属材料及铁氧体中各种损耗的分配请见图 2-19。磁滞损耗随周波数呈正比增加,而涡流损耗随周波数呈二次方关系增加。由于金属磁性材料的电阻率较低,因此涡流损耗所占份额较大,而且随周波数增加,损耗会急速增加。因此,为特别减低涡流损耗,需要采用各种特殊措施,如采用加绝缘层的金属薄片叠层,采用粉末原料等等。与此相对,由于铁氧体为氧化物,电阻率高,涡流损失小,适用于高周波应用。但是,周波数超过 MHz 带域,铁氧体的损耗也会急速增大,其原因在于残留损耗。在残留损耗中,已知的原因包括尺寸共振、畴壁共振、扩散共振、自然共振等。

尺寸共振损耗是指,相对于高周波的电磁波波长 λ ,当磁芯尺寸为 $\lambda/2$ 的整数倍大小时,其内部会产生驻波面吸收能量。选择合适的磁芯尺寸可以避免尺寸共振。

畴壁共振是指当外磁场的周波数与畴壁的固有频率一致时产生的共振。扩散共振是指伴随磁化的变化,磁性体内部存在电子等迁移的情况,该迁移速度与外磁场周波数一致时产生的共振。

自然共振对高周波用铁氧体来说是最重要的损耗机制。众所周知,磁性的根源是电子自旋。在外加直流磁场作用下,电子自旋将以磁场方向为轴产生拉摩运动。当外加交流磁场与该拉摩运动的周期相等时,则会产生自然共振。通常,即使不存在直流外部磁场,在铁氧体的场合,由于内部存在各向异性磁场,仅外加交流磁场即可引起共振。称此为自然共振。自然共振周波数由下式给出:

$$f_r = (\gamma/2\pi) H_a \quad (4-21)$$

式中, f_r 为自然共振周波, γ 为回旋(gyro)磁常数, H_a 为各向异性磁场。

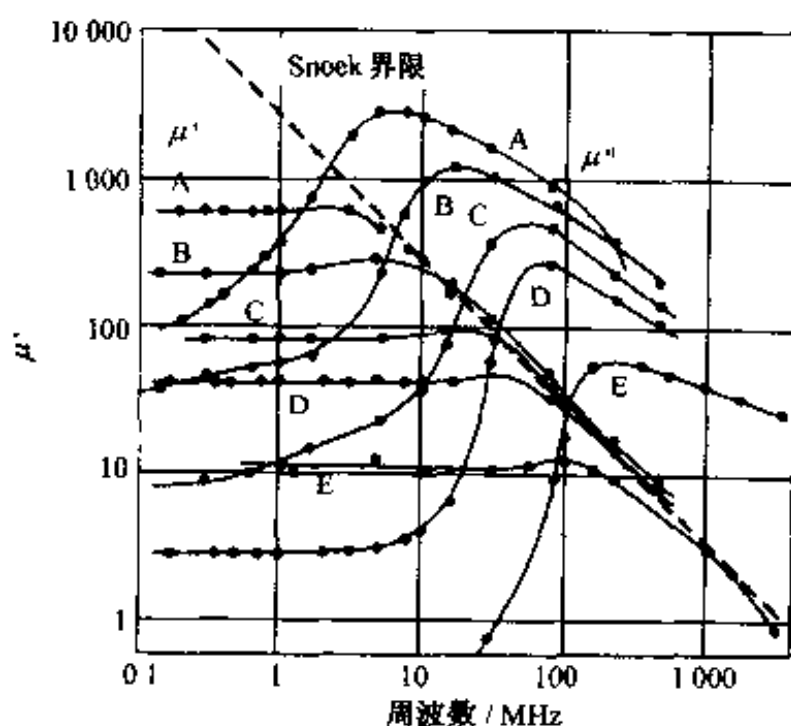


图 4-29 Ni-Zn 铁氧体的相对磁导率随周波数变化的特性

为获得高周波下的磁导率, 需要提高自然共振周波数。根据式(4-21), 采用较大的各向异性磁场比较有利。但是, 为获得高磁导率, 尽量减小晶体磁各向异性是基本措施之一。这与增大各向异性磁场是相矛盾的, 也就是说, 磁导率高的材料, 自然共振周波数低, 从而在高周波下, 其磁导率会急剧下降。另一方面, 各向异性磁场较大、磁导率低的材料, 直到高周波磁导率均较为稳定。这种自然共振周波数与磁导率基本上呈反比例的关系, 由 Snoek 最早发现, 特称为 Snoek 界限, 如图 4-29 中虚线所示。也就是说, 相应于使用周波数, 对相对磁导率有一界限要求。为了突破这一界限, 人们曾开发六方晶系 Ferroxplana 铁氧体, 但由于磁导率较小, 且重复性较差, 至今仍未达到实用化。

4.6.3 磁导率与温度的关系

由于磁导率强烈地受晶体磁各向异性(K_1)的影响, 因此磁导率与温度的关系

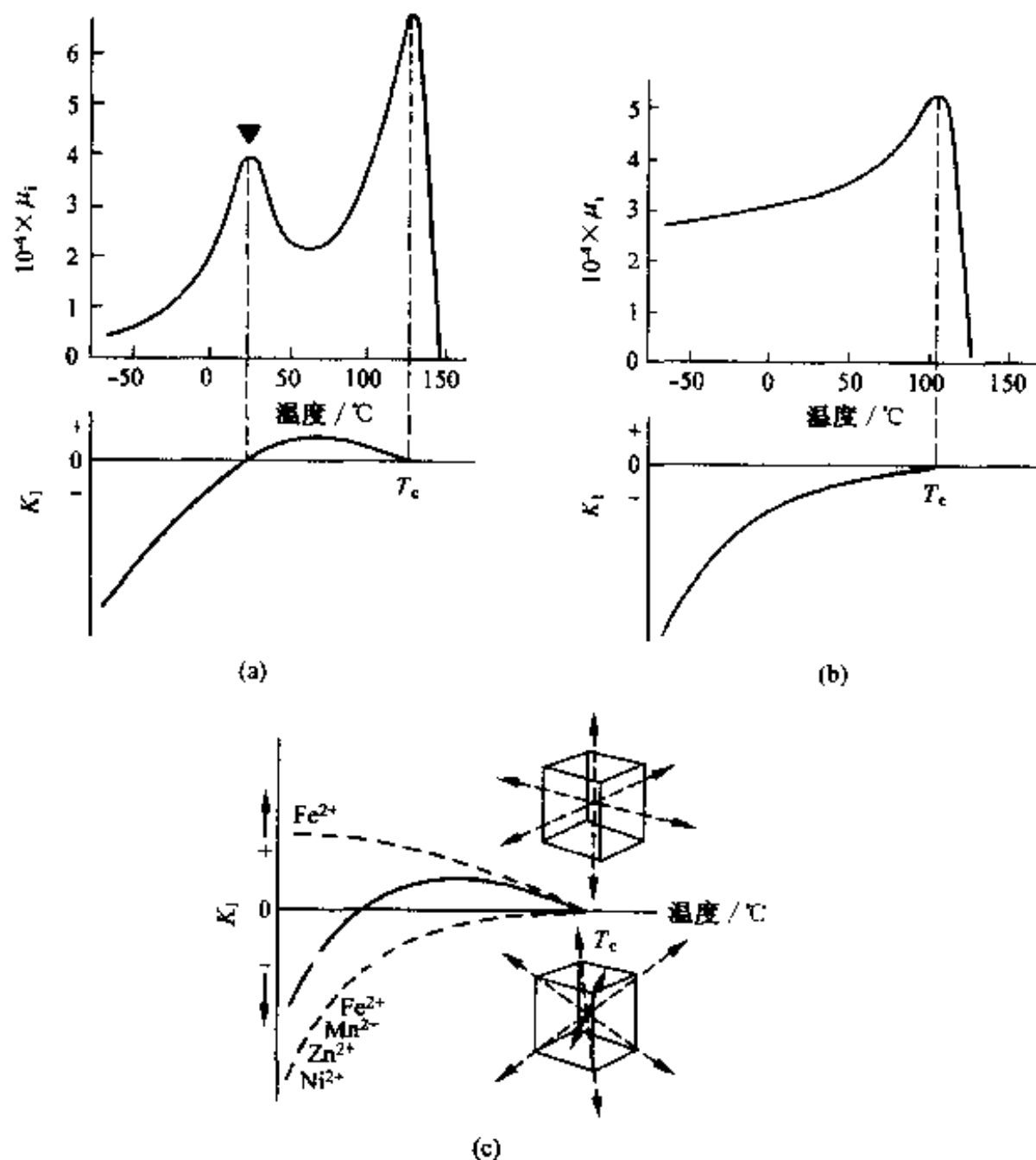


图 4-30 晶体磁各向异性及相对初始磁导率随温度变化的关系

也受 K_1 与温度关系的强烈影响。为保证磁导率相对于温度的稳定性,需要保证 K_1 相对于温度的稳定性。总之,居里温度较高是有利的。铁氧体的 K_1 与温度的关系如图 4-30 所示。对于 K_1 在室温附近为零的情况,在此温度下磁导率取极大值,称其为第二峰。在居里温度附近,由于 K_1 取零,尽管 M 近于零,但磁导率也可能会非常大,称此现象为 Hopkinson 效应。因此,居里温度低的情况,室温左右的磁导率会随温度发生急剧变化。磁导率对于温度的稳定性也属于与材料微细结构密切相关的特性。一般说来,铁氧体居里温度低,晶粒尺寸较小时温度稳定性较好。

4.6.4 磁余效

当铁磁性体中施加的磁场发生变化时,磁化的变化发生时间滞后。称此现象为磁余效,一般呈指数关系变化。磁余效可通过磁气手段,例如完全消磁或饱和充磁,返回原始的出发点。而伴随物质变化的磁性变化现象及由涡流等纯粹电气原因引起的现象不属于磁余效。磁余效包括扩散磁余效和热振荡磁余效两种。前者是由于阵点原子或空位移动所造成的磁化变化现象。一般说来,扩散磁余效与温度的相关性很强,损耗系数 $\tan\delta$ 与温度及周波数的相关性也很强。以碳钢为例,相对于碳原子自发磁化的变化,阵点位置的变化就滞后些;而以铁氧体为例,相对于自发磁化,空位的变化就滞后些。结果,磁导率会随时间而逐渐减小。这种现象称为非协调性(disaccommodation),图 4-31 所示的 Richter 型弛豫曲线显示出磁导率这种随时间而变化的特征。在铁氧体中,由于过剩氧化而产生的空位(阳离子空位)的移动,会使局域磁各向异性发生变化,产生诱导磁各向异性,从而畴壁难于运动,致使磁导率减小。控制烧成气氛中氧分压,避免阳离子空位的产生,可以解

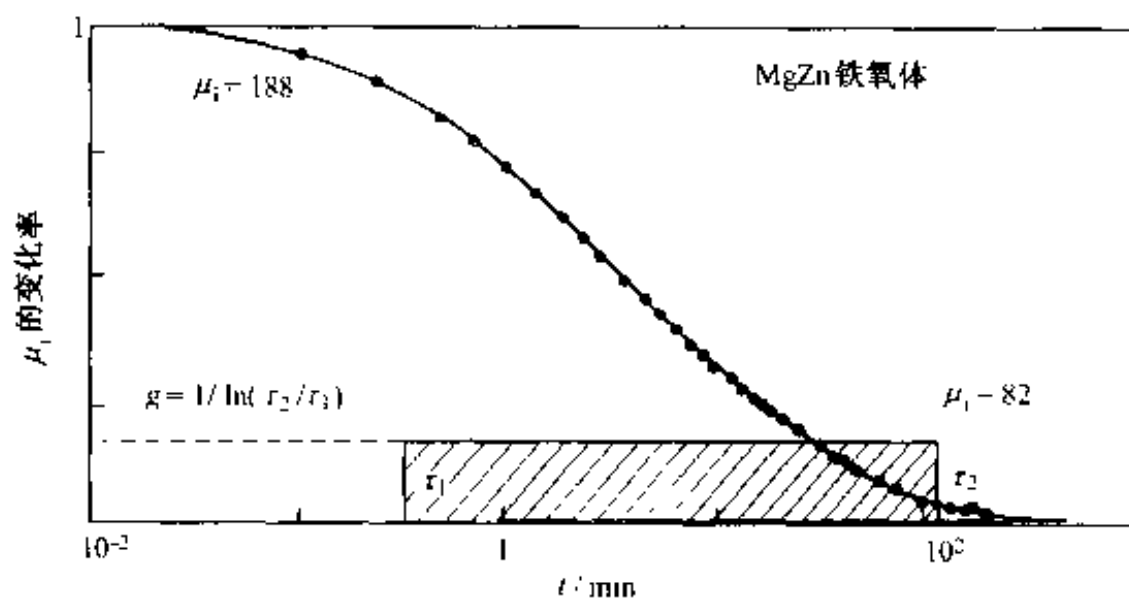


图 4-31 铁氧体的非协调性的一例

决这一问题。

热振荡磁余效是微粒子及析出物不均匀分布的磁性体中多见的现象。其特征是磁化的变化与时间的对数 $\ln t$ 成正比。作为铝镍钴永磁等残留磁化随时间而变化的原因,其磁化变化单位,以微粒子及析出物为单一磁畴的情况为例,与微粒及析出物的尺寸密切相关。其体积越小,对热振荡磁余效的影响越大。



磁记录与磁性材料

磁记录技术经过整整一个世纪的发展,在当今信息时代,已名符其实地成为高新技术的重要组成部分。如果说磁芯材料和永磁体材料主要用于能量转换,磁记录材料则主要用于信息的记录与存储。从材料的绝对用量来说,后者微不足道,但它所起的作用却不能轻视。在全世界范围内的经济,乃至政治、文化、军事等各个领域,磁记录技术及磁记录材料都起着举足轻重的作用。

在日常生活中,经常会遇到记忆和记录这两个词。也许我们不假思索就能区分,前者是通过人的大脑保存信息,后者是利用外部的方式保存信息。在计算机时代,人们把计算机保存信息的功能也称为记忆或存储,这实际上是把计算机比喻为人的大脑,即除具有保存信息的功能之外,还能进行信息的组合、比较、归纳等,也就是说具有处理、加工信息的功能。

下面让我们再看一下记录和存储(记忆)的区别。记录(record):为以后使用或查阅,通过工具(笔、录音机、照相机、摄像机等)以一定的方法(写、录音、拍照、摄像等)保留在介质(纸、磁带、底片、摄像带等)上。

存储或记忆(memory):

- ① 经验的事物存留于大脑中,不忘记并存留记忆的事物、事件等(通过大脑)。
- ② 经验的事物保持记忆状态,作为经验,其内容以后可以重复和再生。
- ③ 对计算机来讲,指在一定期间内能保持必要信息的功能。

此外,与存储相关的术语或概念还有:

存储装置:计算机的基本装置之一,保存必要数据、图形等信息,包括主存储装置(内存:LSI)、辅助存储装置(外存:磁盘、磁带等)。

存储器件：计算机主存储装置中使用的 LSI^①、VLSI^① 等半导体器件。

存储介质：磁盘、磁带等以记录数据为目的的中介物。

存储容量：存储装置所能收容的信息量，单位为 word(字码)、bit^②(位)、byte^③(字节、二进位组)。

从以上简单的比较和讨论可以看出，所谓“磁记录”所包含的内容远比一般意义上的“记录”要广泛得多，作为计算机等外部存储设备的一部分，兼有记录和存储两种功能。

在 21 世纪前几十年，信息社会将继续从成长阶段向着成熟化阶段急速前进。在以计算机为中心的信息处理和以激光为中心的信息传输这两大支柱中，都需要记录和存储大量的信息。磁记录和光记录(第 6 章)正是适应了这种要求，从而得以迅速而持续的发展。如上所述，始终处于信息社会中心地位的计算机更是离不开信息的记录和存储。

5.1 磁记录概述

所谓磁记录是在被称作磁记录介质的铁磁性材料上，对应要记录的信息，记录下不同的残留磁化强度。按记录点区分，磁记录有两种方式，一种是通过二进制信号(数字信号)进行记录，另一种是把连续的信号变化转化为磁化强度的变化(模拟信号)。关于这些信号将在 5.2 节中说明。

如表 1-6、表 5-1 所示，最早的磁记录是由美国人 Smith 发明的，通过不同强度的微小永磁体进行录音。而最早具有实用意义的是由 Poulsen 发明的钢丝式磁录音机(1898 年)，其原理如图 5-1(a)所示，是在细长的钢丝结构上通过产生微小永磁体(NS)进行连续记录。但由于这种方式会产生如(1-34)式表示的反磁场 H_d ，从而难以获得较强的磁化。在此基础上，通过由垂直方向磁化的方式改变为图 5-1(b)所示的水平方向磁化方式，实现了较强的磁化。经过如图 5-1 及表 5-1 所表示的种种改善以及发明，现在无论在记录密度、容量、可靠性还是在信号的保真性

① 在一块基板(Si 晶片、GaAs 晶片等)上由三极管、二极管、电阻、电容等形成的电子回路构成的功能器件称为集成电路(IC: integrated circuit)。集成电路由一个个能进行放大、运算、存储等完整电路功能的元件组成，同一芯片中含有这种元件的数量称为集成度。按集成度从小到大，集成电路经历了从 IC, LSI(large scale integrated; 大规模集成电路, 集成度 1 000~10 万个/芯片)，到 VLSI(very large scale integrated; 超大规模集成电路, 集成度 10 万~1 000 万个/芯片)，ULSI(ultra large scale integrated; 巨大规模集成电路, 集成度 1 000 万个/芯片以上)等过程。

② bit(位)为 binary digit(二进制数)的缩写。由表示信息的最小单位“1”或“0”构成。

③ byte(字节、二进位组)，是与字(character)相当的信息单位，6~9 位(bit)作为一个字处理(通常多以 8 位表示一个字)。而以 4~8 个字表示一个 word(词，字码)，由此进行信息处理。

表 5-1 磁记录技术的发展

| (a) 与磁记录相关的发现、发明及产业化发展 | |
|------------------------|--|
| 1888 年 | 利用微小永磁体的磁化强度进行声音记录的想法 (Oberlin Smith, 美国) |
| 1889 年 | 钢丝式磁录音机的实用化 (Valdemar Poulsen, 丹麦) |
| 1928 年 | Fe_3O_4 磁性微粒涂布式磁带 (F. Pfeurner, 德国) |
| 1935 年 | 环型磁头的发明 (Schiller) |
| 1938 年 | 交流偏压法的发明 (永井健三等, 日本) |
| 1940 年 | $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 用于磁带, 其参数为: $H_c = 3.98 \times 10^4 \text{ A/m}$, $B_r = 1 \times 10^{-2} \text{ T}$ (德国) |
| 1947 年 | 针状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 用于磁带, 其参数为: $H_c = 1.83 \times 10^4 \text{ A/m}$, $B_r = 5 \times 10^{-2} \text{ T}$ (标准型) $B_r = 1.1 \times 10^{-1} \text{ T}$ (取向型) (美国, 英国) |
| 1953 年 | 磁带装置在计算机外部存储设备中采用 |
| 1956 年 | 电视广播用 4 磁头 Video 磁带录像机 (VTR) 的开发 |
| 1957 年 | 磁盘装置在计算机中采用 (美国, IBM 公司) |
| 1960 年~ | 外部包覆 Co 膜的 γ -氧化铁 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 微粒 $H_c = (3.2 \sim 4.8) \times 10^4 \text{ A/m}$ |
| 1961 年 | 二氧化铬 (CrO_2) 微粒子单相制作方法的确立 |
| 1967 年 | 二氧化铬磁带的商品化 |
| 1971 年~ | 吸附 Co 的 γ -氧化铁: $H_c > 4 \times 10^4 \text{ A/m}$ |
| 1974 年~ | 针状结构金属 (Fe) 膜磁介质垂直记录的实验 (日本) |
| 1977 年 | Co-Cr 溅射垂直磁记录的实验 (日本, 岩崎等) |
| 1978 年 | 高 H_c CrO_2 磁带商品化: $H_c > 4.8 \times 10^4 \text{ A/m}$ (美国) 金属磁带商品化: $H_c = 8.0 \times 10^4 \text{ A/m}$ (美国、日本) |
| 1979 年 | 小型磁盘 (compact disc) 试制 (Phillip 公司) |
| 1979 年 | Co 系蒸镀磁带商品化 (日本) |
| 1982 年 | 涂布型 Ba 铁氧体 (垂直磁化) 磁带的出现 |
| 1990 年 | 超微细加工技术的想法 (利用扫描隧道显微镜 STM 进行原子文字记录, IBM 公司) |
| 1991 年 | MR (磁致电阻效应) 磁头的开发 |
| 1992 年 | 在 1986 年发现金属超晶格巨磁电阻效应 (GMR) 的基础上, 发现纳米颗粒合金中的 GMR 效应 |
| 1994 年 | 发现超巨磁电阻效应 (CMR) |
| 1996 年 | 数字式 Video 磁盘的商品化 |

(b) 先进磁记录介质的技术课题

| | |
|--------------|--|
| 先进磁记录介质的技术课题 | 高速、高记录密度 (作为记录单元的微小永磁体体积要小, 分布均匀, 介质表面平滑, 矫顽力高, 矩形比接近 1) |
| | — 高矫顽力 |
| | — 高再生输出 — 饱和磁通密度高、矩形比接近 1 |
| | — 低损耗 |
| | — 低噪音 (作为记录单元的微小永磁体体积要小, 分布均匀, 介质表面平滑) |
| | — 高可靠性 (磁学特性对于环境、使用条件等稳定, 防静电) |
| | — 市场情况 (低价格、无公害) |

等各方面都已达到相当高的水平。而且其性能的改善仍在进行之中。通过以上分析可以看出,尽管记录介质和记录方式各式各样,但作为磁记录有一点是共同的,即都是在记录介质的表面形成不同磁化的小永磁体,此永磁体即为磁记录的最小记录单元。

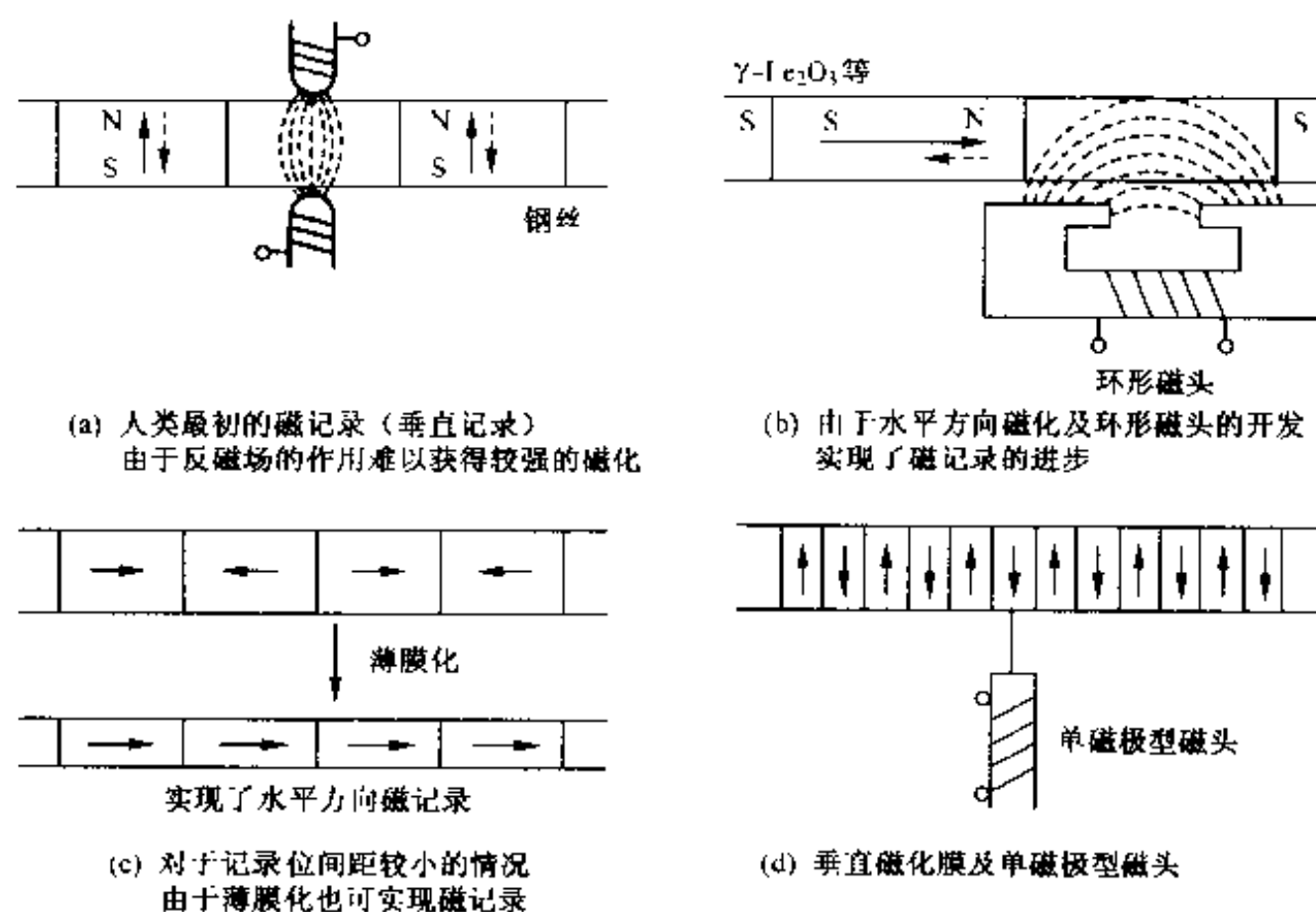


图 5-1 磁记录模式及其技术变迁

表 5-1(a) 中按时间顺序列出与磁记录相关的发明、发现及产业化进展,从中可以了解 100 年来磁记录技术的发展概况;(b) 中给出先进磁记录介质的技术课题。从另一个角度,图 5-2 表示记录密度随时间的变化。图中给出世纪之交前记录密度达到的实际水平并对今后的记录密度水平进行了预测。由此可以理解对于超大量信息高密度、高速度、安全可靠存储的必要性。

磁记录是在磁性介质的表面,按信号要求形成图 5-1 所示的微小永磁体。那么,这类微小永磁体是如何形成的呢? 举一个典型实例,让我们看一看图 5-3 所示的单磁畴微粒子厚膜或薄膜状集合体。图 5-3(a) 是由单磁畴粒子组成的一个一个的微小永磁体,在消磁状态,其取向随机分布,其磁化(非常弱)的总和为零。在这种状态下,表面上不会产生磁极。从外部对此施加磁场 H , 并慢慢地使 H 升高,则单磁畴微粒子中,磁化方向容易发生转动的,其磁化方向逐渐向着与外加磁场方向一致的方向转动,见图 5-3(b)。在此阶段逐渐出现 N 极和 S 极,外部磁场越强,磁极的强度也越高。如上所述,单磁畴微粒子的磁化方向分布的变化,转化为一个个

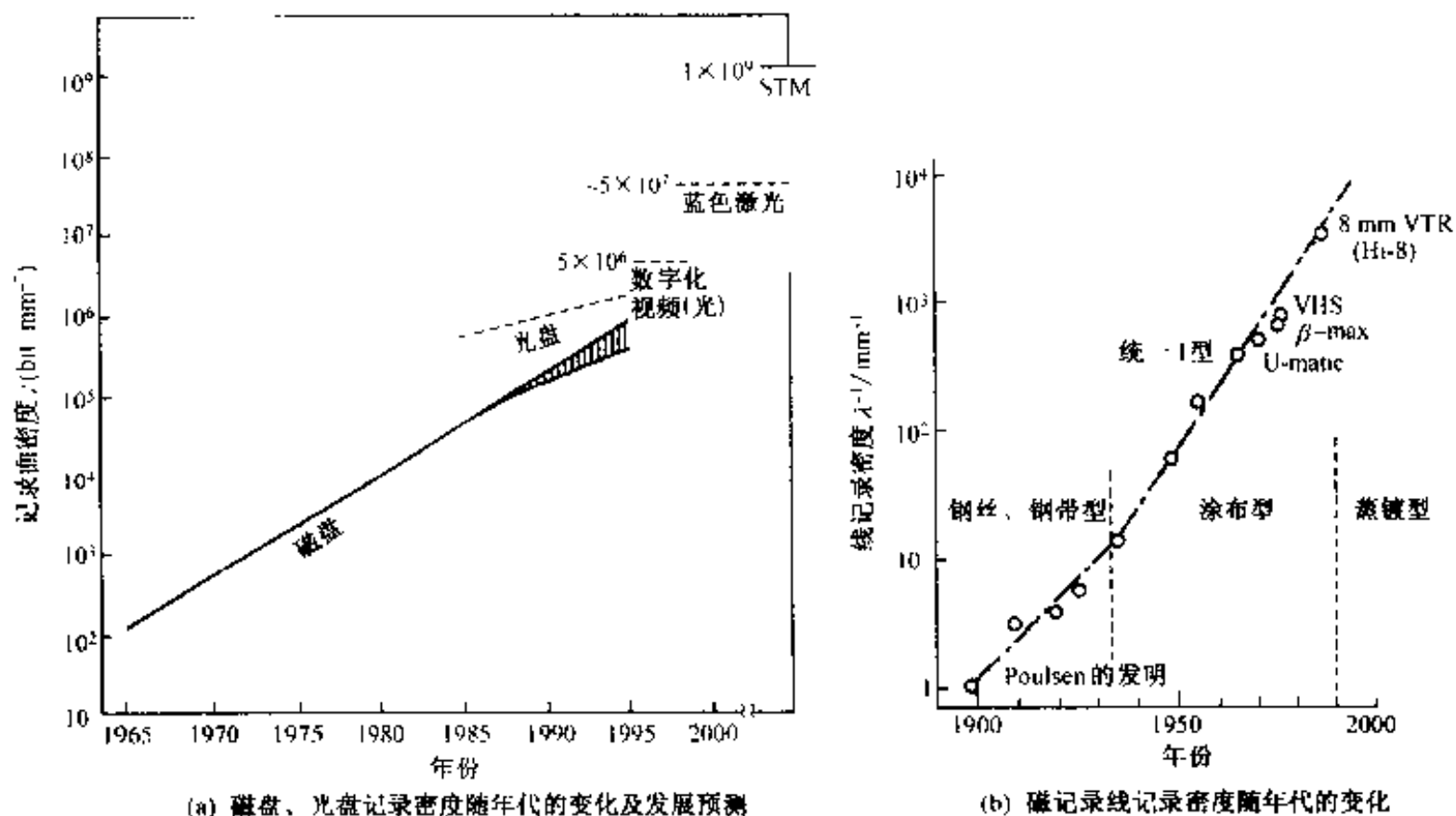


图 5-2 记录密度的发展及预测

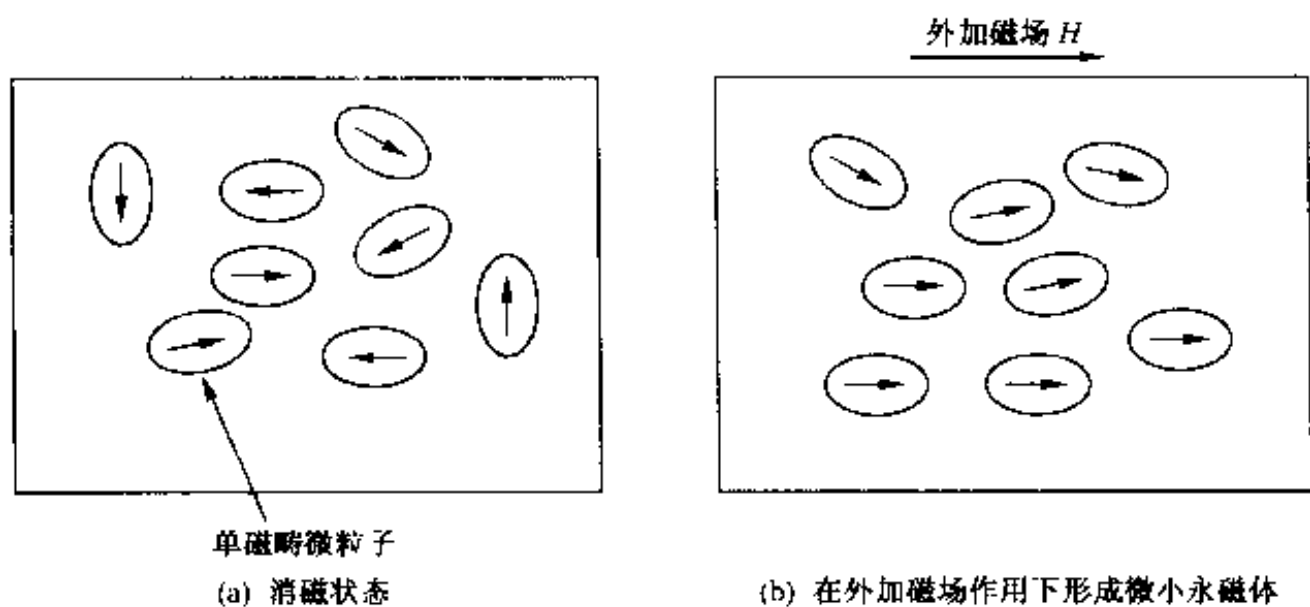


图 5-3 由单磁畴微粒子形成微小永磁体的过程

微小永磁体相应的磁极的方向及强度,这便是磁记录的基本原理。

外部磁场通过后述(5.3节)的磁头来施加,磁头由软磁性磁芯及围绕其周围的导体线圈构成。在线圈中通以信号电流,信号的强弱一般通过电流的强弱来体现,通过电磁感应进而转化为磁场强度的强弱,作为输入信号施加在磁记录介质上。当信号再生时,再生磁头检测到磁记录介质表面微小永磁体的磁通量的变化,通过电磁感应,转变为线圈终端输出电压的高低。因此,磁头具有的电磁变换性能

(磁头实质上是电磁变换器件或部件)与磁记录介质的记录性能是决定磁记录性能的主要因素。先进磁记录技术的课题如表 5-1 下方所示,目前仍在继续研究开发之中。

5.2 磁信号的记录(模拟式记录和数字式记录)与磁化模型

根据记录信息的形态,可分为模拟式记录和数字式记录两大类。从记录、再生的质量、变频技术的难易等角度看,总的趋势是向着数字式记录的方向发展。

5.2.1 模拟式记录

将声音振动的大小、图像的明暗等原样地转变为磁化的强弱,记录在记录介质表面上的方式称为模拟式磁记录。模拟(analogue)信号是以连续变化的波形信号原样地记录为磁化的强弱。磁带录音机(ATR)就是其中一例,它采用交流偏磁录音(也称为高频偏磁录音)进行记录。

如图 5-4(a)所示,使信号电流与交流载波电流相重叠,要求交流载波电流的频率应在信号电流最高频率的 3 倍以上。由此构成图 5-4(b)所示的交流载波信号,其载波振幅与信号电流振幅成比例变化,而且其最高振幅也能输入到磁记录介质中。这样,连续的输入信号就记录为图 5-3 已讨论过的单磁畴粒子群的连续的磁化变化。

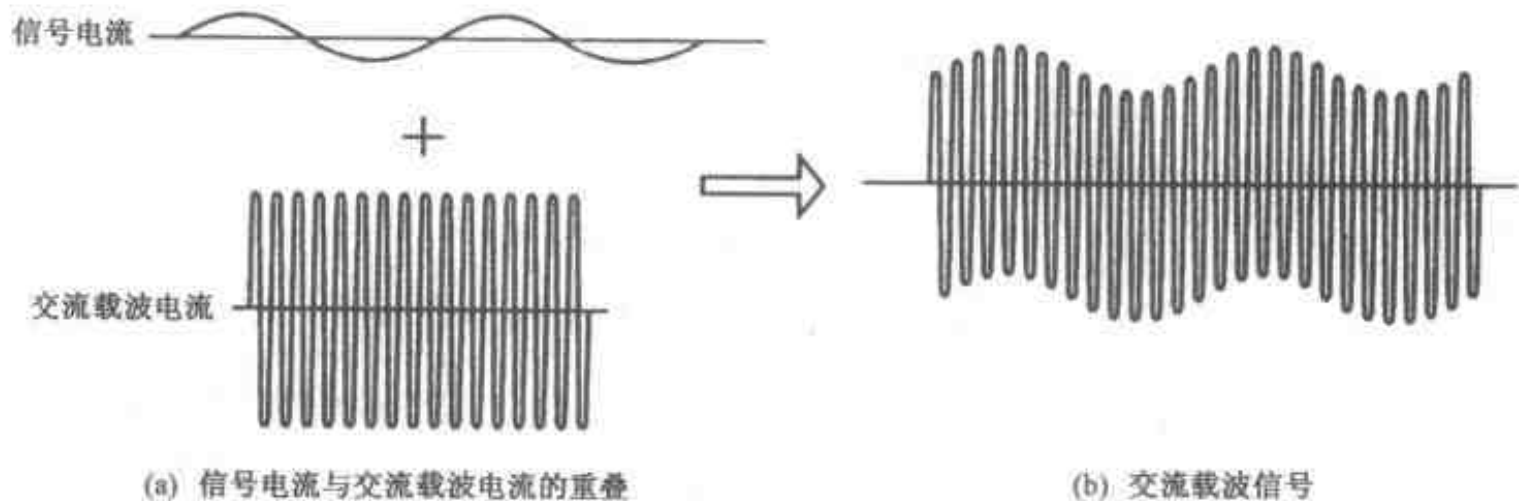


图 5-4 利用交流信号方式实现的模拟信号

模拟记录方式中已实用化的还有视频录像带(VTR)等,为了与宽频带输入信号对应,一般采用调频方式。这种方式也已在计算机外部存储装置的磁盘记录(文件装置、数据存储装置)等中采用。但是,模拟记录在音质、画面质量方面,以及在波形失真、噪声等方面都存在一些问题,因此记录正逐渐向数字式方向发展。

5.2.2 数字式记录

数字(digital)记录采用 on(有)和 off(无)这两种有一定间隔的脉冲信号^①,主要采用“1”和“0”这两种数值的信号。这种数值信号在光记录中也有广泛应用。目前主要用于计算机各种磁盘数据存储,在高密度、大容量化的发展潮流中,音频、视频等领域也正在向数字信号记录的方向发展。

借助微小永磁体的数字信号记录原理如图 5-5 所示,利用磁化方向(图 5-5(a))或磁化反转(图 5-5(b))的方式进行记录。开始,在记录介质上连续并排着相同方向磁化的微小永磁体,在借助这种微小永磁体进行数字式记录时,在其下方用于记录的微小电磁线圈连续运动,但并不产生感应电压,而仅在需要发生磁化反转时,产生脉冲电压。以磁化方向作为数字记录的场合,按微小永磁体的磁化方向与电压脉冲的关系来判别信号,但实际使用的情况并不这样简单。与此相对,以磁化反转作为数字记录的场合,如图 5-5(b)所示,磁化发生反转为“1”,不反转为“0”,则电压脉冲发生时,可以判读为“1”。

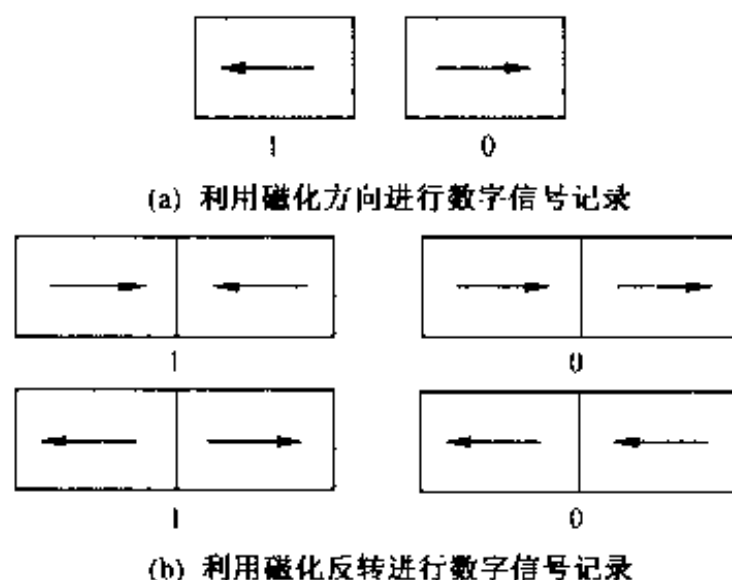


图 5-5 借助微小永磁体进行数字信号记录的原理

在实际的数字信号的记录中,仅在信号为“1”时,使磁头的电流发生反转,其原理如图 5-6 所示。在记录信号“1”时,使电流方向发生反转,从而使微小永磁体的磁化方向发生反转。当记录介质中记录信号的微小永磁体按上述排布时,再生磁头在其近旁经过,当达到磁化反转部位时,由再生线圈感应磁通变化,则在线圈两端可得到与“1”信号相对应的脉冲电压。上述微小永磁体为记录信息的基本单位(bit: 比特),其长度 b 为比特间距。显然,为了实现记录的高密度化,比特间距必须很小。

^① 称为时钟脉冲信号。

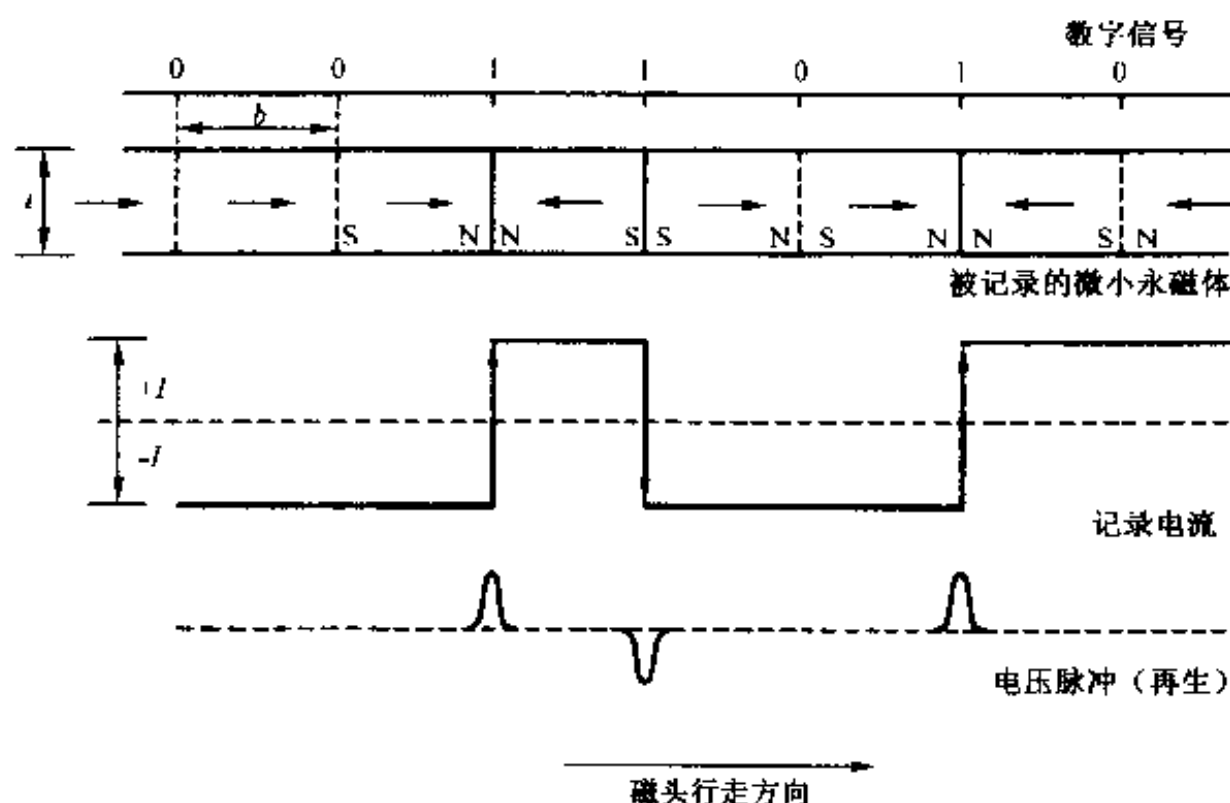


图 5-6 数字信号进行调制的原理(水平磁化的情况)

另外,如图 5-6 所示,由于记录“1”信号的位置磁化发生反转,因此在该位置上相邻微小永磁体的相同极性,如 NN,SS 相连接,从而在其界面上存在排斥力。这样,在与比特间隔 b 和介质层厚度 t 相关的范围内,磁化的形态(磁化模式)发生变化,如图 5-7(a),(b)和(c)所示。为提高图 5-7(a)所示的水平磁化模式的记录密度,首先考虑缩短比特长度 b 。在比特磁化反转的边界,由于微小永磁体的磁化排斥作用,会产生退磁现象。因此,为使比特长度 b 缩短,如图 5-7(b)所示,采用圆弧状的磁化模式。要进一步缩短 b 的长度,要采用图 5-7(c)所示的旋转磁化模式。但旋转磁化模式构成闭磁路,磁通难以从磁性层(磁介质)漏出,这种现象被称为记录退磁现象。旋转磁化模式不能感应再生电压,因此,为了提高水平磁化模式的记录密度,磁记录介质层必须很薄,即厚度 δ 必须很小^①。每一个记录单元(比特)都是由图 5-3 中所示的单畴微粒构成的。一般要求这些微粒尽量细小,而且具有高磁通密度、高矫顽力,这是高记录密度、高再生出力的基本条件。因此,磁带、软盘等都是用表 1-6 所示的微细粉制作的。但是,当微粉粒度达到 $0.01 \mu\text{m}$ 以下,磁化受晶格热振动的影响,其方向难以保持稳定,称此为超常磁性状态。由此可以看出,在水平方式的记录中,受退磁作用和超常磁性的限制,其记录密度难以进一步提高。

图 5-7(d)所示的垂直磁化模式可以缓和上述的退磁作用。采用 Co-Cr 溅射

^① 为避免退磁效应采用薄膜化,但每比特(记录波长)的磁矩降低,因此是以牺牲再生出力为代价。为了解决这一问题,日本东北大学的岩崎俊一教授着手开发垂直磁化膜,并已达到实用化。

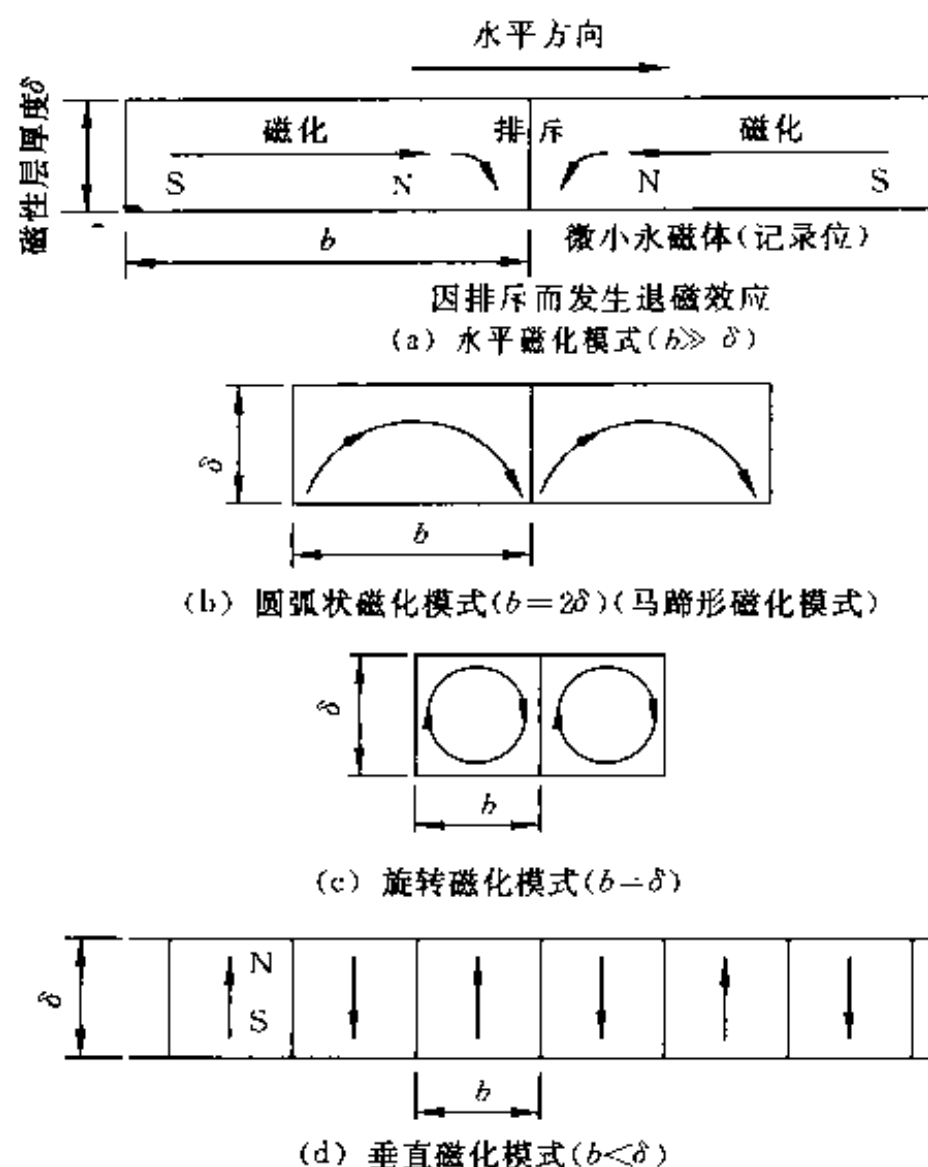


图 5-7 记录退磁损失及高密度磁化

薄膜可以得到图 2-30 所示沿垂直方向生长的柱状结构,该柱的轴向,即垂直方向,正是易磁化方向。这种模式是由岩崎俊一等于 1976 年首先提出的。关于垂直磁记录将在 5.4.5 中讨论。

5.3 磁头及材料

现在常使用的磁头与磁记录介质相组合的形式,多数如图 5-8 所示,即通过磁头间隙所产生的漏磁通使磁性膜磁化。如图 5-1 所示,磁头及其材料与记录介质同时处于不断的发展与进化之中。

如 5.1 节开始所述,Poulsen 钢丝录音机采用垂直于钢丝轴向的垂直磁化方式。由于垂直磁化,抵消反磁场所剩余的矫顽力 H_c 非常小,不足以进行有效的记录。采用图 5-1(b)所示的水平方向记录方式,使记录成为可能。但是,如表 5-1 所示,环形磁头的开发为声音信息磁记录技术的确立奠定了最后的基础。

如图 5-2 所示,为了提高记录密度,磁头与磁记录介质的组合仍处于不断的发

展之中。目前以垂直磁记录为代表的磁记录技术正与其他记录技术(磁泡记录、光磁记录等)处于激烈的竞争之中。

为了提高记录密度,对磁记录介质材料的基本要求是,要尽量减小图 5-3 及图 5-5 所示的微小永磁体的宽度和长度。这些微小永磁体即使很小,为了再生时能获得足够大的输出,意味着记录介质的残留磁化强度要高。这就要求记录介质具有高的饱和磁化强度及矩形比接近 1。但随着磁化强度变大,反磁场增强,磁化状态就会发生变化。为防止此现象发生,用于高记录密度记录的介质的矫顽力也必须高。

为适应磁记录介质的上述要求,对磁头材料也有相应要求。例如,为能有效地对高矫顽力记录介质进行有效的磁化,要求磁头磁芯具有高磁通密度;再生时,为了能对来自磁记录介质的弱的磁通也能敏感地反应,高磁导率也是不可缺少的。

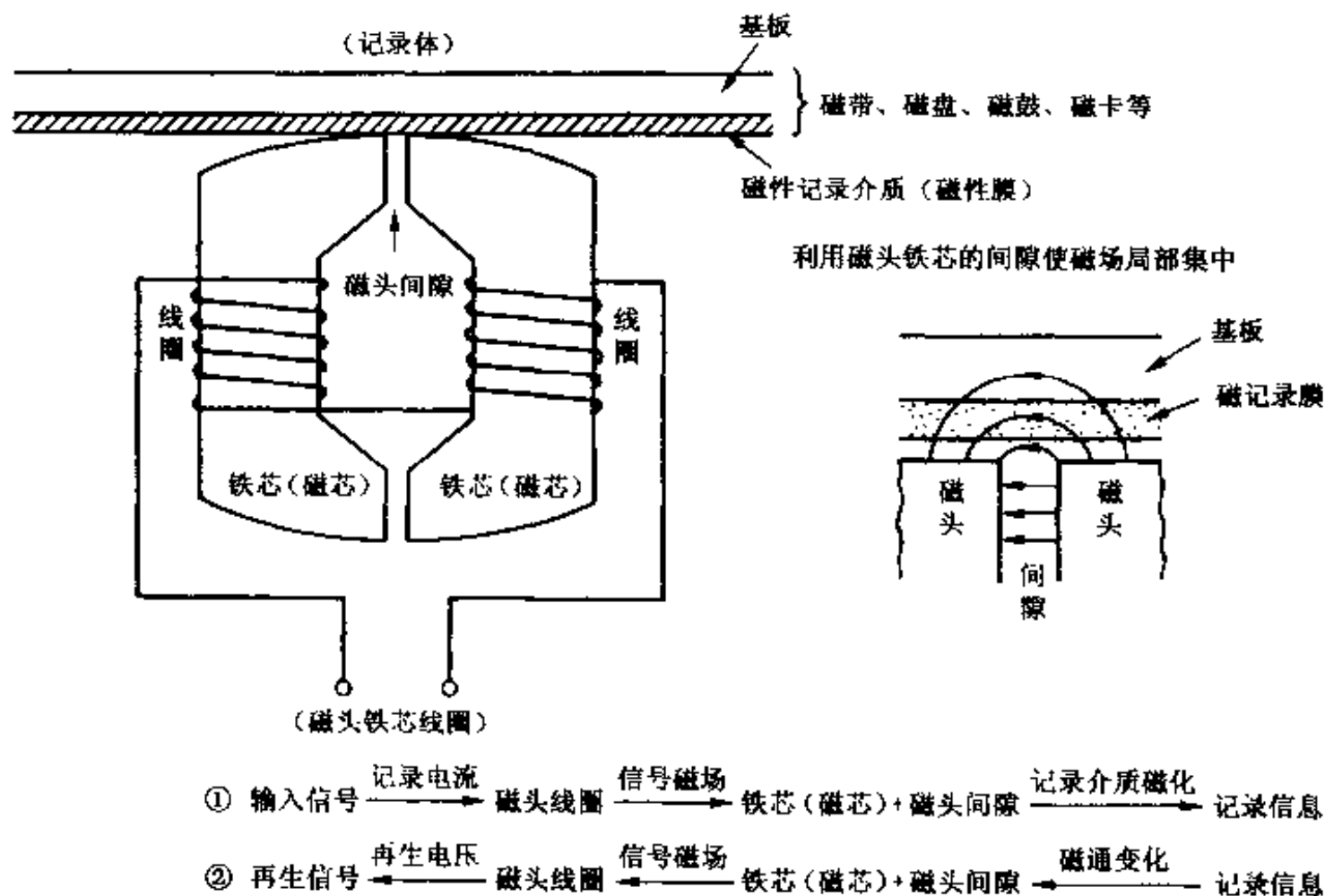


图 5-8 磁记录的构成要素及记录再生的原理

5.3.1 磁头的种类

磁头是指能对磁介质进行信息记录、再生及读取功能的部件。电磁感应磁头是我们最熟悉的,前面曾多次提到,下面将对其作进一步的说明。关于磁头,包括目前尚属于原理性的,汇总于图 5-9 中。

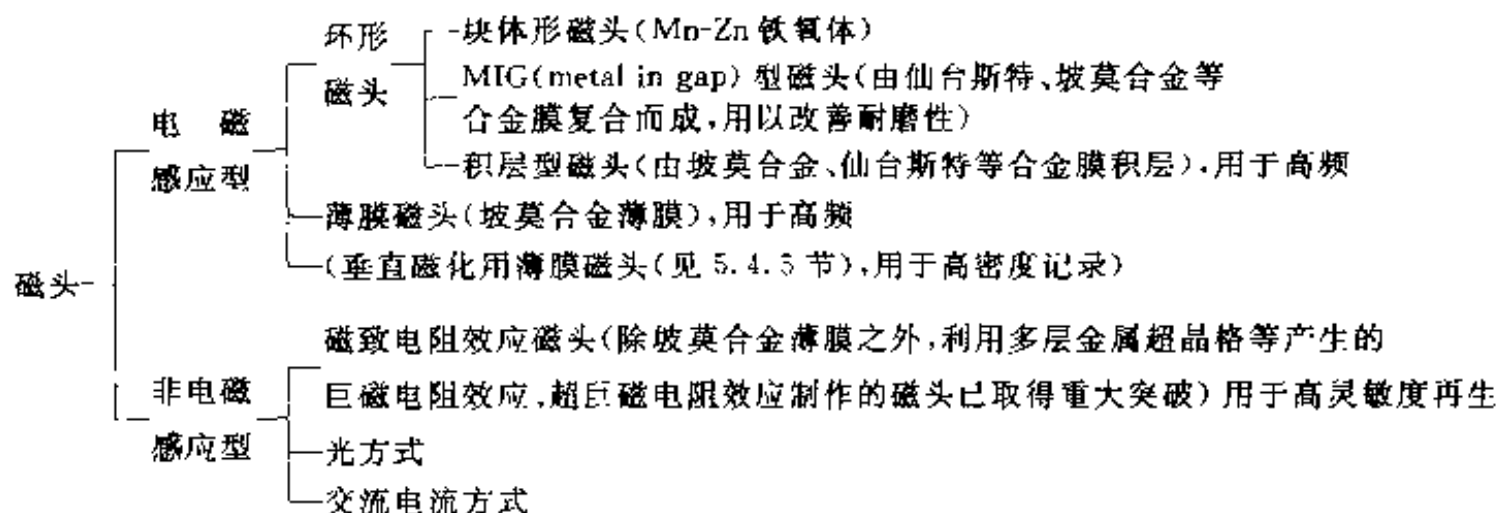


图 5.9 磁头的种类

现在,广泛使用的磁头为环形磁头。利用电磁感应进行记录、再生的原理如图 5-8 所示。

块体型磁头,作为电磁感应型磁头的原型,如图 5-8 所示,其主要结构为一电磁铁,一般是在 Mn-Zn 铁氧体磁芯的周围绕有导体线圈构成。为了能对磁记录介质有效地施加磁场,铁芯经精密机械加工,设有宽度为 $1\ \mu\text{m}$ 以下(例如 $0.3\ \mu\text{m}$)的间隙。为使磁记录介质处于饱和磁化状态,磁头对记录介质应施加相当于其矫顽力 H_c 数倍的磁场。最近,磁记录介质的矫顽力不断提高,要求磁芯材料的饱和磁化强化也应进一步提高。表 5-2 所示的 Mn-Zn 铁氧体的饱和磁化强度也逐渐不能适应用途的要求。为满足这方面的要求,最近开发出了新磁头,包括由合金膜复合而成的 MIG(metal in gap)磁头、积层磁头等。

MIG 型磁头是在铁氧体磁头的间隙部分表面沉积有饱和磁化强度高的合金软磁性膜,例如仙台斯特薄膜等,构成复合材料结构。另外,为了降低高频范围的涡流损耗,按(2-5)式,磁芯材料的厚度要薄,由薄层材料积层,构成磁芯,做成所谓积层型磁头。适应不同用途的要求,利用合金膜已开发出各种磁头。而且,这种开发仍在进行之中。表 5-3 列举了薄膜磁头所用的薄膜及其性能。

磁记录由图 5-8 所示的磁头(同时具有把信息存留于记录介质上的记录功能,使记录介质的信息再生的功能以及从记录介质中去除记录信息的消去功能)及记录介质来完成,通过记录介质进行记录。磁记录介质所用的一般材料已在图 1-24 中示出。

显然,电磁感应型磁头磁芯应使用软磁材料。记录时为了能使记录介质全厚度达到完全的饱和磁化,要求使用高饱和磁通密度的材料;而且,再生时为了能高灵敏度地检出记录介质较弱的磁场,要求使用高磁导率材料。具体应具备的条件汇总如下:

表 5-2 用于环形磁头的主要磁芯材料及性能

| | 磁头磁芯材料 | 饱和磁通密度 B_s/T | 磁导率 $\mu(1\text{ MHz})$ | 电阻率 $\rho/$ $(\mu\Omega \cdot \text{cm})$ | 备 注 |
|-----|----------------------------------|-------------------|----------------------------|--|--|
| 氧化物 | Mn-Zn 软磁铁氧体 | 0.5 | $\geq 2\,000$ | 约 10^6 | <ul style="list-style-type: none"> 电阻率高,耐磨损性、耐蚀性优良 VTR,音频磁头 |
| 合金 | 坡莫合金 (Ni-Fe) | 0.85 | $\geq 1\,000$ | 60 | <ul style="list-style-type: none"> 耐磨损性、耐蚀性差 (多用于薄膜化形式) 在价格方面占优势 |
| | 仙台斯特合金 (Si-Al-Fe) | 1.0 | $\geq 2\,000$ | 80 | <ul style="list-style-type: none"> 高饱和磁通密度 耐磨损性、耐蚀性及高频特性不如 Mn-Zn 铁氧体好 (多用于薄膜化形式) 音频磁头 |
| | 非晶态材料 Co-Fe-B-Si (金属-非金属系) | 0.8 | $\geq 3\,000$ | 140 | <ul style="list-style-type: none"> 超急冷薄带 音频磁头 |
| | 非晶态材料 Co-Nb-Zr (金属-金属系) | 0.9 | $\geq 3\,000$ | 120 | <ul style="list-style-type: none"> 耐磨损性、耐蚀性好 溅射薄膜 VTR,薄膜磁头 |

表 5-3 用于薄膜磁头的主要磁芯材料及性能

| 合 金 | $H_c/A/m$ | B_s/T | $\mu(1\text{ MHz})$ | ρ | 厚度/ μm |
|----------------------------|-----------|------------|--------------------------|-----------|-------------------|
| 坡莫合金(Ni-16Fe) | ~ 16 | 1.0 | $\sim 3\,000$ | ~ 20 | 1~2 |
| 仙台斯特合金(Fe-5.6Si-9.6Al) | ~ 16 | 1.1 | $(1\sim 3)\times 10^3$ | — | 1~2 |
| Co 系非晶态合金(Co-Nb-Zr 等) | ~ 16 | 1.0~1.3 | $\sim 3\,000$ | 120 | 1~2 |
| Fe-C/Ni-Fe 多层膜 | ~ 40 | 2.0 | $\sim 3\,000$ (5 MHz) | — | |
| Fe-M-C(M: V, Nb, Ta, Hf 等) | 16~160 | 1.3~1.6 | $\sim 3\,000$ | 100 | 1~2 |
| 氮化非晶态膜(Co-11Nb-4Zr-2Ta-N) | ~ 40 | ~ 1.0 | $\sim 3\,000$ | 120 | ~ 1 |

H_c : 矫顽力, B_s : 饱和磁通密度, μ : 磁导率(1 MHz), ρ : 电阻率($10^{-8}\Omega \cdot \text{cm}$)

① 磁导率^①及饱和磁化强度要高(对输入信号灵敏度高,输出信号大);

① 请参照(1-30)、(2-1)式。根据这两个公式,高磁导率以各向异性系数 $K \rightarrow 0$, 内应力 $\lambda \rightarrow 0$ 为条件。

- ② 矫顽力低(高效率);
- ③ 电阻率高(降低高频范围的涡流损耗^①);
- ④ 耐磨性强(长寿命);
- ⑤ 小型、轻量(使用方便,长寿命,降低磁阻);
- ⑥ 加工性好。

作为磁芯材料,一般选用的具体标准为:

- ① 磁化容易,且具有高磁通密度(高磁导率、高饱和磁通密度);
- ② 对磁场变化反应灵敏,能量损耗低;
- ③ 小型且量轻,不易磨损;
- ④ 耐环境性好。

在非电磁感应型磁头中,下面讨论已进入实用化的磁致电阻型(MR)磁头。关于磁致电阻效应,4.2节已经提到,利用施加磁场后物质电阻发生变化的现象,如(4-3)式所示,即使在低速情况下,也有可能产生较强的再生电压。MR磁头最近已进入批量化生产,而且正逐渐扩大。在计算机用大容量硬盘装置(HDD),微机用HDD等方面正开始普及。而且随着数字化视频录像等多媒体用途的扩大等,MR磁头极有可能成为有很强市场竞争力的产品。在材料方面,如9.2节将要讨论的,随着GMR(巨磁电阻)及CMR(超巨磁电阻)等更高灵敏度效应的研究、开发,磁致电阻效应和磁致电阻磁头正成为注目的技术领域之一。

5.3.2 铁氧体磁芯材料

以表1-4、表5-2中所列出的Mn-Zn铁氧体、Ni-Zn铁氧体为主的材料,用于块体型磁头的磁芯。由于铁氧体为氧化物绝缘体,因此电阻率高、耐磨损、耐环境性优良,但从表5-2可以看出,与其他合金系材料相比,其饱和磁化强度要低一些。

铁氧体磁芯有多晶的也有单晶的。前者通过原料粉末的热等静压^②成型,经切削、研磨制成;后者通过布里兹曼^③法等生长单晶,经切削、研磨制成。单晶磁芯可以切割出耐磨性最好的晶面,目前大部分铁氧体磁芯都是由晶体学方向最佳化的块体材料制成。

① 请参照(2-5)式。

② 又称为HIP(hot isostatic press)法,将被成形材料封入金属或玻璃制的成形模中,装入高压容器内,经高温高压氩气静水压(以相等的压力作用于全表面)压缩成形。根据玻马定律 $pV=RT$ (p 为压力、 V 为体积、 T 为绝对温度、 R 为气体常数),上述方法可以制取致密的氧化物制品。

③ 单晶制作方法示意图5-44,布里奇曼法如图5-44(a)所示,在一端为钝角的坩埚中使原料熔化,并使其从钝角端慢慢凝固,由此制取单晶,其中又有垂直方式和水平方式之分。

5.3.3 坡莫合金(Ni-Fe系)磁芯材料

与铁氧体磁芯材料相比,坡莫合金及仙台斯特合金等合金系晶体材料的饱和磁化强度要高得多。但在数字视频及8 mm VTR等视频记录、再生等高频带的应用中,由于集肤效应,信号难以进入磁芯内部。若电阻率为 ρ ,磁导率为 μ ,角频率为 ω ,则穿透深度 S 可表示为

$$S = (2\rho/\omega\mu)^{1/2} \quad (5-1)$$

为提高穿透深度应提高材料的电阻率,但根据(2-5)式,为降低涡流损耗,需要采用薄膜化的方式。这就是为什么磁头在要求高磁导率、高饱和磁通密度(高饱和磁化强度)的同时,还要采用薄膜材料的理由。但坡莫合金的耐磨性很差,不能用于VTR等录像带运动速度很高的场合。

1979年,IBM 3370的非接触型磁盘存储器等装置中就使用了薄膜磁头。直到现在,薄膜磁头的磁芯材料大多数仍使用坡莫合金。为了适应对磁介质高矫顽力的要求,除合金晶态系材料之外,现在正在继续开发非晶态、微晶薄膜、多层膜等高饱和磁通密度的磁芯材料。该领域已成为高新技术的组成部分之一。

坡莫合金系磁芯用薄膜现在主要用电镀、溅射镀膜等方法制作,在5.4.2节中将对此进行说明。

5.3.4 仙台斯特合金(Fe-Si-Al系)磁芯材料

仙台斯特合金(典型成分一例:9.6%Si-5.4%Al-85%Fe)的加工性差,高频特性与坡莫合金同样也不如铁氧体,作为块体状磁芯,目前仅限用于音频用磁头。1970年有报道用真空蒸镀法制取仙台斯特合金膜,但很难控制薄膜的成分。此后,对薄膜仙台斯特合金进行了系统的研究,比较成功的工艺是用溅射法沉积薄膜,再经400℃以上温度的退火,由此获得优良的软磁(矫顽力 H_c 很低)特性。

在应用开发方面,分MIG磁头和积层型磁头两大类。其中MIG磁头已用于8mmVTR用磁头、硬盘用磁头等。

5.3.5 非晶态磁头材料

关于非晶态磁性材料,如2.5节所述,作为软磁性材料,集中了许多优良特性。其中最主要的是晶体磁各向异性等于零,由于不存在晶界及晶格缺陷引起的内应力,因此矫顽力很低。通过薄膜化可使涡流损耗变得很小,如图5-10所示,薄膜化可明显改善高频特性。而且已开发出耐磨性、耐腐蚀性均优良的实用型非晶态磁头材料,如Co-Nb-Zr(金属-金属系)、Co-Fe-B-Si(金属-非金属系),前者由溅射法制取,作为薄膜磁头,用于VTR等已达实用化,后者通常由超急冷法制取,已在音

频磁头中采用。这些材料的磁学特性如表 5-2、表 5-3 所示,与其他材料相比,确属高磁导率、高饱和磁通密度材料。

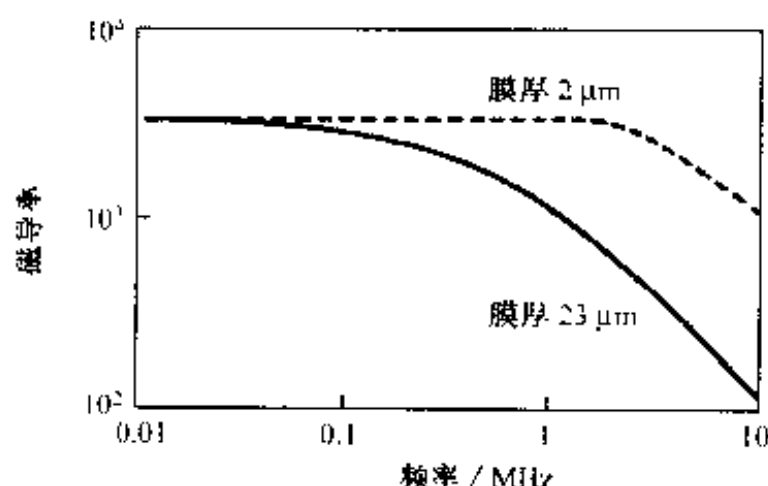


图 5-10 Co-Nb-Zr 系非晶态薄膜的高频特性

5.3.6 微晶[Fe-M(Nb, Ta, Zr, Hf, Ti, V 等)-(N, C, B)]薄膜磁头材料

如 2.5 节中所介绍,以 Fe-Cu-M(Nb, Ta, Mo, W, Zr, Hf 等)-Si-B 为例,介绍了微晶磁性膜。这种材料是由溅射沉积法形成非晶态膜,而后加热形成微晶,通过晶粒微细化,达到低磁致伸缩,从而获得优良的软磁特性。表 5-3 中所示的 Fe-M(V, Nb, Ta, Hf 等)-C 薄膜磁芯材料属于同类材料系统,也可以通过上述的微晶化处理,获得高磁导率和高饱和磁通密度。

在这种材料系统中,通过添加(N, C, B)元素中的任一种,由于这些元素可抑制晶粒生长,与上述 M 元素一起实现热稳定化,从而获得高软磁特性。这种材料用于磁芯研究,大致从 20 世纪 80 年代开始。Fe-Ta-C, Fe-Ta-N 等微晶膜已达到饱和磁通密度 B_s 高于 1.5~1.6 T,磁导率 μ 高于 3 000(1 MHz)的特性。通过下面将要讨论的多层膜化等,在提高软磁特性的同时,正在开展高磁导率、高饱和磁通密度磁头的开发,以适应磁记录介质高矫顽力化的发展趋势。

5.3.7 多层膜磁头材料

坡莫合金膜中间由 SiO_2 膜层间绝缘,以大约亚微米厚的薄膜实现多层化,可降低涡流损耗,提高高频特性,由此做成的积层型磁头已达实用化。最近,人们正在大力开展超薄积层膜的开发研究。这种超薄积层膜是由不同化学组分的数十纳米或以下的超薄膜^①周期性积层获得的,其优良的软磁特性引人注目。这类软磁

^① 参照图 1-25。

材料的重要应用之一是磁记录磁头。以表 5-3 所示的 Fe-C/Ni-Fe 多层膜为例,由于多层膜效应抑制了柱状晶生长(抑制了磁各向异性),微晶化实现了低磁致伸缩。用连续溅射沉积法也容易形成这类化学成分不同的多层结构^①,由此可以获得 Fe-C/Ni-Fe 多层膜等高饱和磁通密度,高磁导率的材料。

这些材料举例如下:

| | |
|---------------------|---------------|
| Fe-C/Ni-Fe | 用于垂直磁记录磁头; |
| Fe-Al-N/Si-N | 用于垂直磁记录磁头; |
| Fe-Nb-Zr/Fe-Nb-Zr-N | 用于硬盘磁头; |
| Co-Nb-Zr/Co-Nb-Zr-N | 用于广播用数字式 VTR。 |

5.3.8 磁致电阻效应(MR)磁头及材料

利用 4.2.2 节(4-3)式所表示的磁致电阻效应进行信号读取,与前面讨论的电磁感应方式不同,磁致电阻效应型磁头属于非电磁感应型磁头。这种新型磁致电阻型磁头具有电磁感应型磁头所不具有的特征,例如记录再生特性与磁头和记录介质间的相对间隙无关,可低速运行等。现正进入批量化生产阶段^②。而用于计算机的大容量磁盘装置(HDD)、微机用 HDD^③ 等的 MR 型磁头则刚开始进入批量化生产。

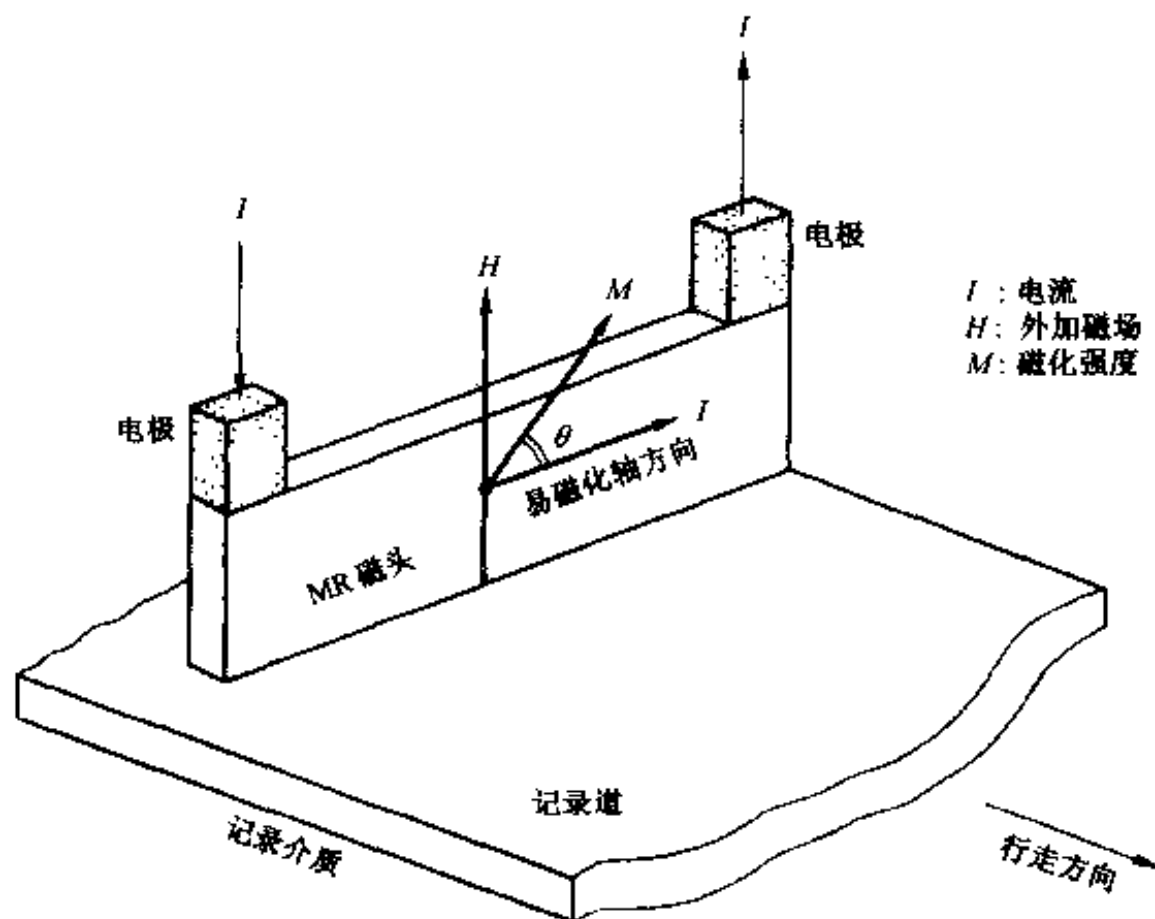
MR 磁头的基本结构如图 5-11 所示,在 MR 效应元件(磁性体,例如坡莫合金薄膜)上附加电极构成。如图 5-11(a)所示,在 MR 磁头中,沿 MR 元件易磁化方向流经电流 I ,而在与其垂直的方向施加外部磁场,则磁化 M 相对于易磁化轴呈 θ 角是稳定的。一般说来, $\theta=0$ 时,阻值取最大值 ρ_{\max} ,而 $\theta=90^\circ$ 时,阻值取最小值 ρ_{\min} 。这样,电阻的变化范围为 $\Delta\rho=\rho_{\max}-\rho_{\min}$ 。图 5-11(b)表示 H - ρ 曲线,其灵敏度相当高。为了得到直线型响应曲线,一般要施加偏置磁场 H_0 ,与信号磁场 H_s 重合,由此可以高效率地读出电阻的变化。

目前,MR 磁头用磁体材料主要使用坡莫合金,其各向异性磁场 H_k 很小是有利的。其中 $\text{Ni}_{90}\text{Fe}_{10}$ 具有最大的 MR 比值 $\Delta\rho/\rho$,可达 5%,偏离此成分时, $\Delta\rho/\rho$ 会变小。另一方面,影响坡莫合金系软磁特性的磁致伸缩、磁各向异性、初始磁导率等也十分敏感地受 Ni,Fe 组分比的影响,因此,实际应用的合金成分多为磁致伸

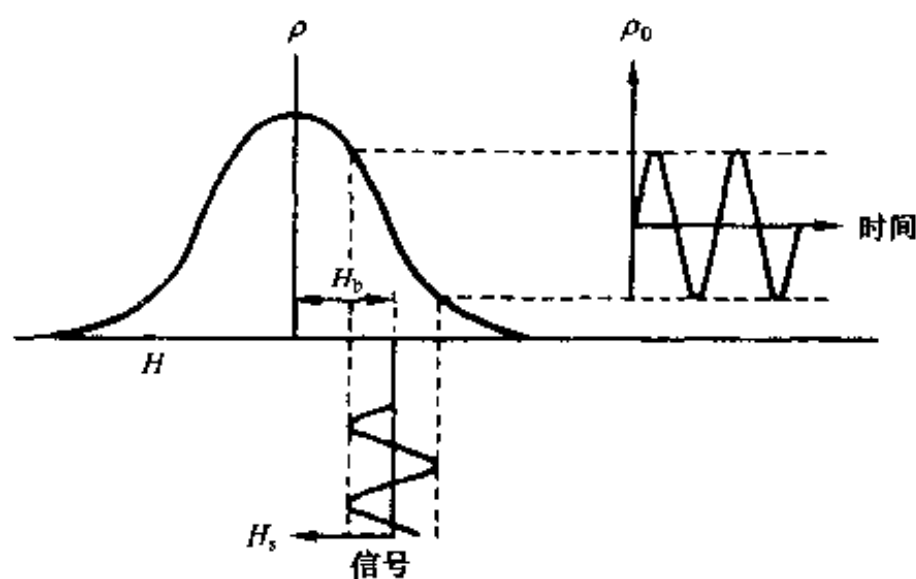
① 由不同化学成分的超薄膜周期积层的结构称为超结构。

② 由于微机软件容量的扩大,记录读取能力高的 MR 磁头正迅速得到推广。

③ 在笔记本电脑用 2.5 英寸型 HDD 中,实现了 2G 左右的大容量化(提高 50%),到 1997 年已在全日本范围内推广。



(a) MR 磁头与记录介质



(b) 信号与出力

图 5-11 MR 磁头记录再生的原理

缩等于零的 $\text{Ni}_{85}\text{Fe}_{15}$ 。高 MR 效应 Ni-Co 系磁性体中, $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}$ 的 MR 比 $\Delta\rho/\rho$ 最大, 可达 6.5%, 但由于其各向异性磁场大, 所以不太适用于 MR 磁头。目前, MR 磁头用磁性体材料还是以坡莫合金为主。但是, 着眼于上述较高的 MR 比, 人们研究了 Ni-Co-Fe 合金的磁学特性。第 9 章将要讨论, 利用人工超晶格获得的巨磁电阻效应 (GMR) 材料以及超巨磁电阻效应 (CMR) 材料, 目前已取得突破性进展, 从而使磁记录在与光磁记录的竞争中又重新回到领先地位。

5.4 磁记录介质及材料

5.4.1 磁记录介质应具备的性质

磁记录介质需要具备哪些性质呢？虽然因采用的装置不同要求各异，但表5-4中列出的基本要求应该是共同的。

表 5-4 对磁记录介质的基本要求

| 基本要求 | 记录介质应具备的条件 |
|-------|--|
| 高出力 | 1) 饱和磁通密度 (B_s) 大 |
| 高记录密度 | 2) 矩形比 (B_r / B_s) 大 (B_r : 残留磁通密度) |
| 低噪声 | 3) 矫顽力 (H_c) 在磁头可允许的范围内尽可能大 |
| 高可靠性 | 4) 作为磁化反转的单位 (小磁体) 的体积应尽量小, 而且其大小及分布均匀 |
| | 5) 磁学特性分布均匀, 随机偏差小 |
| | 6) 表面平滑, 耐磨损、耐环境性优良 |
| | 7) 磁学特性对于加压、加热等反应不敏感 |
| | 8) 化学的、机械的耐久性优良 |
| | 9) 不容易带电 |

关于磁学特性,作为磁记录介质,要求其饱和磁通密度高、矫顽力高、磁滞回线具有良好的矩形性是不言而喻的。不过,就矫顽力而论,它还受到磁头性能的制约。按经验,对于涂布型记录介质来说,其矫顽力的上限大约为磁头磁芯材料饱和磁化强度的 $1/6 \sim 1/8$ 。矫顽力再高,则记录不完全,特别是当进行重写时,由于原来存在的信息不能完全消除而出现严重问题。

随着记录密度的提高,磁头间隙变得越来越窄,与此相应,间隙的深度必须变浅。而且,无论是从高频特性还是从耐久性角度,都逐渐采用属于陶瓷类的铁氧体作为磁芯材料,以代替以前采用的金属系磁性材料。

然而,铁氧体最高的饱和磁化强度 $J_s = 0.56 \text{ T}$,是比较低的,因此,对于涂布型磁记录介质来说,允许其矫顽力最大为 60 kA/m ,这样就限制了新记录介质的开发。为此,对磁头进行了一系列改进,例如,在铁氧体磁芯的间隙两边,采用饱和磁化强度大的金属磁体,做成所谓 MIG (metal in gap) 磁头,或者是在陶瓷基板上形成金属磁性体薄膜构成磁芯,做成薄膜磁头,缓和了上述的限制。

这样,矫顽力为 120 kA/m 左右的记录介质也达到实用化水平。与此同时,进一步提高磁芯材料饱和磁化强度的研究一直在积极进行中。今后,具有更高矫顽力的磁记录介质将逐步实用化。

磁记录介质中,磁性粒子的尺寸、形状及尺寸分布,磁性颗粒分散的均匀性等,

不仅对于饱和磁通密度 B_s 、矫顽力 H_c 等基本的磁学特性至关重要,而且对于表面的平滑性也有很大影响。近年来的高密度记录装置的记录波长在 $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 以下,记录道宽为 $2 \sim 3 \mu\text{m}$,因此,从抑制噪声的角度看,上述因素对于高密度记录来说也是极为重要的。特别是关于表面平滑度,一般要求磁头与介质间的距离应与记录波长不相上下,因此改善表面平滑度是实现高密度化的关键之一。但是,如果表面过于平滑,容易造成磁头吸附在记录介质表面上,从而耐久性方面会出现问题,因此应选择最佳平滑度。

记录介质磁性层的厚度也是影响记录密度的因素之一。在磁盘等装置中,为了记录信息的更新,需要进行直接重写,即在消除原有信息的同时,直接进行新信息的写入。在这种情况下,特别是在进行长波长的记录时,残留在深层的信息会成为噪声的根源。因此,在高密度记录中,选择尽可能薄的磁性层更为有利。但如果太薄,又得不到足够的出力。一般认为膜厚应该与信息被记录的深度大致相等,实际上膜厚可取记录信息波长的 $1/4$ (对于数字式记录来说,大致为 1 个比特长度的 $1/2$)。基于上述情况,涂布型介质正逐渐被薄膜型介质所取代,采用的方法包括电镀、真空蒸镀以及溅射镀膜等,由此可获得更薄、更均匀且致密的记录介质层。

若以单位体积的记录密度为衡量标准,对于磁带来说,带基的厚度也是应该考虑的因素之一。在保证足够的刚性、强度、表面平滑性、化学稳定性、耐久性等记录介质必不可缺的性能的前提下,希望选择尽量薄一些的带基。一般采用 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 厚的 PET^① 带基,近年来也在开发代用品,如 PEN^② 及聚胺酯等, $10 \mu\text{m}$ 以下的带基也已达到实用化阶段。

5.4.2 记录媒体的制作工艺

利用磁学方法存储信息的记录媒体,包括磁带(ATR、VTR)、磁盘(硬盘^③、影盘、软盘等)、磁卡、磁鼓等,形式多种多样。但就磁记录介质磁性层来讲,分磁粉涂布型和磁性薄膜型两大类,后者从 20 世纪 70 年代后半期开始推广。以磁盘为例,其结构如图 5-12^④ 所示,对于磁带来说,带基多用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜等高分子薄膜。为对各种工艺过程先有一个初步了解,图 5-13 表示涂布型磁带所用的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CrO_2 , 钡铁氧体粉料的制备工艺流程;图 5-14 表示磁盘制作工艺流程;

① PET(polyethylene terephthalate):聚对苯二甲酸乙二醇酯。

② PEN(polyethylene naphthalate):聚对苯萘乙二醇酯。

③ 硬盘装置(HDD)正向小型化、大容量化方向发展。磁盘一般以直径的大小(单位:英寸)来区分,如 2.5 英寸,3.5 英寸,5.25 英寸,8 英寸,14 英寸盘等等。

④ 在磁盘结构设计及加工制造中要充分保证耐磨性等机械强度等方面的要求。图中所示的实例是为了增加耐磨性,在膜层中加入 Al_2O_3 颗粒,或者在组织结构等方面采取措施,用以保护磁性膜。

图 5-15 表示磁性薄膜连续蒸镀及溅射镀膜的原理。有关细节将分别在后面讨论。

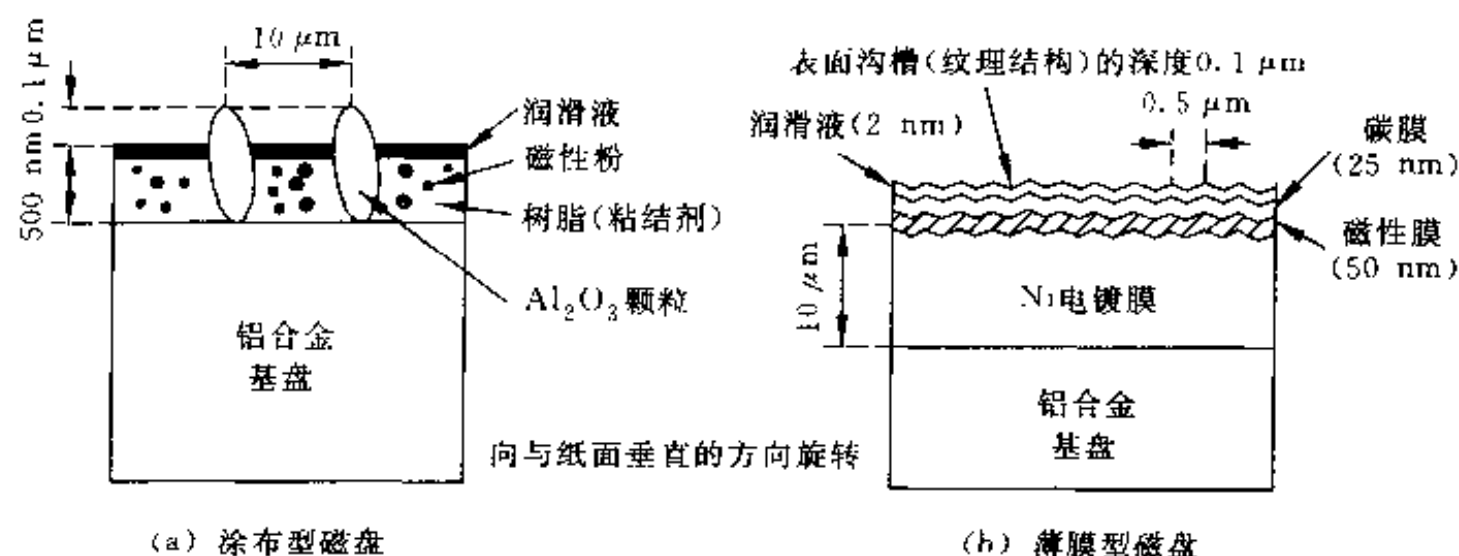


图 5-12 为增加耐磨性的磁盘基本结构(断面)

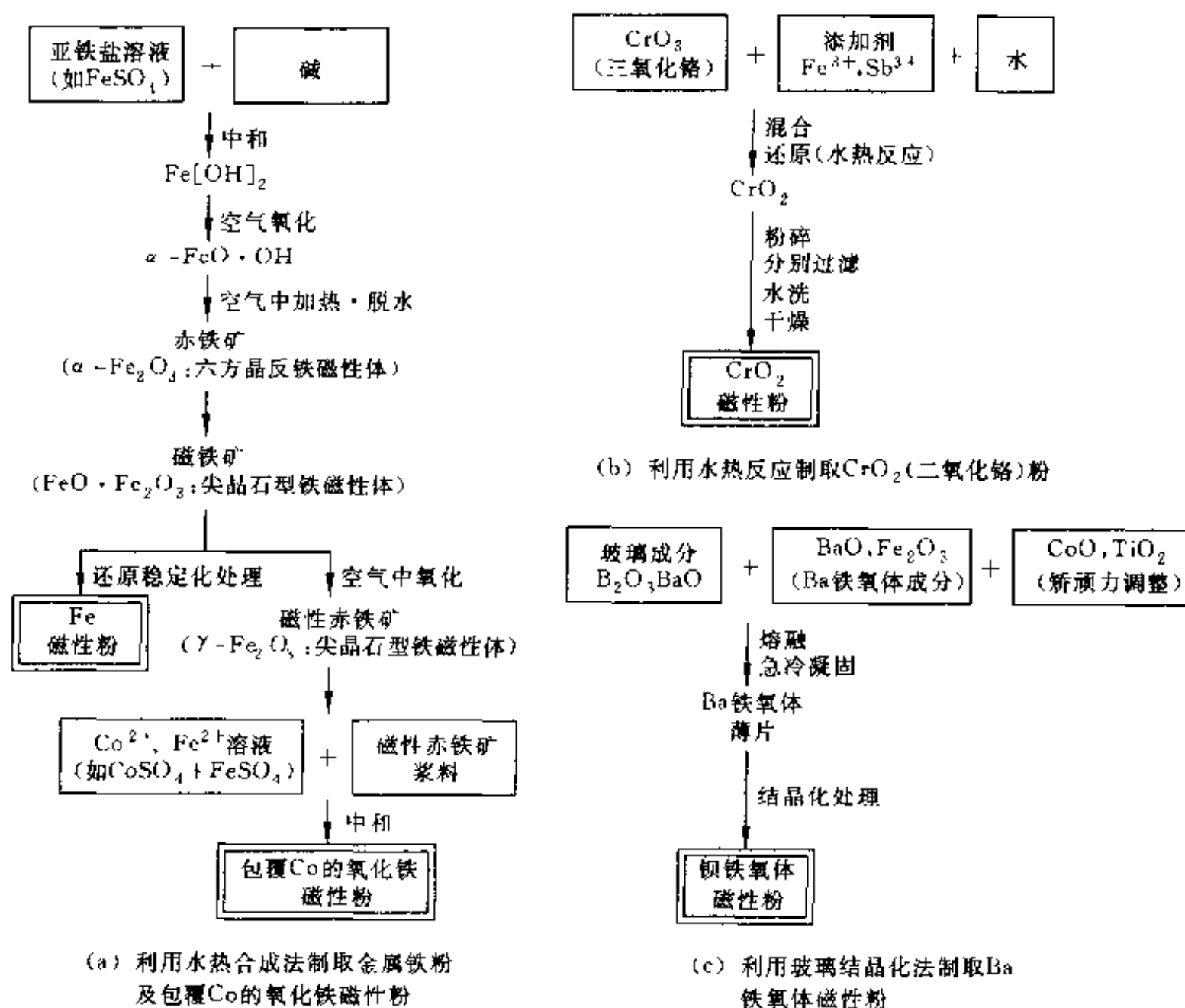


图 5-13 各种磁性粉的制作工艺流程

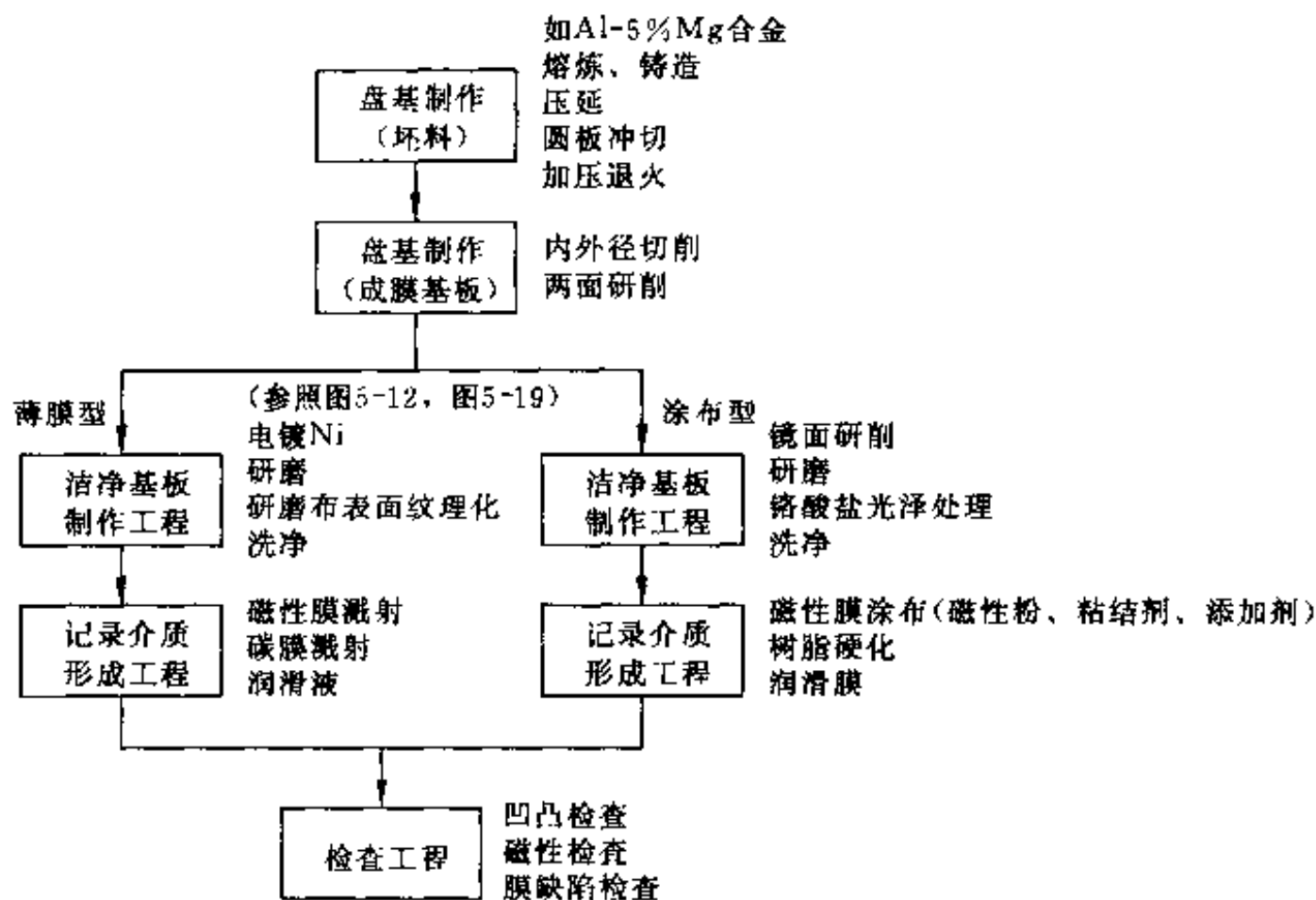


图 5-14 磁盘制作工艺流程图

实用化磁记录介质应具备下述条件：

- ① 在常温、常压附近,可进行高密度、大容量的信息记录；
- ② 能保证长期的可靠性^①(包括耐磨损、耐环境性等)；
- ③ 能保证反复的记录、再生和清除；
- ④ 存储信息的稳定性；
- ⑤ 为保证更高的再生灵敏度,要求记录介质具有高饱和磁化强度(高饱和磁通密度)、最佳矫顽力(近年来有向高矫顽力方向发展的倾向)、高矩形比等磁学特性；
- ⑥ 价格便宜；
- ⑦ 资源有保障,无公害等。

除此以外,对于水平磁化模式和垂直磁化模式,为了实现高密度化,分别还有下述特殊要求。

对于水平磁化介质：

- ① 应避免旋转磁化模式,从而需要薄膜化；
- ② 应避免由于薄膜化引起的再生电压降低,从而需要探索高饱和磁通密度材

① 在给定的条件下、规定的期间内,能保证所要求的功能的特性,简称为寿命。

料,如金属系材料,例如 Fe 系、Co 系等;

③ 应避免退磁效应,从而需要探索高矫顽力材料,如 $\text{Co}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe(金属)等。

对于垂直磁化介质:

① 垂直磁各向异性要强(垂直磁各向异性能 K_{\perp} 要高)^①;

② 如图 1-15(a)所示,易磁化方向的磁滞回线为矩形,具有高残留磁化强度(高残留磁通密度)。

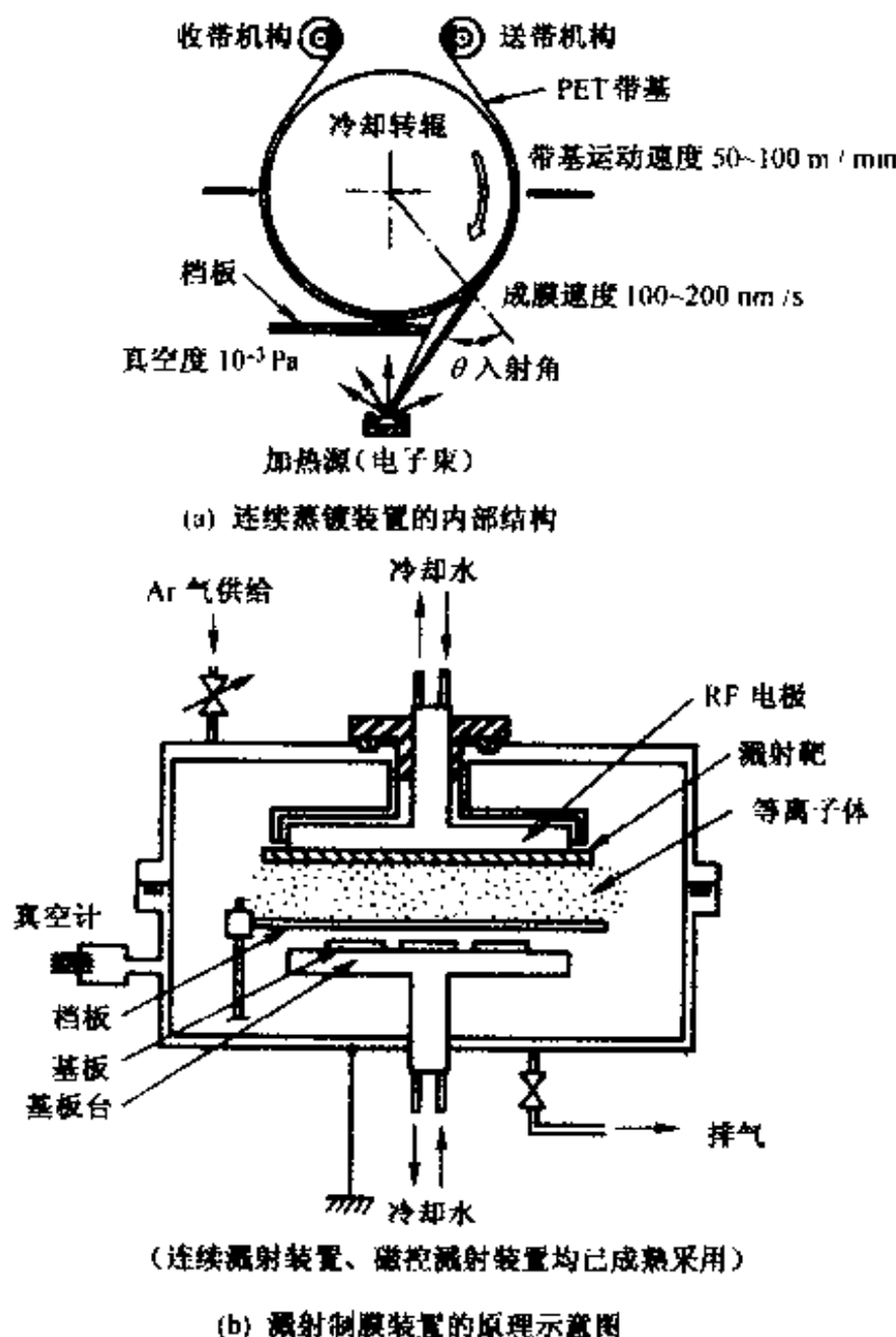


图 5-15 薄膜磁性介质的沉积方法

以上是对磁记录介质共同的、基本的要求,以下针对不同的媒体,按磁带、磁

^① 磁性薄膜的磁化趋向垂直于膜面方向的功能称为垂直磁各向异性。一般将自发磁化处于膜面之内时的静磁能与垂直于膜面方向时的静磁能之差称为垂直磁各向异性能(用 K_{\perp} 表示)。

盘、磁卡以及垂直磁记录的顺序分别加以讨论。

1. 磁带

如表 1-8、表 5-1 所示, Fe_3O_4 磁性微粒子涂布型磁带、环形磁头、交流偏置法的发明是磁记录技术达到实用水平的标志。磁带技术的发展可以说是整个磁记录技术发展的支柱。磁带如图 5-16(图中所示为涂布型磁带)所示,是在带基(例如 PET 薄膜^①)上,沉积磁性层并构成复合材料膜层结构。目前, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 针状微粒子涂布型磁带作为适销产品已大批量生产。录音、录像磁带^②的发展如表 5-1 所示,20 世纪 50 年代在计算机及录像技术中采用。此后,磁带经历了记录的高密度化(短波长化)、数字记录化,并满足各类用户不同的使用要求等等,并逐渐向磁盘等其他形态扩展。

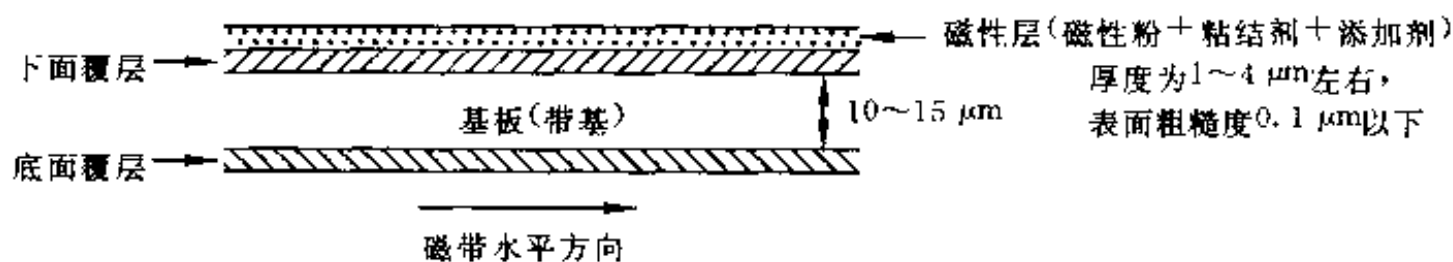


图 5-16 磁带断面结构(涂布型磁带)

从磁性层在带基上的附着技术看,如图 5-17 所示,磁带逐渐从涂布型记录层方式向薄膜记录层方向进展。涂布型记录层的基本组成为磁粉和粘结剂,前者由图 5-13 所示的各种不同工艺制取,后者的作用是利于粉末均匀取向,并使磁粉与

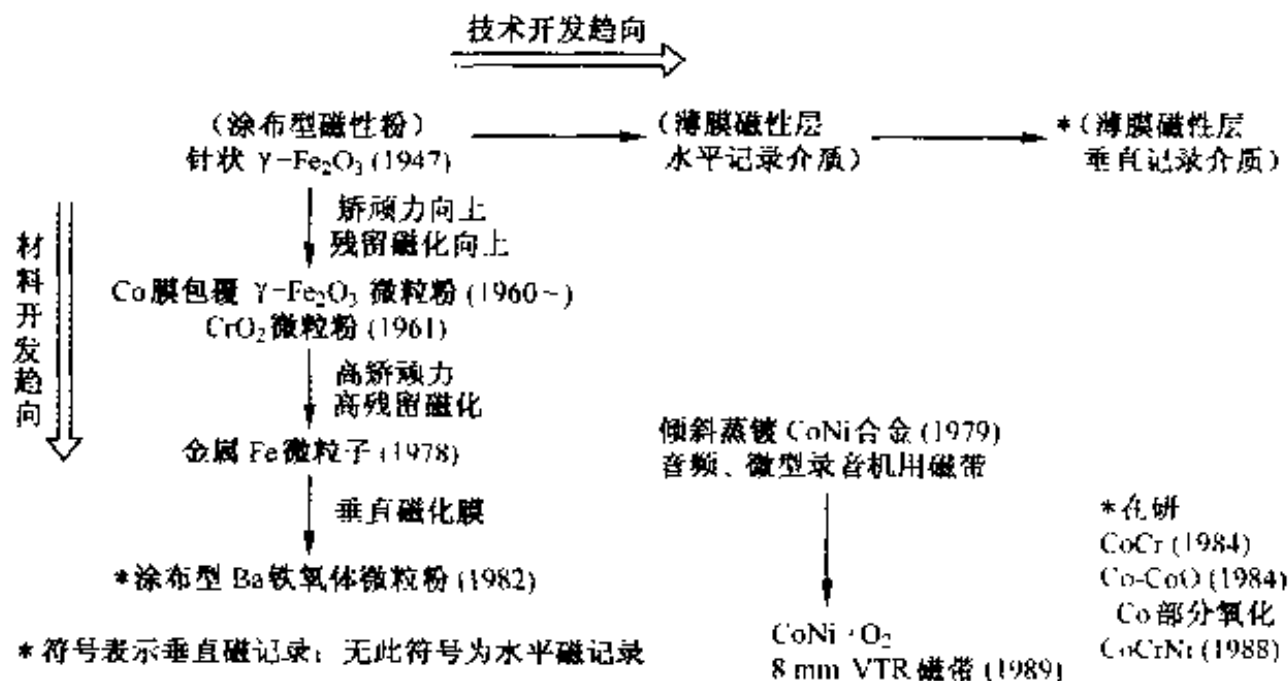


图 5-17 磁带用磁性层的进化(以实用化为标准)

① 聚对苯二甲酸乙二醇酯。于 1963 年前后作为磁带带基而开始应用,首先是用于音乐录音盒式磁带,现在仍为各类磁带带基的主要材料。

② 从用途上讲,其主体为录音用磁带、录像用磁带。

带基牢固地粘结。为了提高磁粉的分散性,一般要加入界面活性剂,此外,为了防止带电、磁头行走平滑、提高耐磨性等,往往还要加入各种添加剂等。其制作工艺流程如图 5-18 所示,软盘的制作工艺与此基本相同。

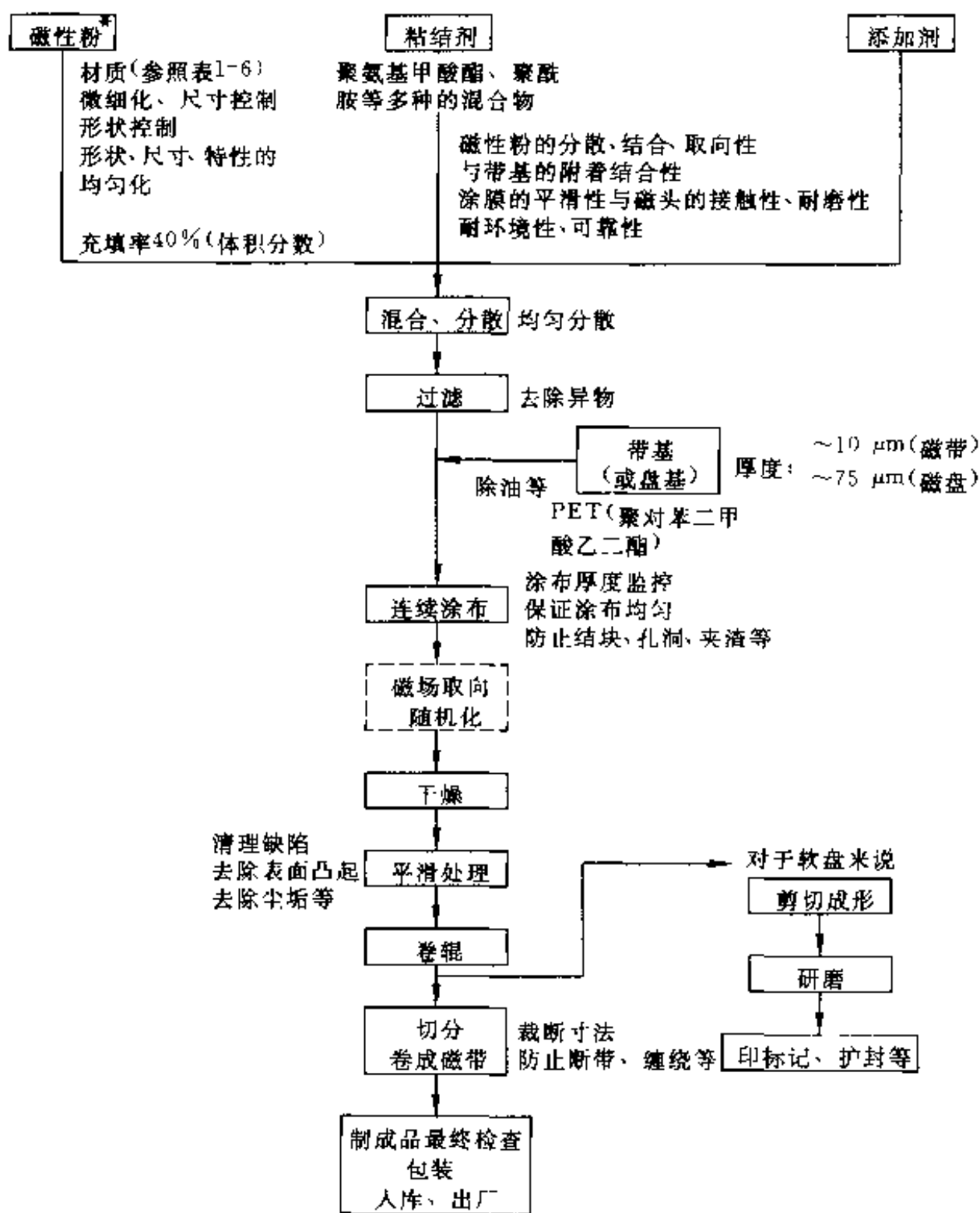


图 5-18 涂布型磁带的制造工艺流程

* 参见图 5-13

涂布型磁带如 VTR 等,运行中采取磁头与磁性层接触并在其上行走的方式,为提高行走性能及可靠性,采取图 5-18 所示的制造流程。磁粉、粘结剂、添加剂的制作、混合、分散等,作为前道工序对产品质量影响极大。而且,前道工序的缺陷难以在后道工序中补救。因此必须严格控制。由于磁粉的进一步微细化,表面平滑化及磁场取向等变得困难,因此,涂布工序也是整个工艺流程的关键。

磁带在以涂布型为中心的发展过程中,提高记录密度、提高再生出力,一直是研究开发的重点与目标。为此,首先开发了高矫顽力、高残留磁化强度材料。其关系汇总于图 5-17 中,一并参照表 1-6,可以更好地理解。同时参照图 5-1 及图 5-7,可以清楚地看出记录密度按时间提高的过程。如前所述,为提高记录密度,必须缩小比特(信号波长)长度,而缩小比特长度不可避免地会加剧退磁效应,从而使比特总磁矩减小,结果再生出力降低。因此,薄膜化是必不可少的。从材料角度出发,有必要开发高矫顽力、高残留磁化强度的材料。随着记录密度的进一步提高,仅靠水平方向磁化记录的薄膜化已不能满足要求,实现高密度化的最佳途径为垂直磁化模式,由图 5-17 可以看出,从薄膜化向垂直磁化模式的进展过程中,材料沿对角线方向发展。

回过头来再看涂布型磁带,其磁粉比率大约为 40%,并未发挥出其饱和磁化强度的全部潜力。相比之下,薄膜记录层磁带采用在带基上沉积 100% 的磁性材料,很适用于高再生出力、高记录密度。制造方法以真空蒸镀和溅射法为例示于图 5-15 中,是使被沉积的磁性材料蒸发或溅射,并沉积在带基上。常用的沉积方法有下述三种:

① 电镀法;

② 真空蒸镀法(生产效率高);

③ 溅射法(普通溅射法比真空蒸镀法的成膜速度慢,但除垂直磁化膜之外,还能很方便地制取各种合金膜,而且磁控溅射法的生产效率与真空蒸镀法不相上下)。

采用真空蒸镀法制取磁带时,为了提高生产效率及水平方向矩形比,目前主要采用成卷的长尺寸带基,连续送带、卷带,倾斜蒸镀,如图 5-15(a)所示。倾斜蒸镀可使柱状结构倾斜生长,即可使图 2-30 所示的柱状结构相对于基板具有一定的倾斜角度。采用电子束蒸发在带基上沉积磁记录层的过程说明如下:整个系统由送带、蒸发(真空系统)、卷带三部分组成。送带速度、带基张力要精确控制。尺寸大约为 $10\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ (厚) \times 数 km(长) $\times 500\text{ mm}$ (宽)的 PET 薄膜带基从送带系统送入蒸镀室,绕在旋转圆筒上,随着圆筒的旋转,在带基运动的同时,磁记录薄膜沉积于其上。成膜用的原料由电子枪发出的电子束熔化、蒸发,在较高的真空度下,在带基上倾斜沉积。送带速度及成膜速度一般如图 5-15(a)中所示,旋转圆筒要冷却,其温度一般控制在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。

作为薄膜磁带的磁记录层材料,为了获得理想的磁性能,对 Fe、Co、Ni 等铁磁性元素及其合金进行了充分的研究。特别是如前所述,利用沉积过程中入射角与膜面内各向异性的相关性,采取倾斜沉积,可以获得高矫顽力的 Fe、Co、Ni 的膜层。与此同时,对 Co 系统的研究开发也十分活跃,例如,通过在成膜过程中加入适量的氧,制取 Co+部分的 Co 氧化物,倾斜蒸镀的 Co-Ni(O_2)等,可以获得磁学

特性及耐久性均优良的磁性膜。目前,倾斜蒸镀 Co 合金膜音频微型带,如 8 mm 高密度 VTR 带等都已面市。

2. 磁盘

磁盘由在圆盘状盘基表面附着磁记录介质层构成,在计算机普及的同时,由于其高存储容量、随机存取容易、迅速等优点,已成为数字式记录、存储媒体的主要形式。常用磁盘分硬盘(hard disk)和软盘(floppy disk, flexibility disk)两大类,前者是在厚度为 1~2 mm 的铝合金(例如 Al-Mg 合金)盘基上附着磁记录层,后者是在可挠性 PET 盘基上附着磁记录层,二者及派生类型的基本结构如图 5-19 所示。硬盘的制作流程见图 5-14;涂布型软盘的制作流程参考图 5-18。

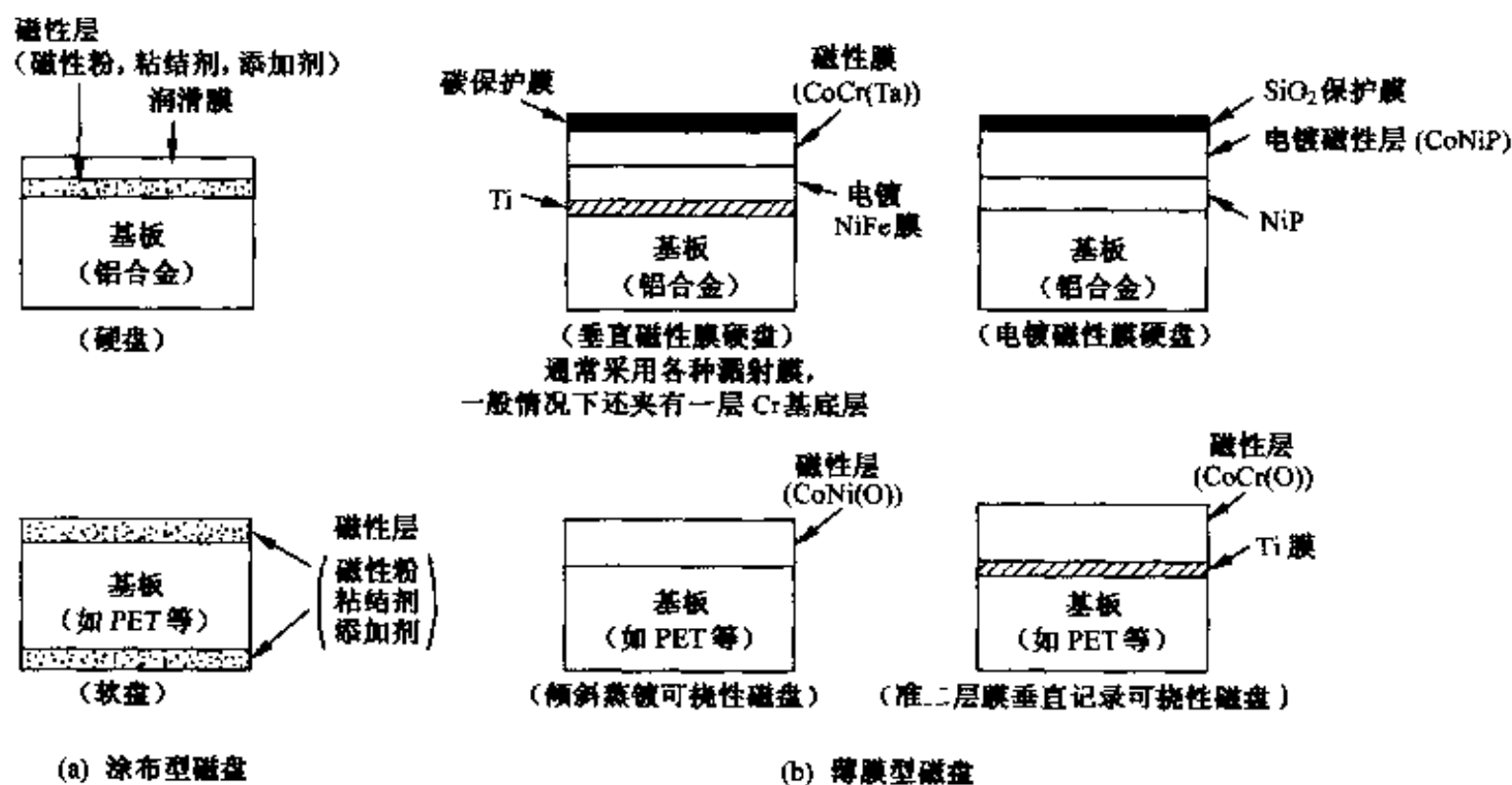


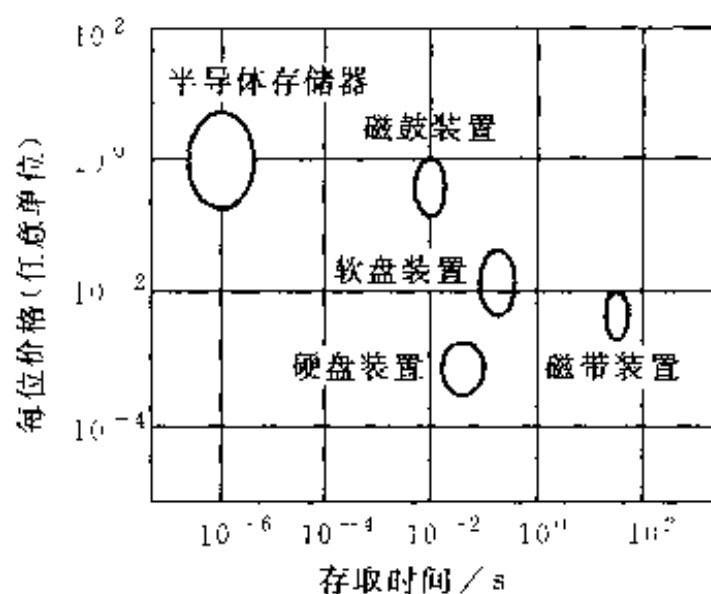
图 5-19 各种磁盘的结构示意

无论硬盘还是软盘,从磁记录介质材料看,最开始采用的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 至今仍占主导地位,磁盘应与磁带同样的市场需求,并以几乎相同的趋势,即按涂布型^①→薄膜型→垂直记录型的顺序,在发展进化之中。图 5-20 是各种存储媒体市场特性的对比,分别按每存取时间^②的单价(任意单位)及存储容量(比特/装置)表示。图 5-20 是经常使用的图,尽管图中采用的数据并不是最新的,但依据存储容量、每比特单价与存取时间成反比的关系,对应不同的用途可灵活运用。

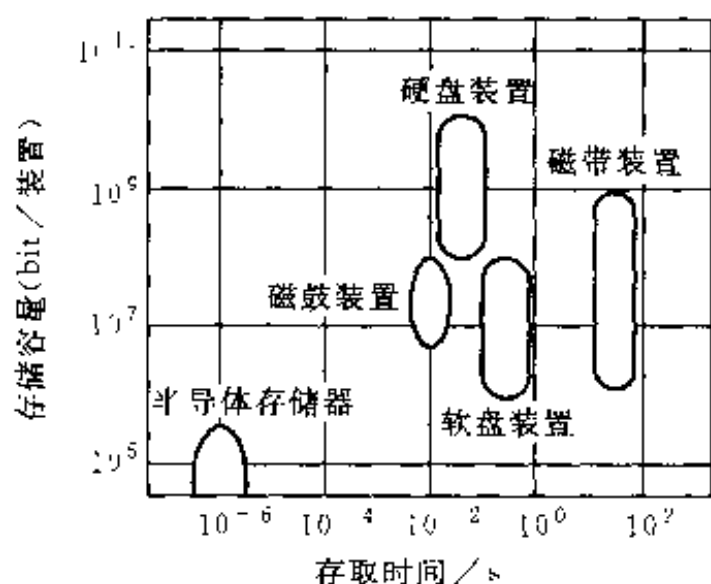
磁盘的发展也与磁带类似,由涂布型介质的改良、开发,紧紧对应高密度化的

① 涂布型的充填率一般为 30%(体积分数),为了获得较高的磁记录介质密度,需要采用薄膜型。

② 到目的数据读出所需要的时间。



(a) 每位的价格及存取时间



(b) 存储容量及存取时间

图 5-20 各种存储媒体市场特性的比较

需求,经由金属薄膜介质,现正向垂直磁化模式介质的方向发展。

如图 5-19 所示金属薄膜介质,有电镀介质、溅射介质、蒸镀介质等。在硬盘的制作中,以容易获得各向同性特性的电镀介质和溅射介质为其介质主要形式。在材料上,由于密排六方结构具有较强的 c 轴磁各向异性,如图 2-23(b)所示,因此以容易获得高矫顽力的 Co 合金系为主体,也有些仍使用 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

电镀介质薄膜磁盘可以用电镀^①和电解镀^②(又称为化学镀)两种方法制取。

① 又称溶液电沉积。是在常温或一定温度下,利用电解反应形成薄膜的方法。其原理是,在电镀槽中使被镀侧的材料为阴极(负极),要镀的材料为阳极(正极),并使电流通过电解液。按照法拉第电解定律,阳极侧的材料会不断溶于电解液,而要镀的材料会不断在阴极表面析出沉积。利用该原理的溶液电沉积法即为电镀。

② 又称化学镀。将被镀材料浸入溶解有要镀材料的溶液中,利用氧化还原反应,使要镀材料在被镀材料表面析出、沉积的方法。

在开发的 CoNi 合金系代表性的电镀介质薄膜材料中,有由电镀法制取的 CoNiP, CoNi,由化学镀制取的 CoNiP,CoP 等。电镀型薄膜磁盘被公认达到实用化的证据是日本 NTT 公司通信服务用大型情报处理系统(通称 PATTY,1982 年)使用了化学镀磁盘。

在电镀过程中,根据法拉第电气分解定律,通过控制电流密度即可控制膜的形成,而且根据电解液的 pH 值、合金元素的含有率等,可使矫顽力及析出层的成分组织变化。如第 2 章所述,饱和磁化强度是物质的固有磁学特性,而矫顽力和矩形比取决于晶体的生长组织和膜厚等,属于后天的磁学特性。

电解镀或化学镀取决于镀液的条件,而且对于镀液中被沉积金属成分、pH 值、杂质及镀槽的清洁度等都是十分敏感的。化学镀 Co 合金膜时添加 ZnO,对膜层结构的微细化十分有效;化学镀 CoP 膜时添加 W 及 Mn,对于促进 α -Co(密排六方结构)的 c 轴取向十分有效,而且通过优化工艺参数可以获得微细组织结构。

下面讨论硬盘中采用的溅射膜介质。介质材料以 Co 合金系为主体。为了获得晶体磁各向异性大的微结构,需要 Co 合金晶粒沿特定方位生长,为此需要 Cr 打底层。Cr 为体心立方结构,如图 2-23(a)所示,其点阵常数 $a=0.289\text{ nm}$,晶胞中(110)面的一个边长为 a ,另一个边长为 $[\bar{1}10]=\sqrt{2}a=0.408\text{ nm}$ 。Co 合金以 CoNi 合金为例,如图 2-23(b)所示,为密排六方结构,其易磁化面(10 $\bar{1}0$)的 c 轴边长 $c=0.407\text{ nm}$,因此与 Cr 的易磁化面(110)的边长具有相当好的匹配性。这样,密排六方 CoNi 晶粒的(10 $\bar{1}0$)晶面躺在体心立方 Cr 的(110)晶面上进行外延生长,由于面内取向容易,从而可以改善矩形比。实际上,还开发了 CoCrTa/Cr 及 CoCrPt/Cr 等其他的 Co 合金/Cr 型的磁盘,表 5-5 汇总了这些磁盘的磁学特性。

表 5-5 溅射薄膜磁盘的磁学特性

| | 饱和磁通密度 B_s/T | 矫顽力 $H_c/\text{kA/m}$ | 矩形性 | | 膜厚 /nm | 保护膜厚度 /nm | 备注 |
|--------------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------|------------------|-----------|--------------|----------|
| | | | B_r/B_s | 矩形比 M_r/M_s | | | |
| $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 0.33 | 56 | 0.75 以上 | — | 170 | 50 | 1982 年 |
| CoNi(M)/Cr | ~ 1 | 64~72 | 0.8 以上 | 0.8~0.9 | 50~70 | 30(C) | 1987 年 |
| CoCrTa/Cr | ~ 0.8 | 80~120 | — | 0.95 | 50~70 | 30(C) | 1990 年 |
| CoPtCr/Cr | — | 127~144 | — | 0.7~0.8 | — | 12.5(C) | 1989 年实验 |

经典的二极溅射镀膜装置如图 5-15(b)所示,所需要的溅射膜沉积在真空室中位于靶对面的基板表面上。溅射镀膜的原理如下。首先对真空室抽真空,而后通入 Ar 气等,在一定的 Ar 压力(如 1 Pa)和电压(如 1~2 kV)下发生气体放电,产生等离子体。靶由被沉积的原材料构成。由于靶上加有数千伏的负电压,被加

速的 Ar^+ 将以一定的能量轰出靶,使靶材中的原子被碰撞离位。由于离位原子的反复作用,有可能使靶表面的原子获得足够的能量以克服周围原子的束缚,而脱离靶表面成为溅射原子。这种由荷能粒子轰击,使靶表面原子被碰出的现象称为溅射(sputtering)。溅射原子以与人射离子相反的方向离开靶表面,沉积在与靶相对布置的基板表面。

靶表面原子被溅射出的同时,由于离子轰击,靶表面还会产生 γ 电子(二次电子), γ 电子离开靶表面向阳极的加速过程中会碰撞原子,使其电离,新生成的离子源源不断地补充到放电空间的等离子体中,因此, γ 电子是维持气体放电的关键。

图 5-21 所示的磁控溅射是在靶下部布置磁铁,使其产生的磁场与靶表面平行,并与电场垂直。在相互垂直电磁场的联合使用下,二次电子沿靶表面的“跑道”作圆滚线运动(见图 5-21(c)),增加了与气体原子碰撞电离的机会,从而可实现低温(指靶的温升高、基片的温升高)、低损伤(对基片及膜层的损伤小)、低工作气压(如 10^{-2} Pa 等)、高沉积速率(可超过真空蒸镀)的薄膜沉积。膜层质量好,特别适合于大面积的连续化生产。但应特别指出的是,对于铁磁性靶材,为了防止磁场短路,需要采用 GT 靶(即在靶表面垂直于磁场方向开设沟槽)或薄型靶等。

磁控溅射膜层的微细结构依制作工艺条件不同,可分为四种类型,如图 5-22 所示,按图中所示的区域不同,微细结构特性如下:

区域 1(ZONE-1): Ar 压力高、基板温度低($T_s/T_M < 0.3$, T_s 为基板温度, T_M 为薄膜的熔点),对应的微细结构为:含有大量空隙及气孔,缺陷多、结构粗糙。从而密度低,电阻率高。

区域 T(ZONE-T): Ar 压力低、基板温度低($T_s/T_M < 0.3$),对应的微细结构为:致密的纤维状结构,电阻率低,表面反射率高,耐环境性优良。垂直磁记录介质适合采用这种工艺成膜。

区域 2(ZONE-2): 基板温度高($0.5 > T_s/T_M > 0.3$),对应的微细结构为:致密的柱状结构,但柱径尺寸较大。

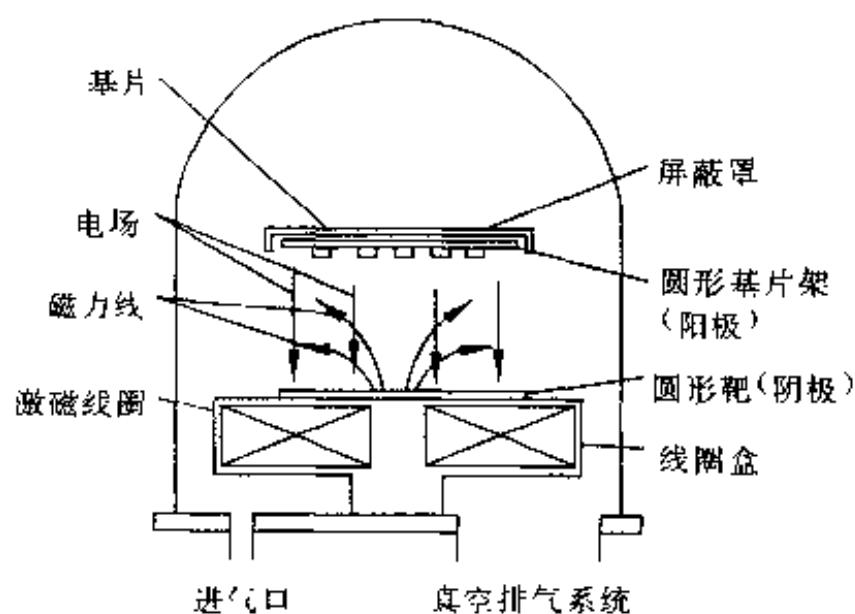
区域 3(ZONE-3): 基板温度进一步升高($T_s/T_M > 0.5$),对应的微细结构为:柱状结构消失,具有各向同性微细结构,与块体材料的性质相近。

上述几种类型的微细结构,在许多金属薄膜及绝缘体薄膜中都已得到确认。即使溅射方式不同,但微细结构的基本倾向相似。

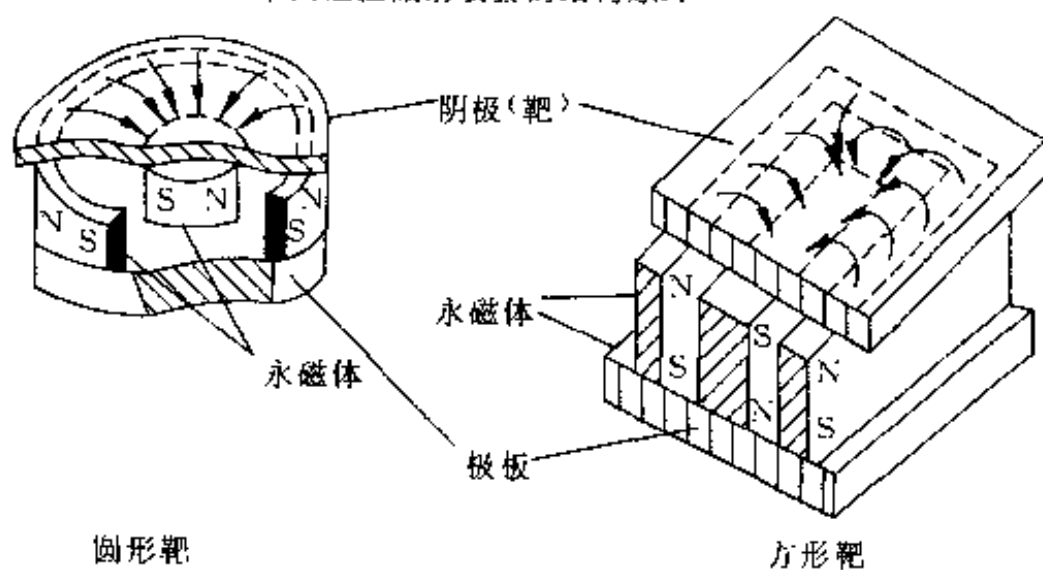
从图 5-15(b)、图 5-21 可以理解,溅射沉积中溅射源为平面状,范围很宽,溅射原子相对于基板来说,近似垂直入射,而且入射原子的能量高^①。因此,膜层与基

^① 入射原子的能量呈一定分布,其最可几能量大约为 10 eV,相对于电子束蒸发真空蒸镀沉积原子的能量大约为 0.2 eV,显然要高得多。

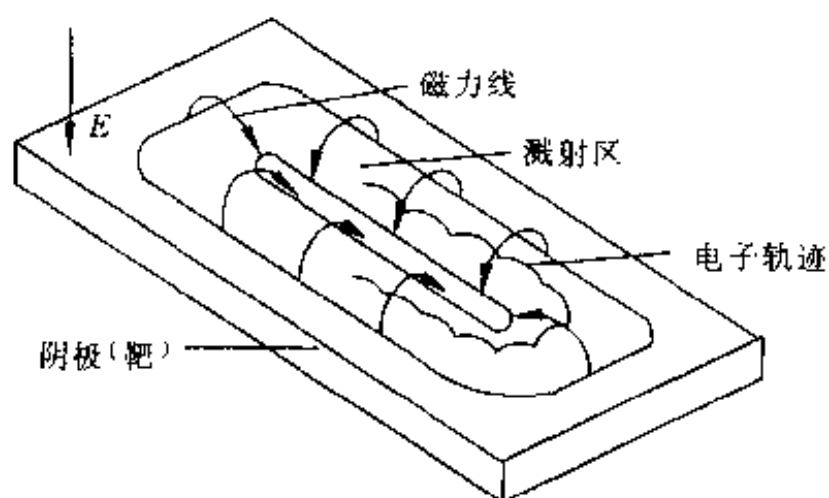
板的结合强度高、膜层均匀致密。通过调节成膜条件,可以在相当宽的范围内控制膜层的微细组织、膜层的化学组分、膜层厚度及其均匀性等。作为记录介质,噪声低,利于提高记录密度。目前的薄膜磁盘多由溅射法制作,而且溅射装置较容易从



(a) 平面磁控溅射装置的结构原理



(b) 溅射靶的磁场布置



(c) 二次电子在相互垂直的电磁场作用下沿“跑道”作圆滚线运动

图 5-21 平面磁控溅射的工作原理

批量式过渡到连续式^①。总之,作为高效益的工业化生产,溅射镀膜法是非常有效的。

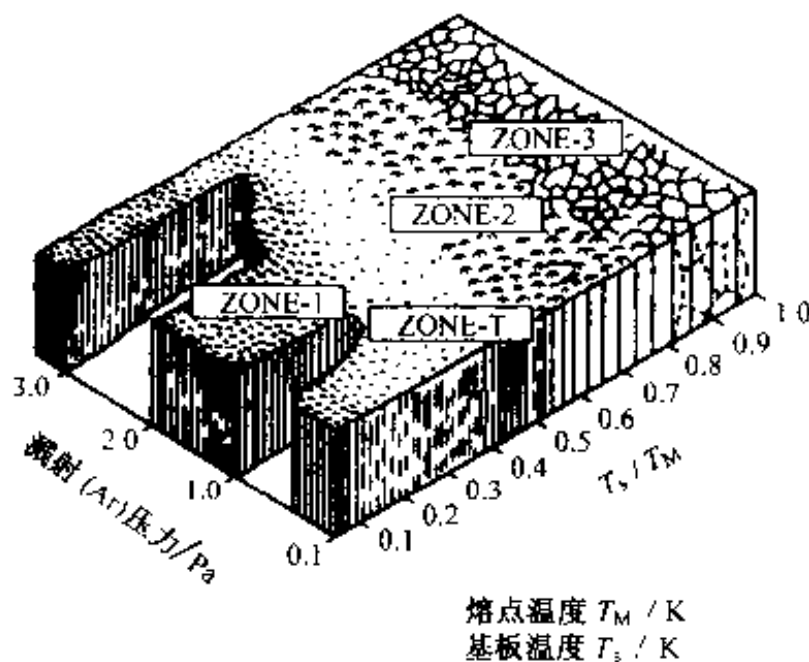


图 5-22 磁控溅射金属薄膜的微细结构模型

为了提高记录密度,除了如上所述要对记录介质进行改进、开发之外,还必须提高加工技术、加强质量管理等。在图 5-14 所示的磁盘制作工程中,每道工序都有严格的质量保证(Quality Assurance, QA)要求。特别是确保平坦度、表面粗糙度是难度很高的品质要求。以硬盘装置(HDD)用光盘的主流产品 3.5 英寸硬盘为例,对于外径 95 mm,内径 25 mm,盘厚 1.27 mm 的磁盘来说,其平坦度为 5 μm ,表面粗糙度为 0.05 μm ,这种要求是极高的。而且,磨损强度(耐磨性)、机械强度等也必须改善,与高密度化的要求相适应。

3. 磁卡

磁卡由于方便信息的存储、读出,使用方便、安全、快捷,保密性好,已逐渐与我们的日常生活密不可分。其中包括银行卡、信用卡,以及电话、乘车、入场券等用的预售卡等等。目前采用的磁记录介质主要是涂布型 γ -铁氧体、Co/ γ -铁氧体、Ba 铁氧体等(见表 1-6)。

从磁卡的种类看,分数字式记录和模拟式记录两大类,按用途也可分为全面磁性层和部分磁性层等不同类型。目前实际应用的例子有:

① 数字式记录型:又分为全面磁性层式:键卡、管理卡、ID 卡、乘车券卡等;部分磁性层式:现金卡、各种通行券、磁保险卡、乘车券卡等。

② 模拟式记录型:又分为全面磁性层式:声片(sheet);部分磁性层式:声卡。

^① 被加工材料连续地通过一系列的装置,进行流水线式加工处理的方式称为连续(tandem)方式;与此相对,每道工序单独进行的方式称为批量(batch)方式。

5.4.3 涂布型介质

1. 涂布型介质的结构

图 5-23 是磁带结构示意图,带基通常采用 $10\sim 20\ \mu\text{m}$ 厚的 PET,一般要在带基的上下两面预埋附 Al_2O_3 微粉等,形成微细的凹凸,以利于磁头及导销与磁带间的滑动。在这种带基之上涂布磁记录层。这种记录层是在有机粘结剂中,配入确定比例的针状磁粉(最近也开始使用盘状的钡铁氧体磁粉)、增加耐磨性的 Al_2O_3 或铁丹粉、防止带电用的碳粉等构成的,最后在其表面涂覆适当的有机润滑剂。最近,又开发成功多层涂布技术,即磁性层、基底层均由多层涂布来完成,由于涂膜薄层化技术的飞跃性进展,由涂布型介质实现高密度记录的技术也取得突破。

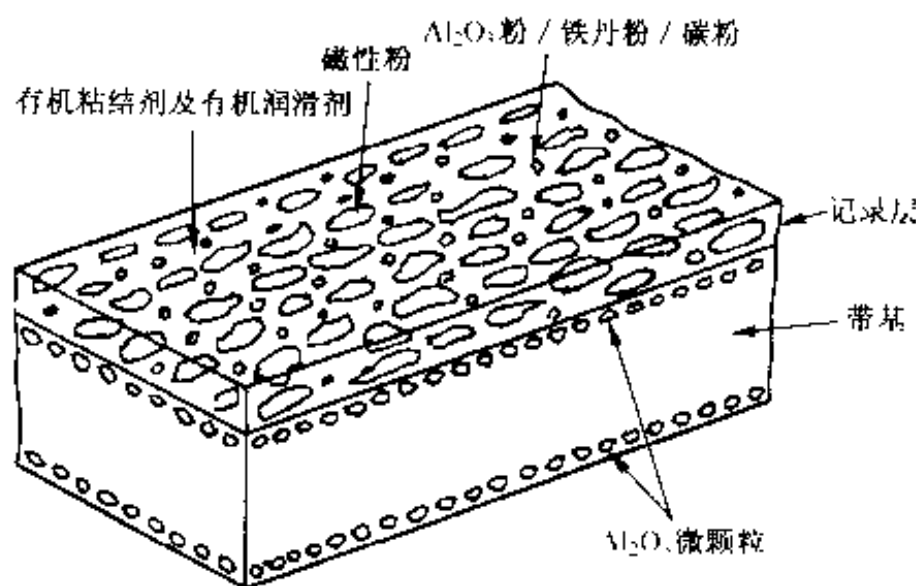


图 5-23 磁带的结构

在涂布工序中磁场的作用下,应尽可能保证针状磁粉的长轴方向沿记录道方向取向排列。除了在软盘中难于做到这一点之外,基本上都应保证这一点。图 5-24 给出录像带表面的 SEM(扫描电子显微镜)像。

另一方面,对于硬盘来说,基盘是由表面经过防酸处理的铝合金制成,经切削、研磨,保证其表面尽量光洁。为保证介质具有足够高的耐磨损性能,比如要耐磁头坠落而引起的磨损等,如图 5-25 所示,涂覆膜中要放入比其厚度略大一些的补强材料。

为了制取更高质量的记录介质,使涂覆膜中的微粒子尽可能均匀分布是十分重要的,为此,有机粘结剂十分关键。图 5-26 中给出磁性粒子理想分散状态的模式。粘结剂由疏水基和亲水基构成,亲水基吸附于微粒子上,起锚连作用,其外侧由疏水基构成链状形成壳层。

2. 磁性粉

磁记录所用的磁性粉自开始就使用 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,直到目前仍然以它为主,其间不

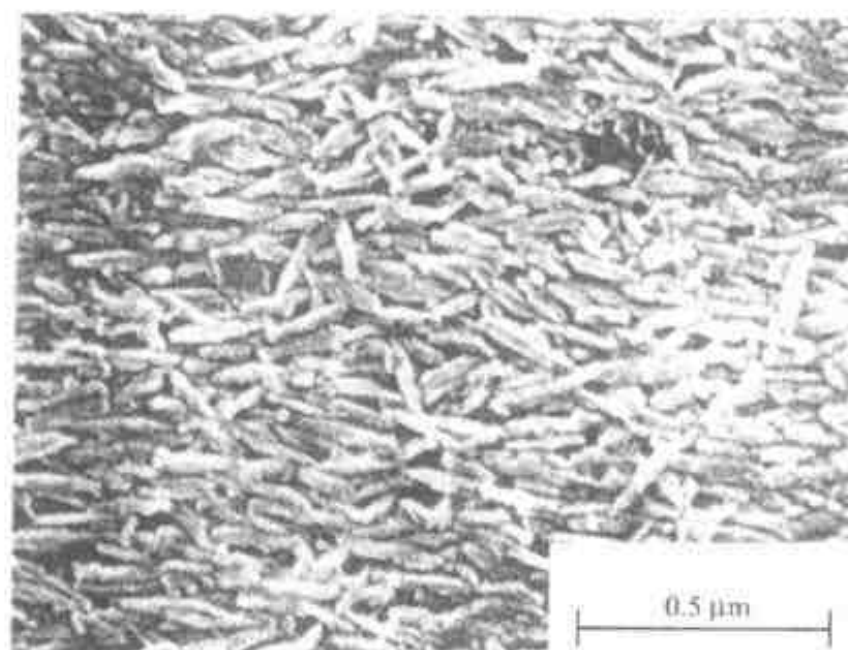


图 5-24 录像带的表面结构(SEM 照片)

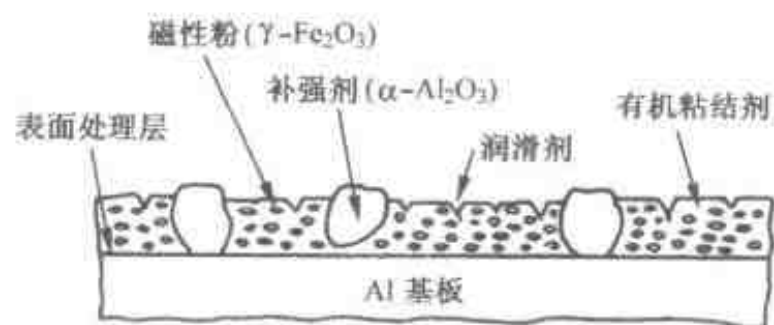


图 5-25 磁盘的断面结构

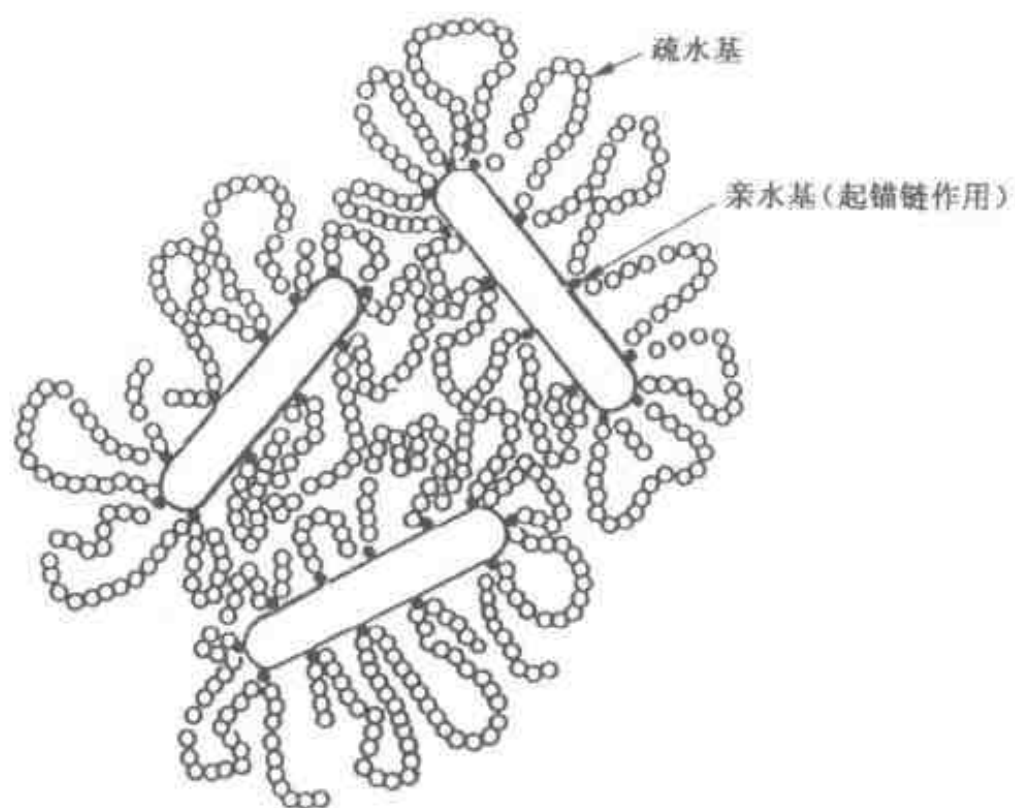


图 5-26 涂布型介质中磁性粉分散状态示意

间断地经历过磁学特性的改善及微细化等。最近各种类型的磁性粉也达到实用化水平。

(1) 针状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

如图 5-13 所示,针状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子是在硫酸亚铁等铁盐中加入碱,形成氢氧化物,使之向空气中喷射,形成针状的针铁矿(goethite)($\alpha\text{-FeOOH}$),再将其脱水、还原、氧化,由 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 经 Fe_3O_4 制成的。

保证针铁矿粒子的针状比(长度/直径)比较大(例如长度 $0.1\sim 1\ \mu\text{m}$,直径 $0.03\sim 0.2\ \mu\text{m}$)并不很复杂,但为了增加矫顽力,在后续工序中,始终维持这种针状比是关键技术之一。例如,为了在加热脱水、还原、氧化等工序中颗粒之间不烧结在一起,需要在针铁矿粒子的表面覆盖一层极薄的 Al_2O_3 或 SiO_2 膜等。但即使如此,以针铁矿粒子为原料制取的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒往往还是由几个原始颗粒形成的,其中孔洞也多,故获得的矫顽力最高为 $30\ \text{kA/m}$ 。与此相对,在高压下直接形成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的针状颗粒,以此为原料形成的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉料,由于一次颗粒间的晶界滑移,几乎不存在孔洞,可以获得较高的矫顽力($\sim 35\ \text{kA/m}$),参照图 5-27。

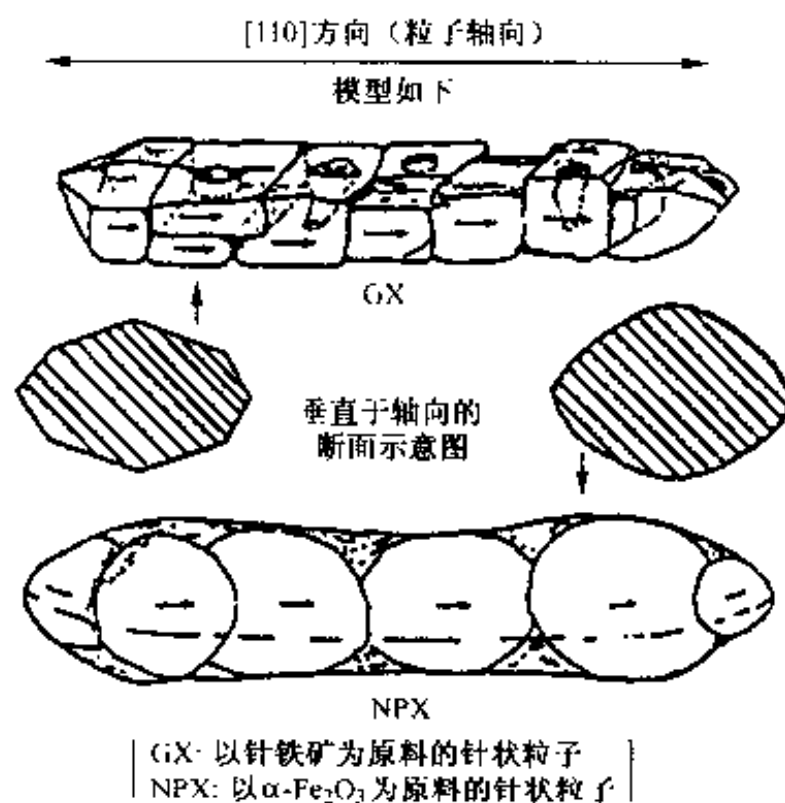


图 5-27 针状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子的模型

(2) 包覆 Co 的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

为了提高 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的矫顽力,人们进行了种种尝试,曾发现使其固溶 Co 效果显著。为了实用化不少人付出过心血,但是,有一个难点不好克服,这就是固溶的 Co^{2+} 离子容易在晶体中迁移,从而造成磁学特性的不稳定。

为了解决这一难题,人们采用仅在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面上包覆 Co 铁氧体,开发出了

所谓 Co 包覆型 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ，还研究出在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 单晶表面使 Co 铁氧体外延生长的方法等。目前，具有 55~70 kA/m 高矫顽力的优质录像带中已广泛采用此种材料（纯粹的 Co 铁氧体中的 Co^{2+} 离子是稳定的，但是，仅这种 Co 铁氧体矫顽力太高，不能使用）。图 5-28 表示这种外延的模式及实物的电子显微镜照片。

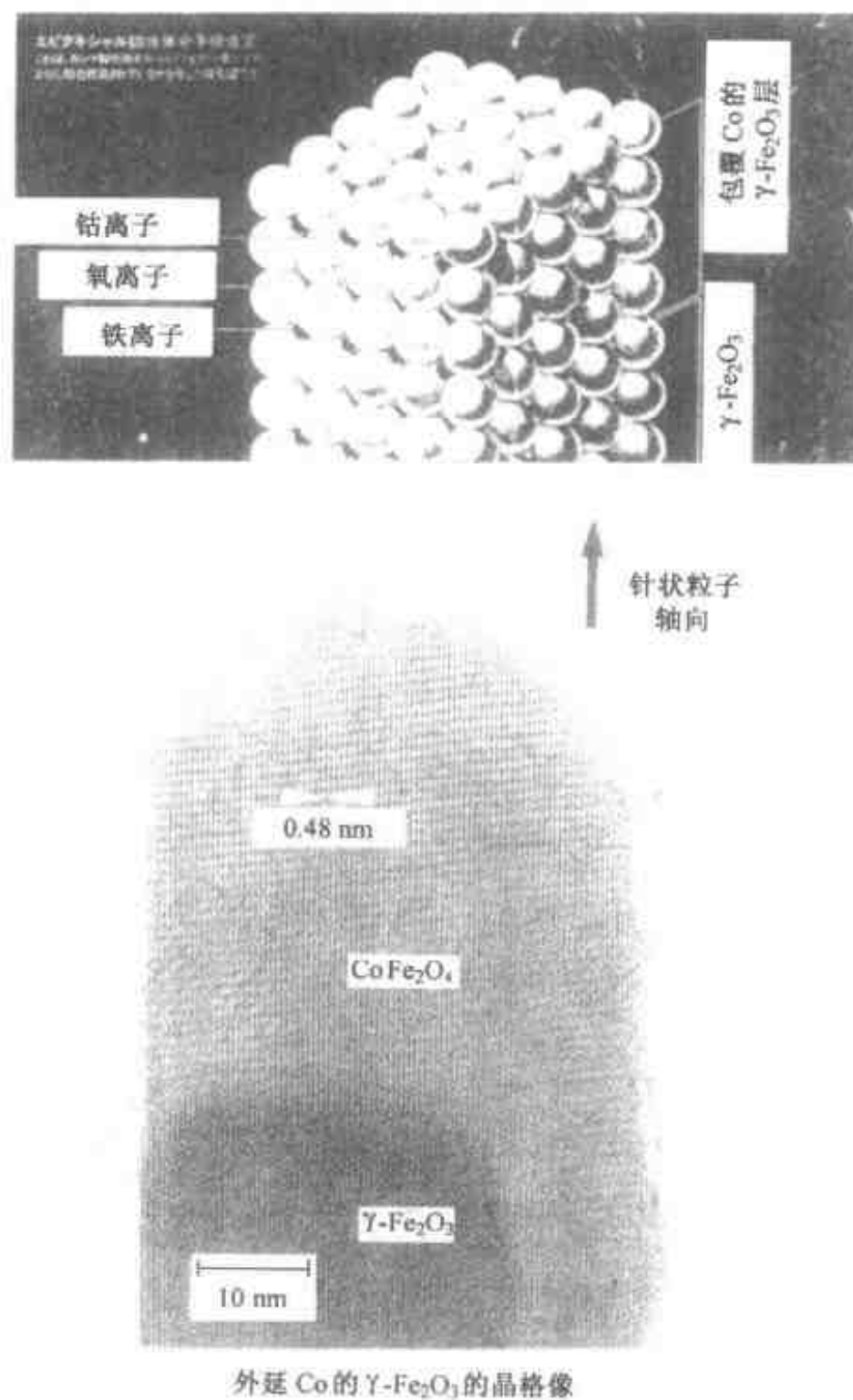


图 5-28 Co 包覆型 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子的构造

(3) CrO_2

CrO_2 具有金红石型晶体结构。在存在有数十纳米金红石型氧化物微晶的条件下，将 CrO_3 或 Cr_2O_3 经水热（约 400 °C）处理，以上述微晶为晶核，可生长出针状晶体。其饱和磁化强度与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 不相上下，但由于针状颗粒的形状很规则，几

乎无孔洞,很容易获得 $35 \sim 50 \text{ kA/m}$ 的矫顽力,一段时间内包括高级音频磁带也争先选用。但是,由于在制造过程中出现 6 价铬离子这一毒性物质,必须进行处理。现在仅在一部分计算机用磁带中采用。

(4) 金属磁粉

已实用化的金属磁粉是以 Fe 为主体的针状磁粉。其饱和磁化强度为氧化物磁粉的 $1.5 \sim 2$ 倍,是相当高的,与此相应,还能获得很高的矫顽力,因此特别适合作高密度记录介质。

针状金属磁粉代表性的制作方法有下面两种:

① 针状粒子还原法:在 $250 \sim 400^\circ\text{C}$ 下使针状氧化铁($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)或针铁矿($\alpha\text{-FeOOH}$)粒子在氢气气流中还原。

② 硼氧化物还原法:在 Fe, Co, Ni 等的盐的水溶液中,加入 NaBH_4 等的硼氢化物,使磁性金属还原沉淀的方法。此时若外加适当的磁场,可以获得念珠状的细长粒子。

此外,还有人提出在低压惰性气体中施加磁场的同时,蒸发磁性金属的方法,但还未达到实用化。

金属磁粉的矫顽力高,为了充分发挥其功能,需要采用能发生强记录磁场的磁头。通过开发非晶态磁性金属及仙台斯特合金与铁氧体相组合的磁头等,现在金属磁性粉已在 8 mm Video 中广泛应用,而且采用金属粉的 100 Mbit 级的软盘也已实用化。

(5) 钡铁氧体($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)

为六方点阵晶体(参照图 2-23 和 3.4 节), c 轴为易磁化轴,在室温显示出约 320 kJ/m^3 很强的单轴磁各向异性,容易获得六角盘状微粒子。由于 c 轴与盘面垂直取向,容易通过涂布使盘面与涂膜面平行排布。作为垂直磁记录介质,从开始就受到注目。而且,若在施加面内(水平方向)磁场的同时进行涂布,用比较简单的方法就能使易磁化轴集中于水平方向,作为水平方向记录用的介质也已开始应用。

盘状颗粒微粉的制作方法很多。例如,使钡铁氧体原料与玻璃混合、熔化、急冷、压延,之后,再次加热,使盘状颗粒在玻璃质中析出。由这种玻璃晶化法制作的钡铁氧体微粉末,粒度均匀,容易在有机粘结剂中分散,作为涂布原料是很理想的。

钡铁氧体的矫顽力一般为 $100 \sim 900 \text{ kA/m}$,是相当高的,添加 Ti 等可对其进行调节。饱和磁化强度与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 不相上下,但由于单轴磁各向异性非常强,而且容易获得矫顽力适当的粉末,因此,特别适用于高密度记录介质。

5.4.4 薄膜介质

薄膜介质的制作方法很多,例如电镀法、真空蒸镀法、溅射法等,这些方法可根

据不同用途的介质灵活采用。比如磁带,对于水平方向记录、大面积且便宜的介质,多采用倾斜蒸镀法;对于磁盘,多采用容易获得各向同性的电镀法及溅射法等。

薄膜介质用磁性材料,一般以耐蚀性优良,因为六方点阵晶体而磁各向异性大,容易获得高矫顽力的 Co 系合金为主。

1. 电镀介质

代表性的电镀磁盘是在 Al 合金基盘上电解镀非晶态 Ni(P)合金之后,再用电解镀或电镀沉积 CoNi(P)记录层而制作的,参照图 5-19(b)。

记录层的矫顽力一般在几十到一百几十 kA/m 之间,可通过镀液成分、pH 值、电镀过程中电流密度的选择、添加各种不同元素等,比较容易地进行控制。矫顽力因电镀条件不同发生各种各样变化的原因,目前尚不十分清楚,但是,在显示出特别高矫顽力的膜层中,确实发现 hcp 结构微晶的 c 轴沿水平方向取向,而且膜层由 hcp 与 fcc 晶体结构的晶体混合而成。

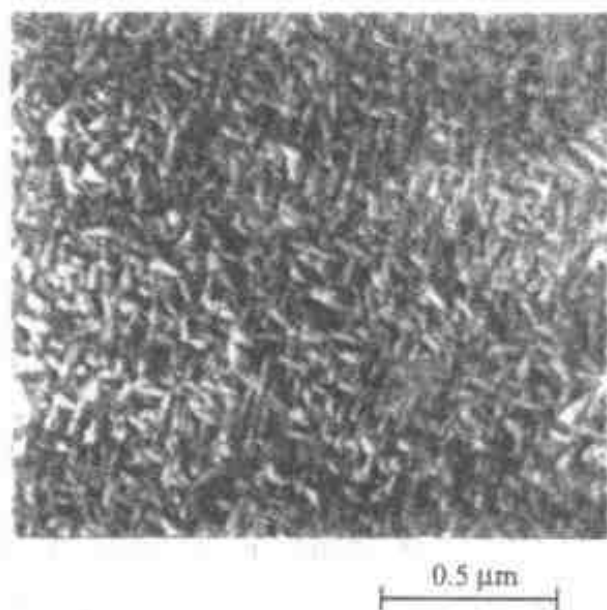


图 5-29 电镀磁盘的表面 SEM 像

为了获得更高的记录密度,理想的情况是,膜层应由尽可能细的微粒子构成,而且,在一定程度上要切断微粒子间的交换相互作用。图 5-29 是显示出比较好特性的介质膜表面的 SEM 照片,可以看出针状微粒子以网络状形态析出。

关于结晶粒子的微细化,已经作过各种各样的研究,一般认为,通过 pH 值的控制以及添加 Zn 及 Mn 等异种元素效果显著。

有名的 PATTY 系统用磁盘就是由电解镀方法制作的,电镀磁盘的实用化因此得到确认。这种磁盘达到稳定生产水平得益于电

镀液的发明,该电镀液是由丙二酸、苹果酸、琥珀酸等构成络合剂配成氨碱溶液构成的。

2. 溅射磁盘

达到实用化的最初的溅射磁盘是 γ - Fe_2O_3 磁盘,这种磁盘几乎是与前边谈到的 PATTY 用磁盘同时开发的。单从磁学特性角度看,溅射磁盘比不上电镀磁盘,但其耐蚀性优良,特别是不需要保护膜,磁头与盘面之间的实效间距小,因此与电镀磁盘具有同样的记录再生特性。 γ - Fe_2O_3 膜是用 Fe 靶在 $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 气氛中溅射形成 Fe_3O_4 膜后,再在 H_2 中热处理制成的。为了提高矫顽力,添加 Co 以增大晶体磁各向异性。图 5-30 表示高密度记录特性优良的溅射膜层的断面结构,是根据各种各样的观测结果画出的模式图。这些微细结构对于提高记录密度是必不可

少的。

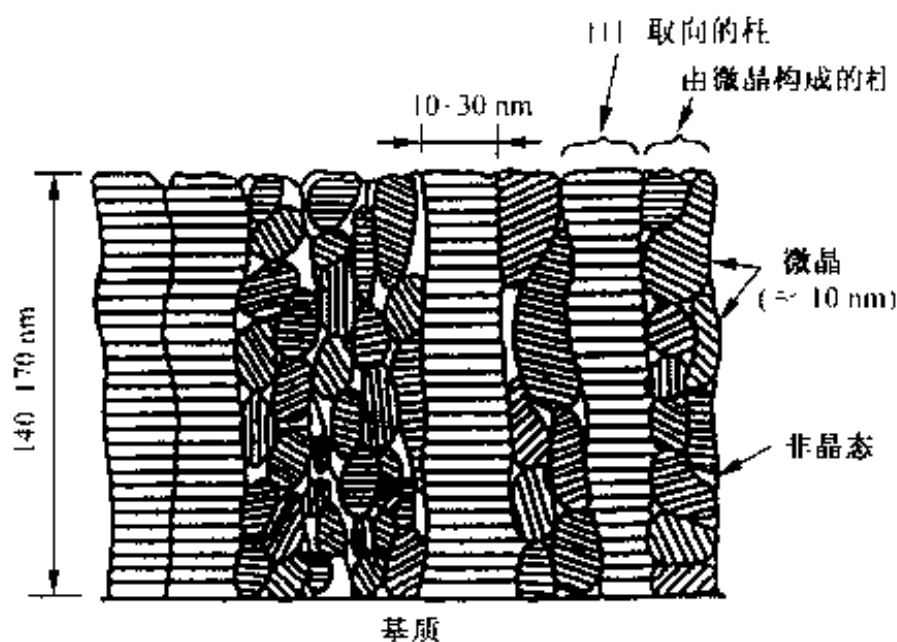


图 5-30 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 溅射磁盘记录层的断面结构

若以饱和磁通密度作比较,氧化物无论如何也比不上金属磁体。作为发展趋势,目前正向以 Co 为主体的溅射磁盘方向过渡。

这种系统的磁记录介质中需要解决的课题由来已久,主要有,怎样才能获得足够高的矫顽力,如何才能保证在记录 bit 间边界处不出现薄膜介质中所特有的锯齿状磁畴壁等。

关于提高矫顽力的问题,通过在 Co 基合金膜的下部设置 Cr 膜已经得到解决。先在非晶态基板上形成 Cr 膜,构成该膜微晶的(110)面与基板面平行的方向择优取向,再在其上形成 Co 的微晶,由于两种晶体点阵间的匹配关系,容易形成(10 $\bar{1}$ 0)及(10 $\bar{1}$ 1)面。这样,c 轴则趋向于与膜面平行或稍微向上的方向排列。由于很强的晶体磁各向异性的影响,自然可以获得较高的矫顽力。另一方面,关于锯齿状磁畴壁问题,通过添加异种元素,在微晶晶界处起作用,减弱超交换相互作用,从而使它得以解决,而且,这种方法还有增加矫顽力的作用。图 5-31 是这种磁盘的标准断面结构及其一部分的电子显微镜照片。

对于磁盘来说,希望记录介质矫顽力高的方向向着圆周方向。因此,在基板表面设置如图 5-32 所示的研磨痕等极微细的结构(文理结构),效果十分显著,这是由于在该方向上 c 轴更容易择优取向所致。

这种磁盘的实用化首先从 CoNi 系开始,而后转向 CoCrTa 系,CoCrPt 系也受到注目。Cr 及 Ta 容易在晶界析出,效果较好。目前,各大公司 5 Gbit/in² 的实用化磁盘已获成功,期待 2000 年前后有 10 Gbit/in² 的产品问世。

3. 真空蒸镀磁带

使原子相对于基板倾斜入射进行蒸镀,即采用所谓倾斜蒸镀法,可以使膜层中

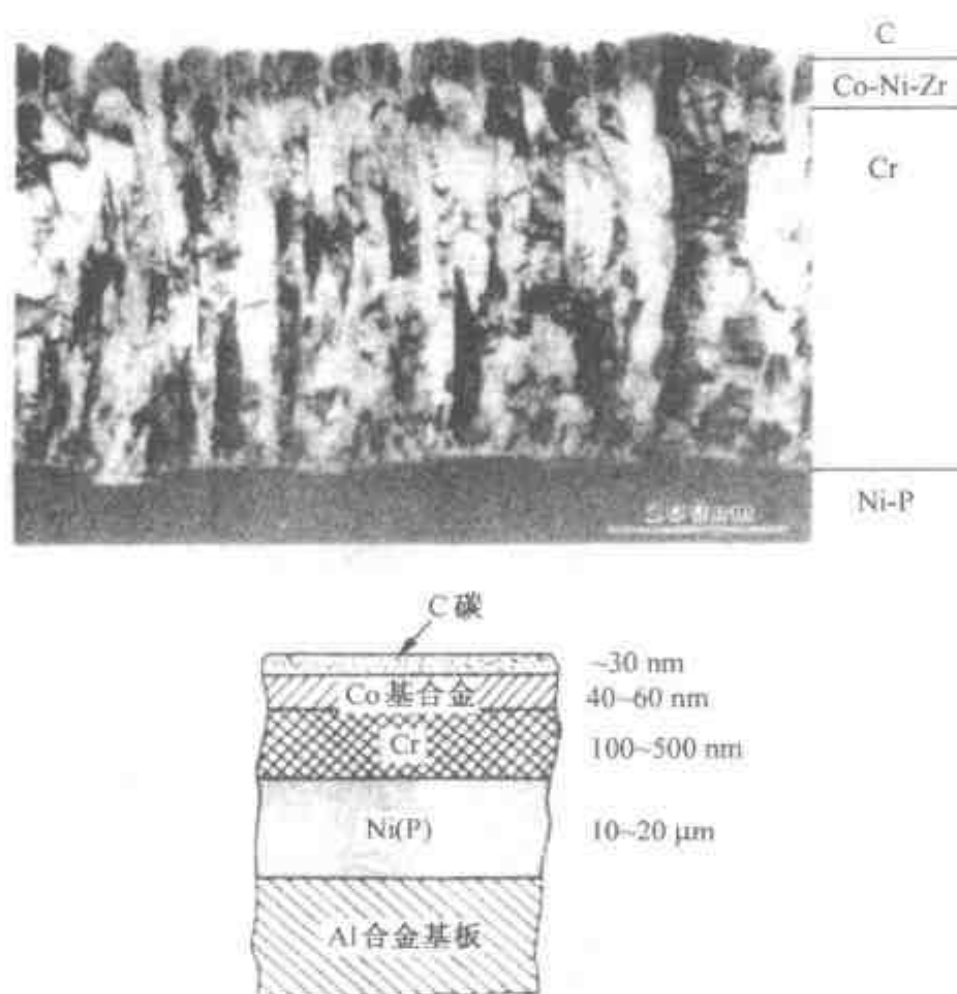


图 5-31 Co 基合金溅射磁盘的断面结构

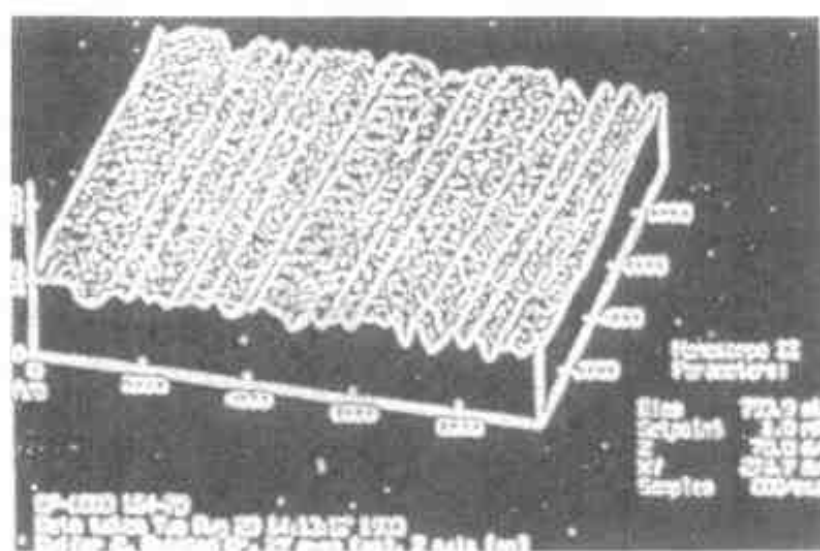


图 5-32 文理结构的形貌 (STM 观察)

的微晶粒沿入射方向倾斜生长。若使用这种方法蒸镀 Co, 其六方点阵的 c 轴也会沿这种粒子的生长方向择优取向, 从而沿入射方向可以获得很高的矫顽力。由这种方法制得的磁带即所谓真空蒸镀磁带。

图 5-15(a) 已给出这种制膜方法的原理图。为了获得高矫顽力和高分辨率, 在蒸镀时吹入少量的 O_2 , 使生长粒子的表面发生少量氧化, 由此可缓和微粒子间的

交换相互作用。而且,由此还可以增加耐蚀性、耐磨性等。图 5-33 是利用这种方法获得的典型真空蒸镀磁带的断面透射电子显微镜照片。可以看出,粒子的生长方向在膜厚方向上逐渐变化,这与在膜层形成过程中原子的入射方向逐渐变化相一致。这种倾斜蒸镀磁带的记录再生特性及其与磁头的相关性等,与上述颗粒的倾斜角关系极大,由此可以确定最佳倾斜角。

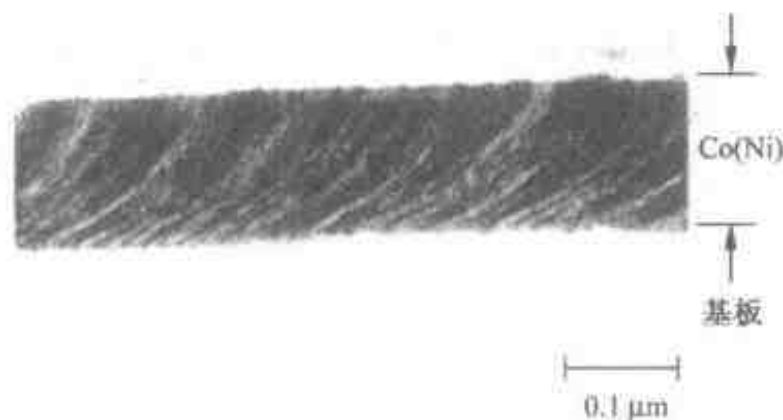


图 5-33 斜蒸镀 Co(Ni)磁带的断面 TEM 照片

5.4.5 垂直磁记录介质

水平磁化模式不可避免地会产生如图 5-7(a)所示的退磁效应^①,难以提高记录密度。若按图 2-30、图 5-1(d)所示,使磁记录介质的柱状颗粒沿与膜面垂直的方向生长、取向,由此可实现平行、反平行磁化的垂直磁化记录模式。这种方案最早(1977 年)是由日本东北大学岩崎俊一教授等提出并开发的。为了垂直磁化模式记录的实用化,开始曾提出过单磁极型磁头、Co-Cr 合金溅射膜介质等各种方案。如前所述,为了提高记录密度,从记录介质方面看,主要目标是如何减轻退磁效应等。其发展先后经历了水平方向磁化模式、各向同性介质磁化模式、倾斜方向磁化模式、垂直磁化模式等。

1. 垂直磁各向异性的产生机制

如(2-13)式所示,对于薄膜来说,显然自发磁化方向位于膜面之内,即处于与膜面平行的状态是最稳定的。但如果能赋予磁化比此更大的单轴磁各向异性,则磁化有可能变为与膜面垂直的状态。使其具有这种垂直磁各向异性能 K_1 的条件,根据(2-13)式有下述关系。

^① 在水平方向磁化模式中,为避免退磁效应,膜厚必须非常薄,而这足以牺牲再生出力所必须的残留磁化为前提。相比之下,垂直磁化模式在实现高密度记录的同时可消除退磁作用,因此膜厚没必要一定很薄。

$$\begin{cases} K_{\perp} \geq \frac{M_s^2}{2\mu_0} & (\text{MKS 制}) \\ K_{\perp} \geq 2\pi M_s^2 & (\text{CGS 制}) \end{cases} \quad (5-2)$$

垂直磁化膜的形成机制有下述 5 条：

(1) 使晶粒生长为柱状晶而引起的形状磁各向异性

图 2-30 所示的一根一根几乎是独立存在的柱状晶，可沿与冷却热流相反的方向生长。若柱轴方向与磁各向异性轴相一致，则利用真空蒸镀或溅射镀膜法即可获得垂直磁各向异性。这种机制与下面(3)中讨论的生长诱导磁各向异性相关联。

属于这种垂直磁化膜形成机制的合金有：

- ① Co-Cr 合金：CoCr, CoCrRh, CoCrTa, CoCrZr, CoCr, WC 等溅射膜；
- ② Co-(V, W 等)合金；
- ③ Co-CoO；
- ④ Fe 合金：FeCr, FeTi, FeCoO, FeTbGd；
- ⑤ 非晶态垂直记录介质：FeCoB；
- ⑥ 双层膜结构垂直记录介质：CoCr/Ti。

(2) 界面(表面)磁各向异性

在 2.6.5 节中讨论金属超晶格时，曾提到 Co/Pt、Co/Pd 等多层膜，在 10^{-10} m 量级的超极薄多层膜界面中产生的垂直磁各向异性，属于高新技术领域，其机制目前尚不很清楚(一种机制如图 2-33 所示)。而且，对于 Co/Pt 多层膜系统，如 6.5.3 节所述，由于产生很大的克尔旋转角，作为短波长用光磁记录介质正在受到广泛注目。9.2 节中还可以看到，由(3d 过渡族金属铁磁性元素及其合金)/(Cu, Ag, Au 等导体)积层，所构成的金属超晶格产生的巨磁电阻效应(GMR)，已成为近年来人们研究开发的又一热点。

(3) 生长诱导磁各向异性

2.6 节说明的磁性石榴石外延生长(5.5 节将要讨论的磁泡材料)及图 5-34 所示的 Co 晶体的生长就属于生长诱导磁各向异性。由于 Co 具有图中所示的密排六方(hcp)晶体结构^①，单向凝固沿 c 轴，即 $[0001]$ 方向，而 c 轴又是易磁化轴，二者相统一，从而造成生长诱导磁各向异性。

(4) 晶体磁各向异性(见 4.3 节)

(5) 伸缩(应变)诱导磁各向异性

实际上，上述各种磁各向异性机制是相互迭加而起作用的。

^① Co 在 417 ℃ 发生相变 ($\alpha \xrightarrow{117^\circ\text{C}} \beta$)，低温相 α -Co 为密排六方结构，高温相 β -Co 为面心立方结构。

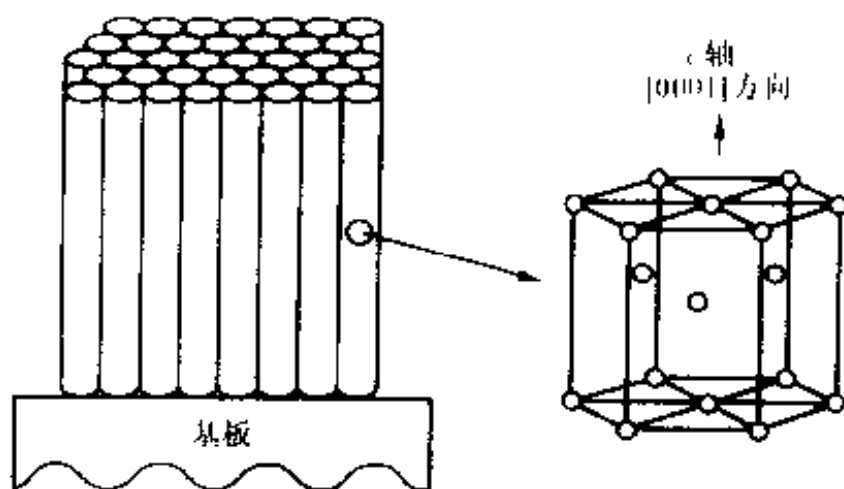
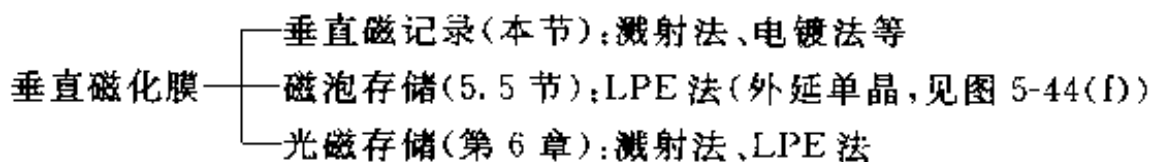


图 5-34 Co 的单方向生长模式

2. 垂直磁记录层的形成

前面多次提到,称自发磁化沿膜厚方向(即垂直于膜面方向)的磁性薄膜为垂直磁化膜。这种薄膜应用于信息记录,可以提高比特密度,从而可实现高密度、高速度等。正在开发的这种记录介质主要有:



垂直磁记录层的形成方法,以溅射镀膜法为主,而为了追求高密度、高性能,电镀-钝化铝法等也很值得注意。所谓钝化铝法(alumite)是在生长氧化铝(Al_2O_3)的过程中,通过控制工艺条件,在蜂窝状胞组织的中心,形成直径为数十纳米的微细孔(pore),构成规则排列的微细组织,其结构模式如图5-35所示。电镀-钝化铝法是在上述微细孔中,通过电解电镀析出磁性材料(Fe或Co及其合金等)作为记录介质,由此可形成高密度的垂直磁记录介质。但需要解决的技术问题是,为了提高磁性体的占有率,以获得高磁通密度,应扩大微细孔的孔径等。

溅射镀膜方式之所以多应用于垂直记录介质,主要是能通过调节成膜条件对其微细组织进行控制。图2-30所示的纤维柱状组织更适用于高密度磁记录。图5-36是在单晶基板上的薄膜生长模式。图中A、B所示的岛状晶体生长模式是最基本的。但到底是单晶体生长、多晶体生长、还是按所要求的微细组织生长,依工艺参数而定,其基本控制因素为:

- ① 入射原子的速度、能量;
- ② 基板温度(对基板表面的扩散、再蒸发及成膜晶体微细组织等产生影响)。

入射原子到达基板表面时的结晶形核条件显然是最基本的。影响形核及成膜的因素简列如下:

- ① 表面扩散:入射原子的能量及基板温度。

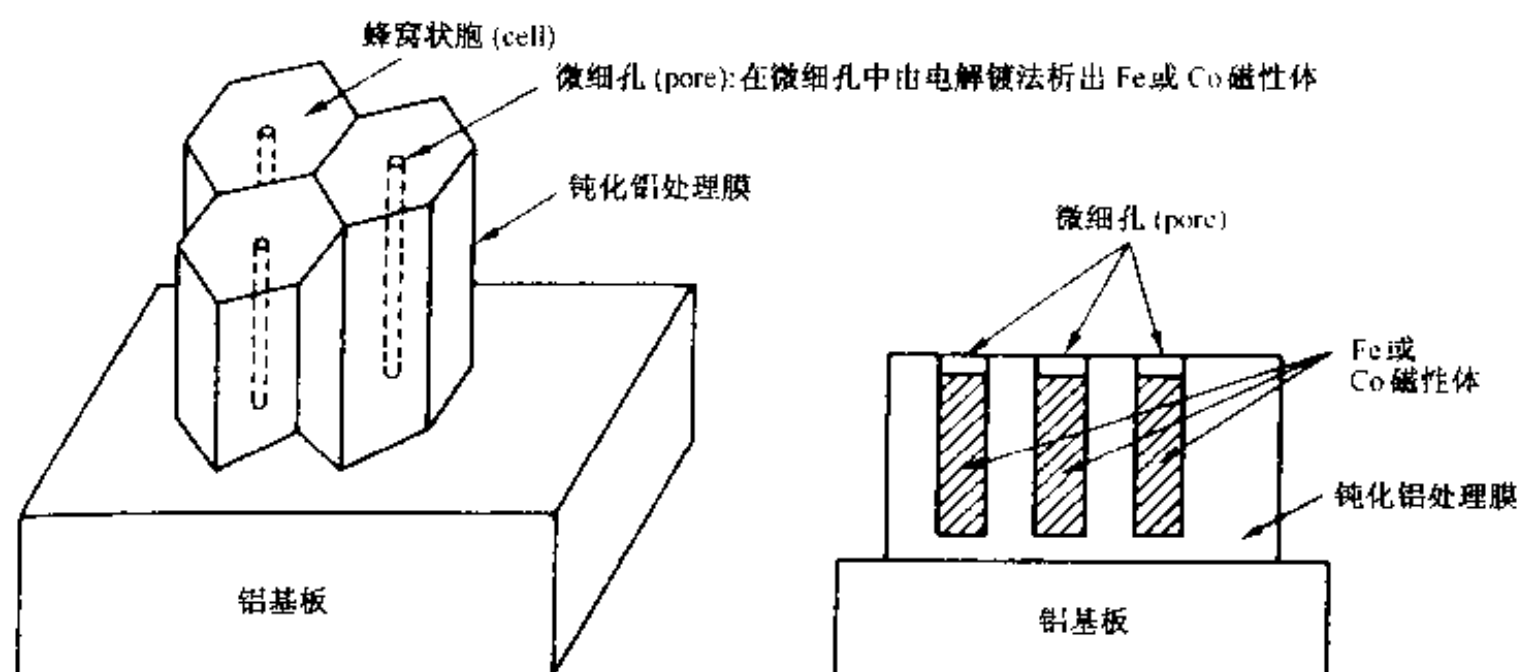


图 5-35 钝化铝处理膜的胞状结构、微细孔及其中的磁记录介质

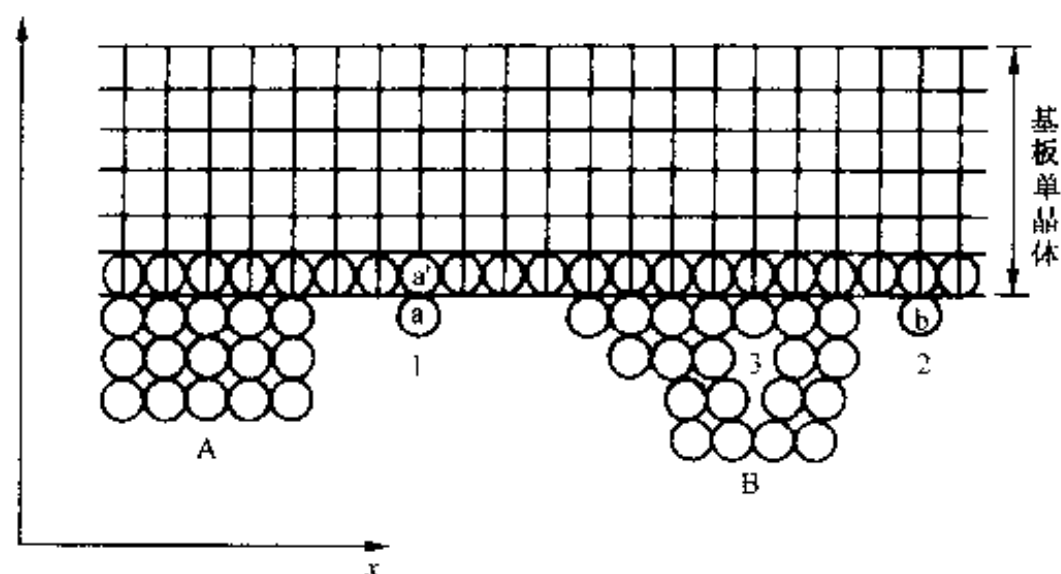


图 5-36 单晶基板上的薄膜生长模式

② 体扩散：扩散的平均深度 \bar{x}

$$\left. \begin{aligned} \bar{x} &= \sqrt{2Dt} \\ D &= D_0 \exp(-Q/kT) \end{aligned} \right\} \quad (5-3)$$

式中, D 为扩散系数; t 为时间; D_0 为频率因子; Q 为扩散激活能; k 为玻尔兹曼常数; T 为绝对温度。

③ 再蒸发：再蒸发频率 f

$$f = \nu \exp(-E_d/kT) \quad (5-4)$$

式中, ν 为垂直于基板方向的热振动频率; E_d 为再蒸发激活能。

④ 滞留时间：在晶体表面的滞留时间 τ_s

$$\tau_s = 1/f = \nu^{-1} \exp(E_d/kT) \quad (5-5)$$

根据上述影响因素, 下面分析获得图 5-22 所示区域 T 的条件。基板温度低

时,达到基板表面的溅射原子扩散困难,再蒸发也困难,在晶体表面的滞留时间长。因此,晶核密度高,容易出现图 5-36 中 B 所示的岛状生长。这也是生成微细晶粒结构的基本条件之一,在更极端的条件(低温)下,容易形成非晶态结构。为获得柱状晶,需要较低的基板温度和单方向冷却,柱状晶沿热流相反的方向生长,这可由图 3-9 来说明。图 5-36 中 B 所示岛状晶核的大量存在,再加上垂直方向的单方向冷却,会促进柱状晶生长。形核密度越高,越容易获得微细化组织。

垂直磁记录介质可以采用多晶柱状晶,亦可利用单晶体的单轴磁各向异性,后者需要在单晶基板上外延生长单晶膜。

3. 垂直磁记录介质

表 5-6 中汇总了各种方法形成的垂直磁记录薄膜的有关数据。所用材料有以 Co 作为溶剂原子的 CoCrRh, CoCrTa, CoCrZr, CoCrWC 等,以 Fe 作为溶剂原子的 FeTbGd, FeCr, FeTi, FeCoO 等。

目前看来,实用化可能性最高的当数 CoCr 系合金薄膜。此外还实验过采用六角盘状钡铁氧体粉末的涂布型介质等,下面加以简单介绍。

(1) Co-Cr

Co-Cr 合金无论采用真空蒸镀膜还是溅射镀膜都可以获得垂直方向生长的柱状晶集合体,见图 5-37,且 c 轴具有沿柱状晶晶轴取向的性质。

图 5-38 表示 Co-Cr 溅射膜的饱和磁化强度随 Cr 浓度不同而变化的情况。与块体材料明显不同的是,即使在块体材料中不产生磁化的成分下,薄膜中也产生磁化。这表明薄膜中成分因位置不同而异。

图 5-39 是利用对不同成分具有不同溶解速度的蚀刻法,对 Co-Cr 溅射膜进行处理之后,电子显微镜观察的结果。其中白色部分为 Co 浓度高的部分,黑色部分为 Co 浓度低的部分。在这种 Co-Cr 薄膜中,由于 Co 浓度高而自发磁化强的区域,与 Co 浓度低而为非磁性或有磁性但磁性非常弱的区域相互分隔,从而对于优良的高密度记录特性的出现产生重要的作用。

(2) 钡铁氧体

作为涂布型垂直磁记录介质正在研究开发之中。从优良的耐久性、耐蚀性等方而看,其他介质无法与之相比。但涂布工艺在膜厚、精度控制等方而都存在限制,从真正意义的高密度要求来说,远不如薄膜介质。目前利用溅射法制取薄膜的研究也在进行之中。



图 5-37 Co-Cr 蒸镀膜的柱状结构

表 5-6 垂直磁记录薄膜的磁学特性

| 材 料 | 薄 膜 特 性 | | | 记录介质特性 | | | 参考文献 |
|----------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------------------|--------------|--------------------------|-----------|------------|
| | 晶体结构 | 取向性 | 磁各向异性 (10^4 J/m^2) | 饱和磁通密 度/T | 矫顽力 (kA/m) | 矩形比 | |
| Co-Cr(V, ...) 溅射/蒸镀膜 | hcp | (001) | 1~10 (\perp) | 0.25~0.8 | 24~80 | 0.1~0.3 | [1] [2] |
| Co-CoO 蒸镀膜 | hcp | (0001)少量 | 1~50 (\perp) | 0.5~1.2 | 40~160 | 0.1~0.3 | [3] |
| Co(Ni, Re, W, Mn)-P 电镀膜 | hcp fcc 混在 | hcp(0001) fcc(111) | ~10 (\perp) | 0.2~0.3 | 56~80 (~141) | ~0.25 | [4] |
| Ba-铁氧化物 溅射膜 | 六方晶系 (磁铅石矿型) | (0001) | 5~10 (\perp) | 0.2~0.6 | 48~160 | ~0.25 | [5] [6] |
| Co-(Pb, Pt) 多层溅射膜 | fcc (Pd, Pt) bcc | (111) | 1.5~58 | 0.24~0.85 | 32~196 | 0.24~0.93 | [7] |
| Fe/钝化铝 电镀膜 | 钝化铝微细孔内 Fe; 单晶 | 长轴方向 (110) | ~5 (\perp) | ~0.6 | 24~120 | ~0.5 | [8] |

[1] K. Ouchi, S. Iwasaki, IEEE Trans. Magn., MAG-23(1987), 2443.

[2] R. Sugita, et al. IEEE Trans. Magn., MAG-23(1987), 2449.

[3] T. Takayama, K. Yoshida, J. Mag. Soc. Japan, 13, Supplement(1989), 819.

[4] H. Matsubara, et al. J. Mag. Soc. Japan, 679(1989).

[5] K. Matsubara, et al. J. Mag. Soc. Japan, 855(1989); A. Morisako, et al. IEEE Trans. Magn., MAG-22(1986), 1146.

[6] E. J. A. den Broeder, H. C. Donkersloot, J. Appl. Phys., 61(1987), 4317.

[7] S. Hashimoto, et al. J. Appl. Phys., 28(1989), 1596.

[8] T. Tsuya, et al. IEEE Trans. Magn., MAG-22(1986), 1140.

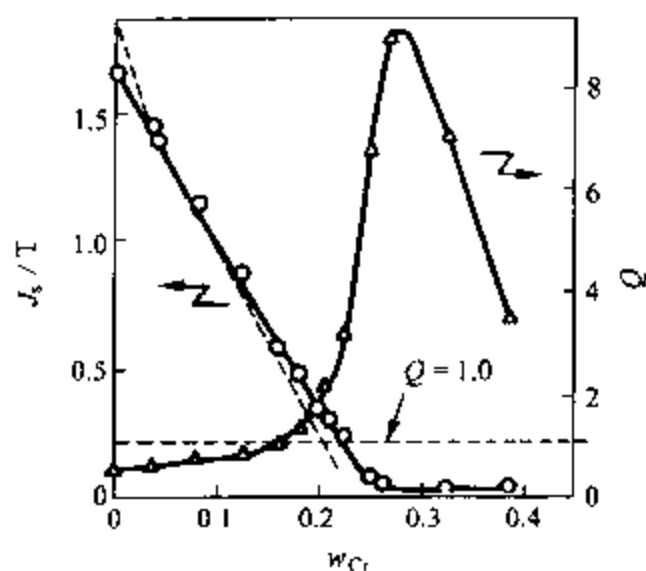


图 5-38 Co-Cr 溅射膜的磁学特性与 Cr 含量的关系

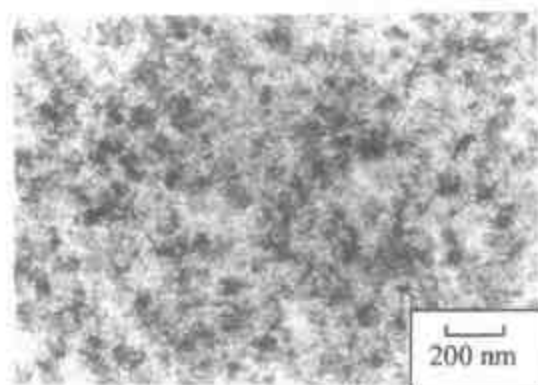


图 5-39 Co-Cr 溅射膜蚀刻后的电子显微镜照片

(3) Co-O

使 Co 在存在 O_2 的条件下进行蒸镀(垂直入射), Co 的柱状粒子以氧化膜覆盖的形式垂直排列, c 轴亦在该方向取向, 由此可获得优良的垂直记录特性。相对于 Co-Cr 成膜要求基板温度相当高的情况, Co-O 系统不需要加热基板, 带(盘)基可采用便宜的 PET 等。

4. 2 层结构垂直磁记录介质及垂直记录磁头

为了从记录再生灵敏度等实用的角度提高磁记录系统的特性, 需要先在地记录层之下形成一层软磁性层, 构成 2 层结构。这种 2 层结构的记录介质的开发, 一直是与垂直磁头(用于垂直磁记录的所有磁头的总称)的开发同时进行的。显然, 若不能使磁头产生磁通的直径微小化, 而仅是垂直磁化模式记录信息比特直径的变小(高密度化), 也无法提高记录再生的效率。

通过图 5-40 所示垂直磁头与 2 层结构垂直磁记录介质相组合, 可实现高密度记录的功能。图中所示的单磁极型磁头由 $0.3 \mu\text{m}$ 左右厚度的软磁材料(本例中为坡莫合金)构成主磁极, 与励磁线圈相连接, 其自身构成开磁路结构, 由主磁极发出磁场, 但其端部磁场很弱。若与图中所示的 2 层结构垂直磁介质相组合, 通过磁耦合关系, 借助打底层坡莫合金(水平方向磁化层)中的马蹄形磁化模式, 由磁头、打底层及夹于二者之间的垂直磁化膜形成闭合磁路, 从而使主磁极端部形成强而垂直于膜面的磁场分布。由于这种磁场, 垂直记录层中磁化反转所需要的宽度变得很窄。被记录的残留磁化, 如图 5-40 中右图所示, 能在打底层中诱发马蹄形磁化, 通过磁耦合而达到稳定化。由于这种垂直磁头与 2 层结构垂直记录介质的巧妙组合, 开创了高密度垂直磁记录的先河。

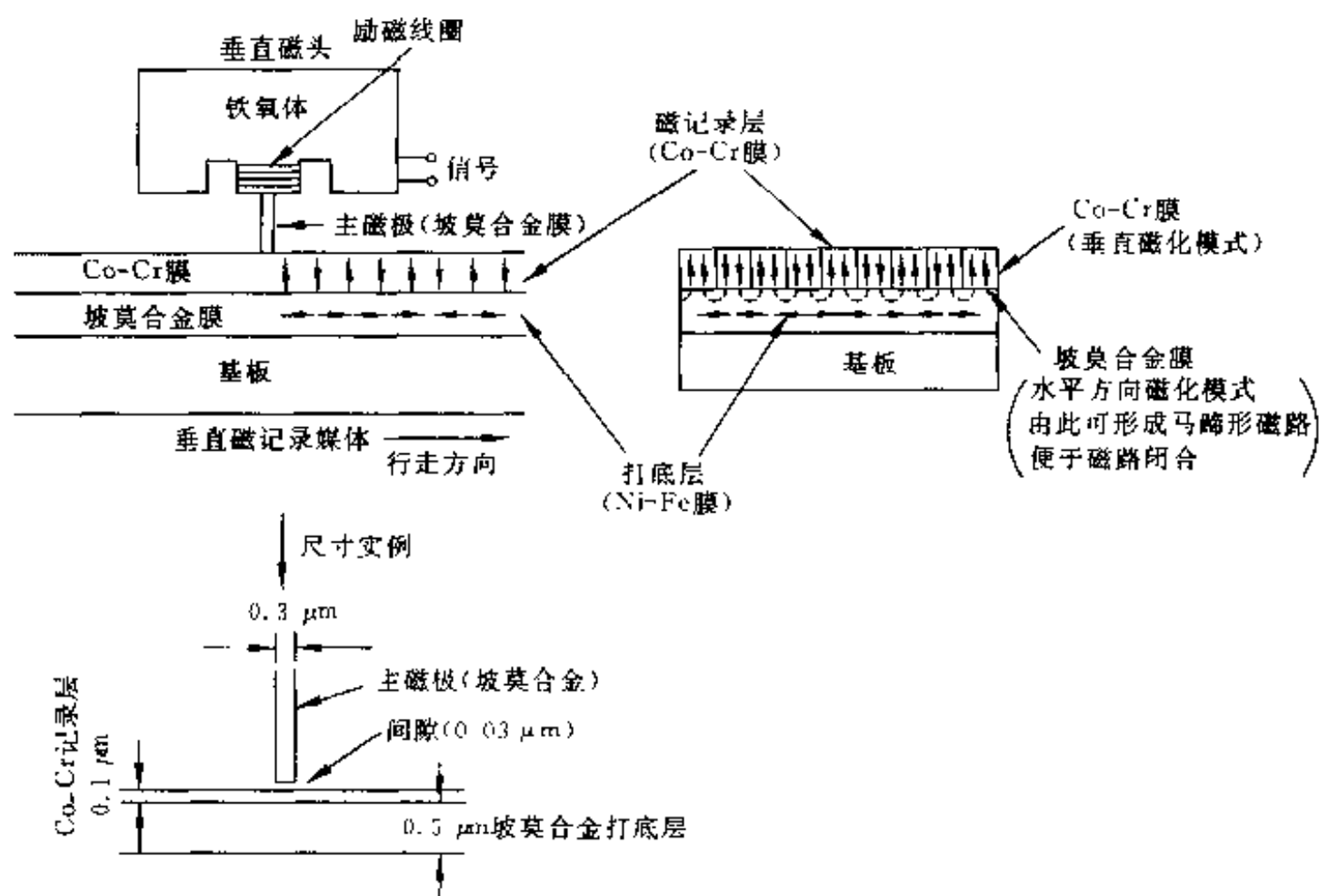


图 5-40 垂直磁头与 2 层结构垂直磁记录介质

5.4.6 各种磁记录介质的特性比较

表 5-7 分类汇总了上述各种磁记录介质的特性。图 5-41 中以软盘为例比较了各种介质记录再生出力与记录密度的关系。从中可以看出提高记录密度的发展历程。

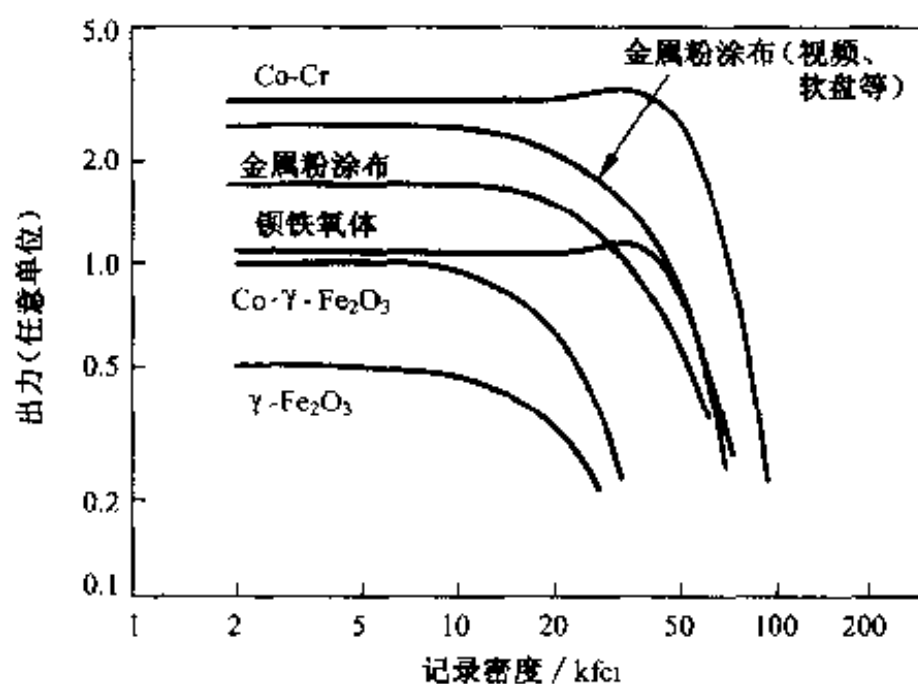


图 5-41 各种软盘的记录再生特性
(fc1, 每英寸的记录道数)

表 5-7 各种磁记录介质的典型磁学特性

| 方式 | 型 | 材 料 | $H_c/\text{kA/m}$ | J_s/T |
|--------------|-----|---------------------------------------|-------------------|----------------|
| 水平 记 录 | 涂布型 | $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 25~30 | 0.16~0.23 |
| | | 无孔洞的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | ~35 | 0.16~0.23 |
| | | Co 包覆型 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 40~50(~80) | 0.16~0.23 |
| | | CrO_2 | 35~50(~80) | 0.16~0.23 |
| | | 金属粉(Fe) | 80~120(~200) | 0.23~0.35 |
| | 薄膜型 | Co-Ni(P)(电镀成膜) | 40~55(~110) | 0.7~0.9 |
| | | $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (溅射镀膜) | 50~65 | ~0.33 |
| | | CoNi/Cr(溅射镀膜) | 65~70 | ~1.0 |
| | | CoCrTa/G(溅射镀膜) | 80~120 | ~0.8 |
| | | CoCrPt/Cr(溅射镀膜) | 100~140(~250) | |
| | | Co(Ni)(倾斜蒸镀) | 55~80(~100) | ~0.63 |
| 垂直 记录 | 薄膜型 | Co-Cr | (25~120) | 0.25~1.0 |
| | 涂布型 | 钕铁氧体 | 15~300 | ~0.15 |

()中的数据表示技术上可能的范围。

5.5 磁泡及磁性石榴石材料

所谓磁性石榴石是一系列物质,在1.2.1.2节(亚铁磁性)中已提到过YIG,一般的化学分子式为 $\text{M}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 或 $3\text{M}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ (其中M为3价金属离子,如Y或稀土元素),为软磁性亚铁磁体。如前所述,属于磁性石榴石的代表性材料有钇铁石榴石($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$;YIG),为透明磁性材料,作为光磁盘、微波磁性材料而闻名。这种材料具有单轴磁各向异性,沿某一晶轴生长的单晶膜,如图2-31(a)所示,显示出垂直磁化,在消磁状态下,形成所谓蛇状磁畴或迷宫式磁畴,其中反平行磁畴的体积相等。在此状态下,若外加例如向上的磁场,随着磁场强度增加,向下的磁畴逐渐减小,从达到某一磁场强度开始出现如图2-31(b)所示的圆柱状磁畴,由于其形状有如泡状,故称其为磁泡。磁场越强,泡径越小,如图2-31(c)所示,磁场达到某一强度,磁泡消失。若将这种磁泡的有无与信息的“1”、“0”相对应,则可实现信息的存储。

作为磁泡材料,除磁性石榴石之外,还曾开发过正交铁氧体(RFe_2 ;R为Y或La~Lu的稀土元素,亚铁磁体),六方铁氧体($\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$;M为Ba、Sr、Pb等)等,但目前达到实用化的主要为磁性石榴石。下面主要以此讨论磁泡材料。作为磁泡材料的关键是能实现垂直磁化,且磁泡容易反转,其应具备的条件如下:

(1) 垂直轴向的各向异性磁场 H_{\perp} 要比反磁场大

根据(2-12)式, H_{\perp} 应满足下述条件:

$$H_{\perp} \geq \frac{M_s}{\mu_0}, (\text{在 CGS 制中为 } H_{\perp} \geq 4\pi M_s) \quad (5-6)$$

同时, 利用(5-2)式, 磁各向异性能 K_{\perp} 应满足:

$$K_{\perp} \geq \frac{M_s^2}{2\mu_0}, (\text{在 CGS 制中为 } K_{\perp} \geq 2\pi M_s^2) \quad (5-7)$$

但是, 若单轴各向异性过强, 磁泡直径大, 不利于高密度记录, 必须探求最佳磁学特性的范围。

(2) 为了提高磁泡的移动度, 矫顽力 H_c 低些比较好。而且晶格缺陷等要少, 且为透明膜。

(3) 磁泡的泡径要小, 磁学特性与温度的相关性要小。

如图 2-31(c) 所示, 磁泡直径 d 与外加磁场强度相关, 而其最小直径决定于材料自身的磁学特性, 即与材料的自发磁化 M_s 和磁畴壁能 σ_w 相关

$$d = 2\sigma_w / (\pi M_s^2) \quad (5-8)$$

磁性石榴石 ($M_3Fe_5O_{12}$) 的晶体结构如图 1-11 所示, 是非常复杂的。图 1-11 (a) 是金属离子的排布, 为便于理解, 利用简单的 YIG 加以说明。非磁性的 Y 占据 C 位, 处于氧形成的正 12 面体的中心 (图 1-11(b)); Fe 占据 2 个 A 位 (正八面体的中心)、3 个 D 位 (正四面体的中心), 这两种位置的自旋呈反平行排布, 从而使处于 D 位的一个 Fe 原子的磁矩造成铁磁性。从实用角度, 磁性石榴石系为磁泡材料的

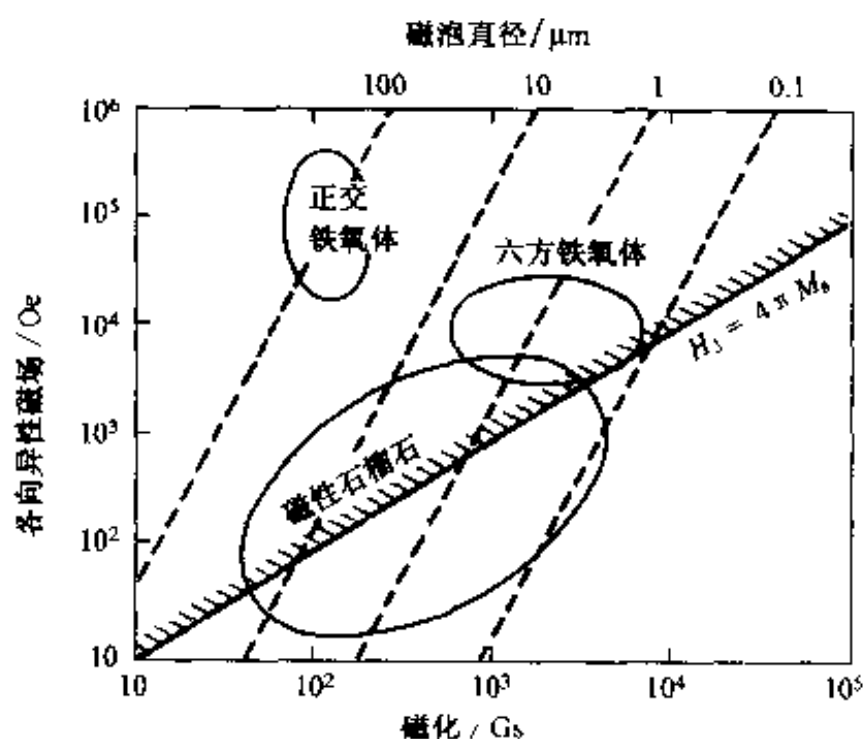


图 5-42 不同磁泡材料的适应范围

1Gs = 10^{-4} T, 1Oe = 79.6 A/m

主体,这是由于其可获得质量优良的基板单晶,外延生长技术比较成熟,以及成分范围宽,从而可在很宽的范围内柔性地满足特性要求等。作为磁泡材料,(5-6)式、(5-7)式所示的条件是必不可少的,图 5-42 中分组表示不同磁泡材料的适应范围。

表 5-8 中汇总了以 YIG 为主所开发的各种磁性石榴石的泡径、饱和磁通密度($4\pi M_s$, T)、膜厚等有关数据。根据该表,以所要求的泡径作为基本因子,可以查出相应的饱和磁通密度和膜厚。而且,在泡径相同的条件下,膜厚存在最佳值,因此严格控制膜厚极为重要。

表 5-8 磁性石榴石系磁泡材料及磁泡直径

| 磁泡直径 范围(μm) | 材 料 | 磁泡直径 (μm) | $4\pi M_s$ / 10^{-4}T | 膜厚 $\delta/\mu\text{m}$ |
|-----------------------------|---|---------------------------|-----------------------------------|----------------------------|
| 4~6 | $(Y_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Ca}_{0.0})(\text{Fe}_4\text{Ga}_{1.0})\text{O}_{12}$ | 6 | 139 | 5.8 |
| | $(Y_1\text{Gd}_1\text{Tm}_1)(\text{Fe}_{4.2}\text{Ga}_{0.8})\text{O}_{12}$ | ~6 | 200 | 4 |
| | $\text{Y}_{1.2}\text{Eu}_{1.6}\text{Yb}_{0.2}(\text{Fe}_1\text{Al}_1)\text{O}_{12}$ | 6 | 200 | — |
| | $(\text{Ev}_2\text{Eu}_1)(\text{Fe}_{4.4}\text{Ga}_{0.4})\text{O}_{12}$ | 5 | 182 | 4 |
| | | 4~5 | 295 | 5.6 |
| | $(Y_{1.03}\text{Gd}_{1.29}\text{Yb}_{0.68})(\text{Fe}_{4.3}\text{Al}_{0.7})\text{O}_{12}$ | 4~5 | 175 | 2.1 |
| 1~2 | $(\text{Eu}_{1.1}\text{Lu}_{1.3}\text{La}_{0.6})(\text{Fe}_{4.4}\text{Ge}_{0.6})\text{O}_{12}$ | 2 | 585 | 2 |
| | $(Y_{0.67}\text{Sm}_{0.52}\text{Lu}_{1.64}\text{Ca}_{0.77})(\text{Fe}_{4.23}\text{Ge}_{0.77})\text{O}_{12}$ | 1.8 | 530 | 2 |
| | $(\text{Eu}_{0.75}\text{Lu}_{1.5}\text{Ca}_{0.75})(\text{Fe}_{4.25}\text{Ge}_{0.75})\text{O}_{12}$ | 1.8 | 554 | 2 |
| | $(Y_{1.37}\text{Eu}_{0.43}\text{Tm}_{1.0})(\text{Fe}_{4.22}\text{Ga}_{0.78})\text{O}_{12}$ | 1.8 | 527 | 2 |
| | $(\text{Eu}_{0.8}\text{Tm}_{2.2})(\text{Fe}_{4.5}\text{Ga}_{0.5})\text{O}_{12}$ | 1.0 | 708 | 1.0 |
| | $(Y_{1.29}\text{Sm}_{0.4}\text{Lu}_{0.76}\text{Ca}_{0.75})(\text{Fe}_{4.25}\text{Ge}_{0.75})\text{O}_{12}$ | 1.0 | 475 | 1.0 |
| 0.7~0.8 | $(Y_{1.20}\text{Sm}_{0.4}\text{Tm}_{0.75}\text{Ca}_{0.75})(\text{Fe}_{4.25}\text{Ge}_{0.75})\text{O}_{12}$ | 0.8 | 504 | 1.1 |
| | $(\text{La}_{0.57}\text{Lu}_{2.07}\text{Sm}_{0.41})(\text{Fe}_{4.41}\text{Ga}_{0.59})\text{O}_{12}$ | 0.7 | 960 | 0.54 |
| 0.4~0.5 | $(\text{Eu}_1\text{Tm}_2)\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ | 0.4~0.5 | 1380 | (0.48)* |
| | $(\text{Sm}_{0.85}\text{Tm}_{2.15})\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ | | 1380 | (0.4)* |
| | $(\text{Sm}_{1.2}\text{Lu}_{1.8})\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ | | 1450 | (0.4)* |
| | $(\text{Sm}_{1.2}\text{Lu}_{1.8})(\text{Fe}_{4.3}\text{Sc}_{0.7})\text{O}_{12}$ | | 1970 | (0.336)* |
| 基本材料 | $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ | — | 1750 | — |

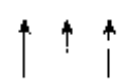
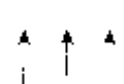
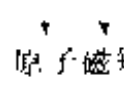
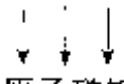
* 由特性长度 l 换算得到($8l=\delta$)。

作为磁泡材料,第一个要求是自发磁化必须垂直于膜面,即必须满足(5-6)式。为此,在晶体生长时,通过添加离子诱发单轴磁各向异性,这种机制称为生长诱发磁各向异性,与晶体生长速度、生长温度相关。添加的离子有 Sm^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Eu^{3+} 等,通过与处于 C 位的 M 离子的组合,生长诱发磁各向异性 K_g 各不相同。 K_g 与 C 位 M 离子的浓度 M_i 、 M_j , 与两种离子半径 R_i 、 R_j 之差 $\Delta R_{ij} = R_i - R_j$ 的乘积成正比,即

$$K_g = \alpha \sum_j \beta_j \Delta R_{ij} M_i M_j \quad (5-9)$$

式中, α 、 β_j 分别表示包括耦合常数、单轴各向异性的常数。而且,即使通过与基板相配合,进行必要的点阵常数控制,上述倾向也是相似的。

磁性石榴石为亚铁磁性, A 位、D 位、C 位的离子全部由氧所包围(图 1-11(b))。A 位的 Fe 离子与 D 位的 Fe 离子的原子磁矩为反平行, C 位的 M 离子因元素种类不同而原子磁矩有异,且为非磁性。这种情况如图 5-43 所示,在 YIG 中 Y 为非磁性的,因此 D 位的 $\text{Fe}_2 \uparrow \uparrow \uparrow$ 与 A 位的 $\text{Fe}_2 \downarrow \downarrow$ 之差决定磁化的大小。图中标有 R 符号的元素为稀土元素,即使单独处于 C 位也可构成石榴石结构。如 1.2.3 节所述,反铁磁性元素的原子具有原子磁矩,从而对磁化产生贡献。相对于 D 位的原子磁矩,可以是图 5-43 中所示的平行或反平行。在磁性石榴石中, A 位

| C 位(正十二面体) M_i | | D 位(正四面体) Fe_3 | A 位(正八面体) Fe_1 |
|---|------------------------------|---|---|
| 非磁性(Y)Y(原子序数 39)P | | | |
|  原子磁矩 | Pr(原子序数 59)A ^② |  原子磁矩 |  原子磁矩 |
| | Nd(原子序数 60)A | | |
| | (R)Sm(原子序数 62)A | | |
| | (R)Eu(原子序数 63)A | | |
|  原子磁矩 | (R)Gd(原子序数 64)F ^③ | | |
| | (R)Tb(原子序数 65)F→A | | |
| | (R)Dy(原子序数 66)F→A | | |
| | (R)Ho(原子序数 67)F→A | | |
| | (R)Er(原子序数 68)A | | |
| | (R)Tm(原子序数 69)A | | |
| | (R)Yb(原子序数 70)A | | |
| 非磁性(R)Lu(原子序数 71)P | | | |

- (Y), (R) 符号表示单独占据 C 位, 构成石榴石结构
- Pr, Nd 在 YIG 中置换 Y 的位置, 也构成石榴石结构

- ① P: 顺磁性体 ② A: 反铁磁性体
- ③ F: 铁磁性体

图 5-43 磁性石榴石中的原子磁矩

Fe^{3+} 和 D 位 Fe^{3+} 的耦合是非常强的, R 元素受其拉引作用而产生磁化。为了对 YIG 的饱和磁通密度 $4\pi M_s$ 进行调节, 可以通过添加 R 元素, 也可以用非磁性离子 (Ga, Al, Ge 等) 置换 D 位的 Fe^{3+} 等, 由表 5-8 也可以看出这种置换效果。

现在磁泡元件的基本形式是以非磁性的 GGG ($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$; 钆镓石榴石) 单晶作基板, 在其上外延生长磁性石榴石来制取。在基板上外延生长^①的磁性石榴石的化学成分前面已经讨论。在制作磁泡元件时, 首先要保证:

- ① 能形成单轴磁各向异性(相对于膜面垂直磁化);
- ② $4\pi M_s$ 的控制;
- ③ 点阵常数应与基板的点阵相匹配。

在此基础上, 严格控制膜厚, 以达到对磁泡尺寸的要求。

磁泡存储以微小圆柱状磁畴(泡)作为存储单元, 必须排除妨碍磁泡运动的因素。为此, 要确保 GGG 基板单晶无缺陷, 对位错、夹杂物、Gd/Ga 比、杂质偏析等有严格要求, 因此单晶生长技术非常重要。GGG 是由图 5-44(b) 所示的切克劳斯基法^②(CZ 法) 控制的, 目前可以制取 4 英寸直径的无位错块体状单晶, 其代表的物性值汇总于表 5-9 中。

表 5-9 GGG 单晶体的物性参数

| | | | |
|-----------|--|---------------|---|
| 点阵常数 | 1.238 3 nm | 弹性系数 C_{11} | $28.62 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$ |
| 密度 | 7.09 g/cm ³ | C_{12} | $11.14 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$ |
| 熔点 | 1 740 °C | C_{13} | $9.08 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$ |
| 热膨胀系数(室温) | $6 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ | 硬度 | 7.5 Moh |
| 比热(室温) | 0.4 J/(g · °C) | 介电常数 | 12.1 |
| 热导率(室温) | 0.1 W/(cm · K) | 体电阻率 | $10^{16} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ |
| (10K) | 5 W/(cm · K) | | |

为在上述 GGG 基板上外延单晶磁性石榴石膜, 曾研究过图 5-44(e)、(f) 所示的化学气相沉积(CVD)外延法和液相外延法(LPE)等。随着磁性石榴石膜的开发, LPE 技术取得很大进展, 目前多为采用。在图 5-45(a) 所示 Fe_2O_3 - YFeO_3 系相图中, ACB 所示区域液相与 YIG 共存。使其处于饱和温度 T_s 下, 经一段时间的搅拌达到饱和状态, 从该状态慢冷到晶体生长温度 T_g , 过冷度为

① 在单晶基板上按照与基板单晶确定的晶体学取向关系生长单晶膜的方法称为外延生长。

② Czochralski 单晶控制法。

$\Delta T (= T_c - T_g)$, 在基板旋转的同时, 浸入熔融液体中, 开始外延生长。控制旋转速度及基板的水平度, 可获得均匀膜厚的石榴石膜。由于该方法是在熔点以下的低温进行生长, 可以获得晶体缺陷很少的优质单晶膜。单晶体生长结束后, 要马上取出基板。

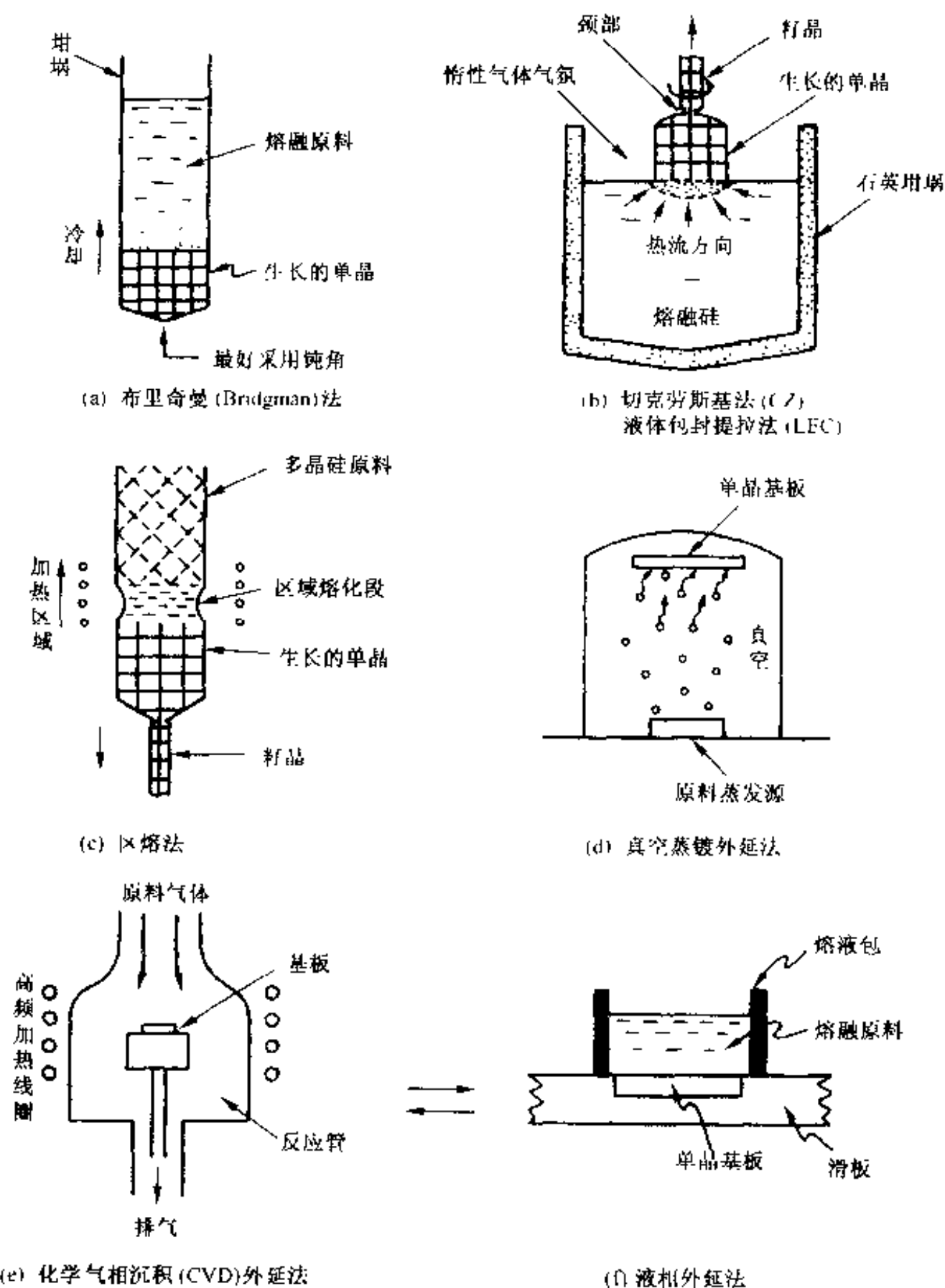


图 5-44 制取单晶体的各种方法

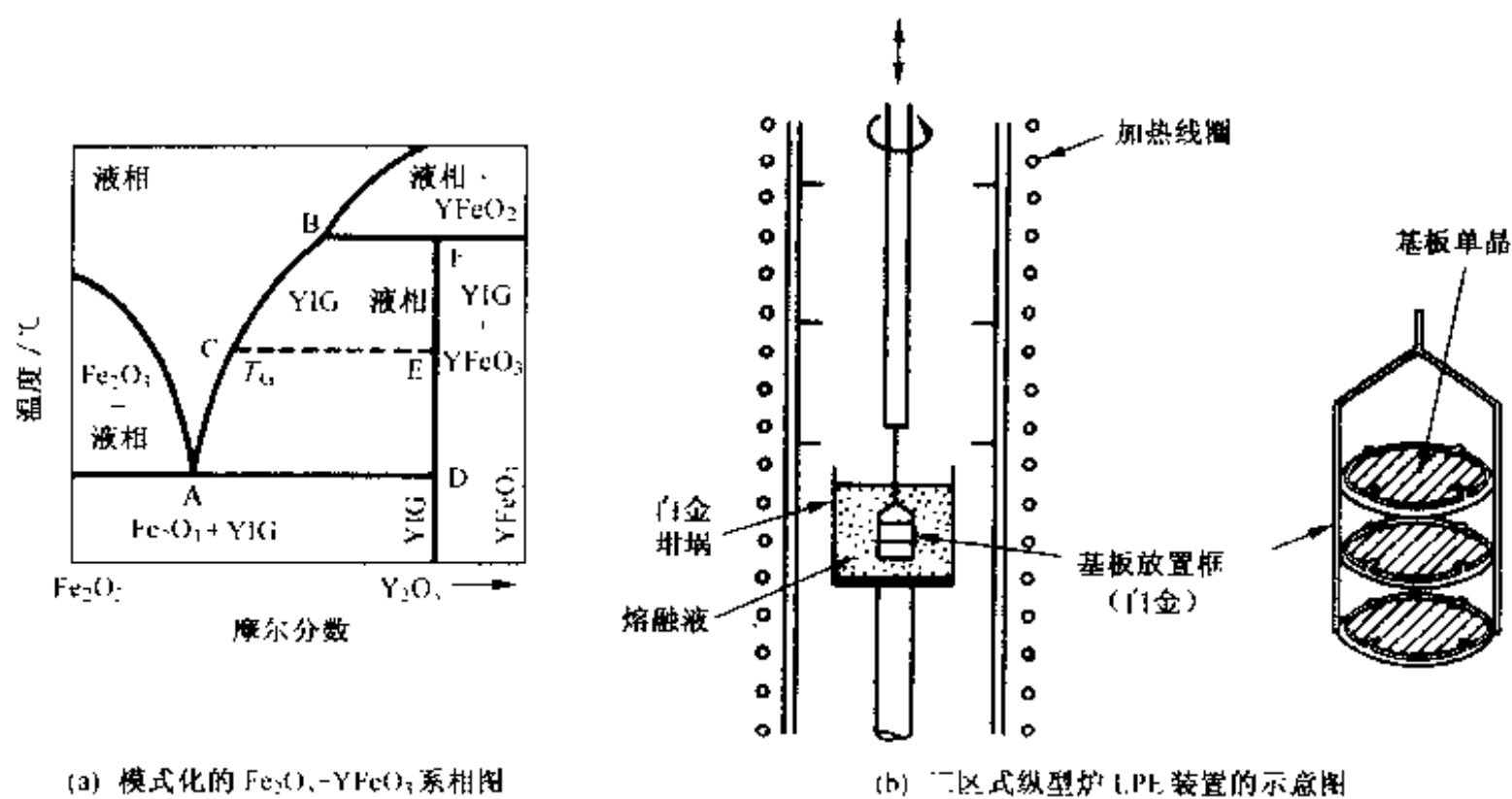
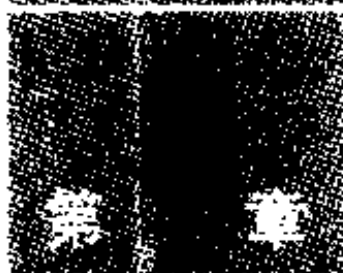


图 5-45 磁泡石榴石膜的 LPE 生长



磁光效应材料

光盘记录在当代信息社会中扮演着越来越重要的角色。关于光盘,我们经常听到各种各样的名称,如 CD,CDR,DVD,MO,MD 等等,但从基本功能看,光盘可分为三大类,即

- ① 再生专用型或只读型(read only memory);
- ② 一次写入型(direct read after write or write once memory);
- ③ 可擦除重写型(erasable memory)。

磁光盘以光热磁原理进行记录、再生,属于可擦除重写型光存储器,即可直接通过光热磁,将不必要的信息擦除,并改写为必要的信息。目前所用的记录材料主要是由铽(Tb)、铁(Fe)、钴(Co)等构成的非晶态合金膜。近年来,已开发出适用于磁超分辨技术(MSR)及磁畴扩大再生技术(MAMMOS)的多层膜材料,在此基础上,人们正在探索适用于更高速、更高密度存储的光磁记录材料。

光磁记录具有下述特征:

- ① 记录密度高($10^7 \sim 10^{10}$ bit/cm²);
- ② 可擦除重写;
- ③ 非接触式(记录介质与透镜间保持一定间距),从而可靠性高;
- ④ 随机存取;
- ⑤ 光盘可自动装卸;
- ⑥ 可用于多道记录及全息照相存储等。

光磁记录主要利用 4.1 节所讨论的法拉第效应(1845 年)和磁克尔效应(1877 年)。1957 年,贝尔实验室 Williams 等人利用热针在 Mn-Bi 膜上记录了细线,并

在该磁畴中观察到法拉第效应,这可算是光磁记录研究的起点。在此之后,1960年 IBM 提出利用 He-Ne 激光进行光磁记录、再生的方案,与此同时,对 CoP, EuO, MnBiCu, MnAlGe, MnGaGe 等多晶金属间化合物等材料进行开发。这些可算是第一代光磁记录材料。

对光盘进行实质性的开发,从材料来讲是从 1973 年,当时 IBM 正式对非晶态合金膜进行研究;从装置来讲是从 1980 年,由此开始对半导体激光器和非晶态膜进行组合调试。在此基础上于 1988 年,5.25 英寸的第一代光盘正式面市。此后,随着光盘介质及驱动器价格的逐渐降低,目前,在与音像相关的领域,以 3.5 英寸光盘为中心(已在微机外部设备中广泛普及)的小型光盘(MD)的普及速度更是令人吃惊。

当然,与固定型磁盘(硬盘)相比,光盘的平均存取速度要慢 0.5~1 个量级,而且在直接重写(direct overwrite)、高密化技术、与 CD 的互换性等方面还存在一些问题,这些问题与整个记录系统一起正在成为重点研究的课题。

本章将针对光盘记录再生的原理、作为存储介质材料所必需的条件、光磁记录材料的现状、直接重写方式及其介质的构成、目前受到广泛重视的磁超分辨技术及磁畴扩大再生技术用的多层膜、作为下一代光盘材料的含 Nd 非晶态 R-TM 合金膜及磁性超晶格等相关问题加以概述。

6.1 光磁记录的原理

6.1.1 激光及光记录

如 4.1 节所述,磁光效应是基于光与物质的磁化(或磁场)相互作用,而使光学参数发生变化的现象。如图 4-1(a)(iii)所示,光属于电磁波,其电场成分与磁场成分振动方向分别与波的传播方向相垂直,因此为横波。实际上,在光电子学中,如图 4-1(b)所示,一般采用由光电二极管发出的,波长为 $10^{-3} \sim 10^{-8} \mu\text{m}$ (红外线,可见光,紫外线)范围内的激光或准激光。激光具有下述特征:

① 为振幅、频率、位相均相同的单色光,具有很强的干涉性,因此又称其为相干光;

② 由于可干涉性强,因此具有很高的能量密度;

③ 具有非常好的指向性;

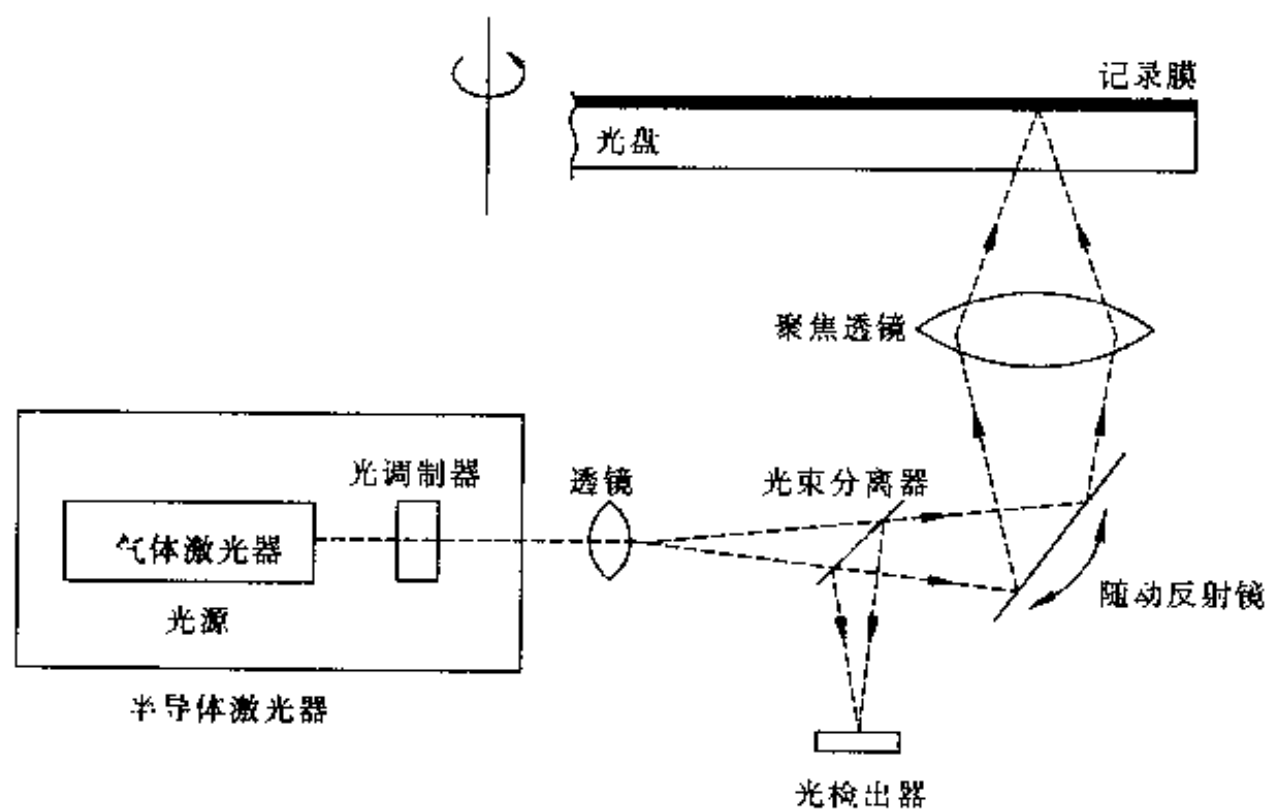
④ 便于聚焦,光斑直径 d 可表示为

$$d \approx \lambda / N_A \quad (6-1)$$

式中, λ 为激光波长, N_A 为透镜的数值孔径。因此,采用短波长激光和增加数值孔

径可以减小光斑直径。

采用光盘进行光记录、再生的原理如图 6-1 所示,激光从光盘背面聚焦并射入记录介质,记录时利用激光所具有的高能量,再生时主要是利用激光反射信号的检出,例如利用磁克尔效应检出反射光偏光面的旋转角等。一般采用半导体激光器,由于记录、再生可通用,便于简化设备。



(a) 光学系统基本构成

| | | 半导体激光器 [⊙] | 气体激光器 | |
|-------------------|----|---------------------|-------|-------|
| | | | Ar 离子 | He-Ne |
| 功能 | | 记录/再生 | 记录 | 再生 |
| 波长/ μm | | 0.78~0.83 | 0.458 | 0.633 |
| 直接调制 | | 可 | 不可 | 不可 |
| 光出力 /mW | 记录 | 20~30 | ~300 | — |
| | 再生 | 1~10 | — | ~5 |
| 偏光特性 | | 直线 | 直线 | 直线/椭圆 |

⊙ 由一个半导体激光器即可完成记录、再生、消除等,而且还能实现直接调制。因此,半导体激光器正成为光磁记录的主要激光光源。

(b) 光源用激光器的特性实例

图 6-1 光盘记录、再生系统的概念

图 6-2 给出光盘记录、再生、擦除的示意。分再生专用型(如便携音响用光盘

(CD)等)^①、一次写入型(文书文件,录像文件等)、可擦除重写型三大类分别表示。

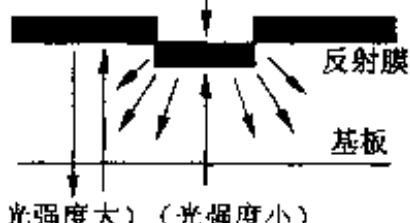
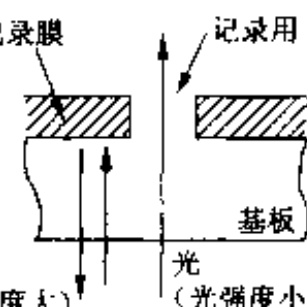
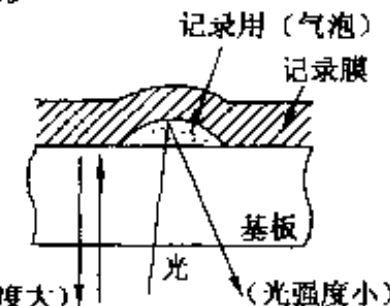
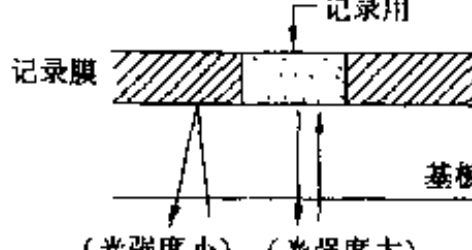
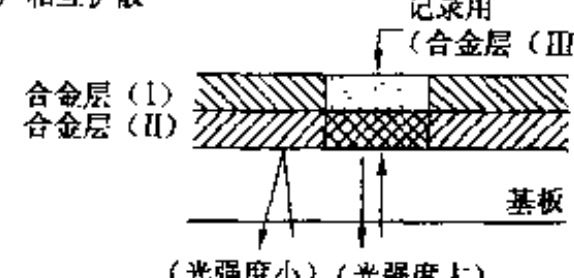
| 光盘类型 | 记 录 | 再生 | 消除 | 主要的记录材料 |
|------------------|---|-----------|----|--|
| 再生专 用或 直读型 | (a) 形成沟槽(凹坑)  | 光强度 变化 | — | 反射膜 Al |
| | (b) 开孔  | 光强度 变化 | — | ① 长寿命(100年左右) ② Te-Se系, Te-C溅射膜 花青染料 |
| 一次 写入型 | (c) 内部变形  | 光强度 变化 | — | 金属反射膜, Au, Al 色素膜, 花青染料 |
| | (d) 发生相变  | 光强度 变化 | — | TeOx + Pb |
| | (e) 相互扩散  | 光强度 变化 | — | ① 长寿命 ② 记录层: Bi ₂ Te ₃ (合金层(I)) 反射·隔热层: Sb ₂ Se ₃ (合金层(II)) |

图 6-2 各类光盘记录、再生、擦除的原理及主要记录材料

① 但是,可擦除重写光盘(CD-E)正在急速发展中。作为计算机应用,再生专用型光盘(CD-ROM)已经普及,但目前正向着一次写入型(CD-R)和可擦除重写型(CD-E)光盘转化。

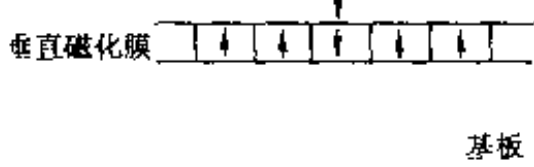
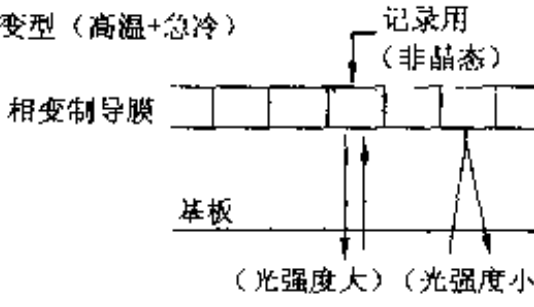
| 光盘类型 | 记 录 | 再生 | 消除 | 主要的记录材料 |
|------------|--|-----------|--------------------|---|
| 可擦除 重写型 | (f) 光磁记录 (高温-反向磁场) 记录用  | 磁克尔 效应 | 高温 + 正向磁场 | ① 对于重写是必不可 少的 ② 铁磁性体 MnBi GdTbFe TbFeCo |
| | (g) 相变型 (高温+急冷)  | 光强度 变化 | 结晶化 (低温- 徐冷) | ① 对于重写是必不可 少的 ② Ge-Tb-Sb 系 (例如 GeTe-Sb ₂ Te ₂) Ge-Te-Sn 系 In-Sb-Te 系 (例如 In ₇₀ Sb ₁₀ -Te ₂₀) |

图 6-2 (续)

从图中可以看出,除图 6-2(f)所示的光磁型光盘之外,其余的光盘在读出时都是检出反射光的强度差,而光磁盘是检出反射光偏光面的旋转角(即克尔效应)。后者被称为光磁记录。目前,可擦除重写的光磁记录与相变型光记录正处于激烈的竞争之中。

光盘记录与磁盘记录各有优势和不足,表 6-1 给出各自的优缺点,目前看来两者将长期共存。

表 6-1 光盘与磁盘特征的对比

| | 对比项目 | 光盘 | 磁盘 |
|-----------|--------------|----|----------------|
| 功能及特性 | 系统容量 | 大 | |
| | 记录密度 | 大 | 小 ^① |
| | 存取速度 | 慢 | 快 |
| | 数据传送速度 | 慢 | 快 |
| 可靠性及使用方便性 | 耐环境(如灰尘等)性 | 高 | 低 |
| | 耐振动性 | 高 | 低 |
| | 寿命 | 长 | |
| | 记录头与记录介质间的间距 | 大 | 小 |
| | 记录头大小 | 大 | 小 |

① 巨磁电阻效应(GMR)、超巨磁电阻效应(CMR)磁头的实用化,使磁记录的记录密度产生飞跃性提高。

6.1.2 记录与再生的原理

图 6-3 表示光磁盘记录的原理。记录介质采用矫顽力大的垂直磁化膜。记录之前,其磁化方向垂直于膜面,记录时,用聚焦激光局部照射希望记录的部位,与此同时,在该处施加使磁化发生反向的磁场,使该部位的磁化发生反转,从而实现单位(bit)记录。所需要的信息的记录,由磁化反转单位(bit)的组合来实现。记录(写入)分居里温度(或居里点)写入和补偿温度(或补偿点)写入两种方式,见图 6-4。

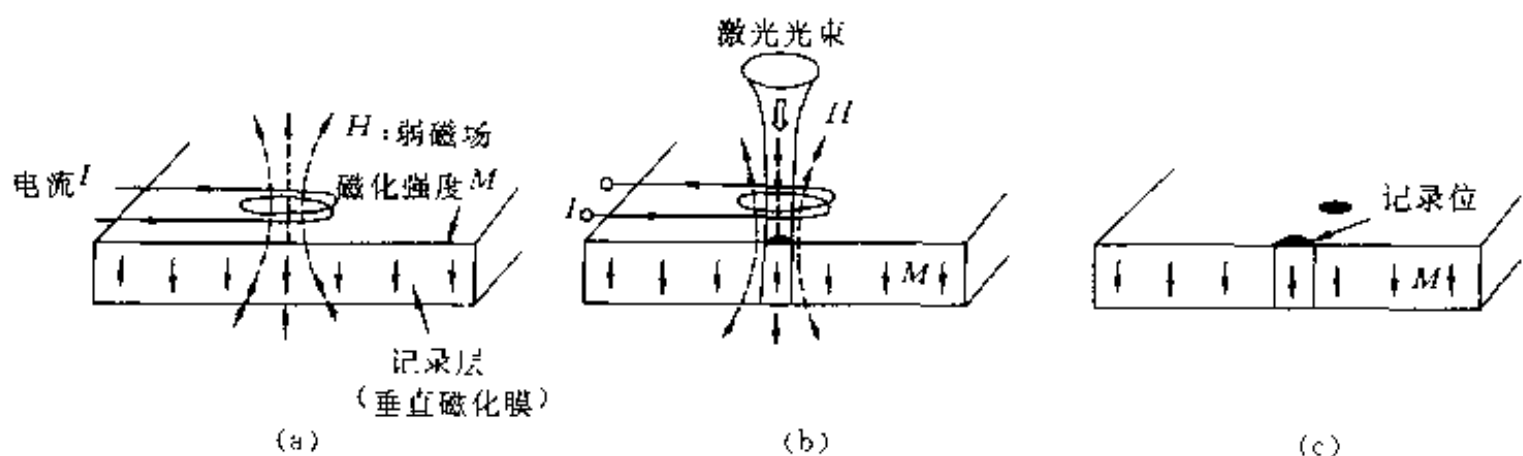


图 6-3 光盘信息存储的记录原理

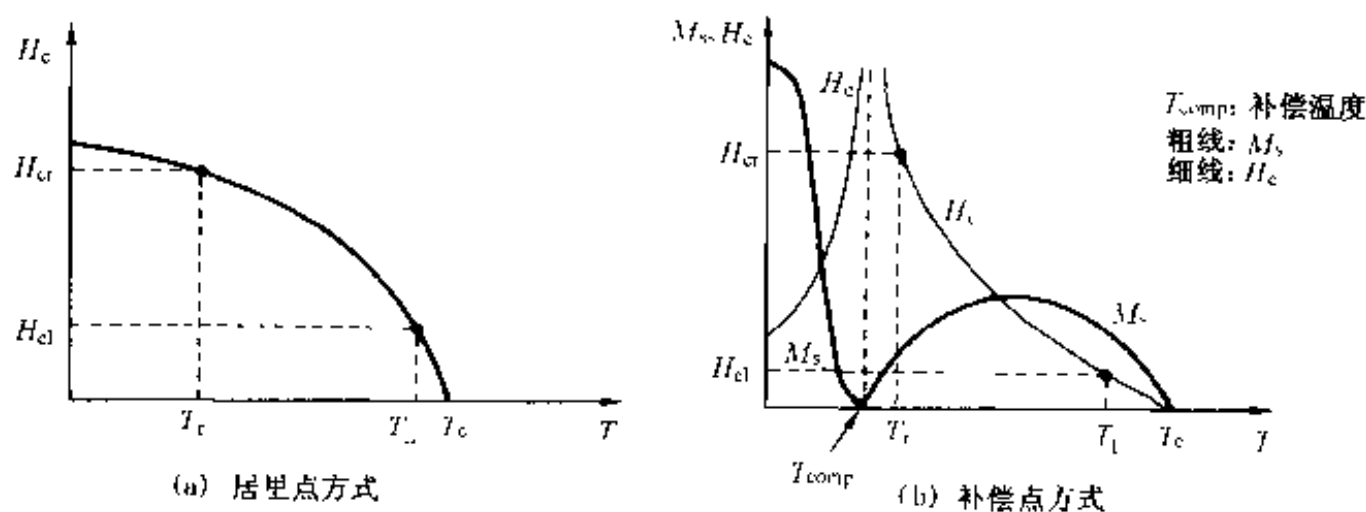


图 6-4 居里点方式和补偿点方式写入

利用居里温度(T_c)写入,磁性膜中需要记录的部分被激光照射加热,温度上升到 T_c 以上,该部分变为非磁性的,在其冷却的过程中,受其周围基体反磁场作用,会发生磁化反转。例如温度达到图 6-4(a)中所示的 T_L 时,若通过线圈或永磁体外加磁场,则可实现磁化的完全反转。

利用补偿温度(T_{comp})写入,铁磁体垂直磁化膜的磁补偿温度 T_{comp} 应在室温附近。当这种铁磁体被激光加热到较高温度,例如图 6-4(b)所示的 T_L ,该温度下对

应的矫顽力 H_{cl} 比室温时的矫顽力 H_{cr} 要低得多, 这样, 在较弱的外磁场下即可容易地实现磁化反转。

图 6-4 中所示两种情况的共同特点是: 记录温度 T_r 下的矫顽力 H_{cr} 比室温 T_r 下的矫顽力 H_{cr} 要低得多。

图 6-5 以铁磁体非晶态 $Gd_{24}Fe_{76}$ 合金膜为例, 表示居里温度 (T_c) 与磁补偿温度 (T_{comp}) 的示意关系。在某一温度下, 该铁磁性体中 2 个亚晶格 (在非晶态情况下, 原子不呈晶格排列, 称其为亚网格) 的磁化方向相反, 大小相等, 总体上不存在磁性, 称该温度为补偿点。如果这种磁性体中存在很强的磁各向异性, 则在 T_{comp} 下, 为保持一定的磁各向异性 (K_u), 磁性体全部的饱和磁化强度 M_s 应为零, 参照 (1-29) 式, 其矫顽力 H_c 呈发散, 即趋于无穷大。但是, 在高于或低于 T_{comp} 的温度下, 如图中 M_{Fe} 、 M_{Gd} 所示的两个亚晶格的磁化分别占优越, 因此在相应的温度下, 矫顽力变低。而且, 在高于居里点 T_c 的温度, 各自亚网格的磁化 (自旋) 由于热振动而随机取向。若在此温度下施加磁场并冷却, 则加热部分的磁化方向将趋向磁场方向。这样就实现了记录位 (bit) 的写入。

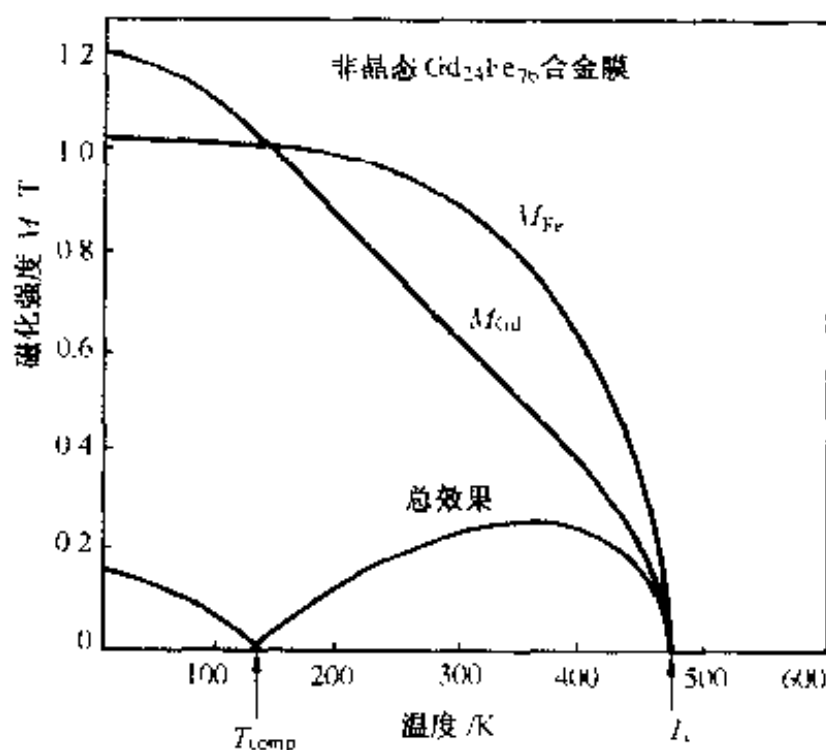


图 6-5 亚铁磁性非晶态 $Gd_{24}Fe_{76}$ 合金膜居里温度 (T_c) 与补偿温度 (T_{comp}) 的关系

记录的信息通过激光, 利用磁克尔效应或法拉第效应进行读出 (再生)。读出时激光不能使记录介质过热, 其加热功率要比记录时的功率低。

光从磁性体表面反射时, 反射直线光的偏振面发生旋转的现象称为磁克尔效应, 而光透过磁性体时, 其偏振面发生旋转的现象称为法拉第效应 (参照 4.1 节)。上述偏振面的旋转方向因磁性体的种类、光波波长及磁化方向而异。在光盘中, 磁化反转部分 (bit) 与其周围 (基体) 的磁化方向是相反的, 因此, 记录部分反射光偏

振面旋转角与基体部分反射光偏振面旋转角之差等于磁克尔旋转角($-\theta_k$)的2倍。此时,调整检偏片角度使其与基体的磁克尔旋转方向($-\theta_k$)相垂直,从而由基体反射的光被截止,检偏片仅能通过由记录位位置反射的偏振面旋转 $2\theta_k$ 的偏光,两者光量的差由光二极管进行光电变换,变为电信号,这便是信号读出的原理。

上述光磁盘再生的原理如图6-6所示。设介质的反射率为 R 、激光功率为 P ,则再生信号的 S/N 比与 $\sqrt{PR} \cdot \theta_k$ 成正比。此外,实际的光磁盘存储器基本的再生系统中,还包括光源、聚焦及磁道随动系统、执行元件及传动装置等,而且,再生主信号一般也是差动方式取出,因此需要采取措施尽量减少基板复折射率的影响。

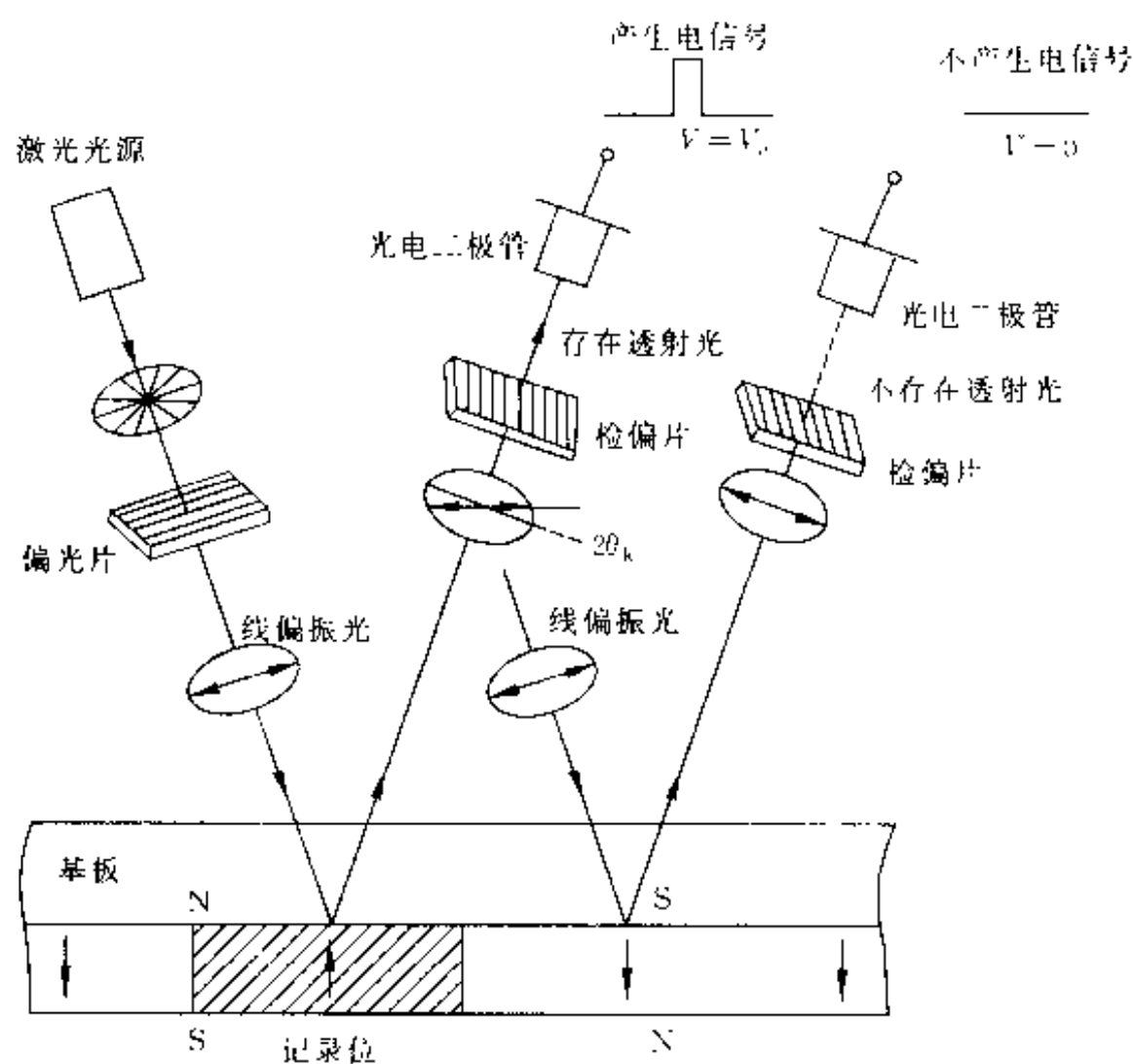


图 6-6 光盘存储信息的再生原理

6.1.3 光磁盘介质的结构

图6-7表示典型光磁盘介质的断面结构。基板一般采用透明的聚碳酸酯(PC)、玻璃、丙烯酸酯(PMMP)板等。市售磁盘的记录面一般位于基板内侧,由两张贴合在一起制成。这样做的目的不仅可以保护记录面免受破损、划伤,而且可防止记录、再生特性受基板表面玷污及微细灰尘的影响。也就是说,激光由基板侧经

物镜聚焦,在记录面上形成直径小于 $1\ \mu\text{m}$ 的光斑,而光束经过基板时,并未完全聚焦,其直径大约为 $100\ \mu\text{m}$ 左右。这样,即使基板上附着少量灰尘,由于其与束径之比很小,从而造成的影响不显著。但从另一方面讲,光在基板中通过,基板中存在的复折射等往往是造成噪音的直接原因,因此要求基板的复折射越小越好。

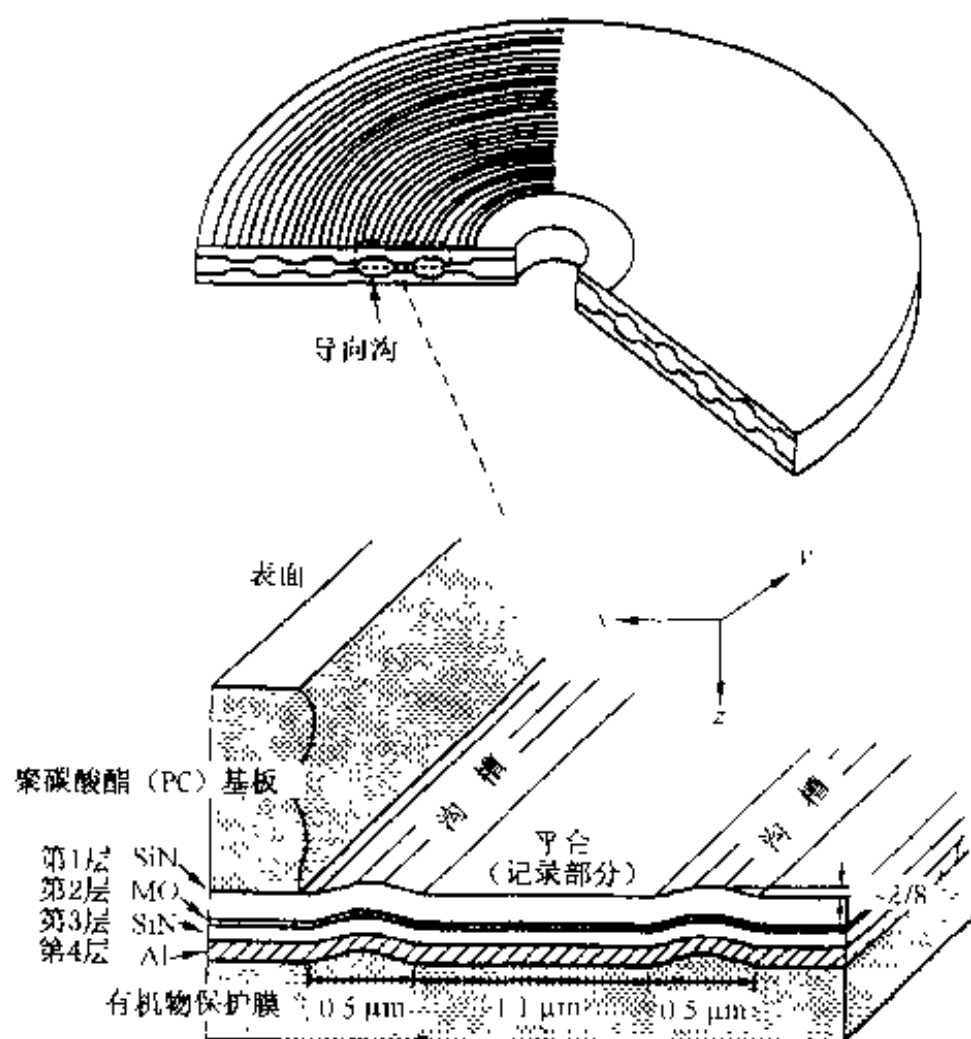


图 6.7 典型的光磁盘记录介质的断面结构。基板一般为聚碳酸酯(PC)、玻璃、丙烯酸酯(PMMP)等透明板,通常光盘的记录面位于内侧,由两张基板贴合而成

此外,作为基板,还应该满足下述条件:① 为了降低记录、消除所需要的激光功率,实现高密度化,其热导率小些较好;② 耐热性好(能耐成膜及激光照射时的温升);③ 吸湿性小;④ 表面硬度高,翘曲小;⑤ 透气性低;⑥ 耐环境性、耐化学溶剂性良好;⑦ 制作导向沟等容易;⑧ 成形性好,价格低等。

另外,以现在市售的 650 MB 光磁盘(MO)为例,在基板全表面还要形成螺旋走向的宽度 $0.5\ \mu\text{m}$ 左右,间距 $1.2\ \mu\text{m}$ 左右,光束导向用的导向沟。对于玻璃基板来说,其导向沟可由两种方法制作,一种方法是,先在其表面涂布正型光刻胶,预加热后,利用氩激光束先扫描记录螺旋状沟,再通过反应离子刻蚀,在玻璃表面直接蚀刻成导向沟;另一种方法是,在玻璃表面先甩胶涂覆光硬化树脂,再用带导向沟的母盘重叠、加压,使其转写硬化,即用所谓 2P(photo-polymer)法制作。对于 PMMA 或 PC 基板来说,通常是利用带导向沟的母盘,通过射出成形法制作。—

般说来,玻璃基板变形及复折射小,不吸湿,可靠性好,但易碎,特别是制作导向沟困难,现在几乎全部采用PC基板。

在基板导向沟的另一侧面,要通过溅射等方法,通常按保护膜、垂直磁化膜(普通为非晶态R-TM合金膜)、保护膜的顺序形成光磁盘记录介质。每一层的膜厚大体上都在 $0.1\mu\text{m}$ 左右。如后面所述,为提高光磁盘的性能,在其最关键的磁性膜部位,还要进一步细分,形成复合膜结构。保护膜除具有防止磁化膜氧化、损伤的作用之外,还有通过多重干涉效应增强磁克尔效应的功能,一般采用透明、高硬度、特别是折射率高的材料。常用于保护膜的材料有 AlN 、 SiO 、 Y_2O_3 、 Si_3N_4 、 $\text{SiO}_2\text{-Tb}$ 等。

6.1.4 光磁记录介质应具备的特性

与磁记录同样,光磁记录为提高记录密度、增大存储容量,需要采用垂直磁化模式。因此,记录介质层的磁化垂直于膜面,并能稳定地保持小磁畴结构是其应具备的最重要特性。

(1) 作为垂直磁化的条件,根据(5-6)式、(5-7)式,要求垂直单轴磁各向异性磁场 H_{\perp} 与各向异性能 K_{\perp} 分别应满足:

$$H_{\perp} \geq \frac{M_s}{\mu_0} \quad (6-2)$$

$$K_{\perp} \geq \frac{M_s^2}{2\mu_0} \quad (6-3)$$

(2) 作为能稳定地保持微小磁畴结构的条件,要求在饱和的垂直磁化中,反转磁畴(参照图6-3)能稳定存在的最小直径为:

$$d_{\text{min}} = \frac{\sigma_w}{M_s H_c}, (\text{要求 } d_{\text{min}} < 1\mu\text{m}) \quad (6-4)$$

式中, σ_w 为畴壁能; H_c 为矫顽力。

另外,还需要考虑(3-9)式所表示的结晶磁各向异性中 H_c 与 M_s 的关系,根据上述要求,提高光磁记录密度的基本考虑^①是探求 M_s 小、 H_c 大的材料。在此基础上还要满足下列条件:

(3) 再生灵敏度要高。由于信噪比(R_{SN})或再生信号载波水平与噪声水平之比(CN)可表示为

$$R_{\text{SN}} \approx \theta_k R^{1/2} \quad (6-5)$$

式中, θ_k 为克尔旋转角; R 为反射率。

^① 采用直径 $1\mu\text{m}$ 的激光束,而密度为 $10^7 \sim 10^8 \text{ bit/cm}^2$ 。按(6-1)式所表示的激光束束斑直径的关系,开发耐短波长光,例如紫外光等的材料,也是应考虑的一个方面。

为提高信噪比 R_{SN} 需要选用克尔角大、反射率高的材料,介质表面要均匀。表面粗糙不平、针孔等往往会成为记录位偏斜、噪声、记录及再生发生错误的原因,因此要选用缺陷少的材料。目前,采用在铁磁性记录膜与基板之间积层铁电膜的方法是提高信噪比的新技术。

(4) 记录灵敏度要高。 T_c 或 T_{comp} 应在适当的温度范围内,例如采用半导体激光器的出力为 20~30 mW 时, T_c 在 200~250 °C 最为合适。记录位(bit)直径应能达到很小(高密度记录的要求)。

(5) 低噪声。为此,要减少噪声源,如针孔、晶界等,一般多采用非晶态材料或粒径小于 1 μm 的微晶材料等。

(6) 化学、结构等稳定,以保证记录—消除循环的寿命(100 万次以上),可靠性要在 10 年以上。

(7) 便于大面积均质成膜,具有很强的市场竞争性和良好的经济效益。

作为第一代光磁记录材料,最具代表性的当数表 4-2 中所示的 TbFeCo,它具有下述优势:

- (1) 在近红外区(例如光波长为 800 μm)能长期使用;
- (2) 可容易地获得垂直磁化膜;
- (3) 为非晶态结构,可避免晶界等造成的再生噪声;
- (4) 居里温度 T_c 为 200 °C,与现在半导体激光功率可良好对应等。

TbFeCo 属于图 1-16 中所示的 N 型亚铁磁性体,目前已占据光磁记录介质的首位。

实用的非晶态光磁记录介质是由 Gd、Tb、Ho^① 等重稀土类元素^②(RE)与 3d 过渡族金属元素(TM)的 Fe、Co、Ni 组成,并由射频(rf)溅射、离子束溅射、真空蒸镀等方法制作而成。

TbFeCo 系、GaTbFeCo 系的矫顽力 H_c 与温度的关系如图 6-8 所示,重稀土类元素多(富)时和过渡金属元素多(富)时曲线会有些变化,但 T_c 都在 200 °C 上下。在 TbFeCo 系中,TbFe 是具有高记录灵敏度的优秀材料,但读出时,靠激光造成的温升和磁克尔旋转角 θ_k 低,因此要用一定比率的 Co 置换 Fe,例如组成为 Tb₁₅Fe₄₃Co₄₂ 时, T_c 较高(200 °C)、 θ_k 也大。重稀土-过渡族金属的组合为亚铁磁性,从整体上看磁化低,具有低的垂直磁各向异性,因此容易获得垂直于膜面的磁各向异性;轻稀土-过渡族金属的组合可以为亚铁磁性,但总体上看磁化强度大,

① 这些金属发生铁磁性—反铁磁性转变,原子序数分别是 64、66、67。

② 轻稀土类元素包括原子序数从 57 的 La 到 63 的 Eu,重稀土类元素包括原子序数从 64 的 Ga 到 71 的 Y,见 1.2.3 节。

难以获得垂直磁化膜。

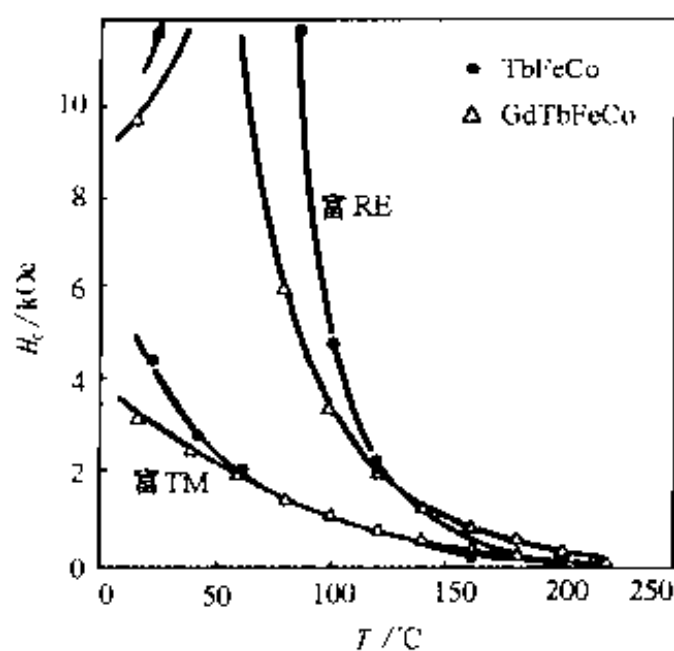


图 6-8 TbFeCo 系, GdTbFeCo 系矫顽力与温度的关系

图 6-9 表示各种材料的克尔旋转角与使用波长的关系。作为第一代光磁记录介质的 TbFeCo 系, 在波长比 800 nm (现正使用的光波长) 更短时, 克尔旋转角 θ_k 会变低, 因此需要进一步开发新的光磁记录材料。

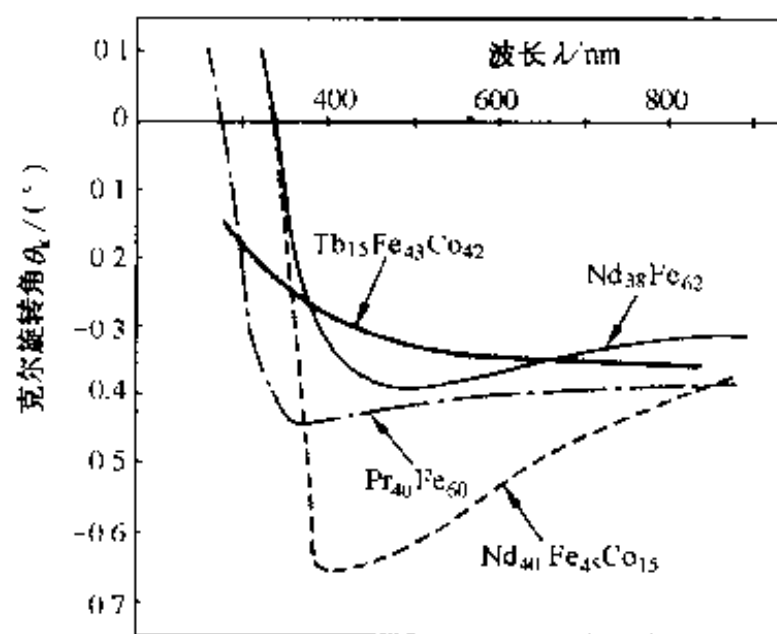


图 6-9 几种材料的克尔旋转角与使用光波波长的关系

6.2 如何获得性能优良的光磁记录介质

6.2.1 采用非晶态膜

迄今为止, 已研究过各种不同的候选光磁记录材料。当然并非所有这些材料

都是作为光磁记录材料而研究的,例如, PtMnSb 、 USe 、 CeSbTe 、 UCo_5 、 $\text{CuCr}_2\text{Se}_4-x\text{Br}_x$ 、 CeSb 等, θ_k 大,但 T_c 在室温以下,而且难以制成晶体,因此主要是作为磁光效应材料而研究的。 PtMnSb 的 θ_k 对于 750 nm 的入射光为 -1.3° , $\text{CuCr}_2\text{Se}_{4-x}\text{Br}_x$ ($x=0,0.3$), 室温下对红外入射光的 θ_k 为 -1.19° , 最近开发的 CeSe 在 1.5 K 时的 θ_k 甚至可达 90° , 今后, 这些材料作为垂直磁化膜等的进展令人注目。

从历史上看, 首先作为光磁记录材料而被研究的是 MnBi 膜。此后, 为改进 MnBi 的缺点还研究开发过 MnBiCu 、 MnAlGe 、 MnGaGe 等。

制取 MnBi 膜的方法是, 首先在玻璃基板上蒸镀 Bi , 而后附着几乎同样厚度的 Mn , 再在其上沉积 SiO_2 膜, 在 300°C 附近进行热处理, 可获得膜面为 c 轴取向的六方点阵的 MnBi 多晶膜。 MnBi 膜的 H_c 比较大 (H_c 为 $160\sim 320\text{ kA/m}$), 但是由晶界产生的噪声大, 而且存在高温相、低温相间的相变 (两相的 θ_k 不同)。一般说来, 上述多晶材料可满足垂直磁化膜及矫顽力等条件, 但共同的缺点是, 由于存在大量晶界, 晶界处磁畴形状杂乱, 而且会发生光的散射等, 从而会产生噪声。

鉴于多晶系的上述特征, 又对单晶材料如石榴石薄膜等进行了研究。这种材料, 最初是作为磁泡材料而研究的, 作为光盘的潜在基础材料, 目前仍在研究。其特征是化学性能稳定, θ_k 也大, 但 H_c 低, 价格高, 不适于制作较大的磁盘。

目前, 非晶态稀土-过渡金属 (R-TM) 合金膜为光磁记录介质的主要材料。这种合金膜的缺点是 θ_k 较小, 化学稳定性等也较差。但尽管 θ_k 小, 由于是非晶态, 作为记录介质的噪声小, 再生特性 (CN 比) 比较高; 同时, 化学稳定性等差的问题也可以由覆膜来保护, 现在已不成问题。总体看来, R-TM 合金膜具有优于其他磁性膜的特性, 在与其他可擦除重写型存储材料的竞争中也站稳了脚跟。

一般情况下, 稀土类金属 (R) 与 $3d$ 过渡金属 (TM) 间不互溶, 只能构成 R_4TM_3 , RTM , RTM_2 , RTM_3 , R_2TM_7 , RTM_5 , R_2TM_{17} 等若干种组成比的金属间化合物。但是, 通过真空蒸镀、溅射等气相沉积法, 由于是从气相直接到固相的急冷过程, 可以形成非晶态合金。从液相急冷, 除在共晶成分附近的特殊区域之外, 不能得到非晶态合金。而且, 在晶体情况下, 由于物性与晶体结构相关, 所以磁特性呈不连续变化, 而在非晶态情况下, 磁特性大致呈连续性变化。

6.2.2 采用重稀土-过渡族金属非晶态膜

非晶态 R-TM 合金中 R 与 TM 磁矩的整体排布, 与晶体的情况同样, R 为轻稀土类时, 基本上是相互平行的 (铁磁性); R 为重稀土类时, 为反平行的 (亚铁磁性)。但在后者亚铁磁性的情况下, 依组成不同, 其整体磁化强度 (饱和磁化强度) 可以做到较小, 从而能容易得到较高的矫顽力。这就是为什么光磁记录材料要使用重稀土与 TM 合金膜的理由之一。若仔细地分析磁结构, 在非晶态合金中, 纯

粹平行或反平行排列的情况是极为罕见的,大多数情况是,R 的磁矩呈圆锥状分布,或者 R 与 TM 双方均呈圆锥状分布。

图 6-10 表示迄今为止正式发表的 Gd-Fe, Tb-Fe, Gd-Co, Tb-Co, Dy-Co, Dy-Fe, Nd-Fe, Nd-Co 系等各种系统的非晶态合金中的磁结构。箭头所示分别是各种原子的磁矩方向。在 Gd-Co 等系统中,显示出比较单纯的铁磁性,而在含有 Tb 及 Dy 等单离子磁各向异性大的 R 原子的合金中,如图 6-10 中所示,R 的磁矩呈圆锥状分布,或者 R 与 Fe 双方的磁矩都呈圆锥状分布。而且,在 Dy-Fe 系中,Fe 的磁矩之所以呈圆锥状分布是由于与分散的 Dy 的磁矩的磁交换作用。在 Nd-Co 及 Nd-Fe 合金膜中也会产生同样的情况,在上述这些情况下,磁矩全体的排布为亚铁磁性,在双方呈发散状态,并按圆锥状展开。由于这种自旋结构,如后面所述, θ_k 自然也会发生变化。另外, TM 为 Ni 时,也有同样的情况,但其合金的 T_c 大体在室温以下,因此不能用作光磁记录介质。

(a) 亚铁磁性

(b) 螺旋磁性

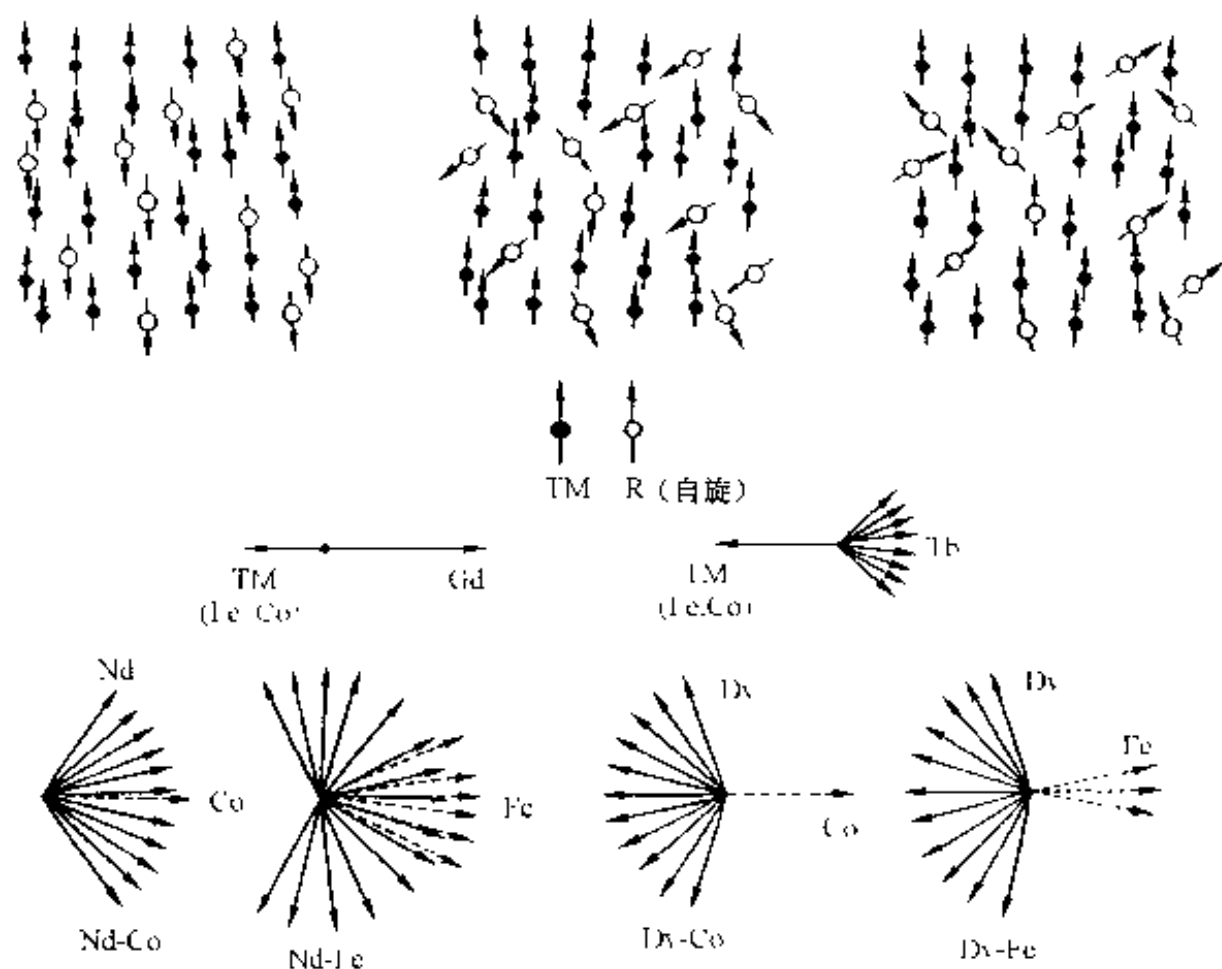


图 6-10 Gd-Fe, Tb-Fe, Gd-Co, Tb-Co, Dy-Co, Dy-Fe, Nd-Fe, Nd-Co 系等各种系统的非晶态合金中的磁结构

6.2.3 光磁记录材料需要制成垂直磁化膜

如前所述,光磁记录介质必须是垂直记录膜。因此,要求存在能对其诱发足以

克服膜层形状各向异性的垂直磁各向异性能(K_{\perp})。R-TM 膜的情况也是如此,但是,并不是采用所有方法都一定能诱发 K_{\perp} 。例如, Tb-Fe 膜及 Gd-Fe 膜无论采用真空蒸镀法还是溅射沉积法均能诱发 K_{\perp} , 得到垂直磁化膜;但是,采用真空蒸镀法制作的 Gd-Co 通常不是垂直磁化膜。而且,诱发的 K_{\perp} 的大小,并不像晶体材料那样是确定的值,而是随基板、沉积速率、溅射参数等制作条件的不同而变化。因此,必须根据所要求的膜材料及特性等选择制作方法及制作条件等。

例如,图 6-11 表示几种非晶态 R-TM 合金膜用溅射法制作时,其饱和磁化强度(磁场强度为 1.34 MA/m 时的磁化强度 M_s)及 K_{\perp} 随基板直流偏压的变化。如图中所示,在靶成分、溅射电压及其他条件选择合适的情況下, K_{\perp} 取正值的范围内,可得到垂直磁化膜。Gd-Co 膜的 K_{\perp} 在 V_b 为正或较低负值的范围内为负(面内磁化膜),当施加比 -20 V 更低的电压时,将为正值。另一方面,对于 Gd-Fe、Tb-Fe、Dy-Fe 等来说, V_b 为正或较小负值时, K_{\perp} 为正;而在更低的 V_b 范围内, K_{\perp} 为负,从而成为面内磁化膜;其后,对于 Tb-Fe、Dy-Fe,在比 -100 V 更低的 V_b 下, K_{\perp} 又成为正值;对于 Gd-Fe,施加更低的电压时,会显示出相同的倾向。

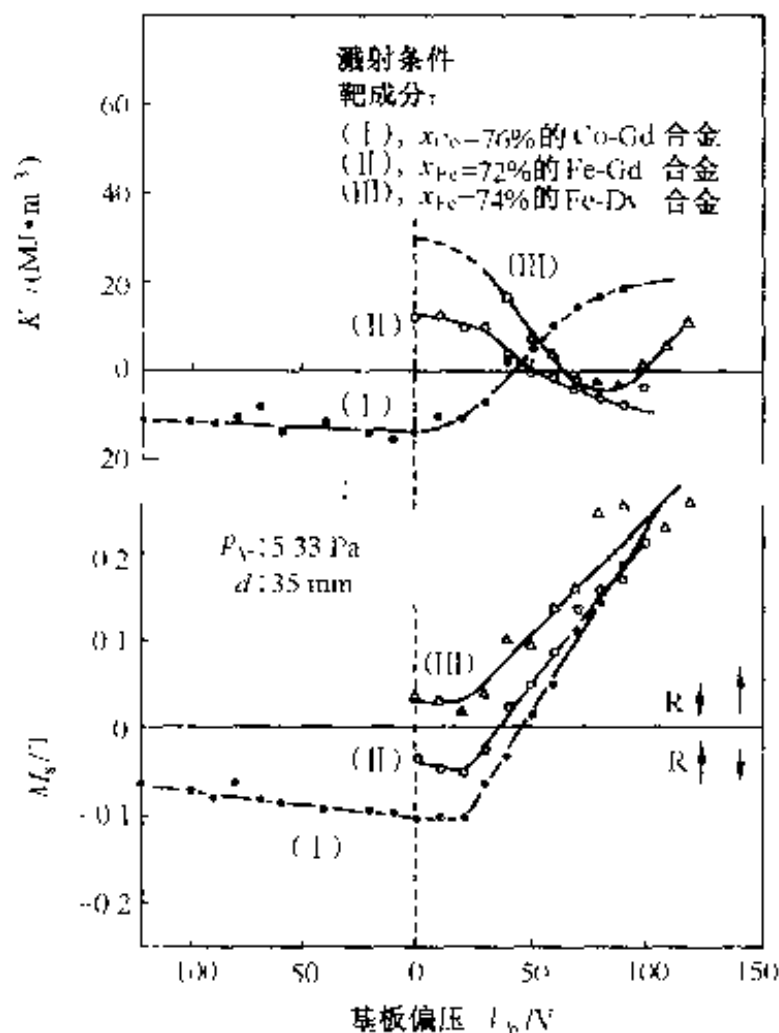


图 6-11 相对于基板直流偏压(V_b),几种非晶态 R-TM 合金膜的饱和磁化强度(场强为 1.34 MA/m 时的饱和磁化强度 M_s)及 K_{\perp} 的变化。靶成分、溅射气体压力等成膜条件如图中所示

另一方面,对于 Gd-Fe 及 Gd-Co 来说, V_b 从正到 -20 V 变化时,其饱和磁化强度基本上不发生变化,当 V_b 高于此值时,其饱和磁化强度基本上呈直线增加。饱和磁化强度不发生变化意味着组成未发生变化;而当施加 -20 V 以上的阈值 V_b 时,由于 R 原子的反溅射,引起膜层中 R 浓度减少,从而使饱和磁化强度增加。对于 Tb-Fe 及 Dy-Fe 来说,使饱和磁化强度变化的起始 V_b 值(阈值)是不同的,但二者显示出相似的特征。由此造成的磁化强度的变化与 K_{\perp} 的变化之间具有相当好的一致性,表明 R 原子的反溅射现象与诱导 K_{\perp} 之间存在一定的关系。而且, K_{\perp} 也随溅射气压(p_{Ar})及电极间距离等的变化而变化。例如,Gd-Fe 膜的 K_{\perp} 当 p_{Ar} 在 $2.7\sim 8.0\text{ Pa}$ 之间时取最大,而 Gd-Co 膜取最小。

以上所述 K_{\perp} 与基板偏压的相关性,可能是由于溅射沉积时,Ar 离子的选择反溅射效应(由于基板上加有负偏压,在膜层沉积过程中,由于氩离子对沉积膜的反溅射作用,仅使其中的 Gd 或 Dy, Tb 等 R 原子溅射出的现象)造成非晶态膜层中原子的各向异性排列所致。这种现象对于单原子磁各向异性小的 Gd-Fe 膜及 Gd-Co 膜来说比较显著,而对于含有像 Tb 及 Dy 等原子形状磁各向异性(R 单原子磁各向异性)大的原子的合金膜,由于 R 单原子磁各向异性的重叠,诱导的 K_{\perp} 的大小整体上增加。

R 单原子磁各向异性与非晶态 R-TM 合金膜中诱导的垂直磁各向异性具有极好的相关性。图 6-12 给出 Gd 中稀土类(R)每一个离子的磁各向异性能(实线)与非晶态 $(\text{Gd}_{0.75}\text{R}_{0.25})_{19}\text{Co}_{81}$ 合金膜的诱导磁各向异性能之差 $\{K_{\perp} - K_{\perp}(\text{Gd})\}$ 与 R 种类的相关性。含单原子磁各向异性小的 Gd 的非晶态合金膜中诱导的 K_{\perp} 小,含单原子磁各向异性大的 Tb 与 Dy 的系统中诱导的 K_{\perp} 大,二者之间的相关性非常明显。

图 6-13 表示非晶态 Gd-Co 合金膜中,添加 Tb, Dy, Ho, Er 等所引起的 K_{\perp} 的变化。这些膜层都是在相同条件下制作的,添加单原子磁各向异性为正的 Tb、Dy、Ho 时, K_{\perp} 增大,而添加单原子磁各向异性为负的 Er 时, K_{\perp} 减小,这与图 6-12 具有相当好的一致性。关于单原子磁各向异性为什么会在膜层中沿垂直方向一致排列的原因可以解释为,由溅射等产生的气态原子在基板上沉积的过程中,因急冷而受到应变作用,而且膜层中的电子排布发生隔断现象,受这种电荷的拉曳作用,造成 R 原子的旋转。而且,如前所述,改变基板偏压(V_b)、溅射气压(p_{Ar})及电极间距离等,可使诱导的垂直磁各向异性能(K_{\perp})发生变化,与此相伴,磁克尔角(θ_k)亦发生变化。这说明,诱导的 K_{\perp} 的值与电子自旋结构之间有一定关系,若磁各向异性不分散,则自旋方向也趋向一致,若磁各向异性分散,则自旋角度呈一定分布。当然,分布角较小时, θ_k 较大。

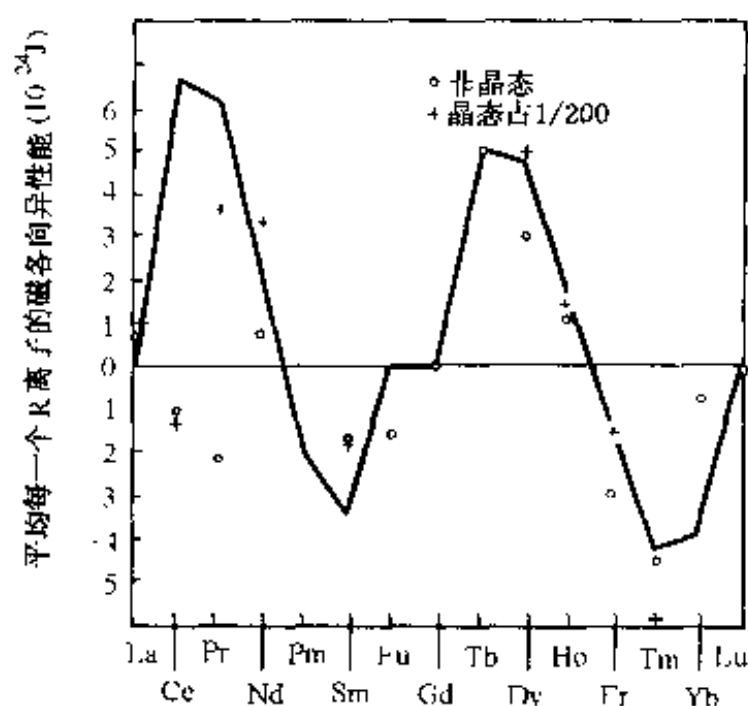


图 6-12 钆(Gd)中稀土类(R)每一个离子的磁各向异性能(实线)与非晶态 $(\text{Gd}_{0.75}\text{R}_{0.25})_{19}$ Co_{81} 合金膜的诱导磁各向异性能之差 $(K_{\perp} - K_{\perp}(\text{Gd}))$ 与R种类的相关性

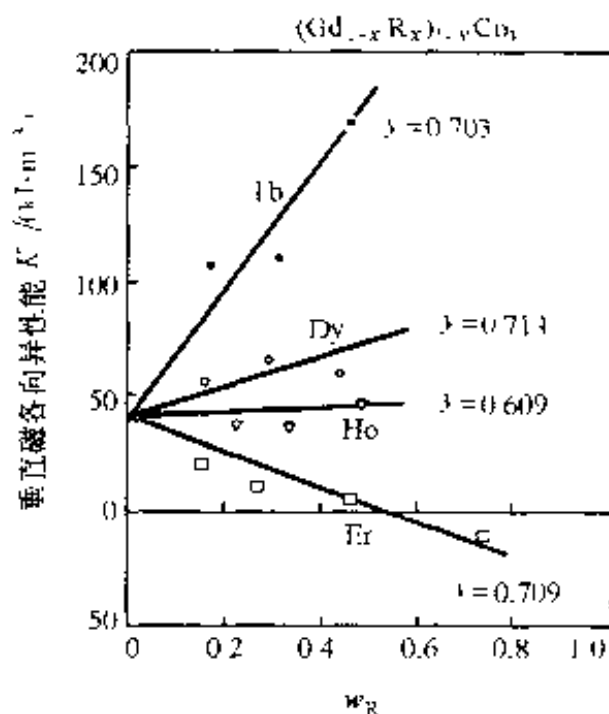


图 6-13 非晶态 Gd-Co 合金膜中添加 Tb, Dy, Ho, Er 所引起的 K_{\perp} 的变化

6.2.4 补偿温度(T_{comp})应在室温附近

图 6-14 表示非晶态 Gd-Fe, Tb-Fe, Tb-Co, Dy-Fe 各类合金膜中矫顽力(H_c)与稀土元素(R)含量 x_R 的相关性。图中所示为室温下的测量结果,可以看出,当合金成分对应的磁补偿温度(T_{comp})与室温一致时, H_c 发散,趋于无限大。因此,在选择光磁盘记录介质的成分时,要保证其 T_{comp} 在室温附近。

图 6-15 表示几种非晶态 R-TM 合金膜的居里温度(T_c)与磁补偿温度(T_{comp})

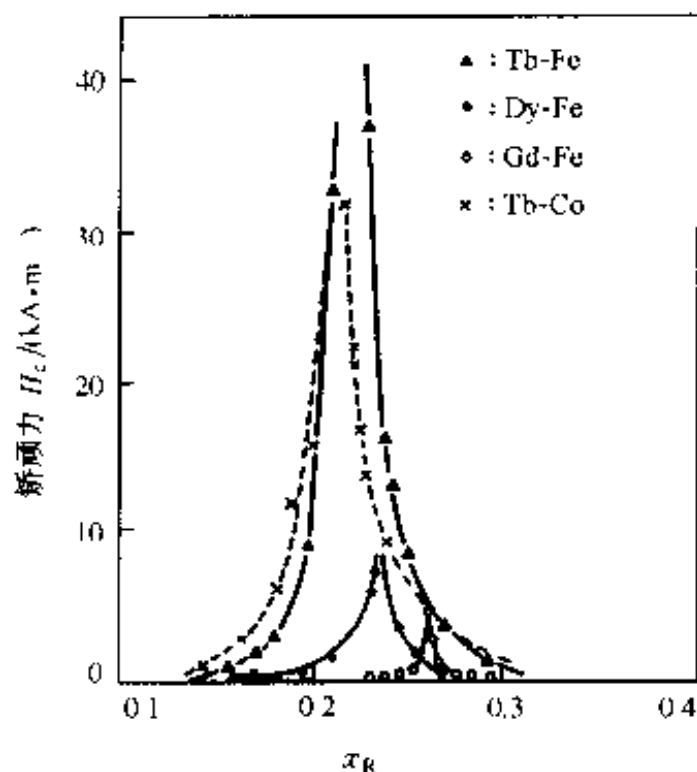


图 6-14 非晶态 Gd-Fe, Tb-Fe, Tb-Co, Dy-Fe 各合金膜的矫顽力(H_c)与组成的关系

与成分之间的关系,可以看出, T_c 基本上不随成分的变化而变化,而 T_{comp} 发生很大变化。这意味着, T_c 写入材料的成分控制要比 T_{comp} 写入材料的成分控制更容易些。因此,对于非晶态 R-TM 合金膜来说,不仅对成分,而且对磁学特性也有可能进行连续控制。

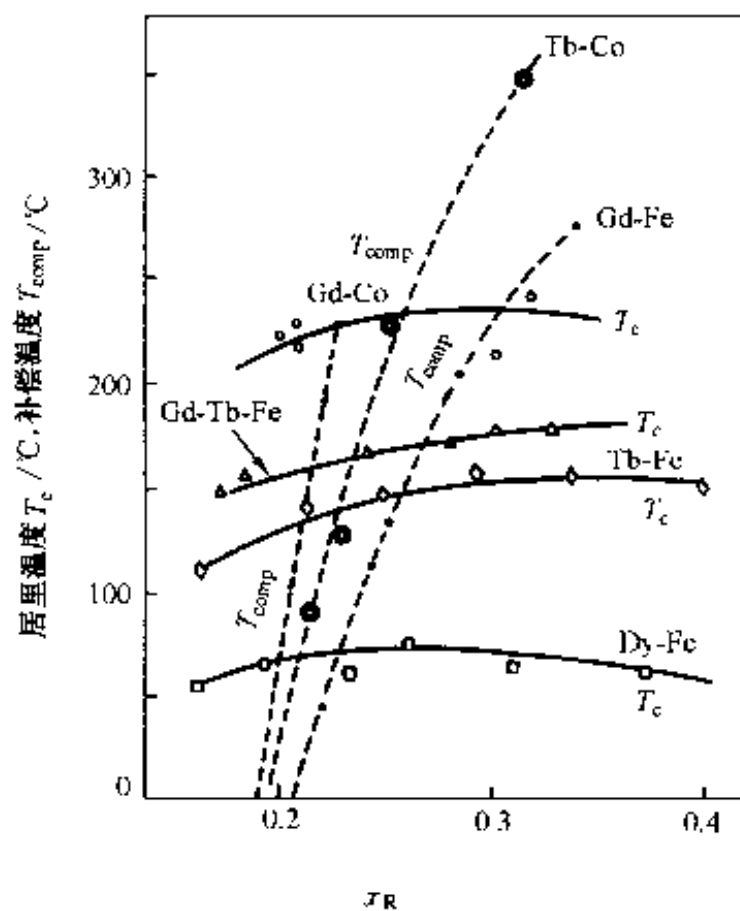


图 6-15 几种非晶态 R-TM 合金膜的居里温度(T_c)及补偿温度(T_{comp})与组成的关系

如前所述,对于光磁盘来说,磁光效应特别是磁克尔效应和法拉第效应是极为重要的。由于这些效应都是基于光与磁性体电子结构的相互作用,因此都与光的波长相关。显然,所使用的半导体激光的波长范围应使磁克尔角(θ_k)越大越好。

6.2.5 影响 R-TM 合金膜磁克尔角的因素

图 6-16 表示几种非晶态 R-TM 合金膜的 θ_k 与波长的相关性($\theta_k \sim \lambda$ 谱线)。这些膜 θ_k 谱的大致特征是,稀土类的作用在短波长区较大,而在长波长区,Fe 及 Co 等的作用大。重稀土类金属 θ_k 的值,基本上是在短波长区域为负,在长波长区域为正;Fe 和 Co 的 θ_k 值,从可见光到紫外光均为负;而 Ni 的 θ_k 值从近红外到紫外改变符号,而且与 Fe 与 Co 相比, θ_k 的绝对值小。因此,一般对于亚铁磁性的非晶态 R-TM 合金膜来说,在短波长区,由于重稀土类金属与 Fe 及 Co 的 θ_k 值符号不同,二者相互抵消而变小。而当 R 为轻稀土类金属时,由于其铁磁性不会相互抵消,而是相互重叠,从而在短波长区 θ_k 变大。属于重稀土类但靠近轻稀土类的金属钆(Gd)的特性有些奇妙,在短波长区从非晶态转变到晶态, θ_k 的符号发生变化。另外,上述 θ_k 值是在膜制成之后,尽可能迅速地由合金膜测定的,因此测定结果与真空表面测定的结果相一致。测定一般是通过玻璃及石英等基板进行的,由于折射作用,测出的 θ_k 要比真实值大些。顺便指出,Ni 系非晶态合金膜之所以不能作为光磁记录材料使用,主要是因为 T_c 低及 θ_k 小。

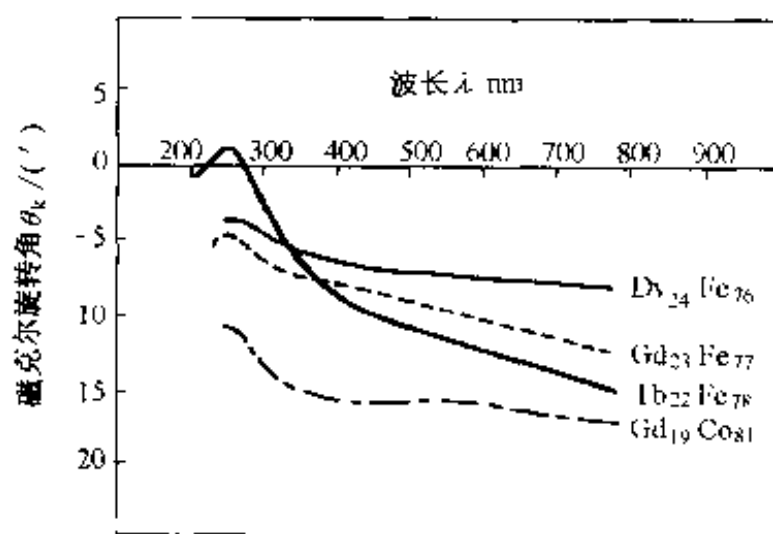


图 6-16 几种非晶态 R-TM 合金膜的 θ_k 与波长 λ 的相关性($\theta_k \sim \lambda$ 谱线)

图 6-17 表示含有轻稀土类合金 Nd,Ce 等的非晶态 R-TM 合金膜的 θ_k 谱线。为了比较,图中也示出 Gd-Co,Tb-Co,Y-Co 合金膜的 θ_k 谱线。从图中可以看出,采用 Nd 及 Ce,与 Tb 系合金的谱线对比,在短波长区域的 θ_k 增加。含有镨 Pr 的合金也具有类似的倾向。这是由于 Nd 及 Pr 的 θ_k 的峰值位于短波长区,它与 Fe 及 Co 的 θ_k 的峰值相重叠所致。采用上述轻稀土类合金的缺点是,这些元素的磁

矩与 3d 过渡金属的自旋为铁磁性耦合,饱和磁化强度(M_s)大,难以形成垂直磁化膜,从而矫顽力(H_c)不能达到很大。因此,需要采取措施,如混入 Tb 等,制成 Nd-Tb-Fe-Co 系,以提高 H_c ,或用 Tb-Fe-Co 膜将 Nd-Fe-Co 膜挟于中间,利用磁性膜间的磁交换作用,强制性地使后者的磁化方向垂直于膜面。

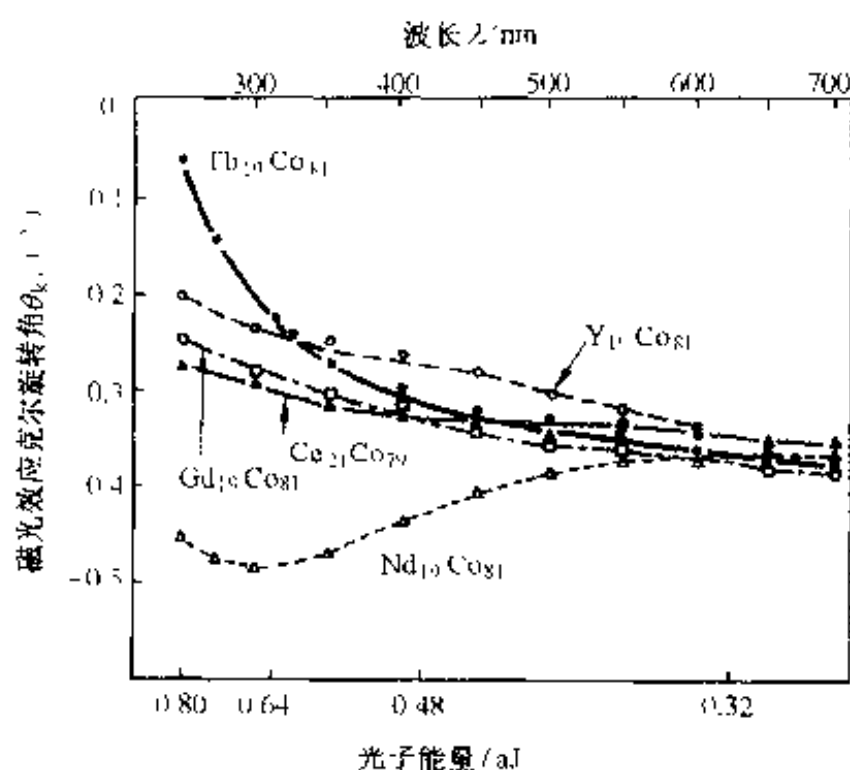


图 6-17 含钕(Nd)及铈(Ce)等的非晶态 R-TM 合金膜的 θ_K 谱线。为了对比,同时示出 Gd-Co, Tb-Co, Y-Co 合金膜的 θ_K 谱

图 6-18 表示非晶态 Nd-Fe 合金膜与非晶态 Pr-Fe 合金膜中添加 Co 时 θ_K 随添加量的变化关系, θ_K 是波长为 633 nm 时的克尔角。从图中可以看出,开始 θ_K 随

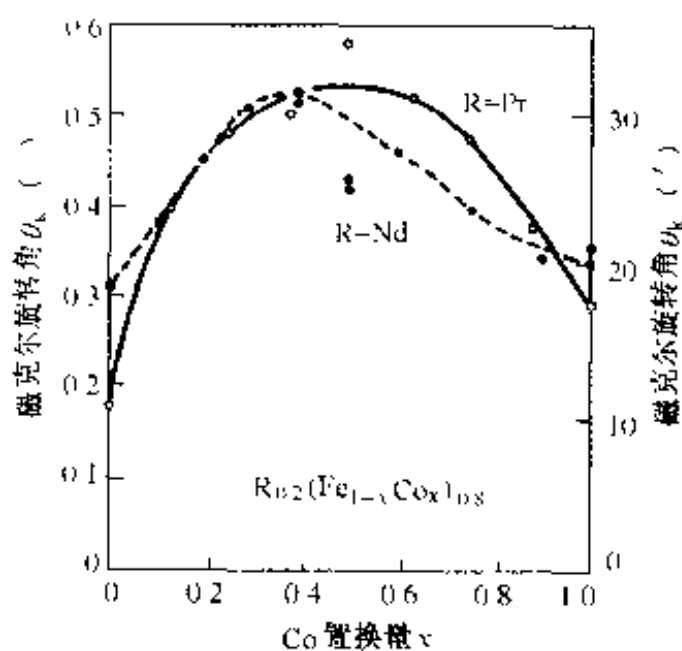


图 6-18 非晶态 Nd-Fe 合金膜与非晶态 Pr-Fe 合金膜中添加 Co 时 θ_K 的变化。 θ_K 为波长 633 nm 时的数值

Co 添加量的增加而增加,在某一添加量时达到最高,而后减少。 θ_k 最初的增加主要是基于居里温度(T_c)的提高。如上所述,虽然通过改变非晶态 R-TM 合金膜的组成可以提高 θ_k ,但若按 T_c 进行整理,仍在同一条曲线上。换句话说,改变 R 及 TM 的组成并不能使 θ_k 产生根本性的提高。

6.2.6 采用多层复合膜用以提高 θ_k

对于光磁盘来说,提高 θ_k 是极为重要的。为此,人们通过种种组合,研究了复合膜的作用。

图 6-19 表示迄今为止已经研究过的,增大 θ_k 的复合膜典型实例。图 6-19(a) 是利用光在兼保护膜层的介电体膜中的多重反射,以增大表观 θ_k ,但由于反射率 R 降低,从磁光性能指标看,并不十分理想。但是,该技术作为磁光记录的基本技术,几乎已应用于所有的磁光记录介质中。

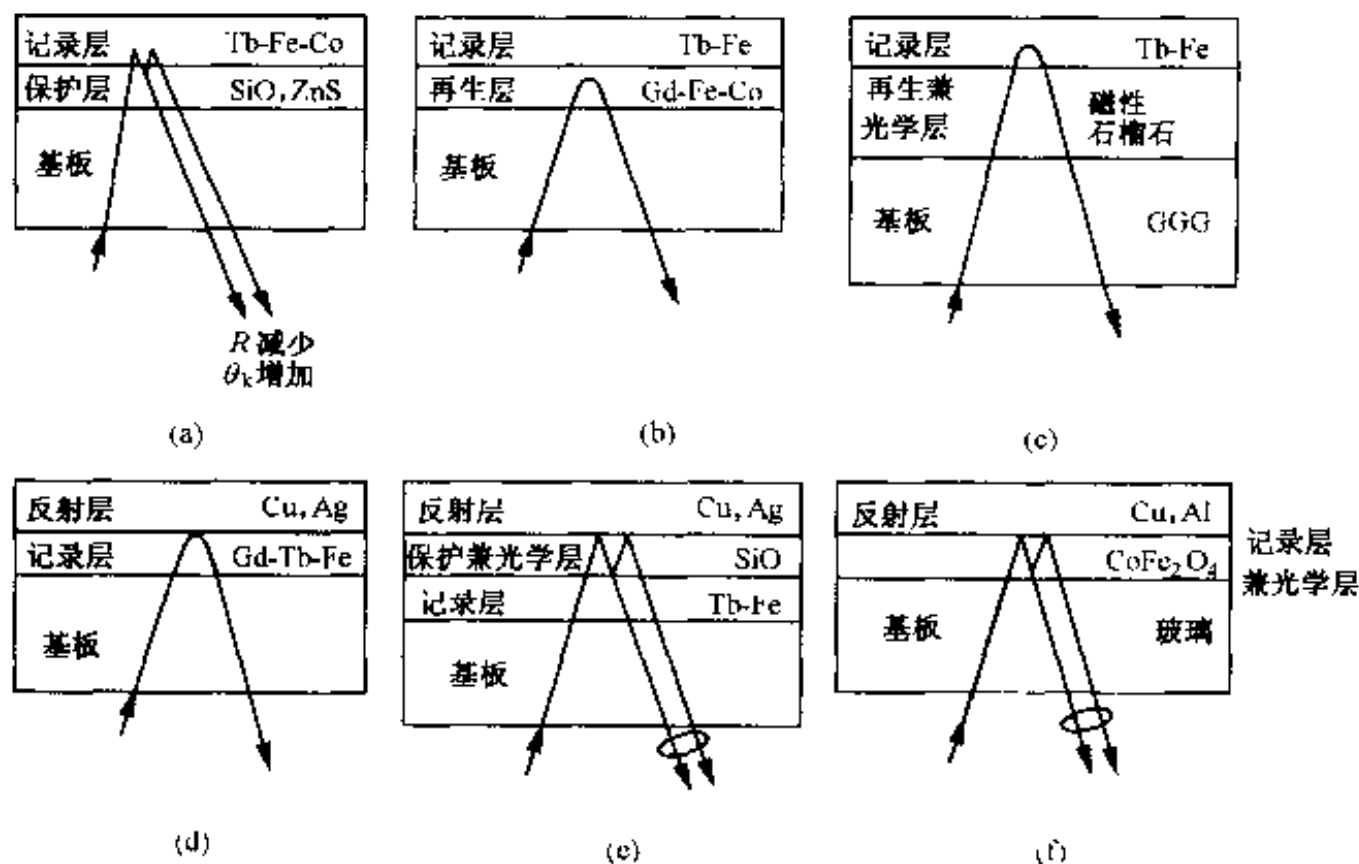


图 6-19 为增大 θ_k 的复合膜种种

图 6-19(b)所示是记录层(Tb-Fe)与读出层(Gd-Fe-Co)分别承担各自的功能,用以提高整体性能。两层膜之间的磁交换耦合作用极为重要。

图 6-19(c)所示的两层膜结构在分别承担功能方面与图 6-19(b)相同;但两层膜之间不存在磁交换耦合作用,基本上是利用磁性石榴石膜(垂直磁化膜)在记录层 Tb-Fe 膜上进行磁畴转写。也可能是利用了光在石榴石膜中的多重反射作用。

图 6-19(d)所示是基于 Cu, Ag, Au 等长波长区域光的强反射作用,利用

Gd-Tb-Fe膜的法拉第效应使表观 θ_k 提高。当Gd-Tb-Fe膜薄时,也可以利用由Ag及Cu等基底层的等离子体端产生的增强效应。另外,还可以采用如图6-19(f)所示,由钴铁氧体(CoFe_2O_4)及磁性石榴石膜代替Gd-Tb-Fe膜,利用光在膜层中多重反射的介质结构。

图6-19(e)是在6-19(d)所示的反射膜与记录层之间增设 SiO 等介电体膜,依介电体膜厚度不同可使 θ_k 的增强波波长发生变化。

图6-20表示在图6-19(e)所示的三层结构中,光磁盘介质的表观 θ_k 及反射率 R 与 SiO 膜厚度的关系。由图中可以看出, θ_k 大时 R 低;而 R 高时 θ_k 小。由此看来,作为磁光记录介质的性能指标,并未获得本质改善。

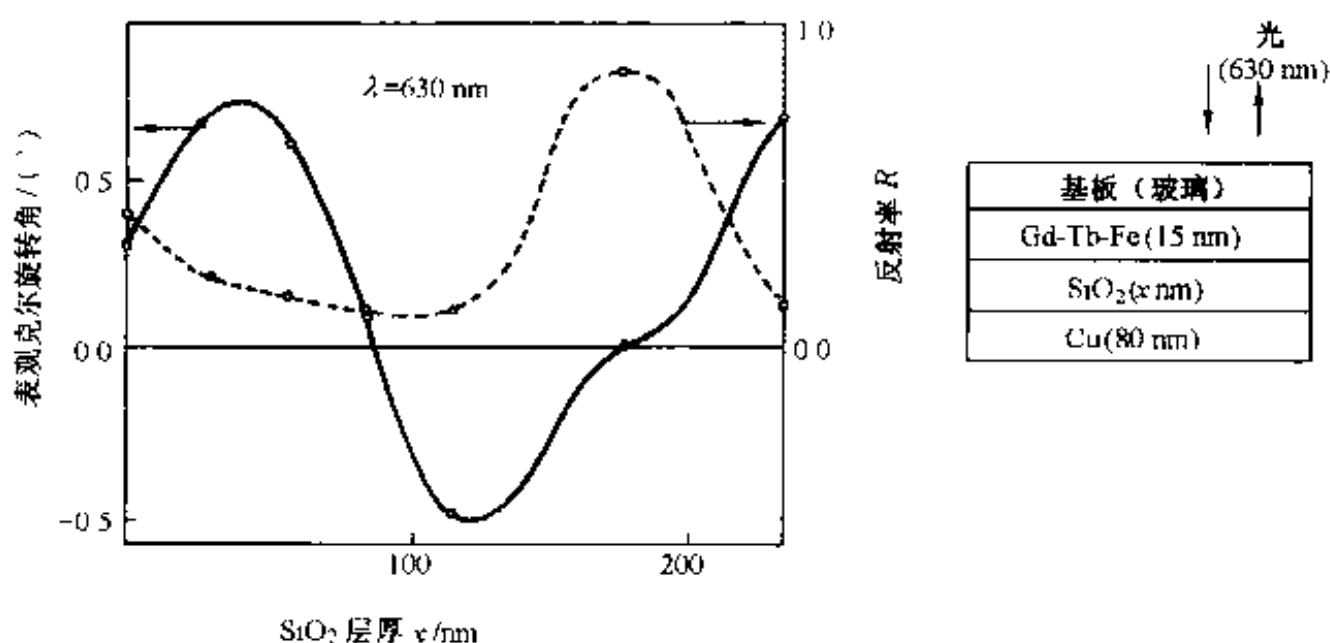


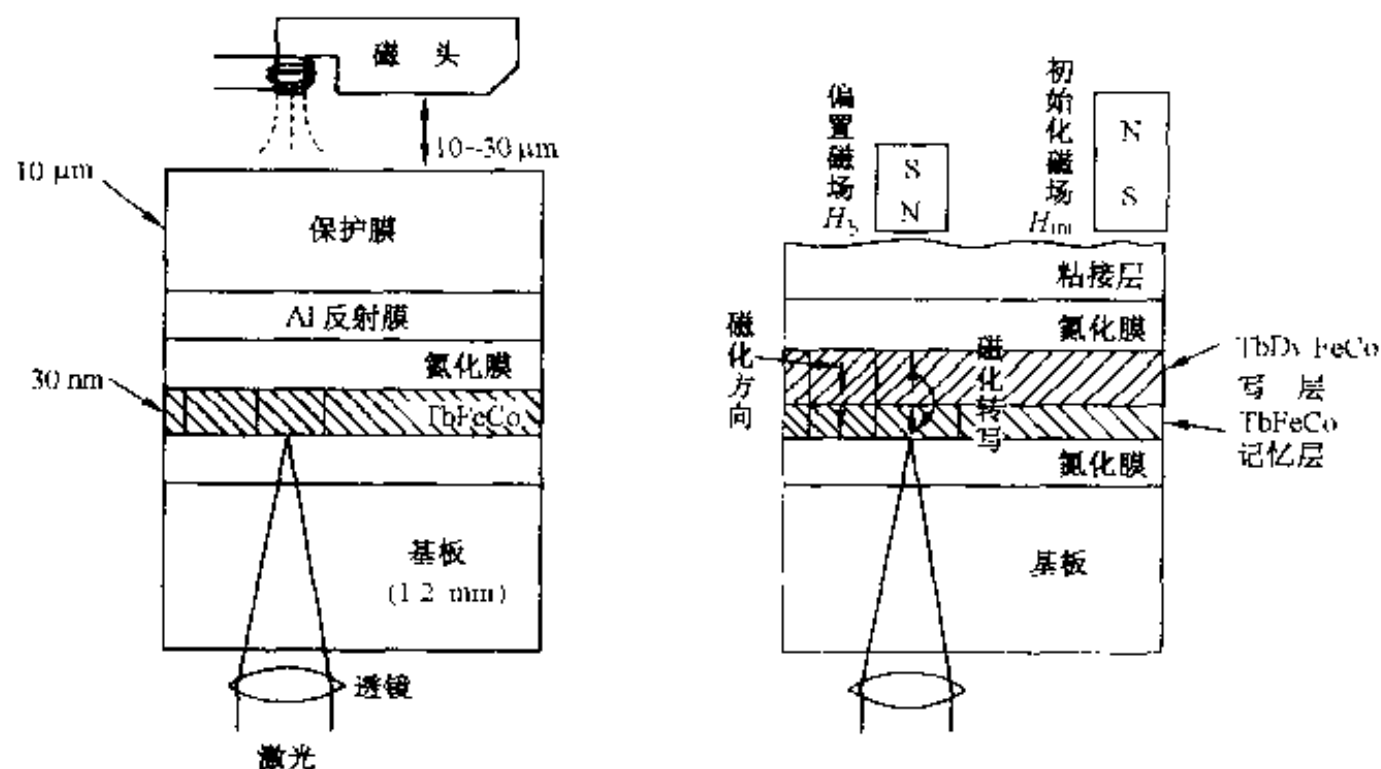
图 6-20 图 6-19(e)所示的三层膜光盘介质的表观克尔旋转角及反射率与 SiO_2 层厚的关系

6.3 直接重写用光记录材料

为进一步扩大光磁盘存储的应用领域,高密度化和高速化是必须要解决的最大课题。对于高速化来说,直接重写^①记录是其必要条件。所谓直接重写(direct overwrite)或擦除重写,如同通常的磁记录,是擦除原有信息,同时写入新信息的记录方式。当然,传统的光磁盘也不是不能进行信息的更新,只是需要在全道(track)的信息完全消除之后,才能写入新的信息。也就是说,需要全道的磁化方向完全按同一方向取向之后,才能写入,为此,磁盘需要旋转两次。与磁记录相似,写入及消除过程都会引起噪声。

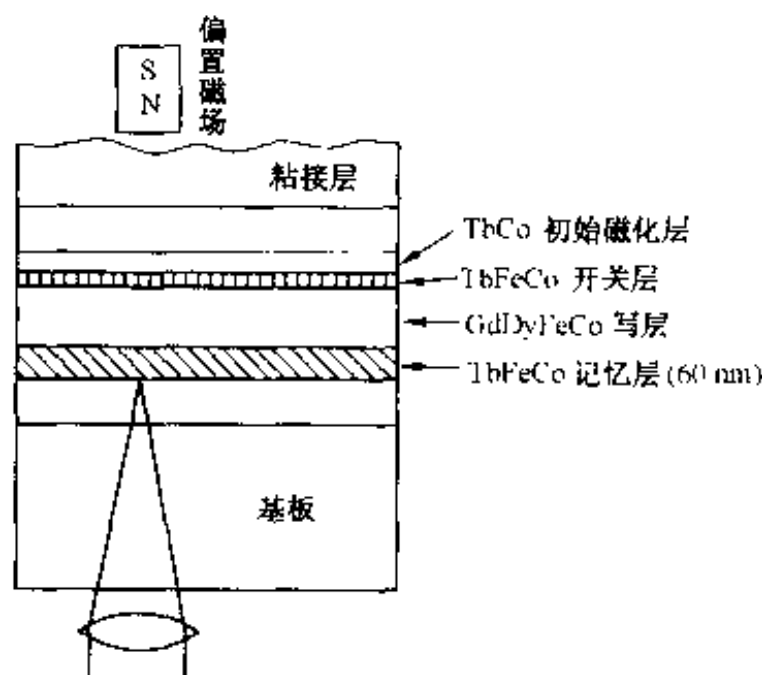
① 直接重写(direct overwrite):即擦除重写,可实现高速化,特别适用于大尺寸数据的更新。将不需要的音频信号、视频信号等声音、画面等消除的同时写入新的信号,消除原有信号并不占时间,十分便利。

直接重写一般采用两种方式,其一为磁场调制方式(见图 6-21(a)),其二为光强度调制方式(见图 6-21(b),(c))。前者记录时需要高速调制外加磁场,要求记录层与磁头间的距离必须很短,因而难于采用双面介质记录;后者除需要通常的偏置磁场之外,往往还需要产生较强磁场的初始化磁体(一般为磁头状电磁铁),不可避免地造成驱动装置大型化,结构也较复杂,从而应用范围受到限制。二者互有优缺点。下面分别简单介绍工作原理及介质构成等。



(a) 磁场调制方式

(b) 光强度调制方式



(c) 不需要初始化磁场的强度调制直接重写方式

图 6-21 采用 TbFeCo 介质的直接写入方式

6.3.1 磁场调制用重写光磁记录材料

磁场调制光磁盘记录,是用激光连续照射,通过外加磁场的反转进行记录。因此,在这种方式中,除偏置磁场之外,还需另外的记录用磁场,同时要求该磁场高速交变。通常,产生磁场用的电磁铁采用磁头结构,由其很难发生强的交变磁场。因此希望采用低磁场下即能记录的介质。另外,在这种方式中,可直接采用过去已采用的非晶态 Tb-Fe-Co 合金膜等磁性单层膜,它作为介质是极简单的,但其缺点是要求记录膜与磁头间的距离必须很短,难以使用双面(贴合)记录介质。

图 6-22 表示磁场调制重写方式与一般的光调制方式的原理对比。与光调制方式不同,采用磁场调制方式写入时,用激光连续照射,将记录介质加热到居里温度(T_c)以上,利用与要记录的信息同步交变的磁场,使介质中的磁化方向发生变化,记录信息。这种方式恰好与通常的磁记录方式相同,在新信息写入的同时消除原有的信息。读出(再生)时,也采用激光照射,但激光功率较低,不会使记录介质发生磁化反转。图 6-23 表示使用带有滑块的磁头进行磁场调制重写的基本概念图。MD(mini disc)就采用这种磁场变频重写方式,其记录 bit(磁畴)的形状为箭头箭尾状。

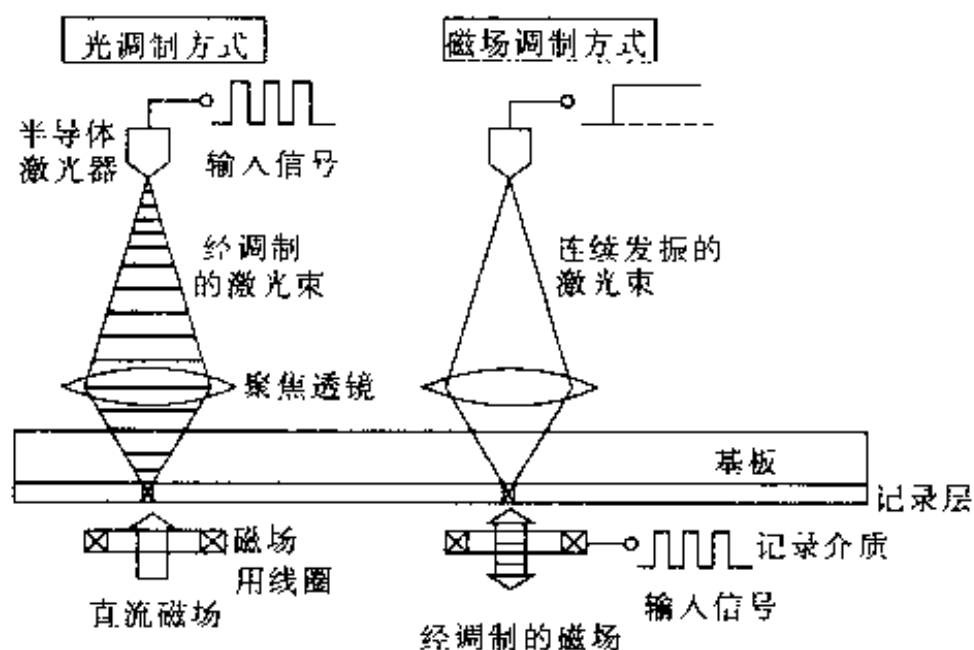


图 6-22 磁场调制重写方式与一般的光调制方式的原理对比

上述磁场调制直接重写方式的核心是利用浮动磁头和特殊的驱动器来实现直接重写,实现了高达 10 MHz 的重写频率。浮动磁头与记录层之间的垂直距离在 $2\sim 4\ \mu\text{m}$ 范围内变化,记录层的厚度为 $5\sim 10\ \mu\text{m}$ 。磁头由带有磁芯的线圈和伺服机构组成。伺服机构保证了磁头和记录膜表面距离的稳定。距离偏移度由光电二极管和光电三极管组成的电路模块检测。该模块置于磁线圈附近的伺服机构上。

从材料方面讲,实现磁场调制的关键是要求介质的翻转磁场尽可能小。例如,

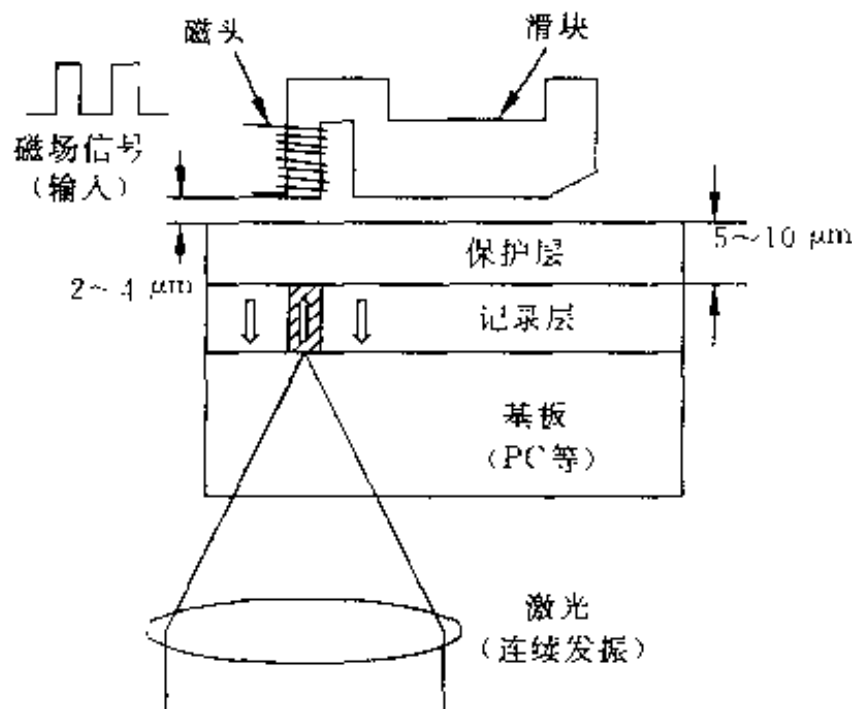


图 6-23 使用带有滑块的磁头进行磁场调制直接重写的基本概念图。这种方式要求磁头尽可能接近记录介质

表面涂敷有面内磁化 PtCo 合金膜的 TbFeCo 薄膜的翻转磁场为 $\pm 100 \text{ Oe}$ ($1 \text{ Oe} = 79.6 \text{ A/m}$), 比一般磁光盘记录层对磁场的灵敏度高得多, 很适合磁场调制直接重写技术。

近年来, 人们将窄脉冲激光与磁场调制直接重写结合起来, 同步作用于介质, 提高激光能量利用率, 并获得较陡的温度梯度, 使形成的记录畴边界清晰, 畴间无热干扰, 特别适合于 PWM 记录方式。

6.3.2 光强调制直接重写光磁记录材料

光强调制直接重写包括初始化、写入和复制三个过程。初始化过程: 室温下, 写层磁化强度在初始化磁场作用下与其取向一致, 由于记忆层在室温下具有高矫顽力, 其磁化强度不受初始化磁场影响, 因此记忆层数据在初始化过程中保存完好; 写入过程: 在高功率激光照射下, 介质温度上升到接近写层的居里温度, 这时写层饱和磁化强度在偏转磁场作用下改变方向, 信息被写入; 复制过程: 在复制温度下, 记忆层磁化强度在层间交换耦合作用下转向写层磁化方向, 写层信息被复制到记忆层。

光强调制直接重写的三个关键因素是: ① 记录层至少需要两层, 即记忆层和写层。记忆层在室温下具有高矫顽力, 且其居里温度低于写层居里温度; ② 在初始化过程中, 记忆层磁化强度不受影响; ③ 激光可在三级光强之间调制。激光功率分为三级: 读取数据的 P_L , 写入数据 0 的 P_0 和写入数据 1 的 P_H 。下面, 首先讨论双层耦合膜的磁畴转换过程。然后, 以 4 层耦合膜为例讨论光强度调制直接重

写原理及材料。

1. 双层耦合膜的磁反转过程

耦合膜光调制直接重写技术的实现过程与存储层与写入层间的耦合及磁畴的反转过程密切相关。因此,理解耦合膜直接重写技术必须首先讨论双层耦合膜的磁畴反转过程。所谓交换耦合,是指两层磁性膜积层时,该两层膜的原子磁矩(自旋)通过界面发生直接的磁交换作用。当界面发生氧化或夹有非磁性层时,上述交换力急速减弱,从而两层膜磁特性的相互影响变弱。交换耦合磁性双层膜中基本上有两种,一种为A型,其两层膜的磁化方向呈相反配置;另一种为P型,其两层膜的磁化方向呈相同配置。

图6-24给出这两种非晶态R-TM合金交换耦合双层膜的垂直断面图,左边为A型,右边为P型;上方为无磁场情况,下方为施加外部磁场情况,净磁化强度(M_s)与亚网络磁化强度^①配置的概念图。如图所示,在膜中施加适当大小的外磁场,无论哪种情况,矫顽力较小的膜层的磁化都会发生翻转,R与TM的各亚网络磁化因此变为相反的方向。此时两层膜界面附近会出现自旋逐渐扭转的过渡区,即界面畴壁。正确地讲,界面畴壁上下两层间有磁能相互作用。这些双层膜中的

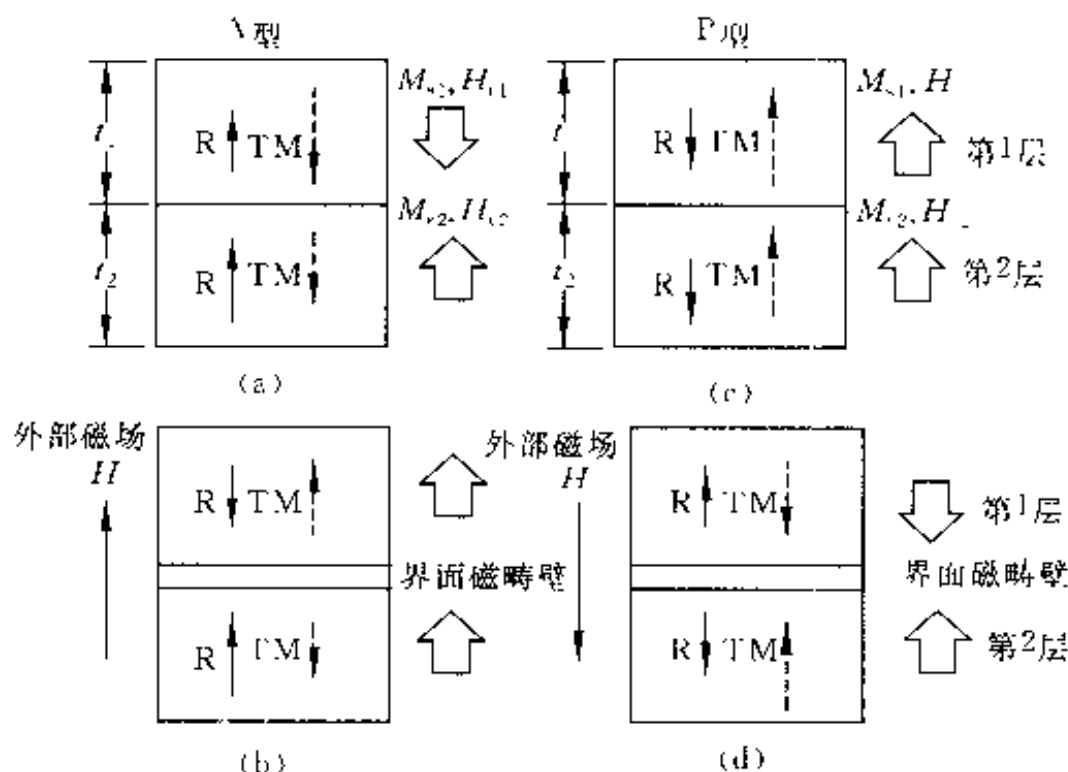


图 6-24 A 型和 P 型两种非晶态 R-TM 合金交换耦合双层膜的垂直断面中,净磁化强度(M_s)与亚网络磁化强度(M_R, M_{TM})配置的概念图。上半部分为无外部磁场的情况,下半部分为施加外部磁场(H)的情况

① 在有序晶体的情况下,不同原子分别呈亚晶格排列,故称为亚晶格磁化强度;在非晶态情况下,不存在规则亚晶格排列,故称为亚网络磁化强度。

磁化过程会因膜厚及组合不同而变化。光强度调制用直接重写光磁记录材料,应采用适当种类的非晶态 R-TM 合金交换耦合膜,对其界面畴壁的控制极为重要。

直接重写用光磁盘存储器的基本构成,包括交换耦合磁性双层膜、能发射强度高低不同 2 种激光的调制光源、用于记录产生偏置磁场的磁体及不使记忆层磁化翻转而仅使写层磁化方向取向同一方向的初始化磁体等。与偏置磁场用的磁体相比,初始化磁体(通常为磁头那样的电磁体)产生的磁场要强得多,大致在 $160 \sim 400 \text{ kA/m}$ 。

如图 6-25 所示,磁盘按箭头所指的方向旋转,激光按高功率(P_H)和低功率(P_L)两个强度输出,通过透镜聚焦于膜面。这两种强度的功率都要比再生功率高。直接重写用交换耦合双层膜中,一层的功能是保持记录的数据和再生,即记忆层(memory layer),另一层的功能是决定记忆层的磁化方向,即写层(writing layer,或称辅助层)。

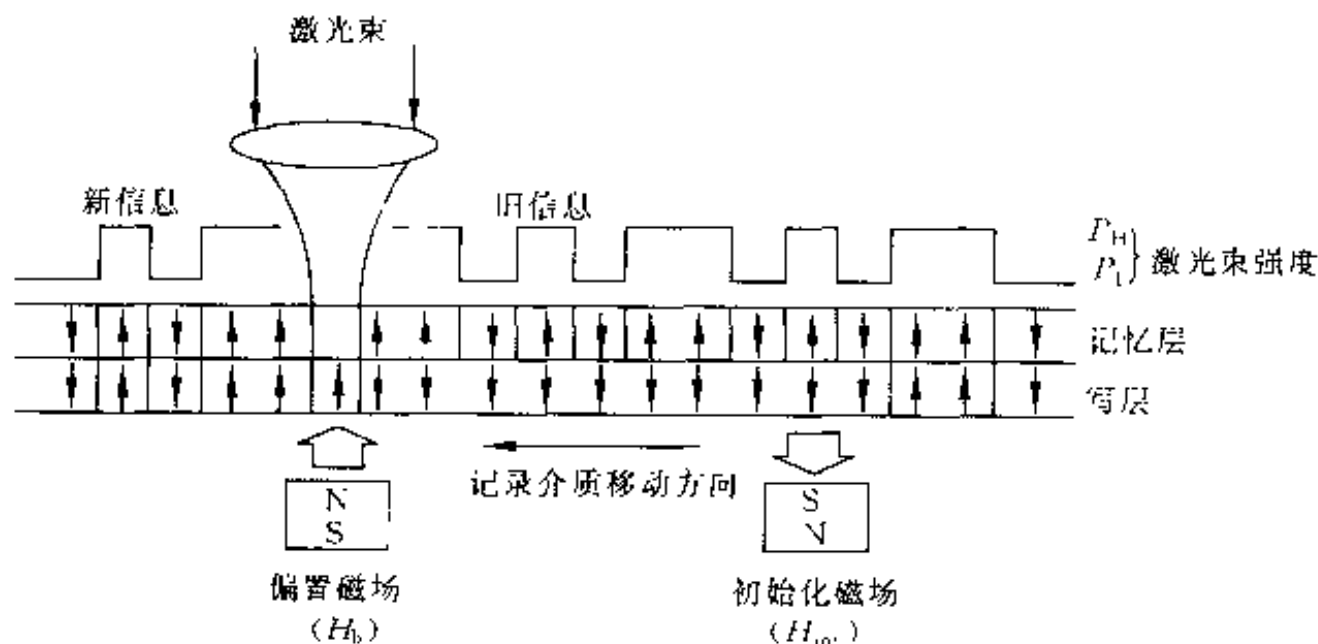


图 6-25 直接重写过程中记忆层与写层的磁化状态

图 6-26 表示直接重写用记忆层与写层的矫顽力(H_c)随温度变化关系。写层是居里温度(T_c)高于记忆层,室温矫顽力(H_c)较低的垂直磁化膜;而记忆层是室温矫顽力高于写层,居里温度相对较低的垂直磁化膜。

图 6-25 表示直接重写过程中各层磁化状态的变化。随着磁盘旋转,由于写层的 H_c 小,其磁化方向在初始化磁场的作用下按同一取向排布;而对于记忆层来说,由于其 H_c 大,原有的磁化方向(数据)保持不变。为记录新的数据,用高功率(P_H)激光照射,记忆层和写层都被加热到 T_c 以上,利用通常的热磁记录过程首先在写层中进行磁畴写入,继而借助于交换耦合力作用将该数据转写并存储于记忆层中。当不需要记录时,用低功率(P_L)激光照射,仅记忆层被加热到 T_c 以上,而写层的磁化方向保持初始化状态不变。介质冷却时,写层的磁畴靠交换耦合力转

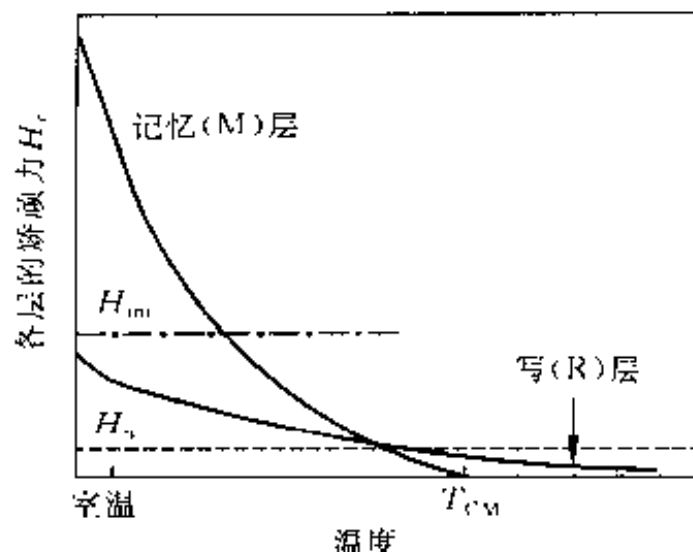


图 6-26 用于直接重写的记忆层与写层的矫顽力(H_c)随温度的变化关系。为便于理解,图中同时给出初始化磁场(H_{im})和偏置磁场(H_b)

写到记忆层,并记录到记忆层中,从而将以前的数据消除。这就是要采用交换耦合磁化双层膜进行直接重写的理由。

定量分析上面所讨论的情况,写层初始化所需要的磁场强度(H_{im})应满足

$$H_{im} > H_{c2} + \frac{\sigma_w}{2M_{s1} \cdot t_2} \quad (6-6)$$

记忆层中的记录位能稳定存在的条件由下式给出

$$H_{c1} > H_{im} - \frac{\sigma_w}{2M_{s1} \cdot t_1} \quad (6-7)$$

那么,原来的记录位是如何消除的呢?由于低功率 P_L 的照射,在初始化磁场强度 H_{im} 作用下,被初始化的写层中的磁化会转写到记忆层中,从而原来的记录位被消除。因此,可进行转写的条件需要满足

$$\frac{\sigma_w}{2M_{s1} \cdot t_1} > H_{c1} + H_b \quad (6-8)$$

(6-6)~(6-8)式中, σ_w 为界面磁畴壁能, $\sigma_w = \sqrt{AK}$; H_{c1} , H_{c2} 分别是磁性层 1、磁性层 2 的矫顽力; T_{c1} , T_{c2} 分别是磁性层 1、磁性层 2 的居里温度; t_1 , t_2 是对应的膜厚; M_{s1} , M_{s2} 是对应的饱和磁化强度; H_b 是偏置磁场强度; H_{im} 是初始化磁场强度。

为满足上述三式,要求室温下 σ_w 小,同时从写层到记忆层转写发生的温度下 σ_w 不太小。从原理上讲,交换耦合 2 层膜即可满足要求,但为了减小各层的膜厚及初始化磁场,还需要对 σ_w 进行控制。控制 σ_w 的方法之一是在 2 层膜之间设置中间层以便控制交换耦合力。中间层膜对于确保室温下界面畴壁的稳定化及转写温度下由交换耦合形成有效的磁场具有很好的效果,其全磁性层也可以比 2 层膜系统做得更薄些。中间层的磁化需要旋转,一般需采用磁各向异性小的膜层。

综上所述,采用交换耦合 2 层膜或 3 层膜,通过激光强度的变化,可实现直接

重写功能。但是,除偏置磁场之外,它还需要另外用于初始化的大磁体,这不可避免地造成驱动装置的大型化及复杂化,从而使其应用和推广受到限制。例如,若考虑把它放置于微机中,就要求小型化,显然体积过大是不利的。

若能开发出不需要初始化磁体的光磁记录方式,上述问题可以迎刃而解。基于这种考虑,人们开发出采用交换耦合 4 层膜的光磁盘记录介质系统,上述初始化磁体的功能由介质膜自身来承担,从而为直接重写光磁盘技术的应用和推广开辟了广阔的前景。

2. 4 层耦合膜直接重写的原理及材料

4 层结构的耦合膜在双层耦合膜的基础上增加了开关层和初始化层,使得耦合膜本身具有初始化功能,不需要外加初始化磁场。图 6-27 表示其介质膜结构的一例。

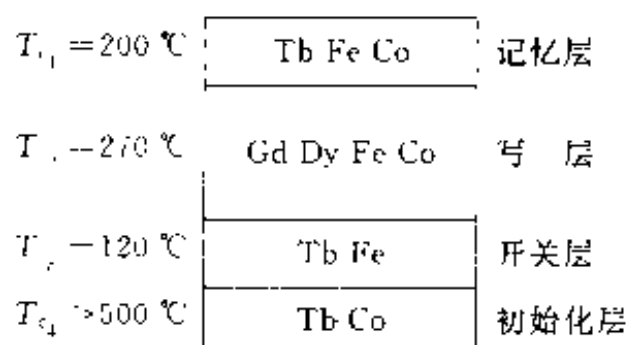


图 6-27 采用交换耦合特性 4 层膜的光磁盘介质层的基本结构。目前正研究使膜自身兼有初始化磁体的功能

记忆层(Tb-Fe-Co)与写层(Gd-Dy-Fe-Co)具有与交换耦合 2 层膜情况下同样的功能,在此基础上增设了使写层初始化的开关层(switching layer, Tb-Fe 膜)和初始化层(initializing layer, Tb-Co 膜)。在 4 层膜中,初始化层的居里温度最高,磁矩在同方向(与写入磁场方向相反,在膜制备完备后通过强磁场实现),并且在磁光盘读写过程中保持不变。开关层有两种功能,一是在写入和复制过程中起屏蔽层作用,隔离初始化层与写层之间的耦合;二是在初始化过程中,起中间层作用,传递初始化层与写层间的交换耦合。开关层的居里温度最低,在 4 层薄膜中,各功能层的居里温度大小的顺序应为 $T_{c4} > T_{c2} > T_{c1} > T_{c3}$ 。其激光功率的分布如图 6-28。

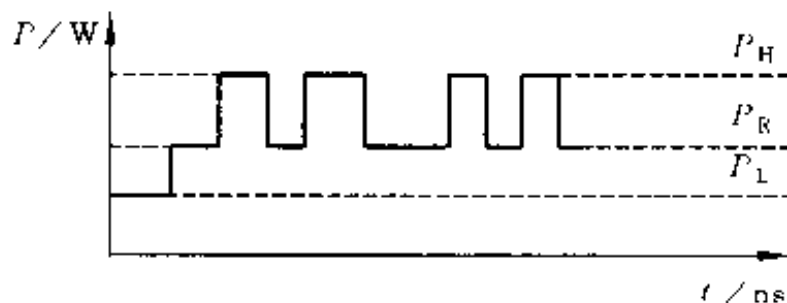


图 6-28 激光功率调制

图 6-29 为 4 层耦合膜直接重写原理。高功率 P_H 写入信息“1”：当施加高功率时，各功能层的温度上升至 T_c 以上，写层、记忆层和开关层的磁矩消失（初始化层的磁矩保持不变）；当温度降至 T_c 以下后，在写入磁场 H_b 的作用下，写层磁化方向与写入磁场一致，从而实现写入信息“1”。当温度继续降至 T_c 以下，由于写入层与记忆层间的交换耦合作用，写层上的信息复制到记忆层上；当温度继续降至 T_c 以下后，开关层的磁矩出现，初始化层与写层之间存在耦合，使得写层的磁化方向与初始化层保持一致。同时，记忆层的矫顽力恢复到足以抵抗初始化层的干扰。

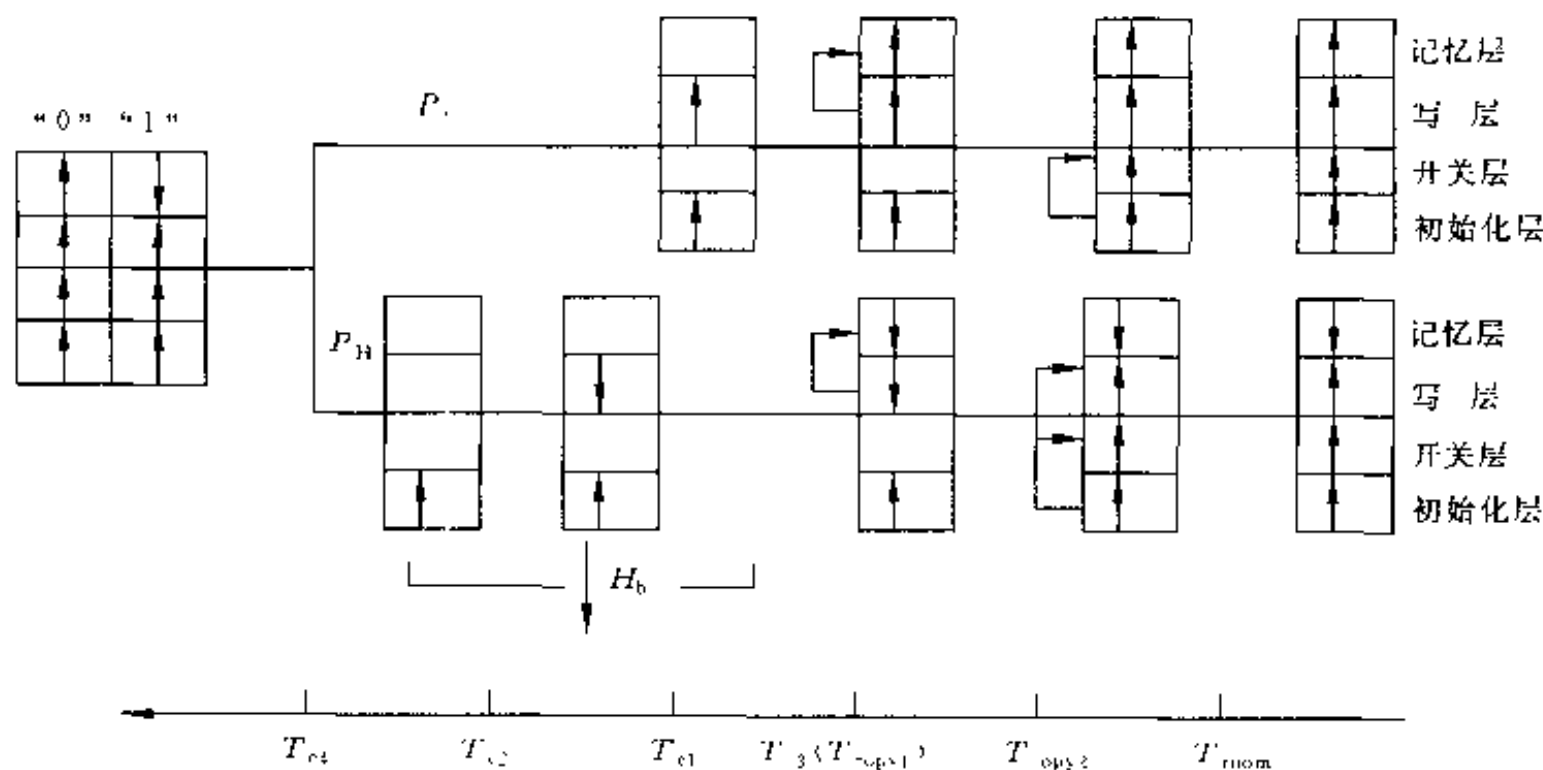


图 6-29 4 层耦合膜直接重写机理

低功率 P_L 写入信息“0”：当施加低功率时，各功能层的温度上升至 T_c 附近，不改变写层上的磁化状态，温度降低后，由于层间的耦合作用，写层上的磁化状态复制到存储层上，从而实现信息“0”的写入。

从图中可以看出，当信息“1”、“0”写入完毕后，写层、开关层和初始化层的网络磁化方向与写入前一致，仅改变了记忆层的磁化状态。因此，这种直接重写过程可以重复无数次，而且为静态直接重写测试提供了必要条件。

4 层耦合膜的直接重写过程同样可以分为初始化过程、写入过程和复制过程。在初始化过程中，要保证初始化的实现及初始化状态的稳定，必须满足

$$H_{c2} < \frac{\sigma_{w21} - \sigma_{w12}}{2M_{s2}t_2} \quad (6-9)$$

$$H_{c1} > \frac{\sigma_{w10}}{2M_{s1}t_1} \quad (6-10)$$

在复制过程中，同样要满足

$$H_b < \frac{\sigma_{w12}}{2M_{s1}t_1} - H_{c1} \quad (6-11)$$

$$(T = T_{copy})$$

其中, σ_{w12} , σ_{w24} 分别为第一、二层之间和第二、四层之间的单位面积畴壁能。

由(6-9)、(6-10)、(6-11)式可知, σ_{w12} 、 σ_{w24} 控制偏置磁场、记忆层和写层的矫顽力大小。

为有效地控制 σ_{w12} , 提出了 5 层薄膜结构以增加高低功率间隔和初始化的可靠性。

通过以上分析可以看出, 光强调制直接重写可实现双面可写、且激光功率可高频调制, 容量大, 数传率高, 可靠性好, 相对于磁场调制方式占有较大优势。但由于采用多层耦合膜结构, 层间交换耦合作用要求严格, 介质制作工艺较复杂。

6.4 磁超分辨技术和磁畴扩大再生技术

虽然提高磁光记录的主攻方向是进一步缩短半导体激光的波长, 并开发相应的记录介质材料。但是, 利用已开发成功的材料, 进一步实现高密度化, 也是目前研究开发的重点, 其中主要有磁超分辨技术和磁畴扩大再生技术。下面分别加以简单介绍。

6.4.1 磁超分辨技术

磁超分辨技术(magnetically induced super resolution; MSR)是采用由温度特性不同的磁性膜构成的多层膜, 利用与现行光盘基本相同的光学系统, 就可使记录密度提高 2 倍以上。其中使用温度特性不同的垂直磁化膜, 借助再生用激光束斑内的温度分布, 利用高温覆盖区(mask)、低温覆盖区温度的不同, 就可以读出比激光束斑更小的记录位信息。通俗地讲, 使用多层膜中的一层, 通过记录位检出用的激光汇聚点(也可称为 mask, 即上边所说的覆盖区)与一个一个记录位的位置对准, 即可仅读出该记录位的信息。其中, 又有 FAD(front aperture detection; 前光栏检出), RAD(rear aperture detection; 后光栏检出), CAD(center aperture detection; 中央光栏检出)三种方式。最初开发的是 FAD 和 RAD, 此后不久又开发了 CAD。无论哪种情况, 都是在施加再生磁场 H_r 的同时, 利用比通常稍强些的激光功率照射进行再生。图 6-30 表示 FAD 方式的再生原理和磁性 3 层膜各层的磁化状态。

如图中所示, 在 FAD 方式中, 一般要采用磁性三层膜(例如, Gd-Fe-Co(再生层)/Tb-Fe-Co-Al(开关层)/Tb-Fe-Co(记录层))。运动光盘的介质受到连续激光

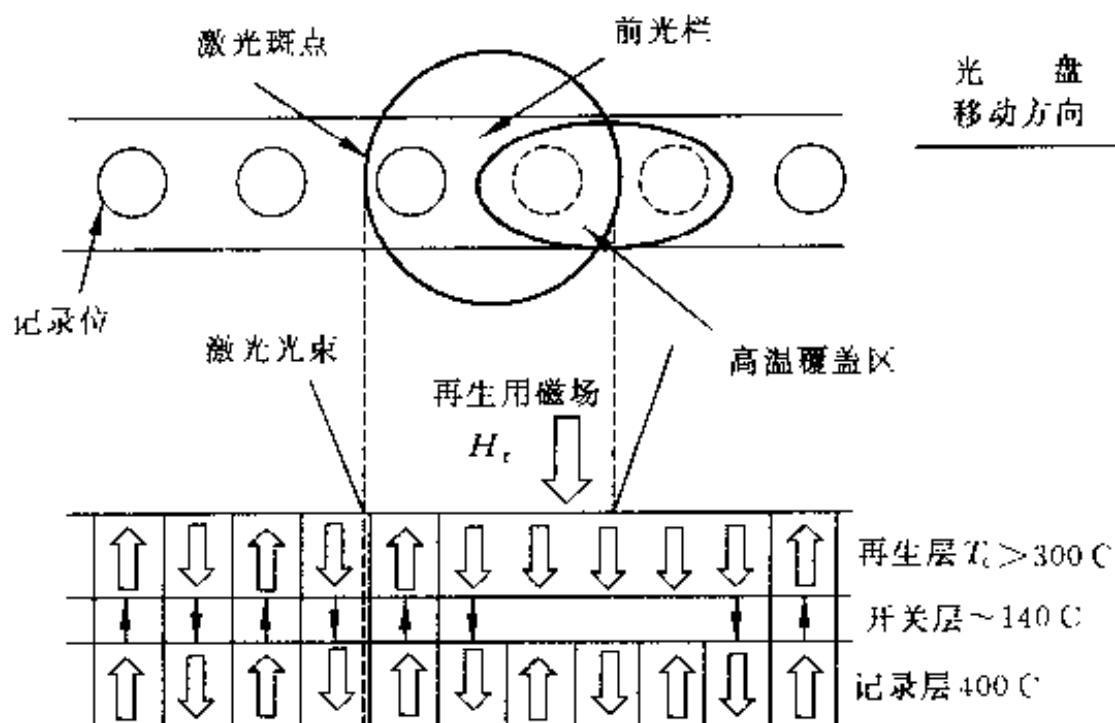


图 6-30 FAD 方式的再生原理和交换耦合 3 层膜的磁化状态

光斑点照射,其高温区域相对于激光斑点中央会滞后一些。在此激光斑点内的高温区域内,开关层处于 T_c 上下,从而再生层与记录层之间的交换耦合力变弱,矫顽力小的再生层的磁化方向靠再生磁场(H_r)而取向一致,从而消除信息,变为与基体相同的磁化状态,这发生在上述的“高温覆盖区”。在此状态下,可检出位于激光斑点内低温区域的记录位,并仅读出该记录位信息。等效看来,激光斑点相当于构成新月形的小区域。而且,开关层对于下次的再生,即向再生层进行信息(date)的转写起着重要作用。

图 6-31 表示以 8 m/s 速度移动的 FAD 光盘其再生激光斑点内的温度分布及覆盖区随激光功率向外扩展的示意图。该图是根据 Tb-Fe-Co-Al(开关层)的翻转磁场与温度相关性的实例值,使用 $H_r = 23.9 \text{ kA/m}$ 时的 $T_m = 130^\circ\text{C}$,将 T_m 的等温线作为再生激光功率的参数,由热分析得到的。当再生激光功率超过 1.5 mW 时,出现高温覆盖区,随功率增加该区域扩大。这意味着,如果激光功率发生变动,这种方式就存在误读的可能性,从该图可以看出,当激光功率低于 1.5 mW 时,它与通常光磁盘的检出(再生)方式相同。

图 6-32 表示 RAD 方式的再生原理及磁性 2 层膜的磁化状态。在 RAD 方式中,预先由初始化磁场 H_{in} 使再生膜的磁化方向取向一致,并由此做出覆盖区。此后,磁盘移动,进入激光斑点内,温度上升, H_c 变低,记录层的记录位向再生层转写(该部分的覆盖区离开),并由此使记录位读出。在这种方式中,需要初始化磁场和再生磁场 2 个磁场源,二者磁场的方向是相反的。从原理上讲,作为多层膜记录介质,仅需磁性 2 层膜(例如 Gd-Fe-Co(再生层)/Tb-Fe-Co(记录层))即可,但实际上,要充分满足必要的条件,单靠磁性 2 层膜是相当困难的,因此往往采用磁性 4

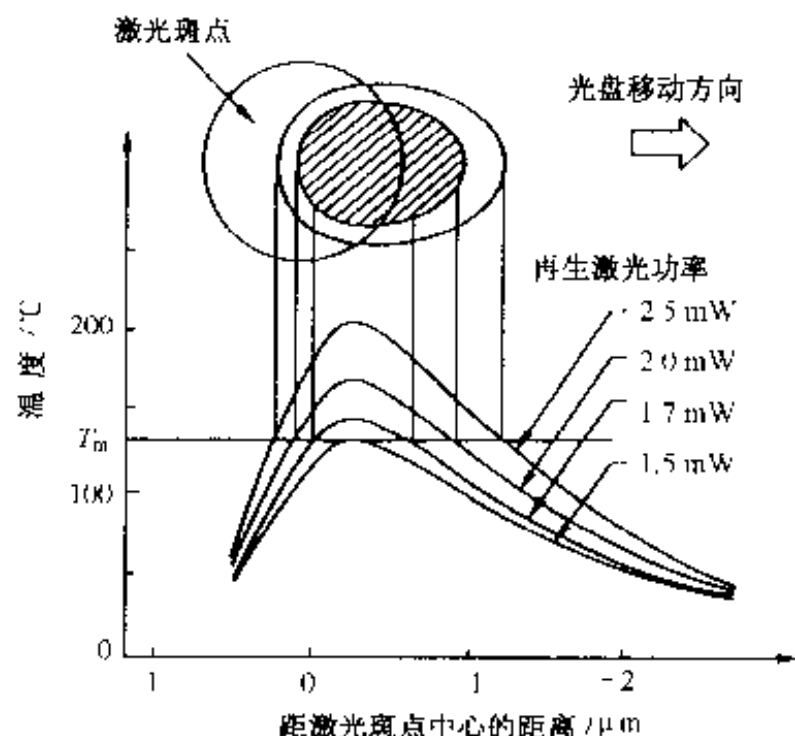


图 6-31 以 8 m/s 移动的 FAD 光盘再生激光斑点内的温度分布与覆盖区内激光功率的相关性:横轴的 0 坐标为斑点中心

层膜(例如 Gd-Fe-Co(再生层)/Tb-Fe-Co(再生辅助层)/Gd-Fe-Co(中间层)/Tb-Fe-Co(记录层)),以便更容易控制多层膜的交换耦合力。而且,在上述 RAD 方式中,通过做出低温区域的覆盖区和高温区域的覆盖区,也可仅读出由二者共同包围的更狭光栏部位的信息。此外,这种 MSR 磁盘介质,也可由磁场调制直接重写,它与通常的光调制重写记录方式相比,可以获得几乎相同的 C/N 特性。

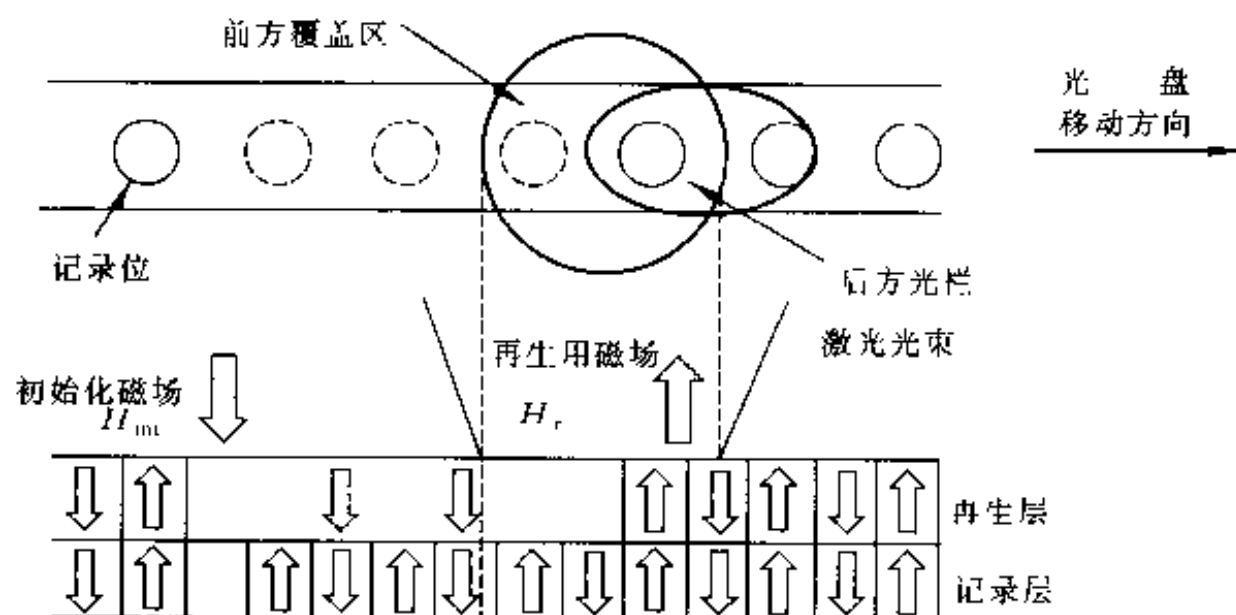


图 6-32 RAD 方式的再生原理及交换耦合磁性 2 层膜的磁化状态

图 6-33 表示中央光栏检出(CAD)方式的原理图。其记录介质由具有高矫顽力的垂直磁化膜(富 TM 的 DyFeCo 膜)和再生层(富 R 的 GdFeCo 膜)构成。本例

中的再生层具有较高的饱和磁化强度,从而形状磁各向异性大,室温下其磁化方向沿水平方向,即所谓水平磁化膜,但由于激光加热,升温到磁补偿温度(T_{comp})附近时,因形状磁各向异性减小,变为垂直磁化膜,由此,记录层内的记录位可以向其转写。也就是说,由于通常为水平磁化膜,因此全部记录位被覆盖,仅再生时在再生层中进行记录位转写,这样光栏就可以位于中央。在此例中,再生层是水平磁化膜,而垂直磁化膜则更好些。在水平磁化膜方式 CAD 中,再生时不必要施加外部磁场,而在垂直磁化膜方式 CAD 中,需要再生用的外部磁场。一般说来,在 CAD 方式中,膜结构比较简单,适合于未来高密度记录再生技术。

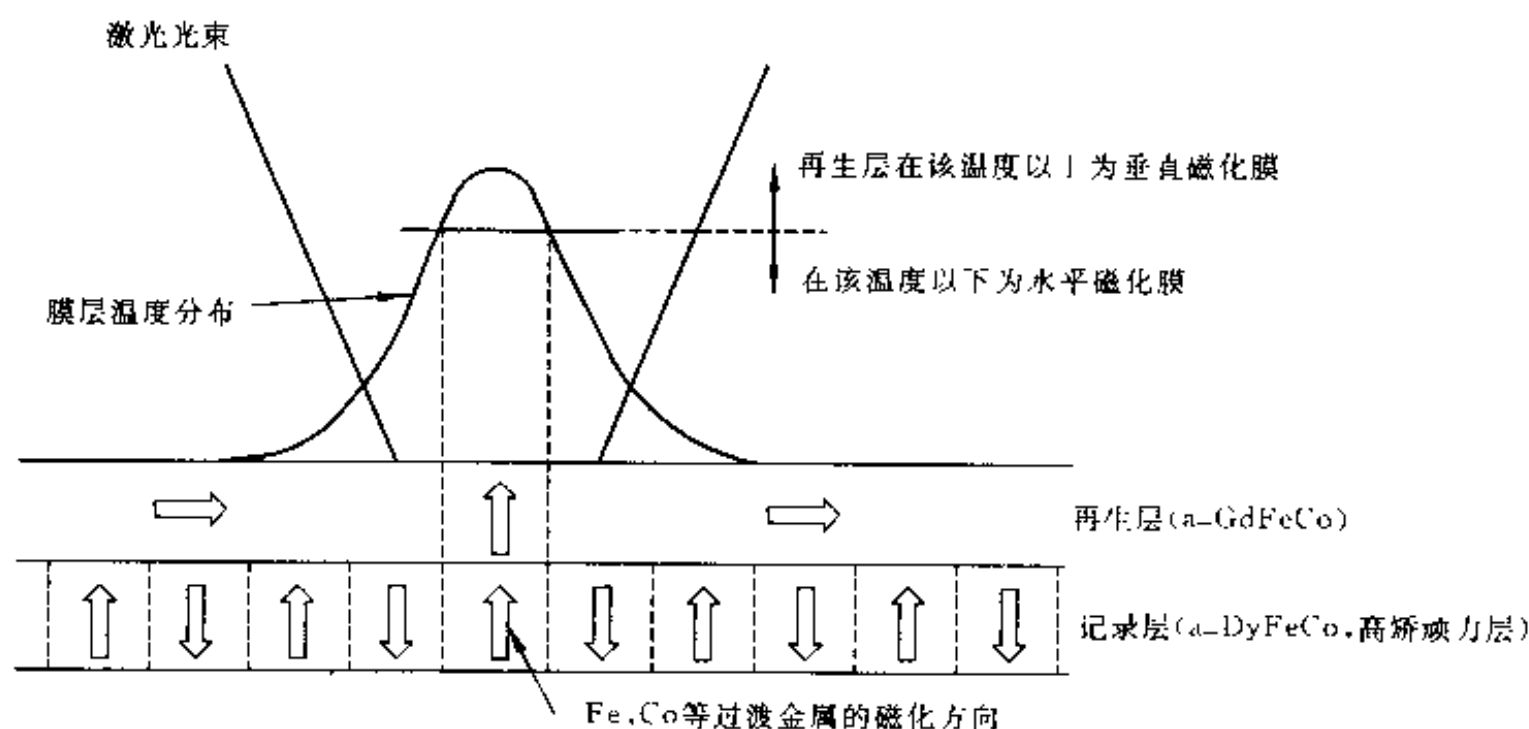


图 6-33 中央光栏检出(CAD)方式的原理图及各磁性膜中记录位的磁化状态

综上所述,目前光磁盘记录介质一般都采用非晶态多层膜,每层膜各有各的功能。光磁盘研究,不仅仅局限于薄膜介质和光学系统,在采用直接重写方式提高记录速度的同时,使上述的 MSR 技术及平台(land)/沟槽(groove)记录与下述的磁畴扩大再生技术(MAMMOS)等相组合,以使光磁盘达到更高的记录密度。

6.4.2 磁畴扩大再生技术

如前所述,计算机硬盘及图像记录装置等正迅速向高速、大容量方向发展。光存储也不例外,最近各种类型的高速、大容量光盘已相继问世。与此相应,光磁盘也出现各式各样的高密度化技术。下面简单介绍已普遍受到重视,再生时利用脉冲磁场进行记录位转写、扩大,以提高再生信号 S/N 比的有关技术。

图 6-34 表示磁畴扩大再生方式(magnetic amplifying magneto-optical system; MAMMOS)的原理图。其记录介质主要由三层膜构成,即在矫顽力(H_c)大

的记录层(非晶态 TbFeCo 膜(α -TbFeCo))上,设置矫顽力小的再生层(磁畴扩大层, α -GdFeCo),二者之间夹有适当厚度的非磁性层。向记录层进行记录位写入按

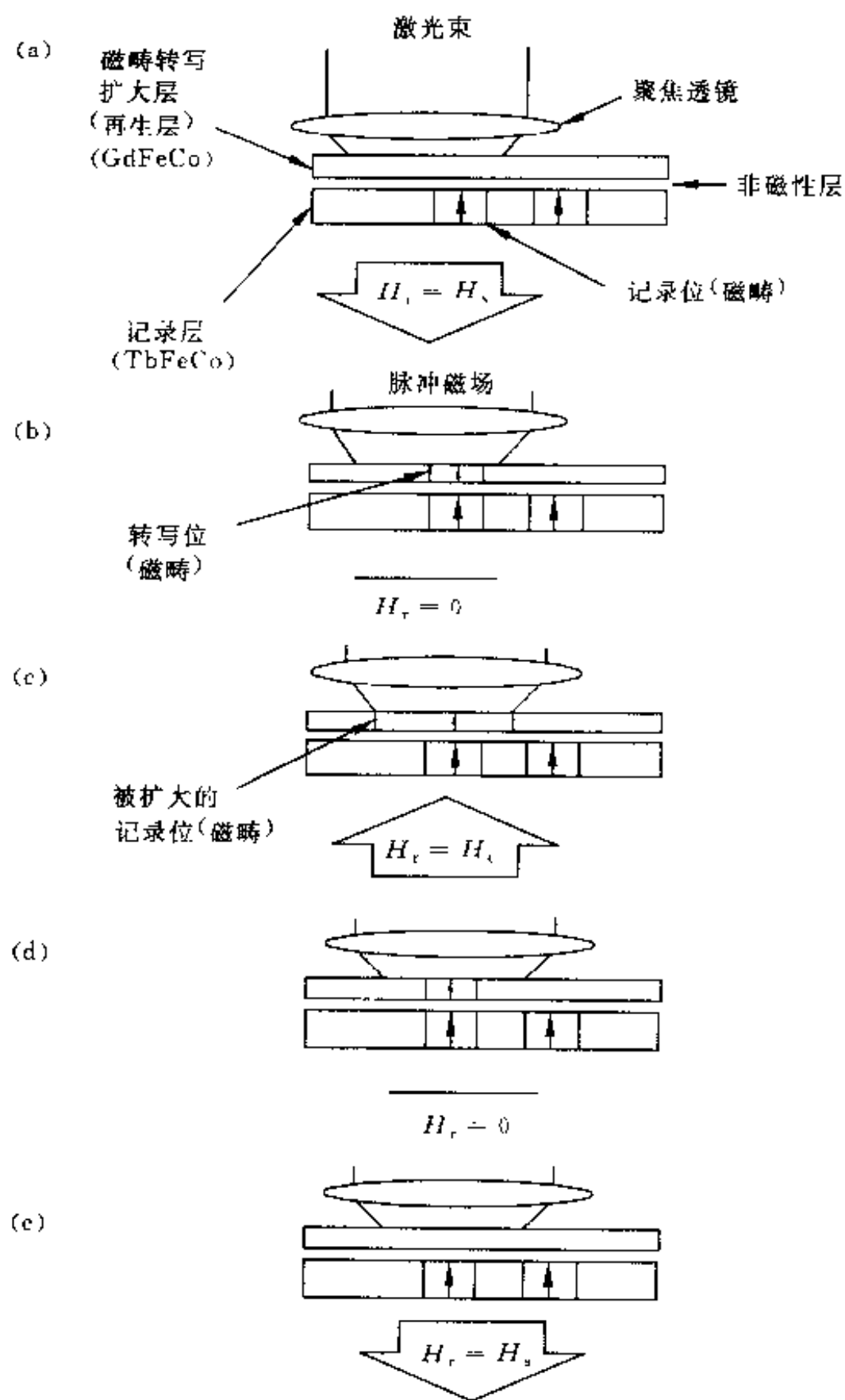


图 6-34 磁畴扩大再生方式中记录位向再生层的转写、扩大及消去的过程。在该图中, H_r 为脉冲磁场的大小和方向, H_s 为消除再生层的磁畴记录位的磁场大小, H_s 为使再生层的磁畴记录位扩大的磁场大小

通常的程序进行。

记录位向再生层转写、扩大以及消除的过程按图中的顺序进行。(a)在不会使记录位消除的较低功率激光照射下,再生层受热,在矫顽力 H_c 变小的位置、在与记录位的磁化方向相反的脉冲磁场作用下,使再生层的磁化方向定向排列。(b)使脉冲磁场变为0,由于弱静磁耦合,记录层中记录的记录位向再生层中转写。(c)施加与记录位的磁化方向相反方向的脉冲,使转写的记录位扩大并读出。(d)再生后,脉冲磁场变为0,再生记录位恢复到原来大小。(e)施加与记录位磁化方向相反的脉冲磁场,使再生层的记录位消除。上述过程反复进行,实现记录位向再生层的转写、扩大以及消除。采用这种 MAMMOS 技术,目前可以检出 100 nm 的磁畴(记录位)。上面所讨论的是 a-GdFeCo 层的特性 $T_c = 350\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $T_{\text{comp}} = -10\text{ }^\circ\text{C}$,在全温度范围内为垂直磁化膜的情况。除此以外,目前正在研究开发的工作有,采用室温为水平磁化膜、而某一温度以上为垂直磁化膜的磁性膜等,并与 CAD 等磁超分辨技术及光强度调制(IIM)技术等相适应的介质材料及膜结构等。

此外,与 MAMMOS 类似,目前正在开发的还有畴壁移动检出法(domain wall displacement detection; DWDD),引人注目。该方法是利用激光照射产生的温度梯度,使畴壁移动,从而检出微小记录位。采用这种检出方式,目前可以检出直径为 100 nm 的记录位,其 C/N 比为 40 dB。

6.5 下一代光磁记录材料及相关技术

如前所述,目前作为光磁盘主流材料的非晶态 Tb-Fe-Co 合金膜的克尔旋转角和反射率随波长的缩短而降低。因此,为提高记录密度而采用短波长光的下一代光磁记录材料不宜采用 Tb-Fe-Co 合金膜。目前,下一代光磁记录介质研究的重点集中于在短波长区具有较大克尔旋转角的材料。具体说来,主要有含钕(Nd)及镨(Pr)的非晶态稀土(R)-Fe-Co 合金膜、磁性石榴石膜、Pt/Co 多层膜(超晶格膜)等。前者由于采用轻稀土 Nd 及 Pr 等而获得较大的克尔旋转角,可用于短波长区;磁性石榴石中由于 Bi 的置换而增加短波长区的法拉第角和克尔旋转角;而 Pt/Co 多层膜在短波长区的 300 nm 附近出现克尔旋转角的峰值。含少量 Pt 的 MnSb 膜在 530 nm 附近出现克尔旋转角的峰值,且为垂直磁化膜,但目前尚不能获得较大的矫顽力。下面分别针对上述几类光磁记录介质及相关技术加以简单介绍。

6.5.1 NdTb-Fe-Co 系及 PrTb-Fe-Co 系合金膜

为了克服常用非晶态 Tb-Fe-Co 合金膜在短波长区克尔角 θ_k 减小的缺点,人

们开发了非晶态 NdTb-Fe-Co 系及 PrTb-Fe-Co 系合金膜。由于 Nd 及 Pr 的加入,在激光波长为 400~280 nm 短波长区域内,其磁克尔角 θ_k 出现峰值。

如图 6-9 所示,虽然 NdFeCo 膜在 400 nm 左右时,其克尔旋转角很大,作为高记录密度的短波长用光磁记录介质很具吸引力,但由于像 NdFeCo 这类轻稀土类元素与 Fe、Co 构成的合金系统,其磁性为铁磁性,饱和磁化强度大,薄膜难于实现垂直磁化。

非晶态轻稀土 R-TM 合金膜的 θ_k 谱如前面图 6-17 所示,这类膜基本上继承了非晶态 Tb-Fe-Co 合金膜的特性,几乎不需要改变传统的光学系统和装置结构,从周围环境看是很有利的。但其缺点是,轻稀土类原子的磁矩与 Fe 及 Co 的磁矩平行配对,从而饱和磁化强度高,矫顽力不能很大,而且短波长下反射率低等。为增大 H_c ,需要中间夹以 Tb-Fe-Co 膜,利用膜间磁交换作用,强制性地使 Nd-Fe-Co 膜的磁化方向与膜面垂直。

6.5.2 Bi 置换石榴石膜

作为光磁记录介质的磁性石榴石,短波长区的克尔旋转角大,耐环境稳定性好,通过添加稀土元素及其他固溶元素,可以对各种特性进行控制,因此具有一定的吸引力。最近石榴石薄膜制作技术也有实质性进展,这也是促进其实用化的因素之一。特别是,Bi 置换石榴石的磁光效应大,是目前人们着力开发的光磁记录材料。

Bi 置换石榴石一般可用下式表示:



其中,R 代表 Y 或稀土类元素(如 Dy 等),M 代表 Ga、Al 等元素,这些元素用于饱和磁化控制。其薄膜形成方法主要有:在 GGG 基板上利用 LPE(液相外延)的单晶膜外延法;采用 GGG 基板或玻璃基板的溅射镀膜法;脉冲激光熔化(pulsed laser ablation;PLA)生长多晶膜的方法等等。PLA 法如图 6-35 所示,靶材料与要沉积材料的组成相同,用高能量密度脉冲激光(准分子激光、YAG 激光)照射。此时,靶材料在照射下熔化、蒸发,产生被称为 plume 的发光(向基板输送靶材粒子形成的光),由于用激光加热,不存在来自热源的污染,对高熔点靶材也能输运沉积,在氧化气氛中也能成膜。

由 PLA 法制作的 Bi 置换 YIG 膜/GGG 基板系统并不能直接获得垂直磁化,但将 Fe 的一部分用 Ga 置换,降低其饱和磁化,减小反磁场,则有可能实现垂直磁化,形成矩形比近似等于 1 的膜层。为降低价格,需要在玻璃基板上沉积,但由于玻璃为非晶态,很难在其上通过晶体学取向关系进行外延生长以获得磁各向异性膜,而且,也不能利用图 2-33 所示的晶格失配关系。

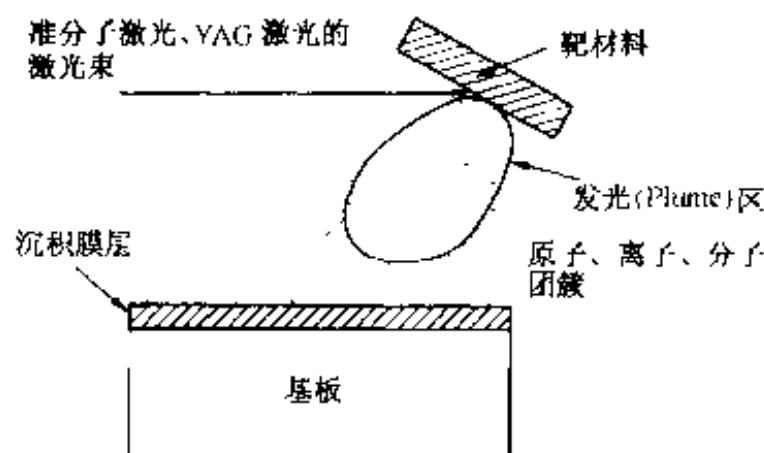


图 6-35 高能量密度脉冲激光束熔化成膜的机理

像 Bi 置换石榴石膜这类光磁记录介质的基本思想是,利用玻璃基板与石榴石膜热膨胀系数的不同,产生应力,诱发磁各向异性,例如 YIG 中的 Y 用 Dy 置换,其基本成分为 $(\text{Bi}, \text{Dy})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$,这种 Bi 置换 DyIG/玻璃基板系统也可在一定条件下得到垂直磁化膜,但需要热处理由非晶态转变为晶态。

利用溅射法或热分解方法,在玻璃基板上形成的 Bi 置换石榴石膜,与 GGG 基板上的情况相比,其再生 C/N 比也低些。但由于形成的膜为多晶膜,需要晶化热处理使其微晶化。为此,一般采用加入添加物、短时间热处理的方法。这些目前仍然是玻璃基板 Bi 置换石榴石实用化的研究开发课题。

6.5.3 磁性超晶格

所谓磁性超晶格,是由磁性原子或分子与异种的原子或分子,以若干个原子层厚度为单位积层而成。通过数个原子层的超薄膜积层,可获得在膜厚方向上与晶体类似的周期性,其实质可以看成是由人工方法制成的晶体,故又称为人工格子或超晶格,有时干脆简称为多层膜。由这种方法获得的膜层利用了磁性超薄膜自身的性质以及磁性体与非磁性膜之间的界面效应等,可以开发出新的物性、新的功能。作为新型功能材料,国内外都在积极对其进行研究开发,目前已经有多种组合的磁性超晶格问世。

在许多磁性超晶格(以下简称为多层膜)中,室温下能成为垂直磁化膜的是由铂(Pt)、钯(Pd)、金(Au)等贵金属构成的 Pt/Co、Pt/Fe、Pd/Co、Au/Co、Au/Fe 及铋(Bi)/Fe 等多层膜。Pd/Ni 多层膜等在低温为垂直磁化膜。在这些材料中,矫顽力(H_c)大,作为光磁盘材料而引人注目的是 Pt/Co 和 Pd/Co 多层膜。这些膜在短波长区域的大约 350~380 nm 范围内,出现负的很宽的磁克尔旋转角(θ_k)的峰值,这一峰值要比不久将来即可实现的半导体激光器的波长(下一代为 500~400 nm)更短一些。虽然还不能最大限度地发挥其磁光特性的优势,但由于反射率高、耐腐蚀性强,它作为下一代有力的候选材料之一已受到广泛重视。

Pt/Co, Pt/Fe, Pd/Co, Au/Co, Au/Fe 等各类多层膜都可以做成垂直磁化膜, 但其中所需要的 Co 及 Fe 磁性层的厚度是各不相同的, 并且, 该厚度也与 Co, Fe 相配的贵金属层的厚度相关。作为一个实例, 图 6-36 表示 Pt/Co 多层膜的等效垂直磁各向异性性能(K_{eff})与钴层厚度(t_{Co})的乘积与 Co 层厚度之间的关系。

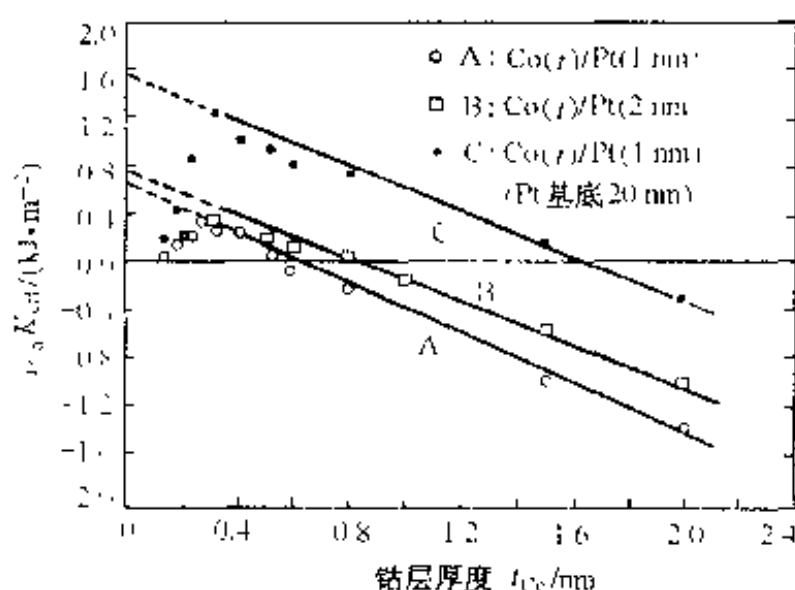


图 6-36 Pt/Co 多层膜的等效垂直磁各向异性性能(K_{eff})与钴层厚度(t_{Co})的乘积与 Co 层厚度之间的关系。这些膜层是在石英或 Si 基板上由真空蒸镀法沉积的, 但 K_s 的值因 Pt 基底层的有无而有明显差别

一般说来, 在多层膜中, K_{eff} 与磁性层厚度 t_{TM} (TM 代表 Co 或 Fe) 的乘积与 t_{TM} 之间存在式(6-13)表示的关系

$$K_{\text{eff}} \cdot t_{\text{TM}} = 2K_s + K_v \cdot t_{\text{TM}} \quad (6-13)$$

式中, K_s 为表面磁各向异性性能, 与图 6-36 纵轴截距的 1/2 相当; K_v 为体积磁各向异性, 其中包括反磁场能、晶体磁各向异性性能、由磁致伸缩引起的磁各向异性性能等。图 6-36 中所示的多层膜, 是由真空蒸镀法在石英及 Si 基板上沉积而成的, 由图中可以看出, K_s 的值因有无 Pt 打底层而有明显的差别。也就是说, K_s 同时与 Pt 层的厚度和 Pt 打底层相关, 而且因制作方法不同而异。制作方法的影响, 一般认为是因其造成不同的界面平滑度所致。由 MBE(分子束外延)等精细方法制作的膜层 K_s 大。当用溅射法沉积时, 溅射气压较高, 而且用 Kr, Xe 等大原子序数惰性气体离子溅射时 K_s 较大, 这种情况可能是由于界面较平滑所致。而且, Pt/Co 多层膜的 K_s 也随多层膜晶面取向而变化, 但 Pd/Co 的 K_s 却不随晶面取向而变化。上述 K_s 所代表的物理本质及其起源尚不十分清楚, 目前都在积极对其进行研究。下面针对磁性多层膜的代表——Pt/Co 多层膜的磁光特性加以简单介绍。

图 6-37(a)、(b) 分别表示 Pt/Co 多层膜的磁克尔旋转角(θ_k)及克尔椭圆率(η_k)与波长的关系。为了对比, 图中同时给出 Co 单层膜的 θ_k 与 η_k 的谱线。对于 Pt/Co 来说, 在波长为 310 nm 左右, θ_k 出现负的相当宽的峰。之所以出现宽峰,

般解释为,由于与 Co 及 Fe 原子的近邻效应,在 Pt 中诱发磁自旋。但这种解释尚存在不少疑问。对于 Pd/Co 及 Pt/Fe 多层膜来说,也有类似的情况。从 θ_k 的大小看,若以相同比率的膜层进行对比,Pt/Co 膜比 Pd/Co 及 Pt/Fe 膜的 θ_k 更大些。

作为磁光盘材料,为确保微小磁畴的稳定并防止误码的发生,需要较高的矫顽力 H_c 。相对于非晶态 R-TM 合金膜的矫顽力(400~800 kA/m)而言,Pt/Co 膜及 Pd/Co 膜的矫顽力 H_c 一般为 40~120 kA/m,是非常低的。利用 MIBE 法,在 Pt 及 Pd 的缓冲层上进行沉积,这样获得的 Pt/Co 多层膜系统的矫顽力可达 240 kA/m,Pd/Co 多层膜系统的矫顽力可达 480 kA/m。但考虑到从基板一侧读出,缓冲层有妨碍作用,因此要求缓冲层应为透明的。有人采用 ZnO_2 及 In_2O_3 作为缓冲层,也能提高 H_c , H_c 达到 240 kA/m,但由于采用了晶态氧化物层,致使噪声有所增加。其原因还不完全清楚。但希望与 H_c 的机制通盘解决。也研究了与非晶态 Tb-Fe-Co 合金膜的交换耦合膜,采用这种膜层可以记录直径为 0.3 μm 的记录位,C/N比可达到 52 dB,实现了较高的再生特性。

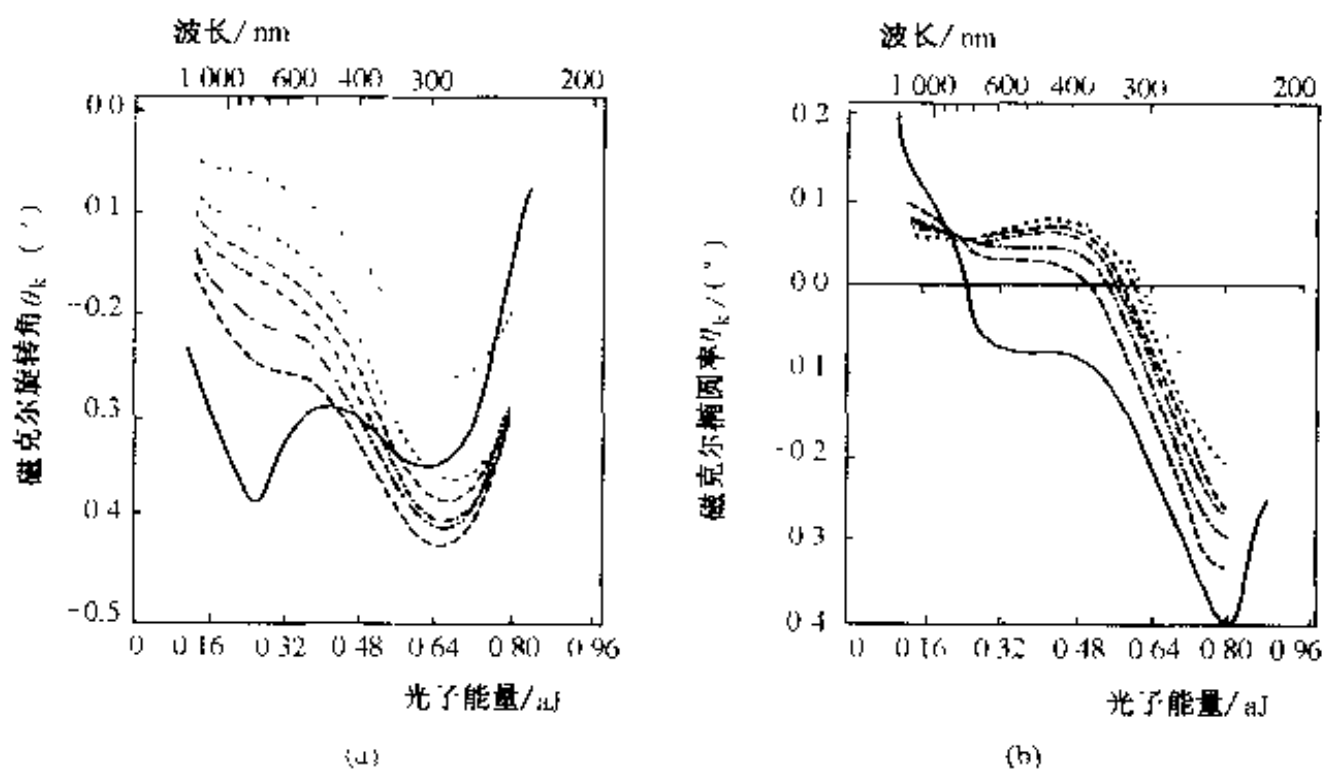


图 6-37 Pt/Co 多层膜的磁克尔旋转角(θ_k)与克尔椭圆率(η_k)与波长的相关性。为了对比,Co 单层膜的 θ_k 及 η_k 谱也由实线描出。从上到下各个多层膜中 Pt/Co 的膜厚比为 (1.74nm/0.24nm)×25 层,(1.77nm/0.45nm)×22 层,(1.72nm/0.70nm)×20 层,(1.74nm/0.92nm)×19 层,(1.72nm/1.42nm)×17 层,(1.77nm/2.02nm)×14 层

6.5.4 超高密度信息记录的新技术

在目前的高密度信息记录技术中,磁记录(表 5-1 给出其发展简况)与磁光记录处于激烈的竞争之中,前者以垂直磁记录为中心。从图 5-2 所作的预测看,未来

的发展会超越光盘及磁盘发展的延长线。目前,用近红外光由高性能透镜聚焦,其焦点直径大约为 $1\text{ }\mu\text{m}$,由此获得的记录密度为 10^6 bit/mm^2 ,即使采用蓝色激光,记录密度也只能达到 10^7 bit/mm^2 的水平。

相对于现状而言,达到 $10^8\sim 10^9\text{ bit/mm}^2$ 水平的记录密度称为超高记录密度。21 世纪初,超高密度记录的研究课题必将出现在人们面前。从目前的情况看,超微细加工及分析技术为纳米水平的记录技术提供了可借鉴的方法,其中包括扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscope, STM)、原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)、磁力显微镜(magnetic force microscope, MFM)技术等。

STM 的基本原理如图 6-38(a)所示,当样品与探针之间距离近到 $1\sim 2\text{ nm}$ 时,电子波函数相重叠。在这种情况下,即使施加较低的电压,也可以产生强电场,从而造成电子穿越势垒的隧道现象,并由此现象进行测量。此时的隧道电流 I_T 与样品—探针间距离 s 及电压 V 之间有如下关系

$$I_T \propto VS^{-1}\exp(-s) \quad (6-14)$$

可以看出, I_T 对于 s 十分敏感。在保持 V 不变的前提下,通过 I_T 的变化测量 s ,则能够观察 1 nm 以下原子量级的凹凸,通过超精密定位技术与 STM 技术相组合,还可以进行 10 nm 以下的超微细加工。利用探针尖端电场对一个一个原子的拾取作用,可进行单个原子的移位、堆积、组装等。

随着 STM 技术的日渐成熟,人们正在将其应用于超微细记录及再生领域。其中,AFM 方式是在 Si 基盘上形成 SiO_2 膜,尔后用 Au 探针端部与其靠近,通过 Au 在 SiO_2 膜上进行电场蒸发描画,写入 $10\sim 20\text{ nm}$ 左右的精细文字信息,再将其读出。采用这种方法,在 Ge-Sb-Te 记录介质上,通过 AFM 注入脉冲电流,使非晶相膜中产生数 10 nm 直径的晶化点,并且将这种变化变换为电阻变化,也可以进行信息读出。图 6-38(b)为上述机理示意,图中所示为读取过程。这种系统记录时,可通过施加较高电压,由焦耳热写入。

另一种为 MFM 方式,也是随 STM 技术的发展而出现的。其探针使用铁磁体如 Co 等材料,利用它与磁性记录介质接近时产生的磁作用力(引力或斥力)进行计测。如果能将这种高精细度的微磁化状态检出手段用于记录、再生,则有可能实现信息记录的超高密度化,对此人们寄以很大期望。

6.5.5 光单向波导

随着短波长半导体激光器的开发,利用激光和磁光记录介质进行高密度信息存储已取得突破性进展。从 1988 年开始,磁光存储技术达到实用化,而且普通光存储 CD 也成为日常消费品。除光存储之外,光信息通讯技术的发展也极为迅速,一些发达国家的目标是到 2010 年建成信息高速公路,而在此系统中必不可缺的部

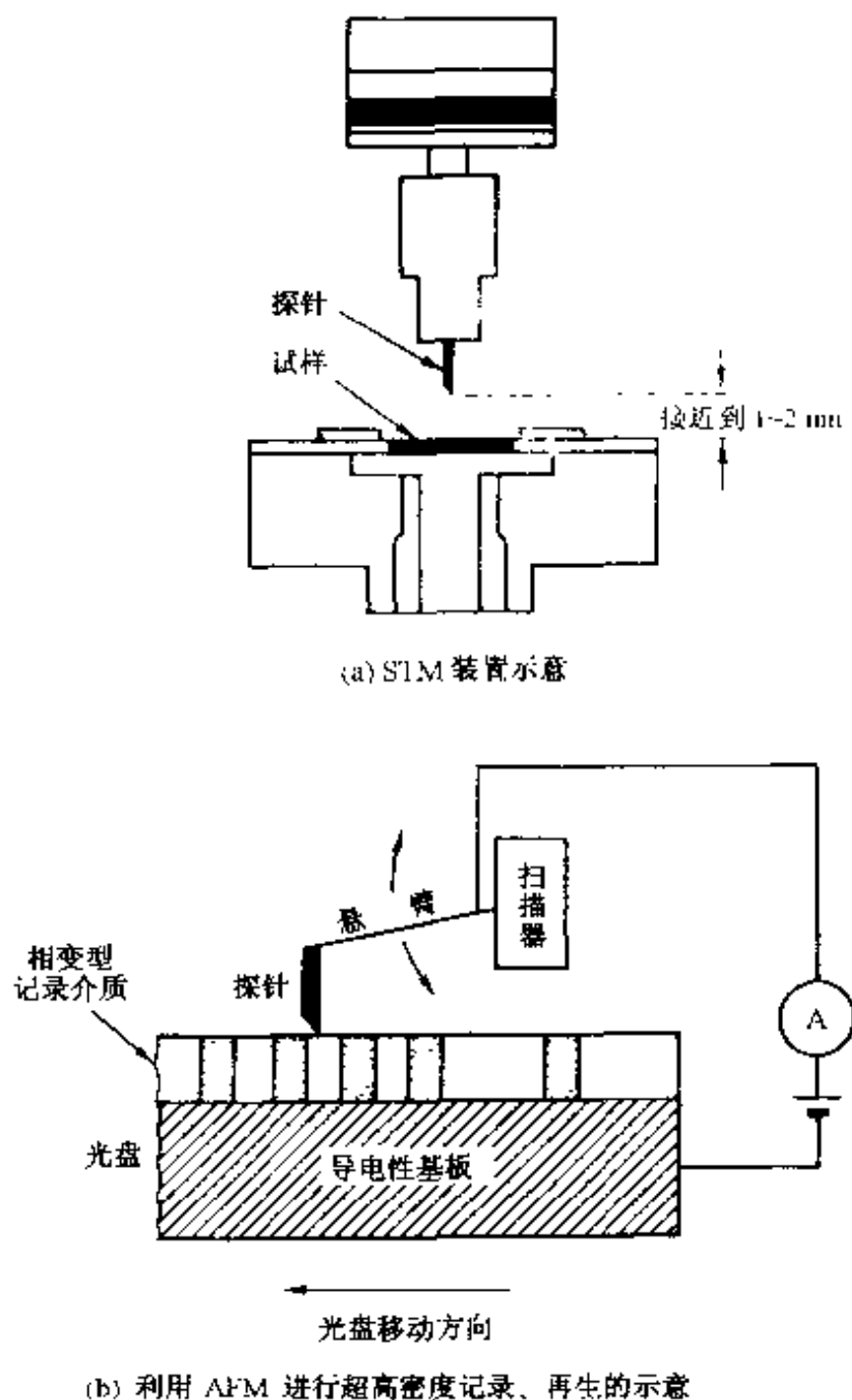


图 6-38 STM 技术与超高密度记录、再生的概念图

件之一就是光单向波导。

在激光发振及双向性通讯等中,若有反射光返回,往往会造成误动作及噪声等。为防止这种干扰,需要采用单方向能使光通过,而反方向使光隔断的光单向波导。其基本结构如图 6-39 所示,由法拉第器件及选择透射光偏振面的偏光片组成。

如图 6-39(a)所示,当平行于 $y-z$ 面的偏光 A_y 入射时,偏光片(1)使 A_y 全部透过。偏光片(2)位于(1)的后方,(2)的轴向与 y 呈 α 倾角,则入射偏光 A_y 中仅有 $A_y \cos \alpha$ 的分量才能透过(2)。若 $\alpha = 90^\circ$,则偏光 A_y 完全不能透过(2)。如第 4 章所述,由于法拉第效应,光通过磁性体,其偏振面要发生旋转。具有这种效应的器件称为法拉第器件。

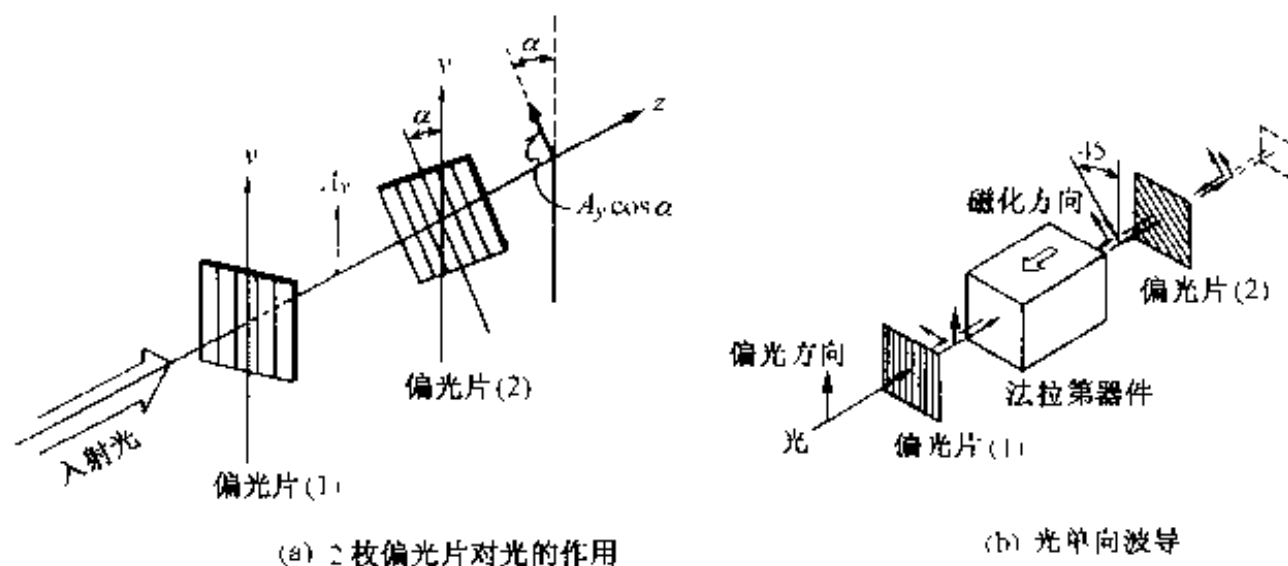


图 6-39 光单向波导的基本构造

光单向波导如图 6-39(b)所示,两个偏光片的偏振面呈 45° 。法拉第器件置于二者之间,其法拉第旋转角为 45° 。当入射光透过偏光片(1)射入法拉第器件时,其透射光偏振方向发生 45° 旋转,射入偏光片(2)时,完全可以透过。但反射光返回时,通过法拉第器件,其偏振方向又发生 45° 旋转,相对于偏光片(1)来说, $\alpha = 90^\circ$,则完全不能透过,这便是光单向波导的原理。

法拉第器件分长波长带域($1.3 \sim 1.55 \mu\text{m}$)用和短波长带域用两大类,前者一直采用透明铁磁性体 YIG($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, 即铁钇石榴石),为适应法拉第旋转角小及光路短等实用方面的要求,最近正在开发 Bi 置换型稀土类石榴石^①,以代替 YIG。

在短波长带域,由于至今仍未开发出波长 $1 \mu\text{m}$ 以下光波透明的磁性体,因此必须采用顺磁性及反磁性材料。在该带域,光纤放大器用激励光源的波长为 $0.98 \mu\text{m}$,短距离光通讯光的波长为 $0.85 \mu\text{m}$ 。目前,新的顺磁性材料及长波长用磁性石榴石短波长区域化等的研究开发正在进行之中,这些材料列于表 6-2 中,其中 CdMnHgTe 用于 $0.98 \mu\text{m}$,已经面市。面向信息高速路的构筑,人们对这些材料寄以厚望。

以上从磁光记录原理及磁光盘存储材料应具备的条件出发,概述了迄今为止磁光材料的发展状况。目前磁光记录的主流材料为非晶态稀土类-过渡族金属(R-TM)合金膜,以上部分对其基本的磁学特性及磁光效果进行了简单介绍。而后讨论了磁场调制用直接重写材料及光强度调制用直接重写材料。为提高记录密度,一方面是开发适用于更短波长的材料,另一方面是采用可提高写入和读取密度的磁超分辨技术和磁畴扩大再生技术。作为下一代候选高密度磁光记录材料有含

① 例如:波长 $1.2 \mu\text{m}$,膜厚 $300 \mu\text{m}$ 左右,温度系数 $-0.06 (^\circ/\text{C})$ 以下的材料有 $(\text{BiYHoLa})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$, $(\text{BiTbNd})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $(\text{BiTb})_3(\text{FeAl})_5\text{O}_{12}$, $(\text{BiTbYb})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 等,都有产品供应。

表 6-2 短波长用法拉第旋转器件用材料的实例

| 材 料 名 | | 波长 μm | Verdet 常数: $V/(\text{min} \cdot \text{Oe}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ | 备 注 |
|--|---|------------------|--|-------------|
| 含 Tb 的顺磁性玻璃 | A | 0.633 | -0.331 | |
| | B | 0.633 | -0.251 | |
| | | 1.06 | -0.0826 | |
| 含 Pb 的反磁性玻璃 | A | 0.633 | 0.072 | |
| | B | 0.67 | 0.065 | 光纤用低光弹性系数玻璃 |
| 含 Eu 的顺磁性玻璃 | | 0.65 | 0.366 | |
| | | 0.80 | -0.174 | |
| TGG($\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$) | | 0.633 | 0.461 | |
| TAG($\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) | | 0.633 | 0.626 | |
| | | 0.08 | -0.37 | |
| $\text{Cd}_{0.55}\text{Mn}_{0.45}\text{Te}$ | | 0.63 | 约 6 | |
| CdMnHgTe | | 0.86 | -5.6 | |
| | | 0.98 | | 市售产品 |

Nd 或 Pr 的非晶态合金膜,如 NdTb-Fe-Co 系及 PrTb-Fe-Co 系、Bi 置换石榴石膜、以 Pt/Co 为代表的磁性超晶格多层膜等。对于磁光盘记录来说,高密度化和高速化技术是今后最重要的研究开发课题。最近开始或正在研究开发的题目还有三维记录、再生方式,新型磁光头(MO head)、记录位的微型化等,这些技术的组合必将大大提高磁光盘记录的容量。此外,采用 SIL(solid immersion lens;固体浸没透镜)及近场光学(near field optics)的光磁盘研究也已经开始。人们正期待着这些技术早日达到实用化。

第 7 章

粘 结 磁 体

7.1 粘结磁体概述

按经济统计和产业分类,粘结磁体(bonded magnet)^①一般归类于永磁体。粘结磁体是由永磁体粉末与可挠性好的橡胶或质硬量轻的塑料、树脂等粘结材料(bonder)相混合,按用户需求直接成型为各种形状的永磁部件。目前粘结磁体的市场需求很旺,经济效益十分看好。

粘结磁体大约出现在 20 世纪 70 年代。当时达到商品化的 SmCo 烧结永磁体^②的市场情况很好,但难于精密加工成特殊形状,从而应用受到限制。为解决这一问题,将永磁体粉碎,与塑料混合,在磁场中压制成型,这大概是粘结磁体最原始的制造方法。但由于与粘结体的复合化,表 1-5 所示的永磁体的特性(最大磁能积、磁化强度等)有很大程度的降低。但随着强力永磁体粉末的开发,这一缺点逐渐得以克服。粘结磁体的最大优点是具有很高的特性价格比,特别是 1984 年高性能 Nd-Fe-B 永磁体开发成功,以此制作的粘结磁体与铁氧体永磁具有几乎相同的低价格,而同时具有与 SmCo 永磁体几乎相同的高性能。这无疑为粘结磁体的发展注入了活力。

1995 年,世界永磁体市场的总销售额达到 36 亿美元,其中约有 10 亿美元,即

① 依粘结材料不同,有橡胶磁体、塑料磁体、树脂磁体等。

② 参照图 3-13。SmCo 永磁体出现在 20 世纪 60 年代后半期,于 70 年代实现商品化。

28%属于粘结磁体。在粘结磁体中,近74%为铁氧体粘结磁体,22%为Nd-Fe-B粘结磁体,其余为其他粘结磁体。Nd-Fe-B粘结磁体所占的份额虽然较小,但其增长率却是所有磁体中最快的,平均年增长率达35%。而且它在稀土粘结磁体中所占的份额又是最大的。

粘结磁体之所以能迅速占领市场,是基于其下述优点:

- ① 显著高的特性/价格比;
- ② 可提供几乎无限多种机械、物理和磁性的组合,例如可实现直接成型径向各向异性永磁体(见图7-1)等;

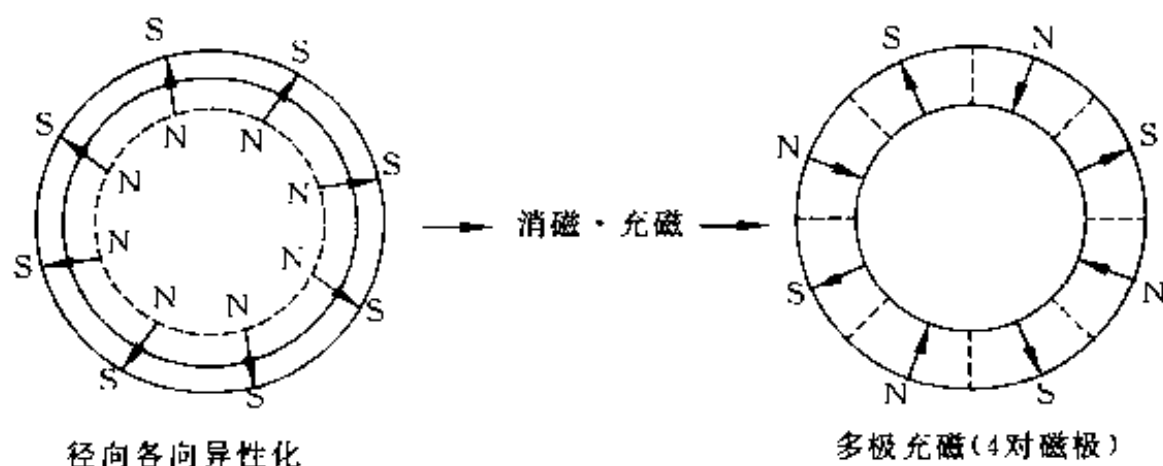


图7-1 径向各向异性粘结磁体及多极充磁的实例

- ③ 可直接形成或加工成形状复杂、薄壁型结构的部件,可采用粘贴或压入等方法进行组合,简单易行;
- ④ 便于成形后加工,而且可高精度加工;
- ⑤ 具有很高的韧性,不易破损、开裂等;
- ⑥ 作为永磁体的性能偏差小;
- ⑦ 特别适用于小型化等。

这些特点非常适应电子设备向小型、轻量、便携、高可靠性等方向发展的趋势。目前,粘结磁体在精密马达、小型发电机等各种小型回转机械,扩音器、耳机等小型音响器件,小型计测、控制设备等领域的应用正在急速扩大之中。

7.2 粘结磁体制作工艺

7.2.1 Nd-Fe-B 粘结磁体用磁粉制备方法

1. 熔淬(MS)法

1983年日本开发了性能优良的第三代稀土永磁材料Nd-Fe-B,几乎同时美国GM公司开始了用熔淬法生产各向同性Nd-Fe-B磁粉的新工艺。工业化初期,熔

淬 Nd-Fe-B 磁粉只有 MQP-A 和 MQP-B 两个牌号的产品。随着应用领域的不断扩大,对粘结磁体的使用温度要求越来越高,为此 GM 公司在此基础上又开发了可在较高温度下应用的 MQP-C 和 MQP-D 两个牌号的磁粉。后来,美国 GM 公司与日本大同制钢公司合作,在 MQP-A 磁粉的基础上,通过添加少量的 Nd,成功地开发了一种能用于 180℃ 的超耐热磁粉,从而使熔淬 Nd-Fe-B 磁粉的工作温度从 120℃ 提高到 150℃ 和 180℃。20 世纪末 GM 公司熔淬 Nd-Fe-B 粉末的年产量达 2 000 吨,表 7-1 列出该公司熔淬 Nd-Fe-B 磁粉的性能,表 7-2 列出该公司 Nd-Fe-B 粘结磁体的磁性能和物理性能。

表 7-1 美国 GM 公司熔淬 Nd-Fe-B 磁粉的性能

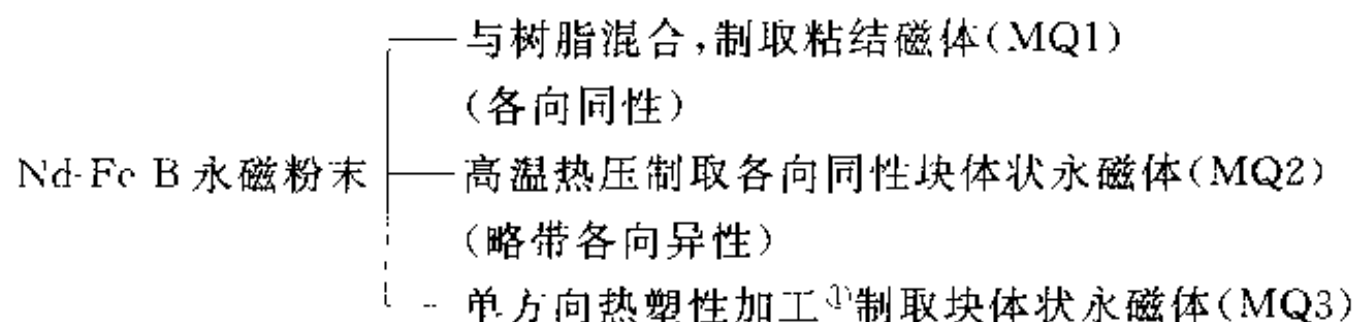
| | | B_r /mT | H_{cJ} (kA·m ⁻¹) | $(BH)_{max}$ / (kJ·m ⁻³) | α_{B_r} /℃ ⁻¹ | $\alpha_{H_{cJ}}$ /℃ ⁻¹ |
|-----|-------|-----------|--------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| 普通型 | MQP-A | 750 | 1 200 | 96 | -0.13% | -0.4% |
| | MQP-B | 800 | 720 | 96 | -0.13% | -0.4% |
| 耐热型 | MQP-C | 750 | 1 200 | 96 | -0.07% | -0.4% |
| | MQP-D | 800 | 720 | 96 | -0.07% | -0.4% |

表 7-2 美国 GM 公司 Nd-Fe-B 粘结磁体性能

| 材 料 | | B_r /mT | H_{cJ} (kA·m ⁻¹) | $(BH)_{max}$ (kJ·m ⁻³) | α_{B_r} (%/℃ ⁻¹) | $\alpha_{H_{cJ}}$ (%/℃ ⁻¹) | 密度 (g·cm ⁻³) | 工作温度 /℃ |
|------|---------|--------------|-----------------------------------|---------------------------------------|--|---|-----------------------------|------------|
| 普通型 | MQI-A9H | 640 | 1 200 | 72 | 0.13 | -0.4 | 6.0 | 120 |
| | MQI-B10 | 690 | 720 | 80 | -0.13 | -0.4 | 6.0 | 120 |
| 耐热型 | MQI-C9H | 630 | 1 200 | 72 | -0.07 | -0.4 | 6.0 | 150 |
| | MQI-D10 | 680 | 720 | 80 | -0.07 | -0.4 | 6.0 | 150 |
| 超耐热型 | NP-85R | 550~650 | 880~1 120 | 56~72 | -0.12 | 0.4 | 5.8~6.1 | 180 |

目前,我国熔淬 Nd-Fe-B 磁粉的生产厂家有 20 多家,年生产能力达 300 t 左右,磁粉和粘结磁体的性能已接近或达到国际水平。

粘结磁体达到目前的市场份额,得益于 GM 公司超急冷法 Nd-Fe-B 薄带的开发。与第 3 章所讨论的烧结 Nd-Fe-B 永磁不同,超急冷法 Nd-Fe-B 薄带(甩带法)(如图 3-26 所示)借用非晶态合金的制造方法,即在冷却的旋转轧辊面上喷射熔融态 Nd-Fe-B,使其急冷凝固。依凝固速度不同,可获得从非晶态到粒径为 1~10 μm 的微晶。这种薄带极脆,尽管不便直接用作磁性材料,但很适合用于粘结磁体。将这种薄带粉碎成粉末,由其制作永磁体的方法有下述三种(参照图 7-8):



其中,当数 MQ1 能充分发挥粘结磁体的优势,如前所述,其需求量与日俱增,而制造工艺如图 7-2 所示却非常简单。

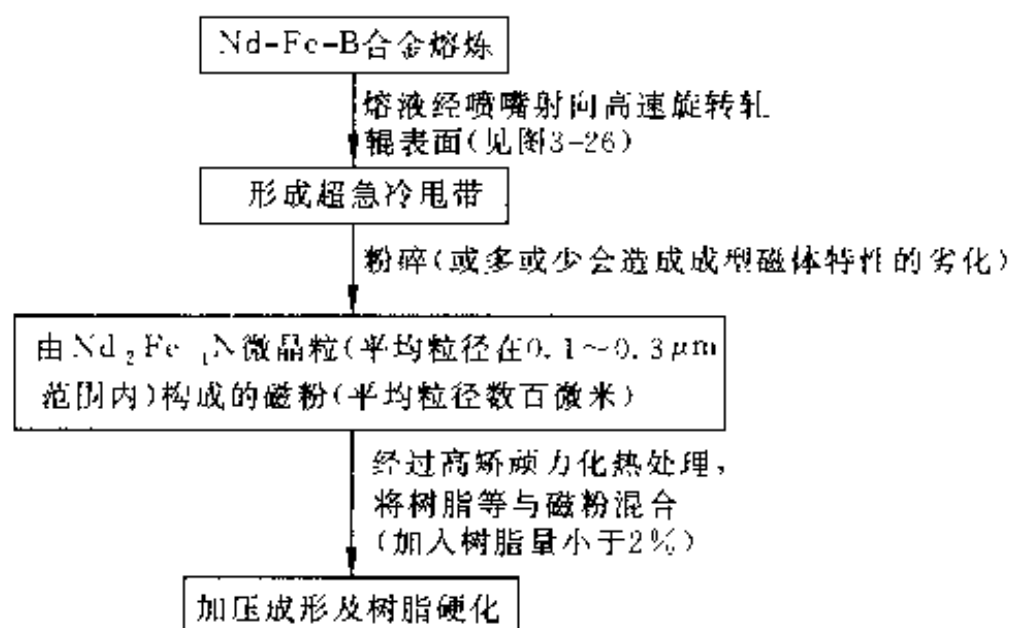


图 7-2 Nd-Fe-B 粘结磁体制造工艺流程简图

图 7-3 表示 MQ1 Nd-Fe-B 永磁体结晶组织示意,它由粒径为 $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{N}$ 微晶组成,在晶界由富 Nd 的非晶相所包围。薄带粉碎为粒径数百微米的粉末,经压制成形,各个晶粒的易磁化轴随机取向,从整体看为磁各向同性。而且,压制成形所获得的粘结磁体的充填率为 80% (20% 为空隙)。因此,与块体永磁体相比,其最大磁能积、磁化强度等都略逊一筹。尽管如此,由于本章开头所指出的粘结磁体的优点,其市场占有率却迅速增加。

薄带的晶体学组织可由旋转辊周速来控制。图 7-4 表示永磁体特性随旋转辊周速而变化的情况,可以看出在某一周速范围内,可获得最佳磁性能。达到最佳磁性能的条件是,晶粒尺寸应略小于单磁畴颗粒的临界直径(大约 $0.3 \mu\text{m}$),例如 $0.1 \mu\text{m}$ 左右。目前,为进一步提高 MQ1 Nd-Fe-B 永磁体的特性,各种相应的研究正在进行中。

^① 将高温热压品在 700°C 单方向塑性加工,可以获得磁各向异性,这一技术证明可对其进行热塑性变形,从这一点来说意义很大,但生产效率太低。

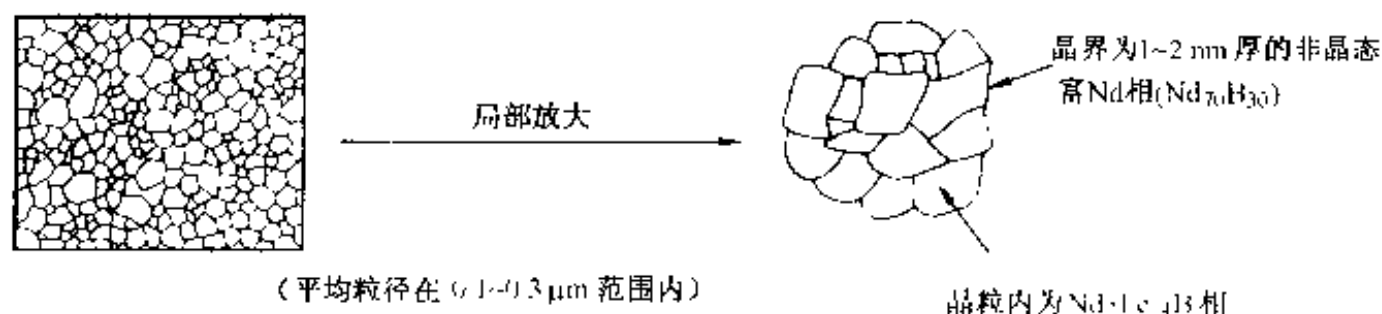


图 7-3 Nd-Fe-B 超急冷薄带的结晶组织

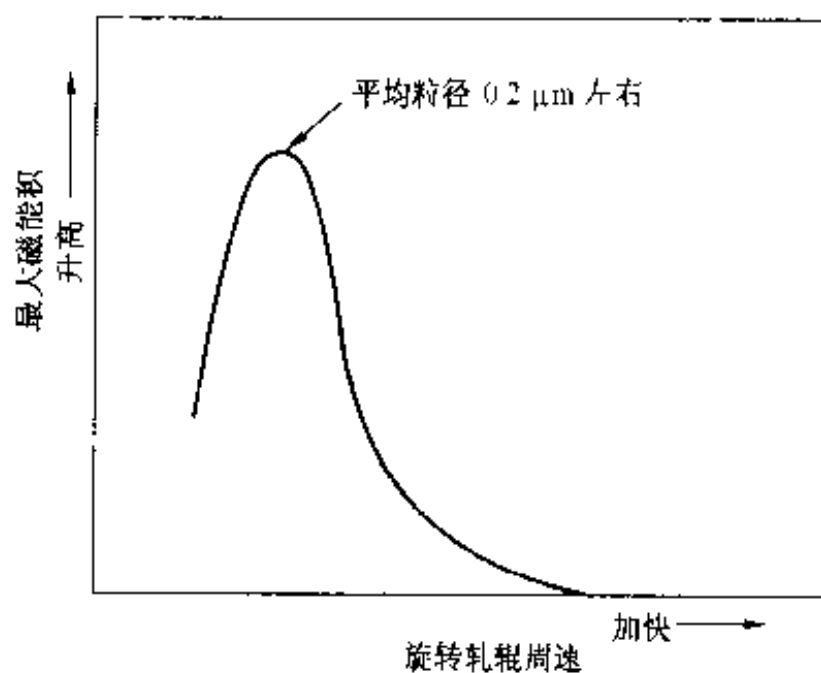


图 7-4 超急冷 Nd-Fe-B 粘结磁体特性与轧辊周速的关系

2. 气体喷雾法(gas-atomization)

这种方法是由日本神户制钢所和美国堪培应用磁学公司试验的。工作过程是,当 Nd-Fe-B 熔液流经一个高速喷嘴时,被高压氩气(Ar)气流雾化成细小的金属液滴,射向旋转粉碎盘,最终凝固成极细的非晶和微晶粉末。这种粉末既可用于制造烧结磁体,也可用于制造粘结磁体。神户制钢所采用的合金成分为 $\text{Nd}_{12.4}\text{Dy}_{1.4}\text{Fe}_{70.3}\text{Co}_{7.5}\text{B}_{8.1}$, 制得的气体喷雾磁粉,表面光滑,呈球状,粒径为 $4\sim 10\ \mu\text{m}$,这种磁粉经热处理就出现 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{O}_5$ 相,能使矫顽力上升,例如将粒径在 $44\ \mu\text{m}$ 下的磁粉,在 600°C 下处理时能达到最大的矫顽力 $H_{\text{ci}}=800\ \text{kA/m}$;未经处理的磁粉 $H_{\text{ci}}=320\ \text{kA/m}$ 。这种球形磁粉在注射成形时,流动性较好,有可能制得磁粉填充率高的粘结 Nd 系磁体。这种方法省掉了中间破碎环节。

3. 机械合金化法

这种方法是由德国西门子公司的舒尔茨(Schultz)等人研究的,它是用充 Ar 气的高能球磨机将原料进行球磨,利用产生的高温在 700°C 温度下让原料发生固相反应数十分钟;或者在 600°C 下固相反应 $1\sim 3\ \text{h}$ 。这种 Nd-Fe-B 磁粉的 H_{ci} 可到 $800\ \text{kA/m}$ 以上。

这种机械合金化法也可在氢气气氛中进行,磨碎的粉末吸氢使晶粒细化,平均晶粒尺寸减到 $1\ \mu\text{m}$ 左右,然后对合金粉进行热处理,释放出氢。用这种方法可以制得高 H_{cJ} 值的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{11}\text{B}$ 粉。与熔淬法相比,机械合金化法不需要大型的快淬设备,是一种简单的磁粉制造法,而且磁粉性能与快淬法的几乎一样。

4. HDDR 法

1990 年,日本三菱材料公司利用稀土金属间化合物吸氢的特性开发出一种建立在全新构思基础上的 HDDR 法。用这种方法制得的粉末具有足够高的矫顽力,晶粒尺寸约为 $0.3\ \mu\text{m}$,具有 $800\ \text{kA/m}$ 以上的矫顽力。特别是利用 HDDR 现象,除可得到微细的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{11}\text{B}$ 颗粒外,还可获得磁各向异性。

目前 Nd-Fe-B 粘结磁体的制作以 MQ1 方式为主,其缺点是只能获得各向同性粘结磁体,从而难以进一步提高粘结磁体的性能。为了大批量生产各向异性粘结磁体,目前人们十分看好正在开发的 HDDR 技术(参照图 3-27)。如 3.5.6 节所述,通过在合金中添加微量元素如 Ga、Zr 和 Hf 有利于生产各向异性磁粉,并能获得满意的磁性能,采用各向异性磁粉制成粘结磁体,其最大磁能积 $(BH)_{\text{max}}$ 可达 $144\ \text{kJ/m}^3$ 。

HDDR 技术的反应过程如图 3-27(b)所示,使具有高磁学性能的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物加氢分解为 $\text{NdH}_2 + \text{Fe}-\text{Fe}_2\text{B}$ 三相,而后由氢气氛变为真空气氛进行脱氢处理。在脱氢过程中发生再结合形成 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{11}\text{B}$ 多晶相,为矫顽力很高的各向同性粉末永磁体。如图 3-28 所示,这种多晶相的晶粒尺寸介于超急冷法粉末永磁体与烧结永磁体之间,晶界不存在富 Nd 相。

在以上过程中若由 Co 置换部分 Fe,并组合添加 Ga、Zr、Nb、Hf、Ta 等元素,可以获得高性能各向异性永磁粉末。目前人们正期待 Nd-Fe-B 系粘结磁体性能的进一步提高。

HDDR 法制粉的优点是:投资少、设备简单、生产工艺易于控制。这种方法比较适合我国国情。

7.2.2 粘结磁体成形工艺

粘结磁体因永磁粉末种类、粘结剂种类、成形方法、最终磁体的性质(各向异性,各向同性等)不同而异。图 7-5、图 7-6、图 7-7 及表 7-3 分别给出粘结磁体的基本制造工艺、上述各种因素的组合、各种成形方法的特征、典型粘结磁体的制造工程及粘结磁体的种类等。

在粘结磁体的制造工程中,如图 7-5 所示,尽管原料的制造、配合、混合、搅拌处于工程的前半部,但作为基本工序,它对于保证产品质量极为重要,在这些工序中留下的缺陷,将难以靠后续的工序来弥补。

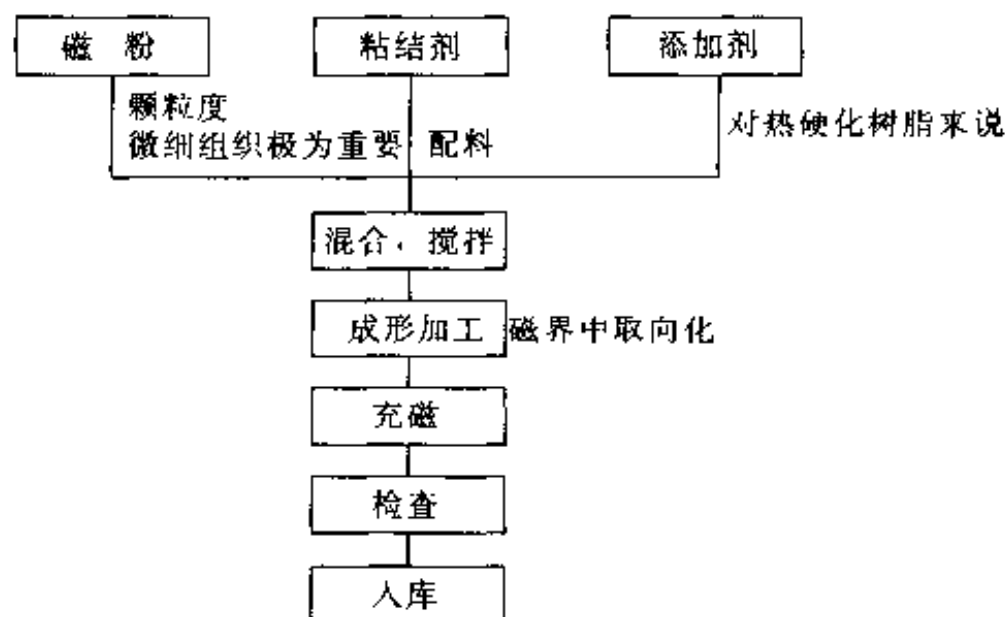


图 7-5 粘结磁体的基本制造工艺

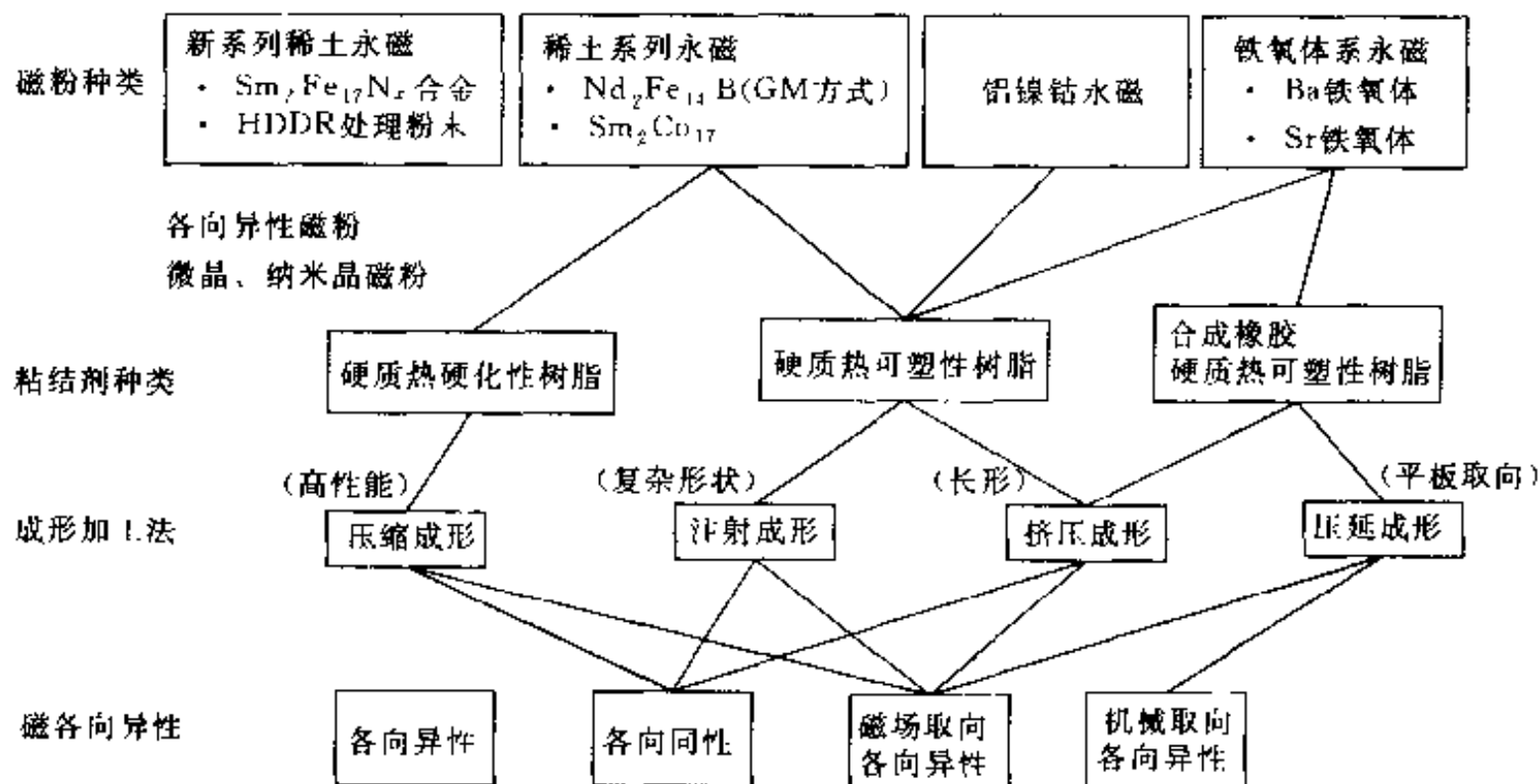


图 7-6 粘结磁体的种类及主要工艺流程

粘结磁体的种类,如图 7-6 所示,可按材料的种类、加工法等组合来划分。如图 7-7 所示,适合批量生产的成形法有下述四种:

(1) 压缩成形:用 750 MPa 的压力成形,在约 $150\sim 170^\circ\text{C}$ 固化。磁粉填充率高达 80%(体积分数),因此产品的磁性比其他成形法的高。尺寸精度与注射成形法的相近,不需二次加工。

(2) 注射成形:将加热的混练料强制通过通道注入模腔,在模腔中固化。可制作形状复杂的产品及组件,产品尺寸精度高,国外称其为近终形成形(near net

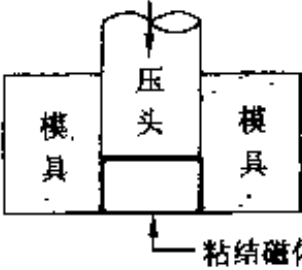
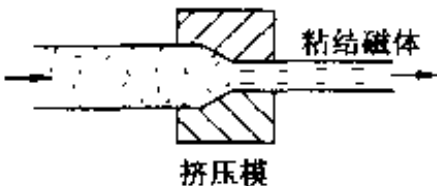
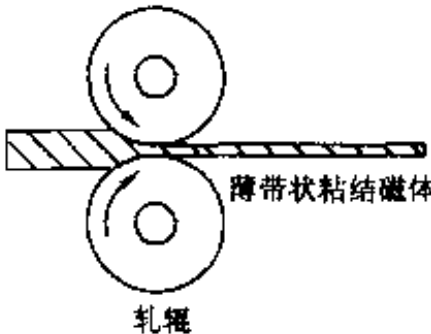
| | 压缩成形 | 注射成形 |
|-------------|---|--|
| 成形加工性 | 非常好(三向压缩)  | 非常好(模压成形) 近终形成形技术 |
| 磁粉混合比(体积分数) | 80% | 70% |
| 可挠性特性 | 刚性 | 刚性 |
| 适应形状 | 平板状、块体状 | 复杂形状 |
| 特点 | 易获得高性能磁体 | 工程简单 可制造异形磁体 可径向取向 可与其他构件一体化成形 |
| | 挤压成形 | 压延成形 |
| 成形加工性 | 好(二向压缩)  | 好(二向压缩)  |
| 磁粉混合比(体积分数) | 75% | 70% |
| 可挠性特性 | 可挠性 | 可挠性 |
| 适应形状 | 宽幅带、长尺寸棒、绳带状 | 宽幅带、长尺寸(棒)、绳带状 |
| 特点 | 适于批量生产线 | 适于批量生产线 |

图 7-7 各种成形方法的对比

shape)工艺。

(3) 挤压成形:将混练料加压挤过一个加热的嘴,并在冷却时控制外形。磁粉填充率可达75%(体积分数)。挤压模具应有良好的耐蚀性。

(4) 压延成形:将混练料通过轧辊形成连续的薄带状产品,长度可达上百米,厚度为0.3~6.3 mm,使用时按需要切割。

上述成形法(2)和(4)的磁粉填充率约为70%(体积分数),有较多的粘结剂可

表 7-3 各种粘结磁体的特性举例^①

| 粘 结 磁 体 | 残留磁通密度 B_r / T | 矫顽力 H_c' (kA/m) | | 最大磁能积 (BH) _{max} (kJ/m ³) | 制 法 |
|--|---------------------|-------------------|----------|---|---------|
| | | H_{c1} | H_{c2} | | |
| 铝镍钴系树脂磁体 | 0.3~0.4 | | 45~75 | 5~7 | |
| 铁氧体系树脂磁体 | 0.25~0.26 | 220~240 | 180~190 | 12~15 | 注射成形 |
| 铁氧体系橡胶磁体 | 0.21~0.26 | 200 以上 | 170~180 | 10~12 | 压延成形 |
| Nd ₂ Fe ₁₄ B 系树脂磁体(各向同性) | 0.56 | 550 | 340 | 40~48 | 注射成形 |
| | 0.67 | 630 | 410 | 64~72 | 压缩成形 |
| Nd ₂ Fe ₁₄ B 系树脂磁体(各向异性) | 0.66 | 510 | 430 | 72~80 | 注射成形 |
| 铁氧体系烧结磁体 | 0.11 | 200 以上 | 200 以上 | 33~36 | 磁场中湿式成形 |
| Nd ₂ Fe ₁₄ B 系烧结磁体 | 1.3 | 880 | 920 | 340~350 ^② | 垂直磁场中成形 |

粘 结 磁 体

(烧结磁体)
参 考 考 体① 关于铁氧体系、Nd₂Fe₁₄B 系,表中所列数据是各公司产品目录的最高特性;② 截止到 1995 年 9 月,已有最大磁能积为 100 kJ/m³ 的小型磁体制品面市。

保证成形时料的流动性,或保证产品强度和柔软性。表 7-4 给出不同成形方法中采用的粘结剂和适用的磁粉。

表 7-4 粘结磁体成形法中采用的粘结剂和适用的磁粉

| 成形法 | 粘 结 剂 | 磁 粉 |
|-----|----------------------------|-----------------------------------|
| 压缩 | 热固性粘结剂(环氧树脂、聚丙烯酸树脂、酚醛树脂) | Nd-Fe-B, Sm-Co, 混合磁粉 |
| 注射 | 热塑性粘结剂(尼龙、聚酯、PSS、PVC、LDPE) | 铁氧体, Nd-Fe-B, Sm-Co, AlNiCo, 混合磁粉 |
| 挤压 | 热塑性粘结剂、弹性粘结剂 | Nd-Fe-B, 铁氧体, AlNiCo |
| 压延 | 弹性粘结剂(腈橡胶、乙烯树脂) | Nd-Fe-B, 铁氧体, 混合磁粉 |

上述这些成形方法都是塑性加工领域中广泛采用的技术,其设备及流水线等都比较成熟。对于形状复杂的粘结磁体,一般是将浆料状的材料压入模具(按要求加工成特定的形状)中,即采用注射成形法来制造。从成形加工性看,两辊压延成形是较少产生缺陷的成形法,可对磁性粉末混合比高的材料成形加工,但无论是挤压成形还是压延成形,一般前方都不加张力,以免加工性能变差。

目前粘结磁体的永磁粉末主要为 Nd-Fe-B,在日本约占其粘结磁体产值的 70%,其次为铁氧体系。Nd-Fe-B 粘结磁体所用的永磁粉末由图 3-26 所示的冷却轧辊法制取的超急冷薄带(GM 方法)经粉碎制得,而 Nd-Fe-B 粘结磁体基本上都是由图 7-8 所示的 MQ1 方式制取的,由此获得各向同性粘结磁体。Nd-Fe-B 系超

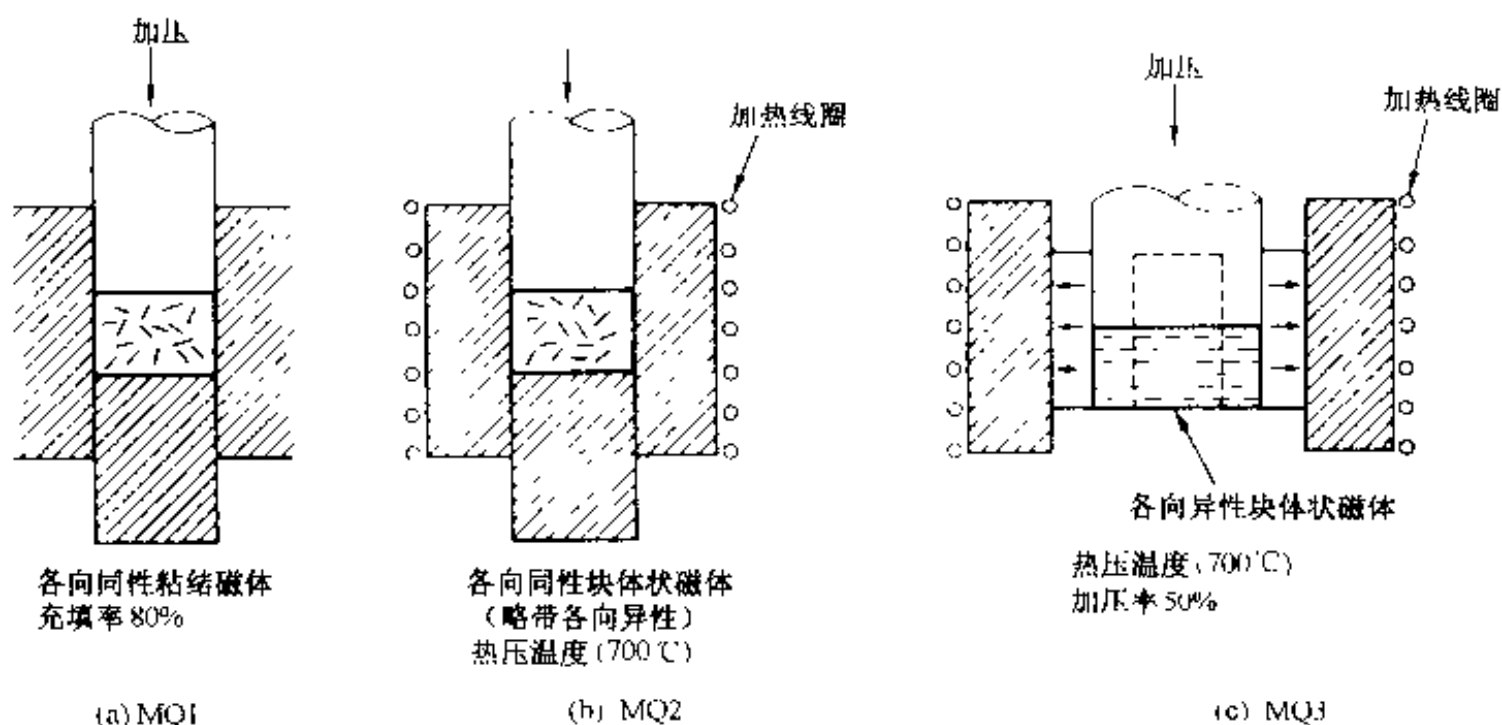


图 7-8 从 Nd-Fe-B 超急冷薄带压制成磁体的不同方式(MG 方式)

急冷薄带非常脆,很难作为磁性材料直接使用,粘结磁体为其提供了新的用武之地。在采用 MQ1 从超急冷薄带制成粉末磁体的过程中,仅加入少量的作为粘结剂的硬质热硬化树脂,经压制成形即可制成粘结磁体,工艺非常简单^①(参照前面的图 7-2)。

粘结剂分硬质型(刚性型)的软质型(可挠性型),前者用于要求机械强度的产品制作,后者用于要求可挠性的产品制作。粘结剂的质量混合比可在 1%~20% 范围内变化。当然,粘结剂混合比过高,对于永磁特性,特别是对于至关重要的最大磁能积和磁化强度,会产生很不利的影响。因此,对于高性能永磁体来说,加入硬质热硬化性树脂(环氧树脂、酚醛树脂等)的量一般都小于 2%,将 Nd-Fe-B 超急冷粉末与其混合后,经压制成形制得。热硬化树脂在加热的过程中链状分子间形成桥架变成网状高分子面硬化。一般说来,其耐热性和耐化学药品性等都比较好。

热可塑性树脂通过加热而软化,这类高分子材料有尼龙、聚丙烯、聚乙烯、软质聚氯乙烯等等。采用热可塑性树脂的粘结磁体在成形加工时,粘结剂同时起润滑剂的作用,因此其混合比必须达到一定值,但这样会对磁性能产生不利影响。但这种热加工方式生产效率高,便于制作形状复杂的部件,特别适合大批量产品的制作。

除了上述两种粘结剂之外,还可采用橡胶粘结剂。在生产实际中,可从性能、用途、生产效率等方面综合比较,采用最佳的成形方法。

7.3 Nd-Fe-B 粘结磁体的性能

以 Nd-Fe-B 为代表的稀土粘结磁体材料按成分、制备工艺以及用途特点的不同,呈现出品种繁多的局面,表 7-5 集中了主要材料的性能和特点。表中的磁粉按制造方法有熔淬、机械合金化、粉末法、HDDR 法等多种,其中又分各向同性和各向异性两大类。而且粘结磁体的成形工艺、粘结剂、组元、成分和相结构等各不相同。下面仅就各向同性和各向异性两类 Nd-Fe-B 粘结磁体的性能加以简介。

7.3.1 各向同性 Nd-Fe-B 粘结磁体

Nd-Fe-B 粘结磁体的用途迅速增多的主要原因是它在尺寸、重量和性能方面比烧结铁氧体磁体(尤其是粘结铁氧体磁体)具有明显的优势。例如,铁氧体粘结

^① 采用 GM 方式制作粘结磁体,除 MQ1 之外,还有 MQ2(制作各向同性块体永磁)和 MQ3(制作各向异性块体永磁),但由于与烧结法制品相比,性能无提高,因此未能推广。MQ1、MQ2、MQ3 均为 GM 的名称。

表 7-5 稀土粘结磁体材料磁性

| | 材 料 ^① | 相 ^② | $\mu_0 M_r / T$ | M_r / M_s | $\mu_0 H_d / T$ | $(BH)_{max} / (kJ \cdot m^{-3})$ | 特点 |
|--------|--|-------------------------|-----------------|-------------|-----------------|----------------------------------|-----|
| MS-I | Nd ₁₃ Fe ₈₃ B ₄ 树脂粘结 | ϕ | 0.78 | 0.48 | 1.40 | 105 | |
| MS-A | Nd ₁₇ Fe ₈₃ B ₄ (模锻) | ϕ | 0.68 | 0.41 | 1.40 | 72 | |
| MS-I | Nd ₁₁ Fe ₈₅ Si ₄ B ₄ | ϕ | 1.35 | 0.90 | 1.10 | 320 | |
| MS-I | Nd ₁ Fe ₇₇ B ₁₉ | $\phi + Fe_3B + \alpha$ | 1.92 | 0.60 | 1.10 | 145 | |
| MS-I | Nd _{4.7} Fe ₇₃ Co ₃ Ga ₁ B _{18.5} 树脂粘结 | $\phi + Fe_3B + \alpha$ | 1.20 | 0.75 | 0.36 | 95 | 易充磁 |
| MS-I | Nd _{7.5} Fe ₈₆ Cr ₅ Co ₅ B _{15.5} | $\phi + Fe_3B + \alpha$ | 1.20 | / | 0.42 | 127 | |
| MS-I | Nd ₈ Fe ₈₆ B ₆ | $\phi + Fe_3B + \alpha$ | 0.86 | / | 0.39 | 66 | |
| MS-I | | $\phi + Fe_3B + \alpha$ | 0.86 | / | 0.77 | 97 | 耐热 |
| MS-I | | $\phi + \alpha$ | 1.12 | 0.70 | 0.57 | 157 | 易充磁 |
| MA-I | Nd ₁₇ Fe ₇₇ B ₆ 树脂粘结 | ϕ | 0.82 | / | 0.50 | 93 | |
| MA-A | Nd ₁₆ Fe ₇₇ B ₆ (模锻) | ϕ | 0.80 | 0.49 | 1.30 | 102 | |
| MA-I | Nd ₈ Fe ₈₇ B ₅ | $\phi - \alpha$ | 1.25 | 0.76 | 1.15 | 295 | |
| HDDR-I | Nd _{12.5} Fe _{76.1} Co _{7.5} B _{3.9} 树脂粘结 | ϕ | 1.15 | / | 0.32 | 96 | |
| HDDR-A | Nd ₂ (Fe,Co,Ga) ₁₄ B 树脂粘结 | ϕ | 0.77 | 0.51 | 0.94 | 98 | |
| PM-A | Sm ₂ Fe ₁₇ N ₇ 树脂粘结 | ϕ | 0.62 | / | 1.15 | 66 | |
| | | | 1.30 | / | 0.82 | 300 | |
| | | | 0.94 | / | 0.78 | 150 | |
| | | | 1.36 | 0.87 | 0.75 | 300 | |
| | | | 0.96 | / | 0.75 | 176 | |
| | Zn 粘结 | | 0.62 | 0.84 | 1.70 | 51 | |

① MS: 熔铸, MA: 机械合金化, PM: 粉末法, L: 各向同性, A: 各向异性, ② ϕ : Nd₂Fe₁₄B, α : α -Fe, ϕ : Sm₂Fe₁₇N₇.

磁体 HDD 主轴电机改用 Nd-Fe-B 粘结磁体,等效重量可降低 9·10 或更多。除了性能较好以外,各向同性粘结磁体优于烧结磁体的最突出优点是前者的各向同性,从而在制作和装配过程中的可操作性很好;容易高精度地制作小而复杂的零件,如用于主轴电机和步进电机的薄壁环形磁体。尽管这种磁体的各向同性本质导致了低的剩磁和磁能积,但也有一些相应的优点:由于磁粉是各向同性的,因此在成形过程中不需要定向磁场。这意味着所需的设备要低廉得多;而且可采用快得多的制作周期,这又可转化为较低的资本设备成本。在制作过程中,磁体保持非磁化状态,使它在镀保护膜和装配时不易沾染铁屑等,这对于计算机外设制造者来说是很重要的。最后,这种磁体可在任何方向磁化,利于各向同性的配置方式,这种方式常用于无刷步进和主轴电机,它使磁通完全牵制在磁体内部,不需要像各向异性定向时所需的磁通运载磁芯或转子磁芯瓦(core segment)。这可降低转子的重量和惯性,它对于步进电机尤为重要,因为这类电机要求转子转动既快又精确。这种设计也大大简化了整个组件的制作,这在高度竞争的小型无刷电机市场中是一个很重要的经济因素。

7.3.2 各向异性 Nd-Fe-B 粘结磁体

日本三菱材料中央研究所制成的各向异性 Nd-Fe-B 系粘结磁体,磁粉是经 HDDR 处理工艺获得的。图 7-9 示出了 $\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_{0.4-x}\text{Co}_x\text{B}_{0.1}$ 四元合金中 Co 含量 x 对粘磁体磁性能的影响。采用磁场成形和无磁场成形。当 $x=5.8\sim 17.4$ 时,经磁场成形后,剩磁 B_r 和最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 都有较大的提高。

图 7-10 示出添加各种元素对五元系合金 Nd-Fe-Co-B-M 粘结磁体磁性能的影响,其中 M 为各种添加元素,成分确定为 $\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{M}_{0.1}$,在 $M=\text{Ga}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta}$ 的情况下,在磁场中成形时, B_r 获得了较大的提高,这时的磁粉具有各向异性。当 $M=\text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}$ 时,内禀矫顽力 H_{cj} 有一定的提高。

各种添加元素添加量的研究表明, Ga 为 1%~2% (摩尔分率), Zr, Hf 为 0.1%, Nb, Ta 为 0.3% 时能获得具有显著各向异性的磁粉。

表 7-6 列出采用 HDDR 处理的磁粉制成的粘结磁体的磁性能。据文献报道 Nd-Fe-Co-B-Zr-Ga 六元系合金成分的各向异性粘结磁体的磁性能为 $B_r=890 \text{ mT}$, $H_{cb}=624 \text{ kA/m}$, $H_{cj}=1096 \text{ kA/m}$, $(BH)_{\max}=144.8 \text{ kJ/m}^3$ 。其密度为 6.1 g/cm^3 。

表 7-7 列出采用 HDDR 磁粉制成的粘结磁体的磁性能与粒度的关系,从表中可以看出, $44 \mu\text{m}$ 以下的细粉的 H_{cj} 值比粗粉下降了 80 kA/m , H_{cj} 在较大的粒度范围内 ($44\sim 425 \mu\text{m}$) 没有明显的变化。 B_r 值由于磁体的密度不同,不太好比较。这个结果有利于粒度调整。关于各向异性粘结磁体的温度特性,室温~ 100°C 范

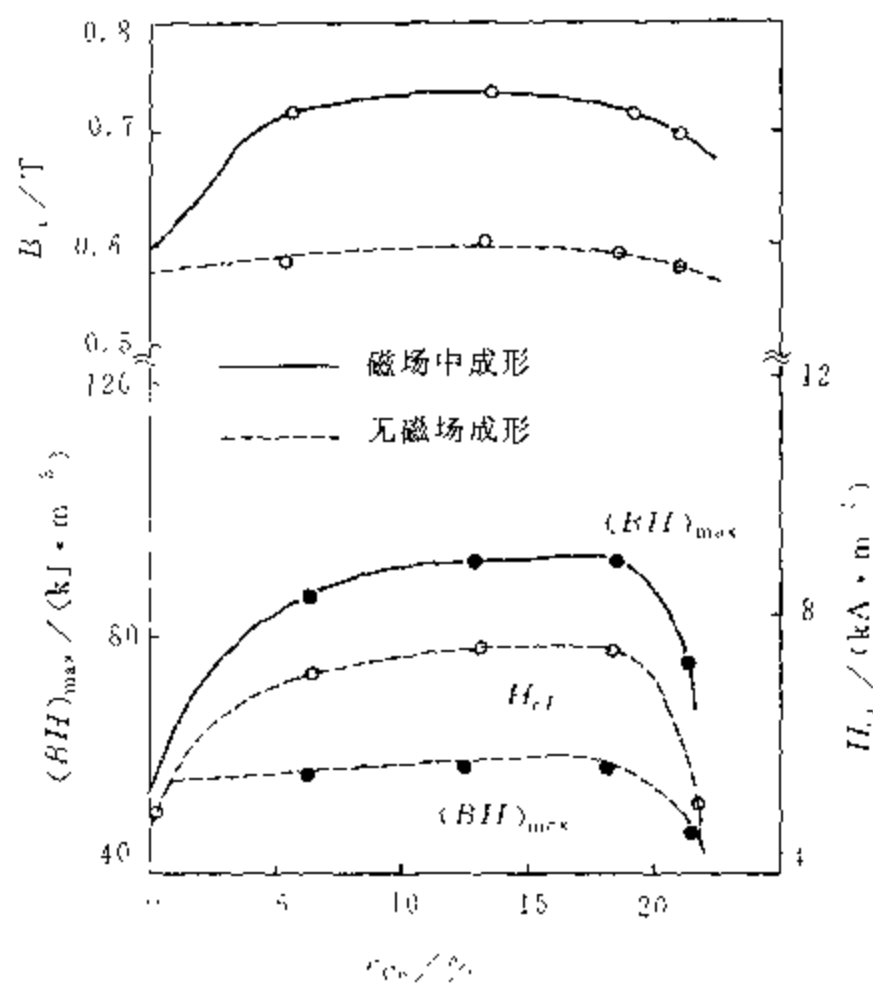
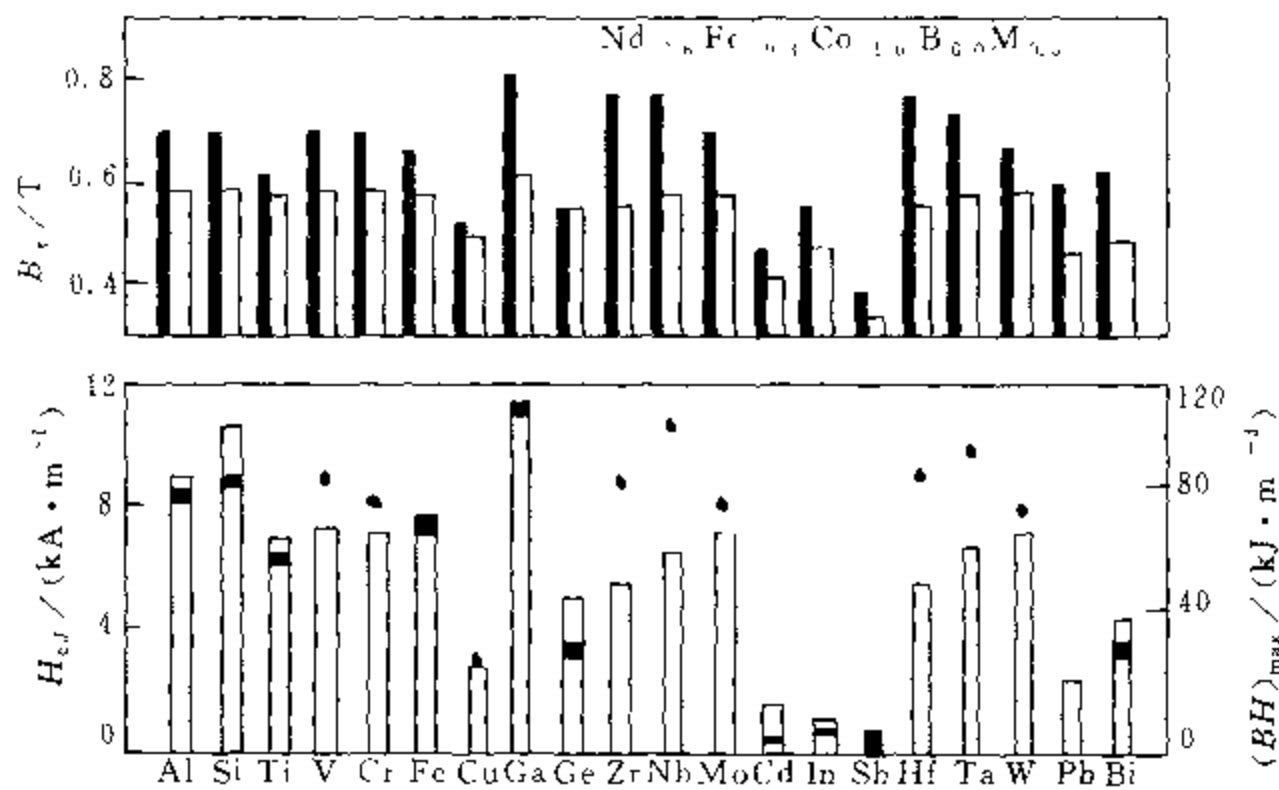
图 7-9 $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{86-x}\text{Co}_x\text{B}_{60}$ 中 Co 含量对粘结磁体磁性能的影响

图 7-10 各种添加元素对 Nd-Fe-Co-B-M 粘结磁体磁性能的影响 (■ 磁场中成形, □ 无磁场成形)

表 7-6 采用 HDDR 处理的磁粉制成的粘结磁体的磁性能

| 类型 | 成分 | B_r/mT | $H_{cB}/(\text{kA} \cdot \text{m}^{-1})$ | $H_{cJ}/(\text{kA} \cdot \text{m}^{-1})$ | $(BH)_{\max}/(\text{kJ} \cdot \text{m}^{-3})$ |
|------|---|-----------------|--|--|---|
| 各向异性 | $\text{Nd}_{12.6}\text{Fe}_{68.6}\text{Co}_{11.6}\text{B}_{6.0}\text{Ga}_{1.0}$ | 870 | 568 | 1 040 | 129.6 |
| | $\text{Nd}_{12.6}\text{Fe}_{69.8}\text{Co}_{11.6}\text{B}_{6.0}\text{Zr}_{0.1}$ | 910 | 512 | 664 | 144 |
| | $\text{Nd}_{12.6}\text{Fe}_{69.5}\text{Co}_{11.6}\text{B}_{6.0}\text{Nb}_{0.3}$ | 890 | 464 | 560 | 132.8 |
| 各向同性 | $\text{Nd}_{12.2}\text{Fe}_{82}\text{B}_{5.8}$ | 580 | 392 | 800 | 59.2 |
| | $\text{Nd}_{12.5}\text{Fe}_{76.1}\text{Co}_{5.5}\text{B}_{5.9}$ | 620 | 408 | 920 | 65.6 |

表 7-7 采用 HDDR 磁粉制成的粘结磁体不同粒度范围内的性能

| 粒度范围/ μm | 密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$ | B_r/mT | $H_{cJ}/(\text{kA} \cdot \text{m}^{-1})$ | $(BH)_{\max}/(\text{kJ} \cdot \text{m}^{-3})$ |
|---------------------|---------------------------------------|-----------------|--|---|
| >425 | 6.11 | 860 | 1 024 | 124.8 |
| 300~425 | 6.15 | 830 | 1 088 | 117.6 |
| 212~300 | 6.10 | 840 | 1 072 | 120 |
| 150~212 | 6.01 | 870 | 1 064 | 128 |
| 100~150 | 5.96 | 850 | 1 064 | 122.4 |
| 75~100 | 5.83 | 830 | 1 040 | 116 |
| 44~75 | 5.70 | 820 | 1 032 | 112 |
| <44 | 5.69 | 800 | 984 | 105.6 |

围内, B_r 的温度系数为 $-0.1\%/^{\circ}\text{C}$; H_{cJ} 的温度系数为 $0.53\%/^{\circ}\text{C}$, 相比之下, 各向同性快淬磁粉的为 $-0.4\%/^{\circ}\text{C}$, 而烧结磁体为 $-0.7\%/^{\circ}\text{C}$ 。

为什么用 HDDR 法可以获得各向异性磁性呢? 原来在吸氢、分解过程中, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒没有完全分解, 保留了一些极微小的晶核, 在脱氢、再合成的过程中, 在这些晶核的基础上长大成微晶, 其晶向与晶核的晶向一致。加入 Co, Zr 和 Ga 等添加元素有助于在分解过程中保留 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶核。由此可知, 在用 HDDR 处理法制备各向异性磁粉时, 必须严格控制吸氢和分解工艺过程的工艺参数, 否则生成的磁粉将是各向同性的。

7.4 Nd-Fe-B 粘结磁体的应用

在过去的十几年中, Nd-Fe-B 粘结磁体已成功地占领了市场, 现在已广泛地用

于家用电器和办公用品。1995 年全世界生产了大约 1 300 t Nd-Fe-B 粘结磁体。其中有 61% 用于个人计算机, 9% 用于家用电器, 8% 用于办公自动化, 7% 用于汽车, 6% 用于小器具, 9% 用于其他方面。事实上, 1995 年生产的所有 Nd-Fe-B 粘结磁体几乎都用于了约 450×10^6 个电机的制作。其中步进电机 235×10^6 个, 占 52%; 主轴电机 162×10^6 个, 占 34%; 有刷电机 13×10^6 个, 占 3%; 其他电机 50×10^6 个, 占 11%。虽然主轴电机的数量较小, 但由于这种电机比步进电机大得多, 因此消耗了较多的 Nd-Fe-B 粘结磁体。

Nd-Fe-B 粘结磁体的特殊应用列于表 7-8, 其中分为成熟的、发展中的和研制中的三类。成熟的这一类包括了有高市场渗透性的应用: 用于钟表以及步进电机的数百万个小磁体。步进电机用于家用电器, 例如录像机、摄录一体机和打印机等。成熟的这一类用途中的最大的单项应用是 FDD 中的磁头传动器步进电机。1995 年生产了约 90×10^6 个这种电机, 每个电机用约 0.9 g 磁体。

表 7-8 各向同性 Nd-Fe-B 粘结磁体的特殊用途

| 成熟的 | 发展中的 | 研制中的 |
|-------|--------|-------|
| 相机快门 | 主轴电机 | 汽车 |
| 电取景器 | HDD | 人器具 |
| 钟表 | CD-ROM | 小器具 |
| 步进电机 | CD 放机 | 无绳器具 |
| VCR | 拾音器电机 | 厨房用具 |
| 传真机 | CD-ROM | 扬声器 |
| 针刺打印机 | 寻呼机 | 移动电话 |
| 摄录一体机 | 步进电机 | 家用电器 |
| 传动器 | 激光打印机 | 耳机 |
| FDD | 小型盘 | 光盘驱动器 |

表 7-8 发展中的这一类容纳了一些 Nd-Fe-B 粘结磁体的最大的用途, 主要包括有高市场渗透性的和市场仍在快速增长的应用, 例如用于 HDD 和 CD-ROM 的主轴电机。如上所述, 有 61% (800 t) 的 Nd-Fe-B 粘结磁体用于个人计算机。分解到各个部分: HDD 主轴电机用 360 t, 占 45%; CD-ROM 拾音器用 180 t, 占 23%; CD-ROM 主轴电机用 150 t, 占 19%; FDD 磁头传动器用 80 t, 占 10%; FDD 主轴电机用 30 t, 占 4%。HDD 主轴电机是最大的单项用途, 1995 年生产了近 100×10^6 个这种电机, 消耗了 Nd-Fe-B 粘结磁体总产量的约 28%。预计这些计算机外设中的应用将会继续增长。HDD 的销量也从 1995 年的 88×10^6 个上升到 1998 年的 133×10^6 个。CD-ROM 也有强劲的增长: 从 1994 年的 20×10^6 个上升到 1998 年的近 70×10^6 个。但是, 对 CD-ROM 拾音器的六速和八速的强烈需求

已迫使这种应用转向烧结磁体。

研制中的这一类包括一些新研制的产品,例如小型盘(mini disk)和数字式视盘,预计可发展为 Nd-Fe-B 粘结磁体的主要市场。这一类也包括最大的潜在应用:汽车和大器具市场。现在,大宗汽车已经有了一些应用,例如:内胎爆裂传感器、量计(gauge)和小型定位电机。然而,已使用的总量与汽车上总的永磁体用量相比还小。汽车中主要采用烧结铁氧体磁体。Nd-Fe-B 粘结磁体在这些市场上的致命弱点是成本比较高。在开拓大量的应用以前,估计成本应至少降低 25%。

7.5 稀土粘结磁体性能的改善

在 Nd-Fe-B 粘结磁体市场急速扩大的同时,对更高性能制品的需求也越来越迫切。目前,改善粘结磁体的途径主要有:实现各向异性 Nd-Fe-B 粘结磁体的制品化、开发剩磁增强型及高温型 Nd-Fe-B 粘结磁体、开发新型粘结磁体材料系统,如 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 等。下面分别加以简单介绍。

7.5.1 HDDR 各向异性 Nd-Fe-B 粘结磁体

表 7-9 列出各向异性磁粉压缩成形磁体的典型性能。最大磁能积为 $119 \sim 135 \text{ kJ/m}^3$;相应的注射成形磁体的值为 $89 \sim 97 \text{ kJ/m}^3$ 。 H_{cJ} 的温度系数 ($\alpha_{H_{cJ}} = -0.55\%/^\circ\text{C}$) 比各向同性熔铸磁体的 ($-0.45\%/^\circ\text{C}$) 大,但比烧结磁体的 ($-0.65\%/^\circ\text{C}$) 小,这个差异归因于各种磁粉的晶粒尺寸不同,最小的晶粒尺寸给出最低的值。这种材料的主要问题是各向异性粘结磁体具有较高的不可逆退磁,使这种材料的工作温度不能高于 100°C 。此外,这种材料需要较高的磁化场,磁化饱和需要两倍于矫顽力的磁场。

表 7-9 压缩成形 HDDR 各向异性 Nd-Fe-B 粘结磁体的性能

| 磁 性 | 实验室值 | 产品值 |
|--|-------|-----------|
| B_r/T | 0.94 | 0.81~0.85 |
| $H_{cB}/(\text{kA} \cdot \text{m}^{-1})$ | 653 | 517~597 |
| $H_{cJ}/(\text{kA} \cdot \text{m}^{-1})$ | 1 058 | 915~1 154 |
| $(BH)_{\max}/(\text{kJ} \cdot \text{m}^{-3})$ | 160 | 111~153 |
| $\alpha_{H_c}(\text{至 } 100^\circ\text{C})/^\circ\text{C}^{-1}$ | | -0.09% |
| $\alpha_{H_{cJ}}(\text{至 } 100^\circ\text{C})/^\circ\text{C}^{-1}$ | | -0.55% |
| 需要的磁化场 $H_m/(\text{kA} \cdot \text{m}^{-1})$ | | 2 387 |

掺 Dy 的 HDDR 法 Nd-Fe-B 磁粉可增大矫顽力。在 HDDR 处理的 $(\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x)_{12.7}\text{Fe}_{54.7}\text{Co}_{1.6}\text{Ga}_{0.5}\text{Zr}_{0.1}\text{B}_6$ 磁粉中, H_2 气压维持在 0.2 MPa 时, 对于 $x < 0.025$ 的样品, H_{cJ} 随 x 值迅速增大, 这种趋势可一直维持到 $x = 0.05$ 。但磁化强度却持续下降。实验发现, 矫顽力因掺 Dy 而增大可归因于各向异性场 H_K 的增大, H_K 增大 100 kA/m 可使矫顽力增大 25 kA/m。

1996 年初, 三菱公司用 HDDR 法为 Magnequench 公司生产了一种各向异性 Nd-Fe-B 磁粉 MQA-T。高温暴露后具有最低的结构退磁, 但由于 α_{H_J} 较高 ($-0.55\%/^{\circ}\text{C}$), 在 100°C 以上产生较高的不可逆退磁。在注射和压缩成形时最大磁能积分别为 83.6 和 119.4 kJ/m³。将它与其他合金磁粉混合使用可使性能部分稳定。

在 HDDR 法的吸氢和解吸过程中为什么会产生各向异性呢? Uehara 等人认为: 母相铸材中的晶粒有某些“记忆”, 它使再结晶的小晶粒呈现相同的晶体学取向; 这些“记忆”由未分解的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 小晶粒组成, 在吸氢和解吸过程中起再结晶晶核的作用。Matzinger 等人研究 $\text{Nd}_{12.7}\text{Fe}_{54.7}\text{B}_{5.7}\text{Zr}_{0.1}$ 样品的 SEM 图, 揭示出 ZrB_2 析出物会把母材大晶粒的“记忆”带给新形成的小晶粒。最近, Takeshita 和 Morimoto 研究了解吸期中不同阶段的 $\text{Nd}_{12.7}\text{Fe}_{54.7}\text{Co}_{1.6}\text{B}_6\text{Zr}_{0.1}$ 样品发现, 再化合成的 $\text{Nd}_2(\text{Fe-Co})_{14}\text{B}$ 晶粒起初形成围绕 NdH_2 晶粒的边缘样 (rimlike) 相; 随着解吸的继续进行, 该边缘样相长大; 最终形成晶粒尺寸约为 300 nm 的主相。迄今为止还不清楚这种边缘相为什么取母材大晶粒原来的 c 轴方向。看来确实存在某种形式的微结构记忆, 产生了 HDDR 过程中的定向现象。

目前, 这种磁体的最高性能已达到 170 kJ/m³ (压缩成形) 和 130 kJ/m³ (注射成形), 预期将渗入某些应用领域, 例如要求的磁性能介于各向同性粘结磁体和烧结磁体之间的应用领域。

7.5.2 剩磁增强型 Nd-Fe-B 各向同性磁体

McCallum 等人首先报道了在添加 Si 和 (或) Al 的熔淬 Nd-Fe-B 纳米晶合金中会产生剩磁增强效应: $B_r = 0.9 \sim 1.0 \text{ T}$ ($M_r/M_s = 0.6$), $(BH)_{\max} \geq 159 \text{ kJ/m}^3$ 。这种效应与纳米晶有关: 晶粒尺寸约为 20 nm, 各晶粒紧密相接, 交换能随粒间接触面积增大而增大, 粒间交换作用达到最大。而磁晶各向异性随晶粒体积变化。因此, 在足够小的晶粒尺寸下, 单个晶粒的磁化方向偏离 c 轴而倾向于它的近邻的磁化方向。这样就产生了定向效应使 B_r 增大。在不添加 Si、Al 或 Zr 而仔细控制制作条件的单相 Nd-Fe-B 熔淬薄带中也有剩磁增强效应。此外, 在熔淬 Sm-Fe-N 和 $\text{Sm}(\text{Co, Fe, Cu, Zr})_{12}$ 中也发现有剩磁增强效应。

另一种剩磁增强型 Nd-Fe-B 磁体是交换弹性耦合磁体 (有时也称为纳米晶两

相复合磁体或贫稀土磁体),它有可能用作高剩磁粘结磁体材料。这种材料最先是由 Coehoom 等人研究的,他们报道,在 $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 复合物中,归一化剩磁增强达到 0.75,矫顽力为 318 kA/m。这种材料一般可分为两组:一组由硬磁相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 Fe_3B 组成(即低稀土-高硼成分);另一组由硬磁相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 $\alpha\text{-Fe}$ 组成(即低稀土-低硼成分)。由于 Fe_3B 或 $\alpha\text{-Fe}$ 有较高的内禀磁化强度,因此,在剩磁状态下,这种材料具有增强的剩磁。由于 Fe_3B 或 $\alpha\text{-Fe}$ 相与相邻的硬磁 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的交换相互作用,在有反向磁场存在的情况下这些相仍保持它们的磁化状态。理想的微结构由非常小的晶粒(10 nm 量级)组成,以使相邻晶粒间的交换相互作用达最大。大都采用熔淬法制作,随后进行退火以达到所希望的两相高度离散的纳米晶微结构。为了细化微结构,采用添加晶界修改剂或者快速(flash)退火进行了试验,取得了不同程度的成功。迄今所达到的 B_r 最高值约为 0.95 T,即比单相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 熔淬材料的典型值高 10%~12%。最近 Magnequench 公司开发出一种 MQP-Q 产品,含有过量的 Fe,具有相似的 B_r 增强效应。

贫稀土磁粉的两大优点包括优良的防腐性和相当低的接近饱和磁化场。这种磁粉已成功地单独使用。当它与铁氧体磁粉混合使用时会有意想不到的效果:当贫稀土磁粉约为 20%(质量分数)时,磁体矫顽力可逆温度系数接近零。在粘结磁体市场上引起强烈反响。

这一类交换耦合材料的最大问题是矫顽力低,一般小于 318 kA/m。这样的值会影响它在较高温度下的应用,特别是当磁体较薄时。但有研究表明,在 $\alpha\text{-Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 复合物($\text{Nd}_6\text{Fe}_{86}\text{B}_6$)中至少有“易磁化性”方面的优点,现代家电产品要求使用大量的非常小的步进电机,其转子仅为 $\phi 4\sim 6$ mm,而且要求 8 极磁化。由于多空间的限制,一般可达到的最大磁化场仅为 796~955 kA/m,得到的磁化饱和度仅为标准磁粉(基本上为 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 单相微结构, $H_c = 716\sim 796$ kA/m)的 55%~60%。矫顽力约为 318 kA/m 的 $\alpha\text{-Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 纳米晶复合物,仅用 955 kA/m 的磁化场就可达到 80% 的饱和度。对于小电机,这又可转化为高得多的输出。根据已报导的不可逆退磁数据,就容许的工作温度而论,这种材料的低矫顽力不会出问题。另有一些研究表明,添加 Cr 可明显提高 $\alpha\text{-Fe}$ 型复合物的矫顽力,并可使 H_J 的温度系数降低。

7.5.3 高温 Nd-Fe-B 粘结磁体

对于在汽车等方面的应用,要求磁体在 180℃ 下也能保持稳定的磁性。尽管注射成形磁体一般能在 125℃ 或更高的温度下工作,但压缩成形磁体在大多数情况下只能限制在 110℃。最近发现,通过添加 Nb 或 Zr,已开发出能在 140℃ 下工作的压缩成形磁体,在给定温度下暴露 1 000 h 后总退磁小于 5%。对于

$\text{Nd}_{11.5}\text{Fe}_{80.5}\text{Nb}_2\text{B}_6$ 合金,在 140°C 老化 1 000 h 后的总退磁仅为 2.5%,相比之下,普通的熔淬 Nd-Fe-B 合金总退磁约为 18%。这种材料的温度系数为 $\alpha_{H_{cJ}} = -0.31\%/^\circ\text{C} \sim -0.35\%/^\circ\text{C}$,矫顽力为 $H_{cJ} = 88 \sim 112 \text{ kA/m}$,可使用到 180°C 。 $\text{Fe}_2\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{11}\text{B}$ 纳米晶两相复合磁体 $\text{Nd}_{3.5}\text{Fe}_{66}\text{Co}_5\text{Cr}_5\text{B}_{18.5}$ 的温度系数 $\alpha_{H_{cJ}} = -0.32\%/^\circ\text{C}$,矫顽力则要高得多(610 kA/m)。1994 年 Magnequench 公司也开发出一种掺 Nb 的 Nd-Fe-B 磁粉 MQP-Q,它在 150°C 以上的磁性比另做保护处理的原产品稳定得多,例如在 180°C 保持 1 000 h 以上不可逆退磁小于 5%(导磁系数 $\mu=2$)。它的另一个优点是不含战略物资 Co,这不仅降低了磁粉的成本,而且还避免了磁体价格随 Co 价格的波动。

最近又有报导说,当这些掺 Nb 的 Nd-Fe-B 磁粉与特种高温注射成形粘结剂尼龙 66 或 PPS 相组合时,也有利于提高工作温度。尼龙 66 的吸水性比尼龙 6 低,而且在 200°C 下仍保持足够的强度;PPS 也具有低的吸水性和高的强度。用它们制作的磁体额定温度高达 180°C 。

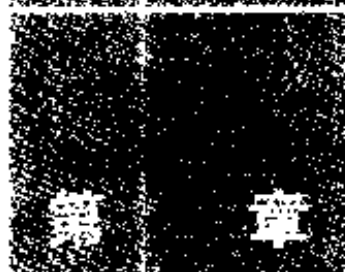
这些都是稀土粘结磁体发展史上的重大进步,这些磁体在汽车和其他高温领域的应用将会扩大。

7.5.4 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 粘结磁体

如 3.5.8 节所述, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 制成化合物后,在约 650°C 会分解为 $\alpha\text{-Fe}$ 和 R-N 化合物,难以进行烧结和其他的热处理,但用作粘结磁体粉末却是最具实力的候选材料。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 永磁的磁各向异性大约是 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{B}$ 永磁晶体的 3 倍,即使数微米的粉末也能获得高矫顽力。采用的粘结剂有环氧树脂和 Zn 等。

制作 Sm-Fe-N 磁粉的方法很多,用于制作 Nd-Fe-B 磁粉的方法都可适用。但主要采用粉末法:首先用电弧熔炼法制作 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金铸块,在 $1100^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ 退火数小时得到单相 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金。将其球磨成 $15 \sim 30 \mu\text{m}$ 的粗粒,然后在高纯 N_2 气或 $(\text{NH}_3 + \text{H}_2)$ 混合气体中、 $450 \sim 500^\circ\text{C}$ 下进行氮化处理(用混合气体仅需约 1 h,用纯 N_2 气需数十小时)得到 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粗磁粉。最后用球磨或气流磨将其磨细到 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ 。较好的磁粉性能为 $B_r = 1.34 \text{ T}$, $H_{cJ} = 684 \text{ kA/m}$, $(BH)_{\max} = 241 \text{ kJ/m}^3$ 。加入 2.5%(质量分数)环氧树脂制成粘结磁体,磁性为 $B_r = 0.97 \text{ T}$, $H_{cJ} = 676 \text{ kA/m}$, $(BH)_{\max} = 154 \text{ kJ/m}^3$ 。

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 磁粉属单晶单畴型,其缺点是经微粉碎后, M_r , H_{cJ} 会有老化现象。采用聚合硬脂酸作界面活性剂或用 Zn 作粘结剂或具有窄的粒度分布均可提高磁性。另外,添加 Mn 等元素可得到微晶聚合型磁粉,此时分子式中 $y \geq 5$ 。但这种磁粉的 M_r 和 H_{cJ} 有矛盾,得不到最好的 $(BH)_{\max}$ 。



超导材料的磁性及其应用

前面几章主要讨论了以 Fe, Co, Ni 等 3d 过渡金属, Nd, Sm 及 Tb, Dy 等 4f 轻、重稀土类金属作为主体的纯金属、合金、金属间化合物、氧化物等磁性体及其应用。这些材料的磁性及各种各样的应用均起源于壳层内不成对电子的磁矩(自旋磁矩、轨道磁矩)。本章中讨论的超导应用则是基于所谓库柏对(电子对、空穴对)的特性以及由此形成的电流。粗略地讲,上述库柏对与磁场之间是相互排斥的,因此,在前述的 Fe, Co, Ni 等 3d 过渡金属及 Nd, Sm, Tb, Dy 等 4f 稀土类金属中,到目前为止还未发现超导现象。

超导材料处于超导状态时,电阻(正确地讲为直流电阻)为零,也就是说,库柏对不受任何阻挡而在材料中流动^①。但实际上,如图 8-1 所示,这些并不是无限制的,与人们熟知的一般铜线中的电流密度为 $1 \sim 10 \text{ A/mm}^2$ 相比,目前超导技术所能达到的电流密度为 $10^3 \text{ A/mm}^2 \sim 10^4 \text{ A/mm}^2$ 量级。

根据(1-5)式、(1-6)式、(1-7)式,超导体能通过大电流,因此较小的体积即可产生强磁场。从目前该领域的市场情况看,超导材料与各类磁性材料既有竞争,又相互补充,以在医用磁共振计算机图像处理断层诊断装置(magnetic resonance imaging, MRI)中应用为例,目前各种磁体的对比如表 8-1 所示。

在 1.2.6 节中已经说明, MRI 是针对构成人体的化学成分,通过对氢原子磁共振的弛豫现象进行计算机图像处理,获得断层图像,据此进行诊断。作为高技术

^① 但是存在临界温度、临界电流、临界磁场,只有全部满足这些条件时,才处于超导状态。如图 8-1 所示,当位于临界点之上时,库柏对解体,变为普通的电子和空穴。

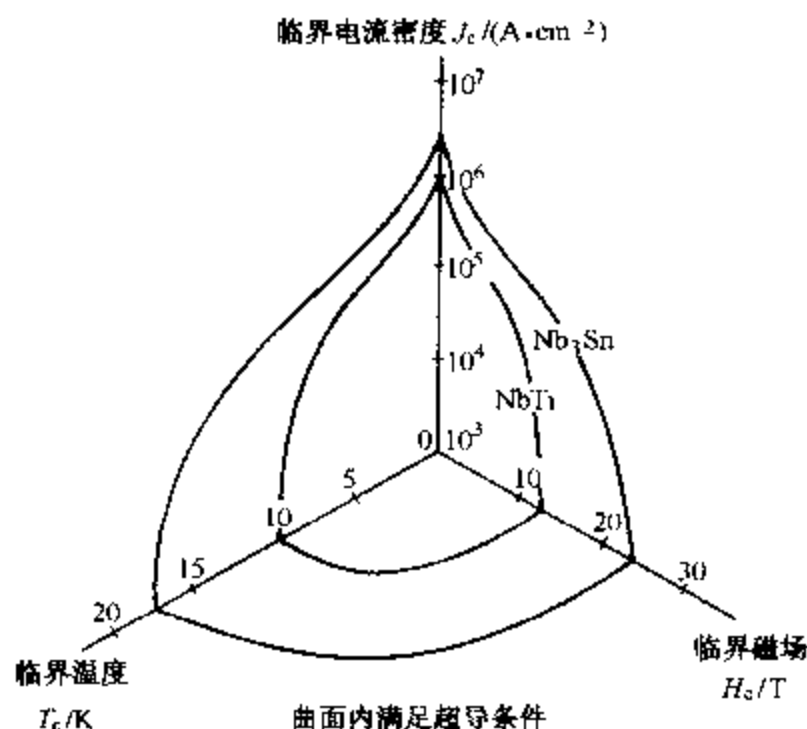


图 8-1 超导材料的 3 个临界点

设备,它目前正在世界范围内普及,其关键是需要强而且均匀的磁场。

表 8-1 MRI 用各种磁体的对比

| | 超导磁体 | 常导磁体 | 永久磁体(Nd 永磁) |
|----------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 磁场强度/T | 0.3~3 | 0.02~0.23 | 0.15~0.3 |
| 磁场均匀度 | 10×10^{-6} 以下 | 60×10^{-6} 以下 | 60×10^{-6} 以下 |
| 磁场稳定度 | $0.1 \times 10^{-6}/h$ 以下 | $10 \times 10^{-6}/h$ 以下 | $10 \times 10^{-6}/h$ 以下 |
| 特 征 | 强磁场、高均匀度磁场、 高稳定度磁场 | 磁场屏蔽较容易 | 功率消耗小 磁场泄漏小 |
| 需要开发或 解决的问题 | 降低价格 缩短诊断时间 小型化 | 功率消耗大 | 质量大 |

本章中主要讨论超导与材料的磁性及相关应用等。请读者注意与传统磁性材料的关联与区别。

8.1 超导磁性及磁学应用的基本技术

作为超导载体的库柏对不受原子核的束缚,在满足临界条件的前提下(见图 8-1),可在无电阻情况下形成直流电流。超导体并不像铁磁性体那样,由未成对电子的自旋磁矩和轨道磁矩产生磁场,而是由库柏对流,即超导电流形成强磁场。

库柏对的另一个特征是能以一定几率贯穿能垒,称此为隧道效应。例如,在两层超导物质间夹有厚度为纳米量级的绝缘层,若通过连线导入电流,该电流则以电阻为零的状态流动,称其为约瑟夫森效应,此为超导的第二大特征。

如图 1-7、图 1-23 所示,超导材料拒绝外部磁通进入,即显示完全反磁性,称此为迈斯纳效应,这是超导的第三大特征。因此,超导的特征有:

- (1) 完全导电性(电阻为零,或能存续永久电流);
- (2) 约瑟夫森效应(库柏对的隧道效应);
- (3) 完全反磁性(迈斯纳效应)。

实际应用也主要是基于这些特性。超导技术将会在 21 世纪大显身手。图 8-2 给出与超导材料的磁性、磁学相关连的主要应用。其中,目前需求量最大的制品是超导线圈中流过永久电流的超导磁体(见图 1-3),以 MRI 及高能物理研究用加速器用途为主。此外,如图 8-2 所示,由于超导优于传统磁性材料的特异性,无论从保护地球环境、节能、洁净化等方面,还是从约瑟夫森器件具有一般电子器件所不具有的高速处理功能及超微弱磁场的感知性方面,作为新世纪的核心技术,超导及与之相关的磁性、磁性材料等,都将大有作为。

8.1.1 实用超导材料

图 8-2 中所示的实用或进入开发阶段的超导材料,有表 8-2 中给出的纯金属、合金、金属间化合物、氧化物等。但其中能达到制品水平的主要是 Nb 薄膜、NbTi 线、Nb₃Sn 线等少数几种。即使到今天,在占实际总交易量 85% 的 NbTi 线中,也主要是 46.5% Ti-Nb(高磁场用)和 50% Ti-Nb 两种线材的规格产品。其制造工

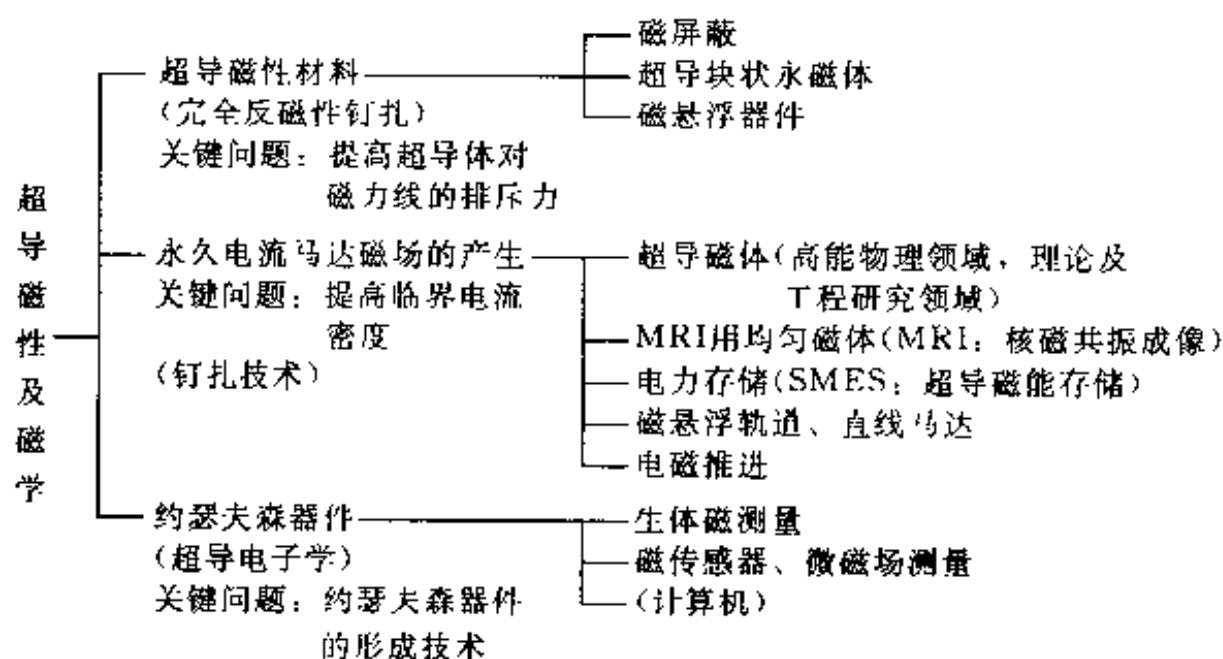


图 8-2 超导磁性及磁学的应用

程如图 8-3 所示,采用塑性加工技术进行加工。现在达到实用化的超导材料,除屏蔽板之外,几乎都是线材。表 8-2 中列出的线材,基本上也主要是利用塑性加工技术制造。目前的主要技术课题是:

表 8-2 实用及开发中的超导材料

| 状态 | 材 料 | 种类 | 晶体结构 | T_c / K | H_c 或 H_{c2} / T | 备 注 |
|-----|---|-------|---------|-----------|----------------------|--------------------------------------|
| 元素 | Nb | 第 2 类 | bcc | 9.2 | 0.4, 4.2 K | 薄膜用,单质或合金 |
| | Pb | 第 1 类 | fcc | 7.2 | 0.08, 0 K | 薄膜用,合金(但性能比 Nb 系合金差) |
| 合金 | NbTi | 第 2 类 | bcc | 9.8 | 12.5, 4.2 K | 低磁场用(低于 1 T 的范围内),占实用材料的 80% 以上 |
| 化合物 | NbN | 第 2 类 | NaCl 结构 | 16.8 | 15.3, 4.2 K | 薄膜用,占实用材料的 20% |
| | Nb ₃ Sn | 第 2 类 | A15 | 18.5 | 26, 4.2 K | 高磁场(8 T 以上)用线材 |
| | Nb ₃ Al | 第 2 类 | A15 | 18.9 | 32, 4.2 K | 正在开发中的高磁场用线材 |
| | V ₃ Ga | 第 2 类 | A15 | 16.8 | 25, 4.2 K | 高磁场用。但作为实用材料目前几乎还未采用 |
| 氧化物 | (La, Sr) ₂ CuO ₄ | 第 2 类 | 钙钛矿结构 | 40 | ~24(//c) ~125(⊥c) | |
| | RBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} R: Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb | 第 2 类 | | 90~95 | ~56(//c) ~190(⊥c) | Y 系已接近实用程度 Y 系超导块状永磁体的实用化具有极重要的意义 |
| | (Bi, Pb) ₂ Sr ₇ Cu ₃ O ₁₀ | 第 2 类 | | 110 | | 包覆 Ag 的线材用于能源领域已达到实用化程度 |
| | Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀ | 第 2 类 | | 125 | >15(//c) >140(⊥c) | 1988 年,第 2 高的 T_c |
| | HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{8+δ} | 第 2 类 | | 134 | | 1993 年,当时最高的 T_c |

① NbTi, Nb₃Sn 线材的高性能化及精密塑性加工技术的提高(主要涉及生产技术);

② Bi 系氧化物超导材料的长尺寸线材加工;

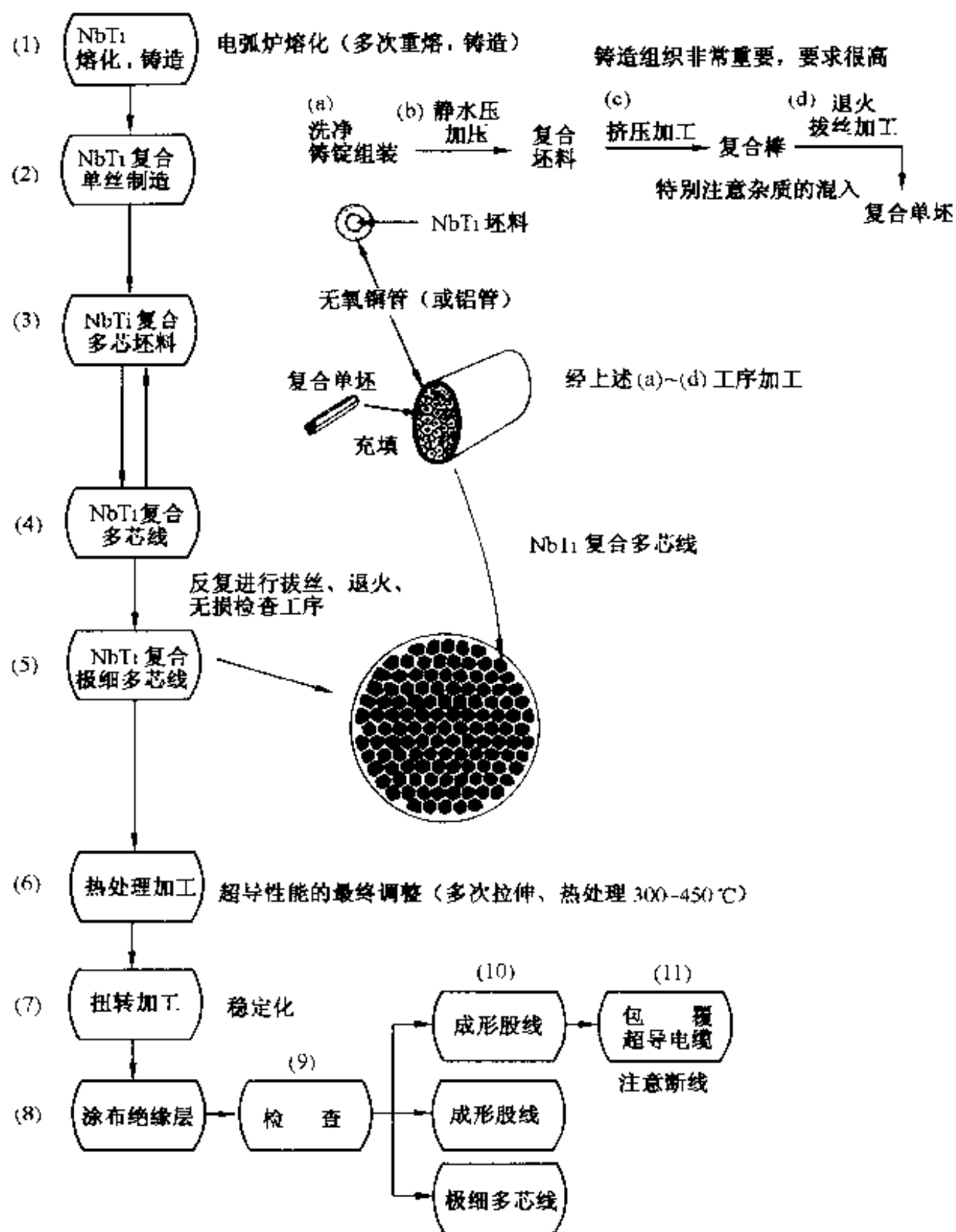


图 8-3 NbTi 丝及超导电缆的制造工艺流程

③ 磁通钉扎技术:

④ 包括氧化物超导材料在内的约瑟夫森元件的制备及开发等。

8.1.2 完全反磁性的实用化技术(磁通钉扎)

处于超导态的物质位于磁场中时,如图 1-7 所示,磁通被排除其外,显示完全反磁性。在 SI 单位制中,根据(1-20)式,磁通密度 B 为零,则有

$$\left. \begin{aligned} M &= -H \\ \chi &= -1 \end{aligned} \right\} \quad (8-1)$$

正如 1.2.5 节所论及,处于外部磁场中的超导物质,为对其产生屏蔽作用,其表面层会流过屏蔽电流,该电流的作用是防止外部磁通的侵入。像上述这种外部磁场完全不能侵入,而磁场一旦侵入就会变为顺磁性状态的超导物质称为第一类超导体,见图 8-4 所示的 $B-H$ 、 $M-H$ 关系。此时,磁力线与超导体间存在排斥力^①。

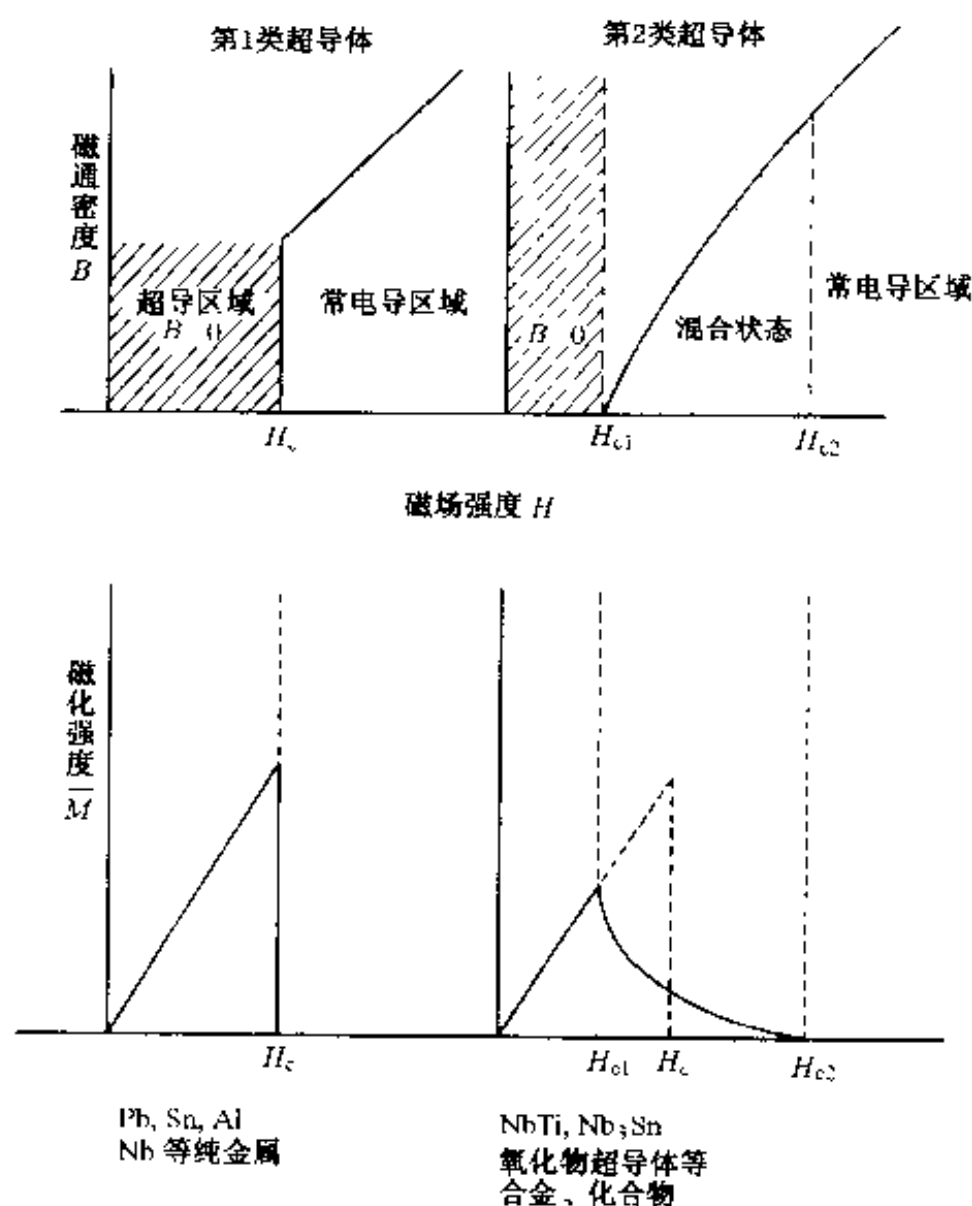


图 8-4 第一类超导体和第二类超导体的磁化

如表 8-2 所示,现已使用或正在开发中的超导体几乎均为第二类超导体。如图 8-4 所示,相应于这种材料存在下临界磁场 H_{c1} 和上临界磁场 H_{c2} ,当外磁场达到 H_{c1} 时,可允许外部磁通侵入,构成由侵入磁力线^②决定的常电导相与其周围的超导相相互混合的状态,并维持电阻为零(超导态)。但是,当外磁场达到上临界磁

① 一般情况下这种排斥力并不大。因此,提高这种排斥力是完全反磁性应用的关键技术。

② 侵入的磁力线如图 8-5 所示,在直径为 10^{-7} m 左右的范围内处于常电导状态,可以想象成为柔性圆柱。

场 H_2 时, 超导态完全转变为常电导状态。若要求完全反磁性达到我们日常生活能用的程度, 需要第二类超导体对磁通的排斥力要达到一定的程度, 为此需要在技术上加以提高。

侵入第二类超导体的磁力线是量子化的, 一根一根可计数。而且如图 8-5 所示, 为使相互间的排斥力达到平衡, 其位置呈正三角形周期排列。为了获得更高的完全反磁性, 可使侵入的磁力线被表面捕集, 而不能进入超导材料内部, 利用捕集磁力线的排斥力, 可提高它与外部磁通的排斥力。上述磁力线的侵入、固定与捕集称为磁力线的钉扎, 它不仅可用于完全反磁性超导浮力的提高, 而且是提高临界电流密度的重要措施。磁力线钉扎技术作为中心课题, 目前正在积极研究之中。

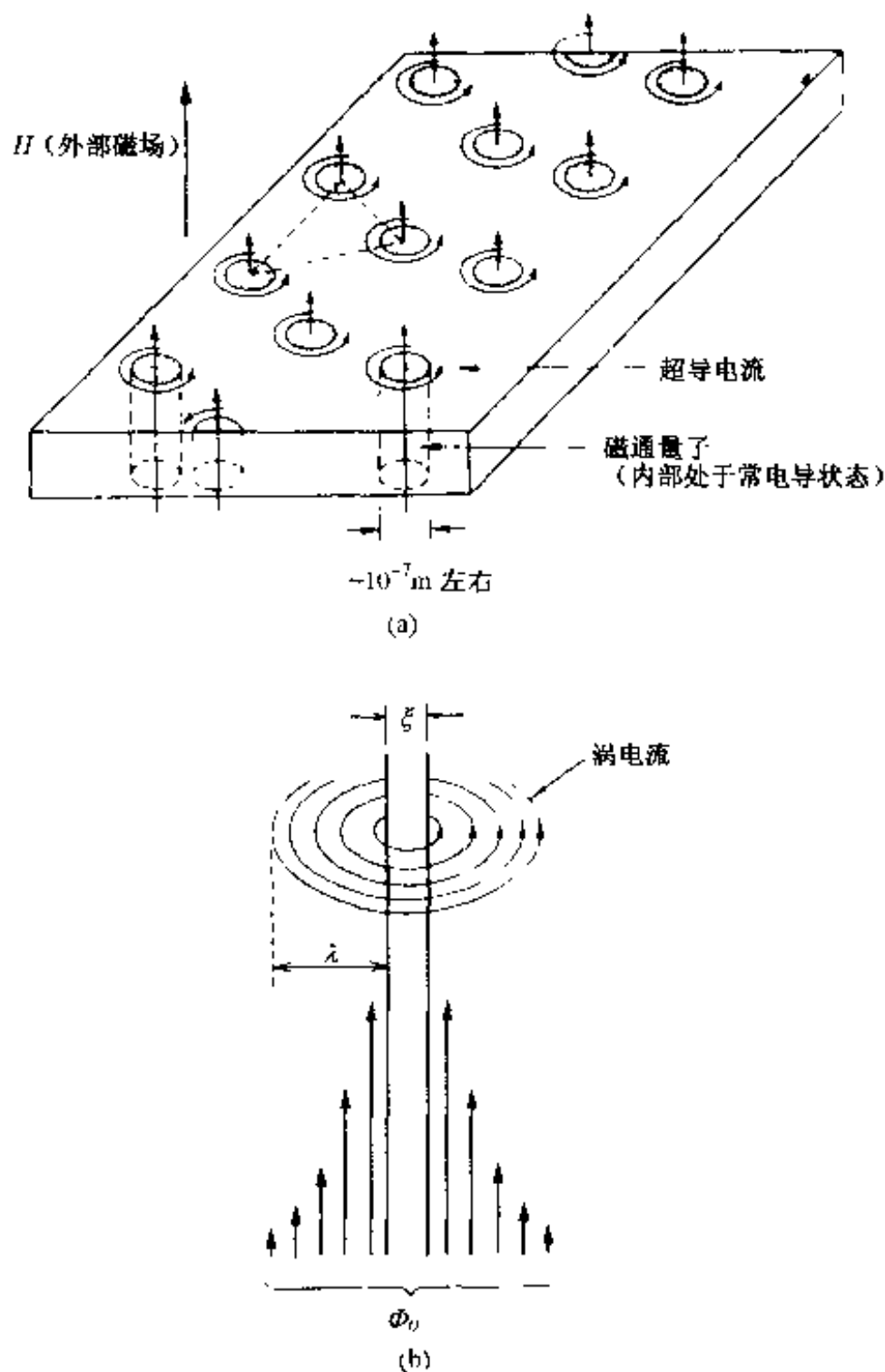


图 8-5 第二类超导体中磁通量子呈正三角形周期排列模型及磁通量子的构造

磁力线钉扎与材料的组织结构相关,需要在材料制造加工过程中引入,但目前这方面的研究开发仍在进行之中。这些微观组织结构按钉扎力从小到大的顺序有:

- ① 间隙原子、空位、杂质原子等点缺陷,球状析出物等,一般说来钉扎力较小;
- ② 各种类型的位错等线缺陷,位错网络等,钉扎力大小为中等;
- ③ 正在开发中的人为引入条带状(板条状)析出物、晶界等面缺陷等的钉扎方法,这种方法钉扎力大、钉扎效果显著。

磁力线钉扎状态按图 8-6 所示的模式比较容易理解。当然钉扎点还有种种不同的形式,在此不展开详述。

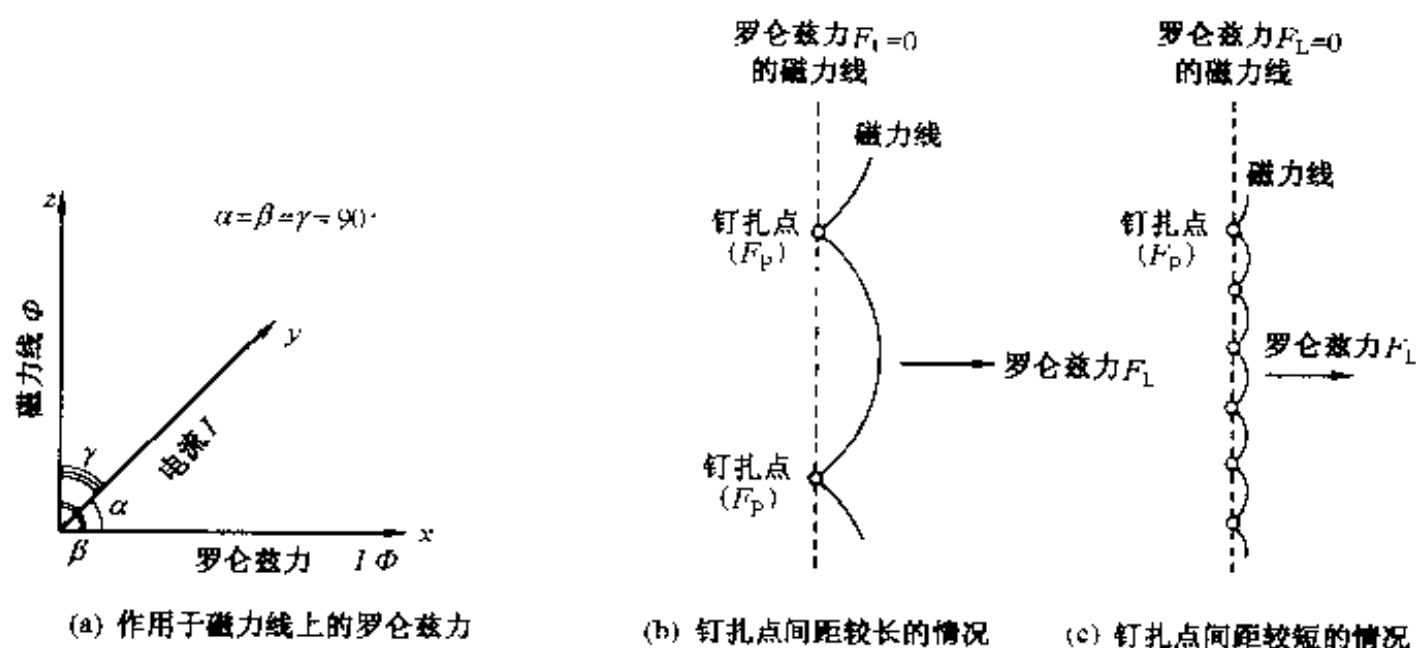


图 8-6 磁力线—罗伦兹力—钉扎点间的关系

现在分析当在平行于厚度为 d , 无限宽平板状第二类超导体平面方向外加磁场时, 磁力线侵入的情况。由于是第二类超导体, 若真空中的磁导率为 μ_0 , 可求出侵入超导体内的磁通密度 B , 并可由下式表示:

$$\left. \begin{aligned} B &= 0, & \text{当 } B < \mu_0 H_{c1} \text{ 时} \\ B &= \mu_0 J_c d_p, & \text{当 } B \geq \mu_0 H_{c1} \text{ 时} \end{aligned} \right\} \quad (8-2)$$

式中, J_c 为临界电流密度; d_p 为磁力线侵入深度。这表明, 提高钉扎效果若能产生降低 d_p 的功能, 则可以提高临界电流密度, 对此下节将作进一步说明。

8.1.3 提高临界电流密度的技术

超导体应用特别诱人点之一是可可通过大电流密度获得强磁场。但众所周知, 电流密度也存在临界点(临界电流密度 J_c), 这限制了其优势的进一步发挥。特别是在目前, 尤其是对块体状超导体而言, 临界温度较高的氧化物超导体的临界电流密度还无法达到超导用于能源领域的实用水平。

当第二类超导体中流过电流时,如图 8-5 所示,在没有磁通量子线的超导相区域会有如(1-15)式表示的洛伦兹力作用在磁通量子线上,根据(1-15)式,电流 j 、洛伦兹力 f_L 、磁通量子 Φ_0 之间存在式(8-3)所示的关系

$$f_L = j \times \Phi_0 \quad (8-3)$$

由于该洛伦兹力的作用,磁力线以平均速度 \bar{v} 运动,根据法拉第定律,为阻止磁力线运动,产生的感应电动势 E 为

$$E = \bar{v} \Phi_0 n = \bar{v} B, \quad n \text{ 为整数} \quad (8-4)$$

该电动势产生焦耳热而升温,当温度超过临界温度 T_c 时,超导体将转变为常导体(称此为淬火)。

为了使在流过大电流的情况下磁力线也难以运动,采取的基本措施是,通过形成图 8-6 所示的钉扎点,来提高临界电流密度。可以发挥钉扎功能的晶体微观组织的种类前面已有介绍,但其钉扎效果都有一定的限制,目前人为引入微观钉扎组织结构的研究十分活跃。

获得高临界电流密度 J_c 的另一个技术关键是,不能出现超导结合弱的结晶组织,习惯称其为弱结合。在弱结合区域会产生超导电流的隔断作用,其中晶界是代表性的有害组织。在超导状态下,组成库柏对的电子或空穴在之间保持一定距离的情况下运动(可以想象成两个舞伴手拉手跳舞的状态),库柏对的尺度(相当于两个人手的长度)称为耦合(coherence)长度。弱结合相当于切断库柏对的障碍物,使超导电流难以流动。一般在合金和化合物中耦合长度变短,特别是在高温超导体这类陶瓷材料(其中含有许多宽晶界)中,更容易出现问题。

8.2 超导块状永磁体

如前所述,一般所谓超导永磁强磁场永磁体,是利用线圈中流过永久电流,构成图 1-3 所示的各种形式,它在多领域中具有广泛的用途。显然,从原理上讲,它也归于电磁铁的一种。

那么,用超导材料能不能做成像铁磁性永磁体那样的永磁体呢?为了回答这一问题,人们正在对超导块状永磁体进行研究。这种永磁体应该是块体状的,对其他永磁体既具有很强的吸引力,表现其铁磁性功能,又具有很强的排斥力,反映其属于第二类超导体的完全反磁性性质,而且磁力线钉扎力高,具有很高的 H_{cl} 。

众所周知,永磁体是指自发极化强度高,且能有效地产生外部磁通的部件。面超导块状永磁体是借助强有力的钉扎点,在超导体中产生磁力线钉扎机制,使其具备永磁特性。从这种意义上讲,也可算作永磁体的一种。

充磁过程如图 8-7 所示。使磁力线钉扎力很强且具有晶态微细组织的超导体

处于常电导状态,并施加外磁场,使磁通在材料内穿过(图 8-7(a));在此状态下降低温度到 T_c 以下,使其变为超导态,由于很强的磁力线钉扎效应,磁通不能向外逃出(图 8-7(b));即使当外部磁场取消后,磁通仍残留于超导体内,从而成为永磁体(图 8-7(c))。如图所示,使内部含有磁力线钉扎相(常电导相)的超导试块置于磁场之中,磁力线几乎不受影响地从外磁场的 N 极到达 S 极。从该状态冷却试块到临界温度 T_c 以下,超导体内的磁力线被钉扎相捕集。而后在保持温度低于 T_c 的同时,撤除外部磁场,即使如此磁通也能被固定在超导体内,并向外部发生磁场。

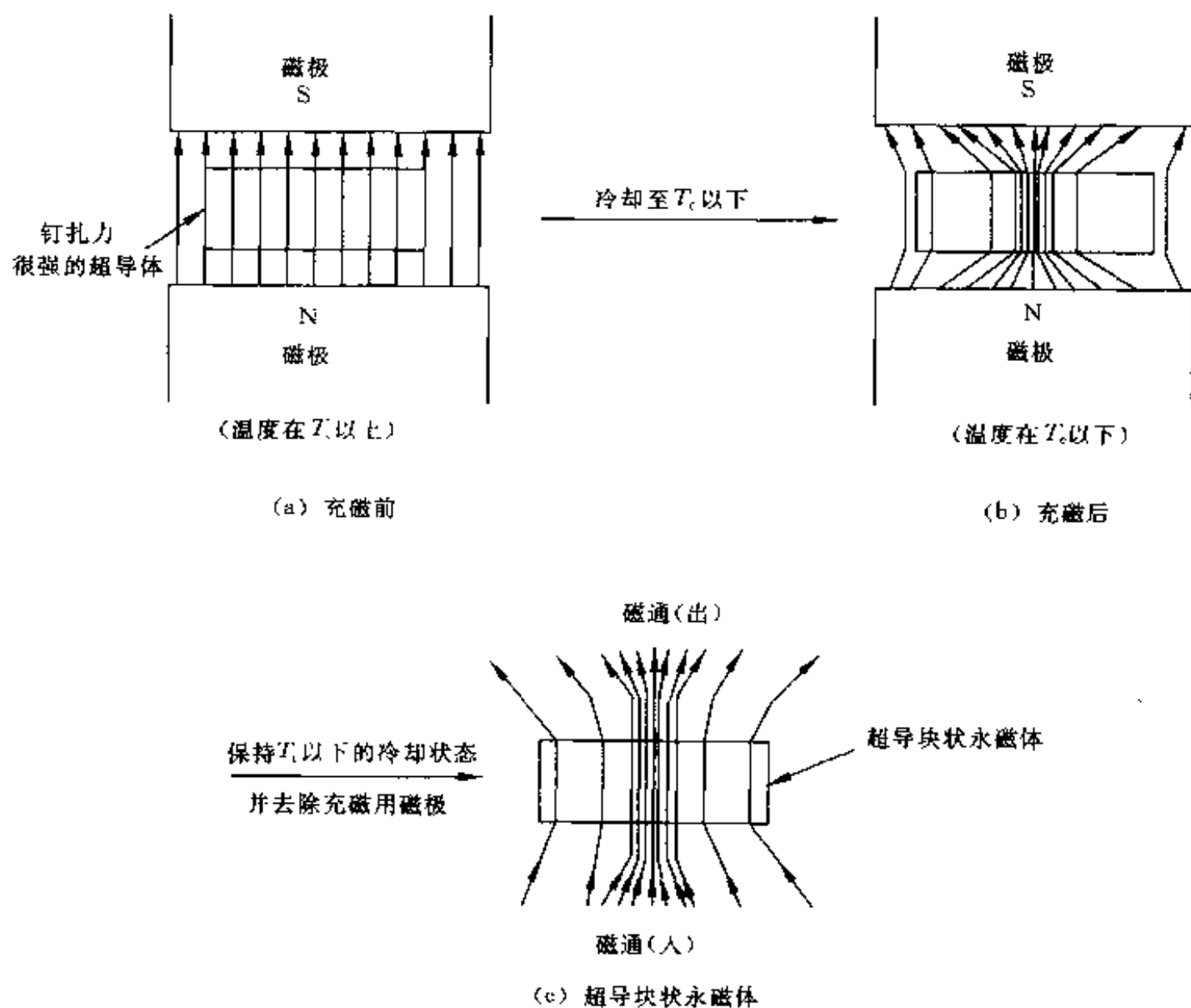


图 8-7 超导块状永磁体的概念及充磁过程

现已确认, YBaCuO 系氧化物超导体可以制成这种超导块状永磁体。将作为主要钉扎点的常导相 Y_2BaCuO_5 (211 相) 分散在 YBaCuO 系超导相 ($YBa_2Cu_3O_7$: 123 相, 其晶体结构如图 8-8) 中, 可产生有效的磁通钉扎。使钉扎点在试样全区域中有效分散的制作方法——熔化-粉末-熔化-生长法 (melt-powder-melt-growth, 简称为 MPMG 法) 已开发成功, 超导块体永磁体的制作正逐渐被人们所掌握。

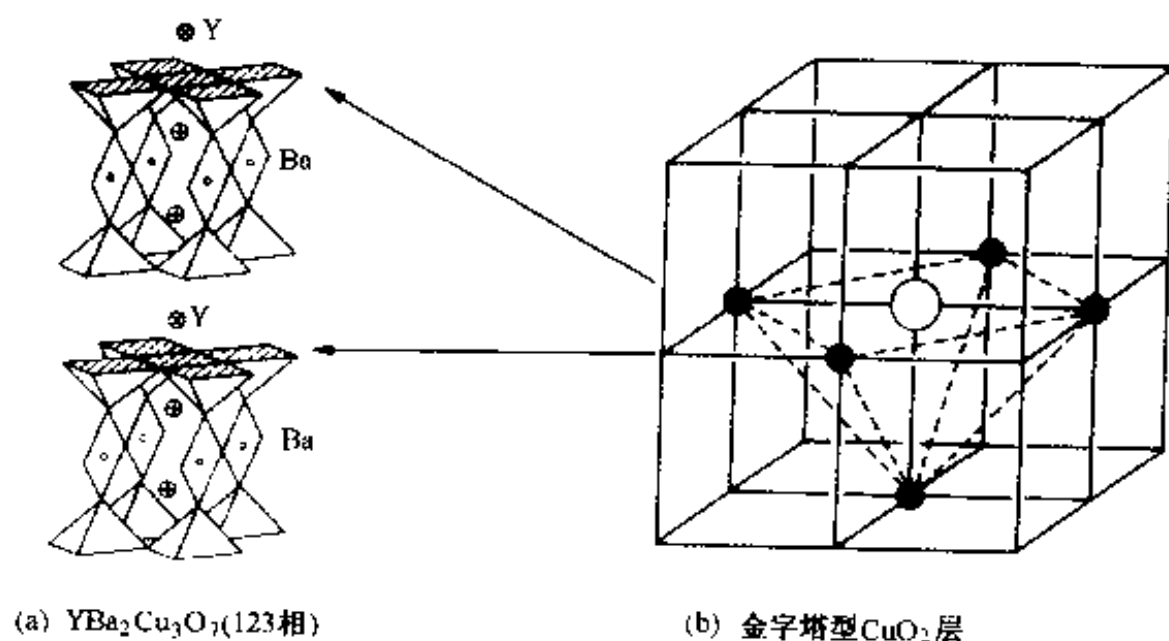


图 8-8 YBaCuO 系超导体的超导相(123 相)的晶体结构

用超导块状永磁体代替永久磁体,在实际应用中,冷却条件是不利的。但其最高磁能级远远高于 Nd 系永磁体的最大磁能级,在需要最大磁能级高的某些领域,其应用正在逐渐扩大。

8.3 磁屏蔽

在我们周围存在着自然的或人为的电磁波(见图 4-1(b))。频率低于 10 kHz 的电磁波,磁场成分多,一般称从直流磁场到 10 kHz 量级的电磁波的屏蔽为磁屏蔽。在城市环境中,电力机车线路会向外发生 10^{-4} T 程度的低周波磁场,输电线路等的情况也与此大致相同,大型变压器等发出的磁场,甚至达到 10^{-2} T。此外,在前述的 MRI 等中,还要用到 0.3~2 T 范围的强磁场。凡此种种,磁屏蔽是必不可少的。图 8-9 给出周围环境的磁场以及它对人体不同部位和功能的影响。

现在,对自然存在或人为发生磁场的屏蔽办法主要有:

(1) 铁磁性体屏蔽

采用较厚的纯铁板、高磁导率的坡莫合金、仙台斯特合金、金属-非金属系非晶态材料等将所要屏蔽的空间包围。利用(1-34)式所表示的反磁场,防止磁场侵入屏蔽空间内,一般要选用较厚且饱和磁化强度高的材料。

(2) 主动式屏蔽

相对于磁场来说,设置反极性线圈产生抵消磁场;对于强磁场,可采用超导线圈马达形成永久电流,产生反极性磁场^①。

^① 对于 MRI 机应用来说,利于轻量化,但价格高。

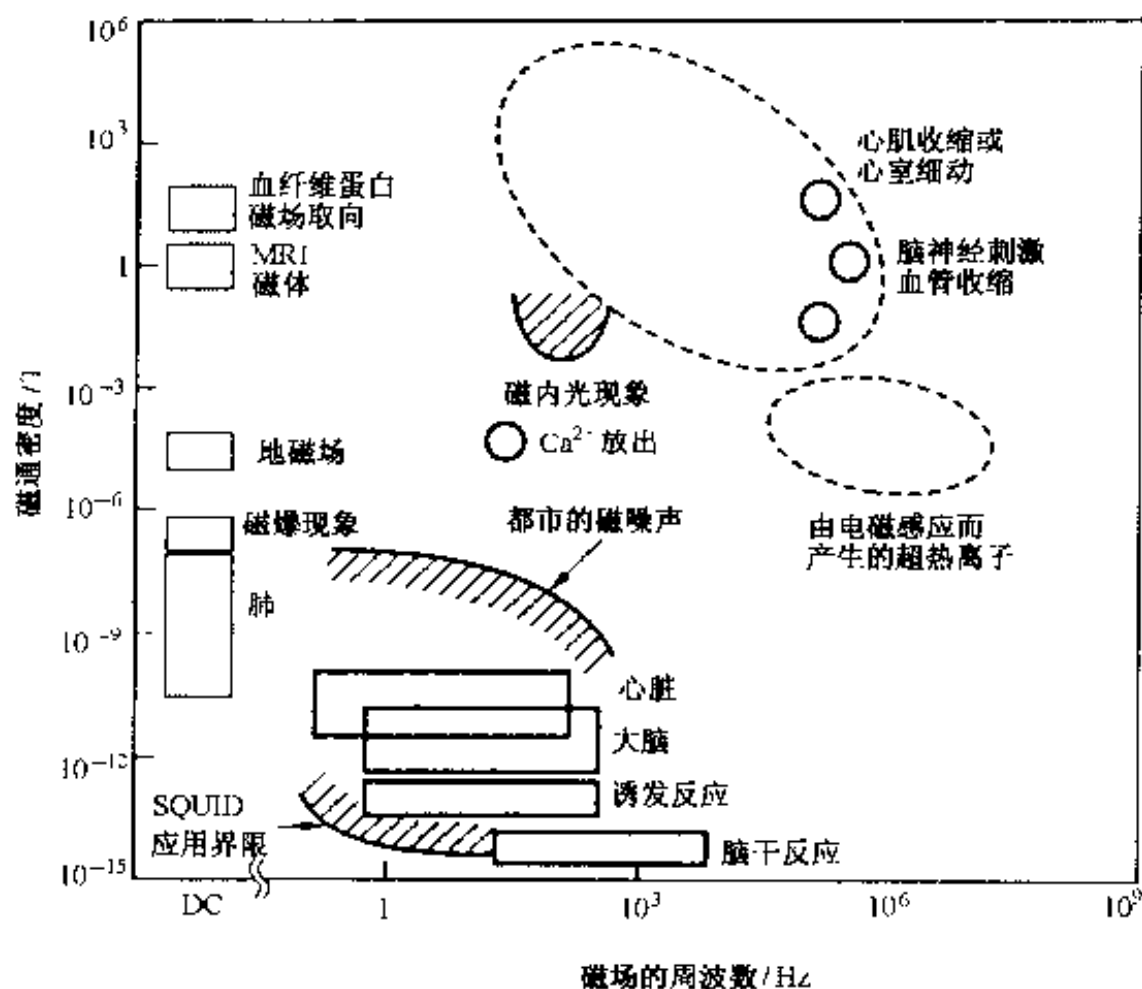


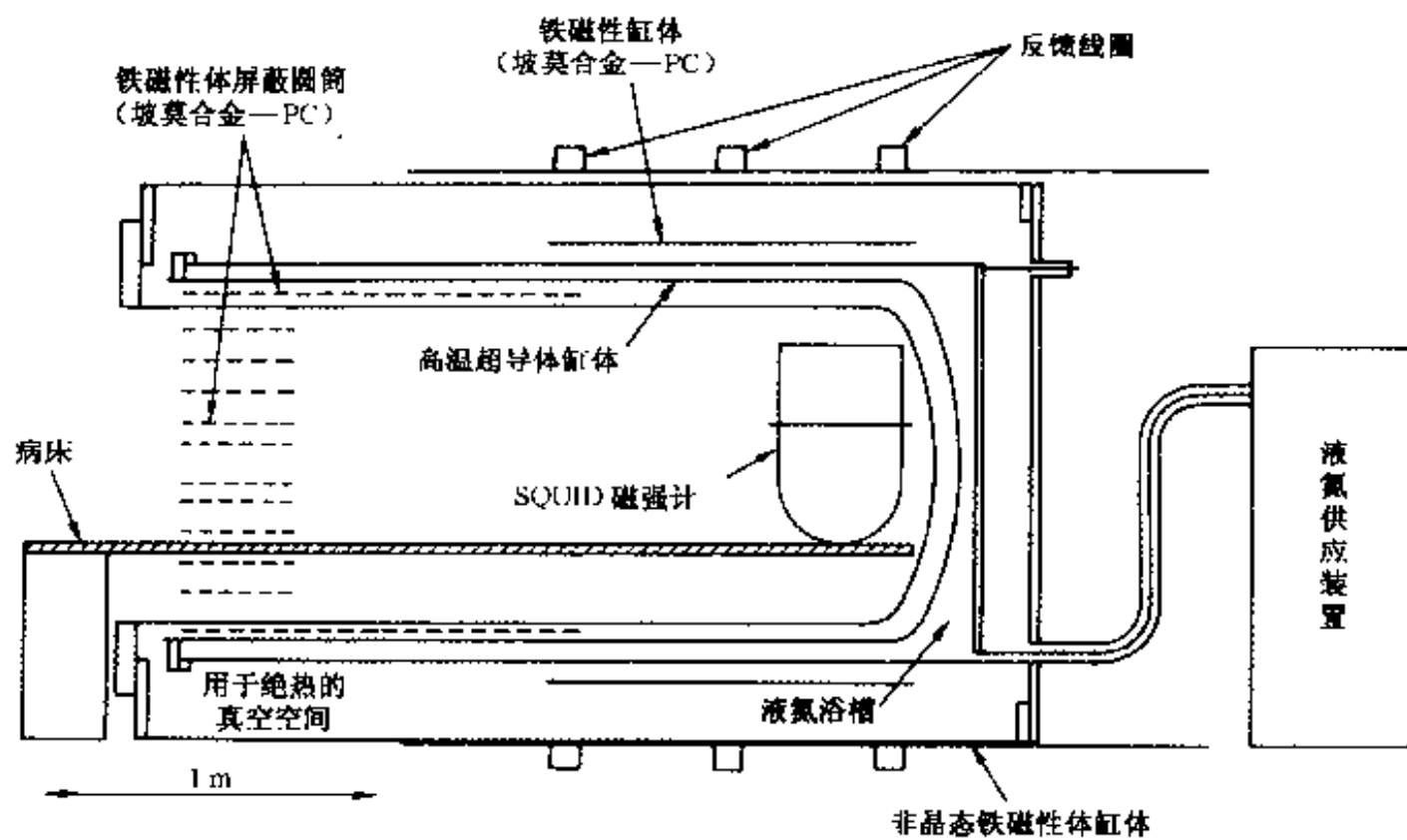
图 8-9 生体磁现象与磁通密度及周波数的关系

(3) 超导磁屏蔽

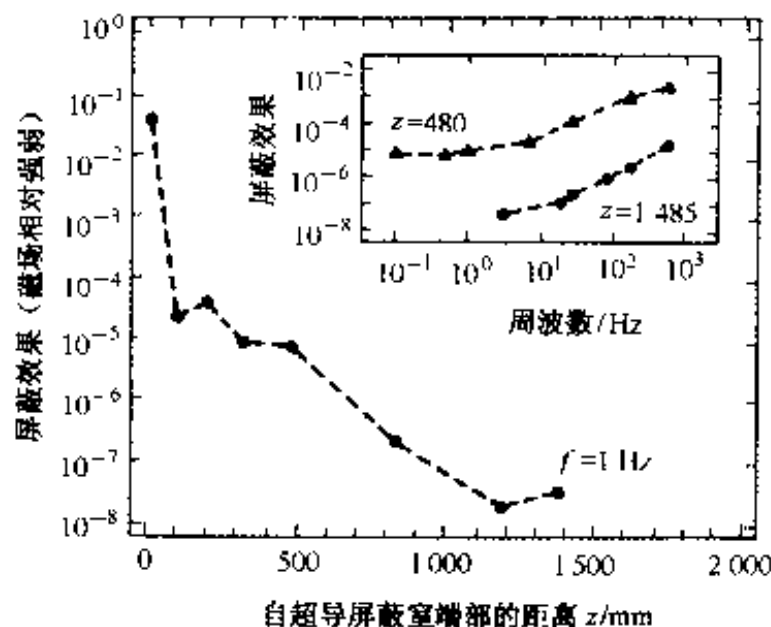
利用外部磁通不能侵入的完全反磁性(迈斯纳效应)进行磁屏蔽。

此外,对于高频磁场来说,目前多采用铁磁体屏蔽的方式,虽然效果不错,但对于下述几种情况:微弱磁场检测时的干扰磁场(生体磁学计测等),强磁场的外部泄漏(MRI、磁悬浮列车等),10 kHz 到直流的低周波磁场(见后面的图 8-18)等,其屏蔽能量的衰减量只能达到 10^{-4} 左右,与超导磁屏蔽 10^{-8} 的衰减量相比,存在很大的差距。基于上述理由,从生体医学及生体计测等方面考虑,人们对高温超导磁屏蔽寄以厚望。

目前,生体磁测量(脑磁计)系统用高温超导磁屏蔽,已经达到实用水平。图 8-10(a)表示生体磁测量系统用磁屏蔽室的一例,开口端为同心圆筒状,配置铁磁性圆筒(由坡莫合金制作),从开口部向里磁场逐渐衰减,其结果如图 8-10(b)所示,可以获得 10^{-8} 量级的磁场衰减效果。该系统的高温超导磁屏蔽材料采用 Bi 系氧化物 2212 系($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$)厚膜。根据(8-2)式,若能开发出临界电流密度 J_c 更高的材料,磁屏蔽效果会进一步增强。



(a) 磁屏蔽室



(b) 磁场衰减效果

图 8-10 采用高温超导屏蔽的生体磁测量系统

8.4 超导永磁体及超导量子干涉计在生体等方面的应用

如 1.2.6 节所述,构成人体的元素主要有顺磁性的氧^①、反磁性的氢^①、碳、氮、磷等,而且在生命活动中,如图 8-9 所示,各种功能中都会发生微弱的磁场。利用

① 构成人体的 70% 以上是水,水是反磁性的。

构成元素及分子的磁场反应及生体磁测量,进行生体研究的学科称为生体磁学(biomagnetics)。超导技术在该学科中的作用越来越重要,目前已达到实用水平的技术主要有:

① MRI 技术;

② SQUID(superconducting quantum interference device;超导量子干涉计)。

8.4.1 磁共振成像

MRI(magnetic resonance imaging)是利用人体元素的核磁共振(nuclear magnetic resonance)及其弛豫现象,预测和诊断人体患部的技术。下面首先从核磁共振的原理谈起。

1. 核磁共振

前面所述磁性材料的磁性,几乎全部源于核外电子中不成对轨道电子的磁矩(自旋磁矩、轨道磁矩)。但被电子壳层包围的原子核中也有微弱的、而且是固有的磁矩,它在很强的外磁场作用下也会有所反应。

众所周知,原子核由质子和中子构成,二者的数目不同时为偶数的原子核,具有自旋磁矩 m_i ,每单位体积的 Σm_i ,即源于核的宏观磁化强度 M ,称为核磁矩。

下面,让我们看一看当这种核磁置于均匀静磁场 H_0 中时(见图 8-11(a))会发生什么反应。核磁矩在静磁场 H_0 的方向上受到力偶的作用,与此同时,在其自身自旋的作用下,如图 8-11(b)所示,以静磁场 H_0 的方向为轴,开始作回旋运动。称磁矩的这种陀螺式运动为拉摩运动(Larmor precession),其回旋频率 ω_0 可表示为

$$\omega_0 = \gamma H_0 \quad (8-5)$$

式中, ω_0 为拉摩频率; γ 为陀螺磁常数,是由核种类决定的固有值。在上述外磁场 H_0 作用下,原来随机取向的核磁矩 M_i 会在静磁场方向上显示出总的宏观磁化强度 M (而在垂直于静磁场方向上为零)。

下面再看看,当高频线圈中流过电流,产生与静磁场 H_0 垂直,在 xy 面内旋转的交变磁场 H ,如图 8-11(a)所示,其角频率 ω 变化的情况。当 $\omega = \omega_0$ 时,发生核磁矩共振(核磁共振),吸收磁场的能量,如图 8-11(b)所示,拉摩运动的回旋角 θ ,即宏观磁化强度 M 的倾角变大。

2. 图像化参数

为图像化地利用核磁共振现象,需要将检测值的空间分布进行计算机图像处理。可利用的核磁共振参数有下述几类:

(1) 自旋密度

单位面积上发生共振的原子核(磁矩)数。

(2) 自旋复位弛豫时间 T_1

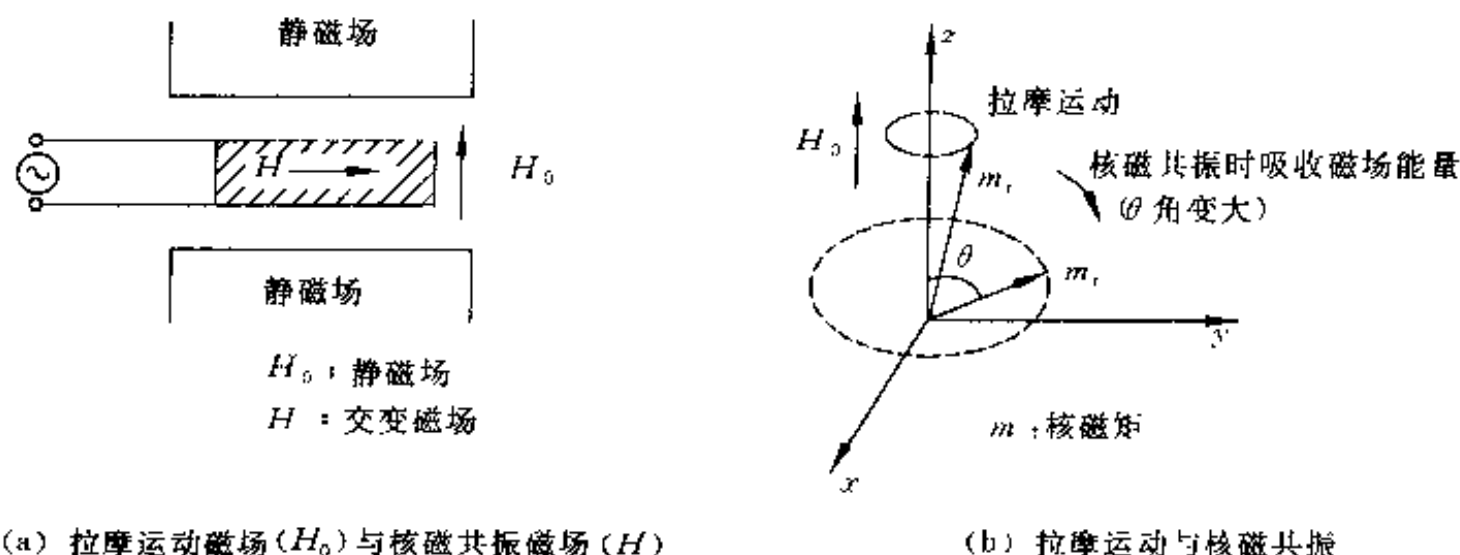


图 8-11 核磁共振

发生共振,例如自旋倾角 $\theta=90^\circ$ 时,切断交变磁场 H ,自旋倾角将逐渐复位到共振之前的拉摩运动状态,复位所需要的时间称为自旋复位弛豫时间,用 T_1 表示(自旋接受到外部能量,达到热平衡所需要的时间)。

与正常细胞相比,癌细胞的自旋复位弛豫时间 T_1 较长。

(3) 自旋随机弛豫时间 T_2

与外部能量无关,为当自旋在 xy 面上达到磁矩随机分布,即不存在宏观磁化成分时所需要的时间。

3. MRI 超导永磁体用线材

对于 MRI 来说,高稳定性的强磁场必不可缺,一般需要采用超导永磁体。表 8-1 给出超导永磁体与其他普通电磁体、永久磁体(Nd 系永磁)性能的比较。采用更强的磁场,除可由质子 ^1H 之外,还可由 ^{31}P 、 ^{13}C 、 ^{14}N 、 ^{23}Na 等元素获得有用信息,而且检测灵敏度要高得多。

如表 8-2 所示,超导永磁体所用线圈几乎均由 NbTi 合金制作。图 8-12 表示其断面形状,线径一般为 1 mm 左右。如断面结构所示,在保证稳定化的 Cu 中,使 50~60 根超导细丝复合化,并按图 1-3 所示,绕制成螺线管型的线圈。为了能承受绕线工程,对超导线的形状、尺寸、机械强度(特别是耐力)、绝缘性(聚酯纤维绝缘、PVF 绝缘等)等都有非常严格的要求。为了获得强度高,特别是均匀的磁场,还必须确保线材整个长度上的质量及均匀性,供货线材往往还要预加负张力。

同时,为确保磁场线圈中的永久电流,在生产技术上提高超导细线的健全性至关重要。目前改进 MRI 技术的课题主要有:① 图像鲜明度(进一步提高磁场均匀性);② 缩短诊断时间(目前需要 30 min 左右);③ 小型、轻量化;④ 减少氮的消耗量;⑤ 降低价格;⑥ 采用更强的磁场扩大诊断功能等。

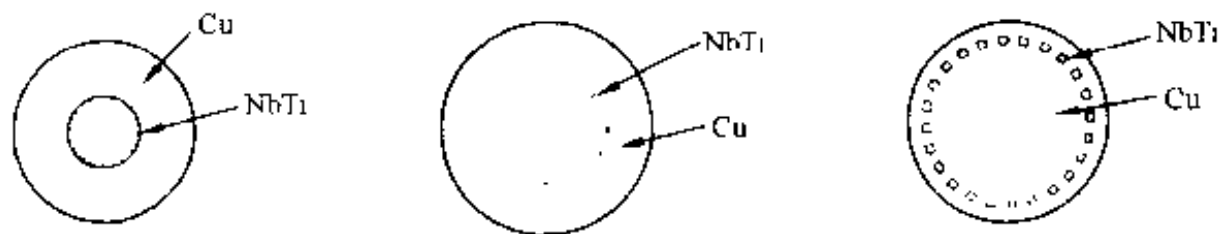


图 8-12 在 MRI 用超导永磁体中使用的 NbTi 超导线断面结构

8.4.2 超导量子干涉计

SQUID(超导量子干涉计)是使超导物质特有的约瑟夫森效应与超导环形成的磁通捕集器相组合而构成的高灵敏度磁强计,除可用于生物体测量之外,还可用于极低温下的磁温度计、核磁测量、重力波测量等,应用范围十分广泛。下面先从约瑟夫森效应谈起,介绍 SQUID 在生体磁学测量方面的应用。

1. 约瑟夫森效应和约瑟夫森器件

两块超导态物质接近到 nm 级程度,中间夹有绝缘体,双方库柏对群的宏观波函数相重叠,即使双方向不存在电位差,库柏对也能相互交汇,依靠隧道效应而产生电流。这一现象是 1962 年由约瑟夫森(Josephson)理论上预言的,图 8-13 为其示意图,图 8-14 为约瑟夫森器件的实例。按图 8-13(b)所示的电路,从外部注入电流,可以获得图 8-13(a)所示的电流电压特性,而电阻为零的状态下流过的电流称为直流约瑟夫森电流。直流约瑟夫森电流如图 8-13(b)或图 8-14 所示,由于是在超导结合非常弱的部位通过,电流非常弱,对于外部磁场及电场等极为敏感,因此该电流很容易控制。而且,在图 8-13(a)中,若施加超过 V_g 的电压 V ,相对于时间 t 来说,可以获得变化的隧道电流,称此为交流约瑟夫森效应。

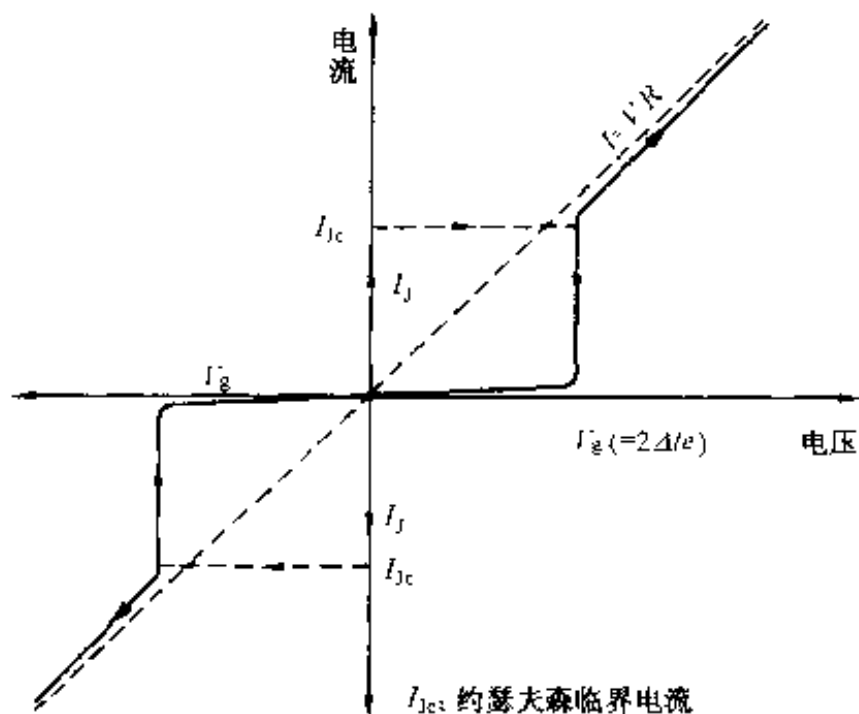
另外,库柏对具有波动性,可以认为超导态是大量位相一致的库柏对波的集合体。在图 8-13(b)中,SC-1 的库柏对位相为 φ_1 ,SC-2 的库柏对位相为 φ_2 ,设夹于中间的绝缘体的厚度为几纳米,则通过隧道效应,双方的库柏对会相互穿透。直流约瑟夫森电流 I_J 可表示为

$$\left. \begin{aligned} I_T &= I_J \sin(\Delta\varphi) \\ \Delta\varphi &\equiv \varphi_1 - \varphi_2 \end{aligned} \right\} \quad (8-6)$$

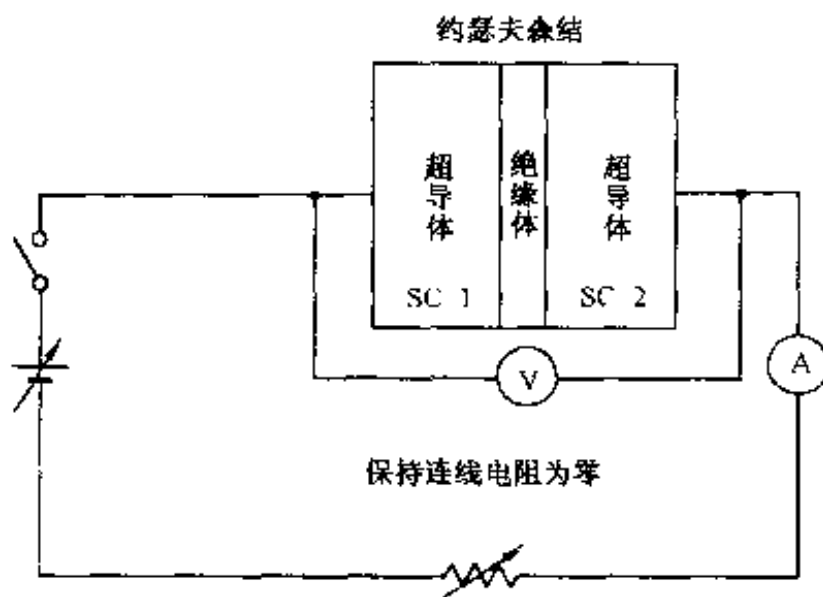
其中,位相差 $\Delta\varphi$ 可以看作是驱动力,其随外加磁场的不同而变化。该位相差随外磁场的变化极为敏感,这正是 SQUID 灵敏度高的原因所在。

2. 磁通量子

与 SQUID 相关联,下面引入磁通量子的概念。在由超导物质构成的环中,通入外磁场,而后降温到 T_c 以下,再去除外磁场,则超导环中会流过永久电流。此时,如图 8-15 所示,磁通被捕集于环内。由于永久电流源于库柏对波,经过一周,



(a) 由约瑟夫森效应造成的电流-电压特性



(b) 测定回路

图 8-13 约瑟夫森效应

其位相 θ 必须相同, 即为驻波。为满足这一条件, 永久电流^①应取分立值, 磁通也必须取分立值, 称其为磁通量子化。磁通 Φ 只能取单位磁通 Φ_0 的整数倍, 称 Φ_0 为磁通量子。即

$$\left. \begin{aligned} \Phi &= (\text{整数}) \times \Phi_0 \\ \Phi_0 &= h/2e = 2.0678 \times 10^{-7} (\text{Wb}) \end{aligned} \right\} \quad (8-7)$$

^① 超导电流的驱动力, 即库柏对获得的动量 (P), 源于位相 θ 相对于位置参数 x 的梯度 ($\Delta\theta/\Delta x$), 即 $P = \hbar \frac{\Delta\theta}{\Delta x}$, 其中 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ 。如此, 每经过一周, 满足 $\Delta\hbar = (\text{整数}) \times 2\pi$ 的条件, 即量子化条件。

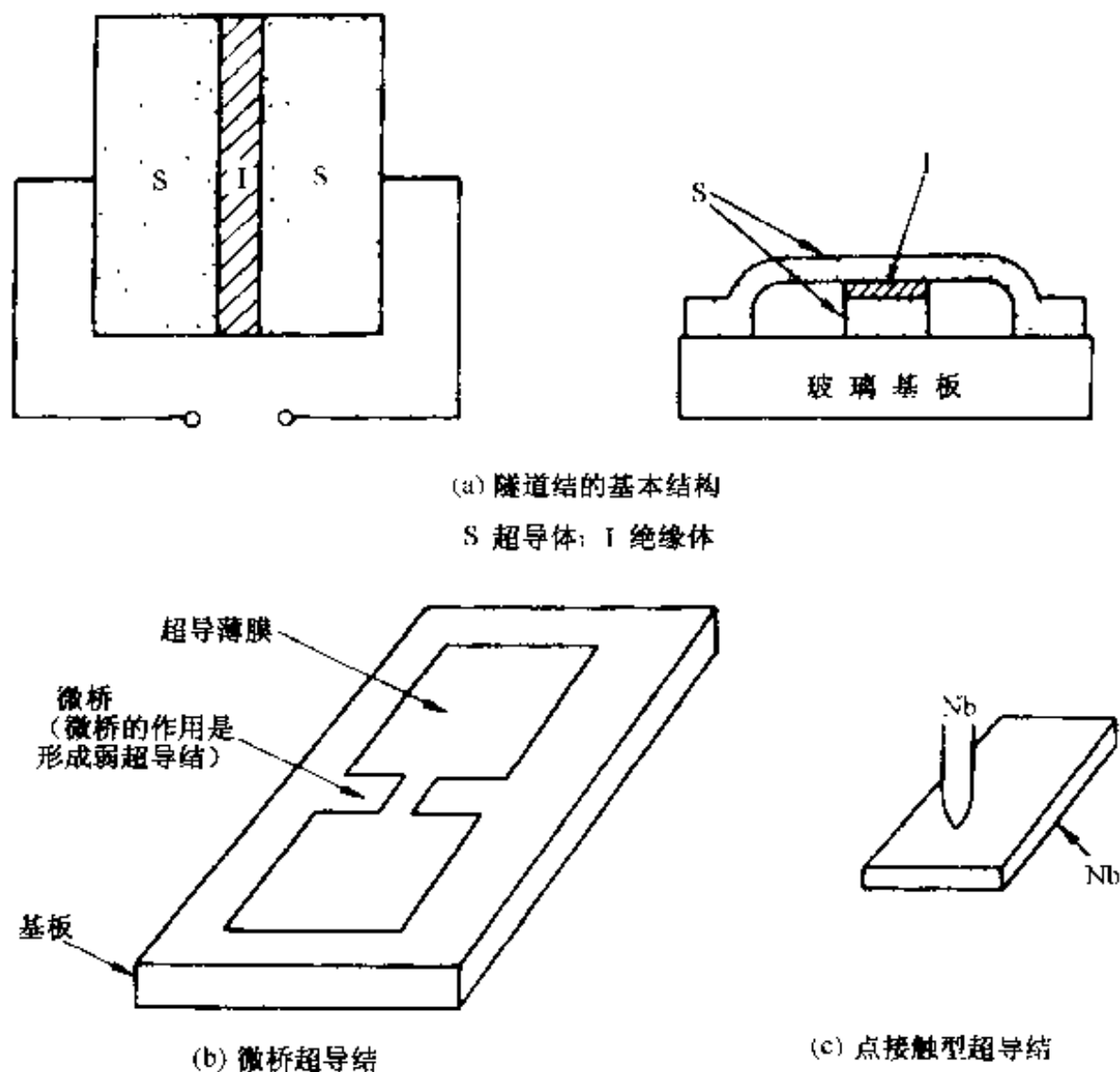


图 8-14 约瑟夫森器件

式中, h 为普朗克常数; e 为电子电荷。即磁通由一根一根可数的磁通量子集合而成, 第二类超导体中磁通量子如图 8-5 所示, 呈平衡分布。

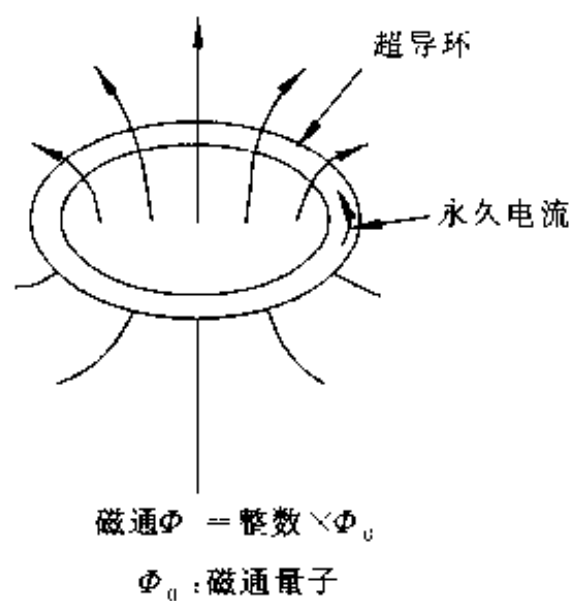


图 8-15 磁通量子

3. SQUID

SQUID 有 rf-SQUID 和 dc-SQUID 之分,前者由一个约瑟夫森器件构成,后者由两个约瑟夫森器件构成,最近成功开发和广泛使用的 dc-SQUID 的原理如图 8-16 所示。与 rf-SQUID 相比,dc-SQUID 的磁灵敏度要高一个数量级,这得益于薄膜技术的进步,使其质量不断提高。dc-SQUID 已广泛用于生体磁测量等,其中超导环是必不可缺的。

在图 8-16 所示的 dc-SQUID 中,假设约瑟夫森结 J_A 、 J_B 是相同的,双方的位相差 θ_A 、 θ_B 相等,若注入电流 I ,则由(8-6)式,满足下面的平衡条件:

$$\left. \begin{aligned} \theta_A &= \theta_B \equiv \theta \\ I_A &= I_B = I_J \sin \theta \\ I &= I_A + I_B = 2I_J \sin \theta \end{aligned} \right\} \quad (8-8)$$

如图 8-16(a)所示,考虑外部磁通 Φ 穿过 dc-SQUID 的情况。在这种情况下,若永久电流为 I_P ,则在 J_A 一侧的电流为 $I_A + I_P$,在 J_B 一侧的电流为 $I_A - I_P$,对应的出

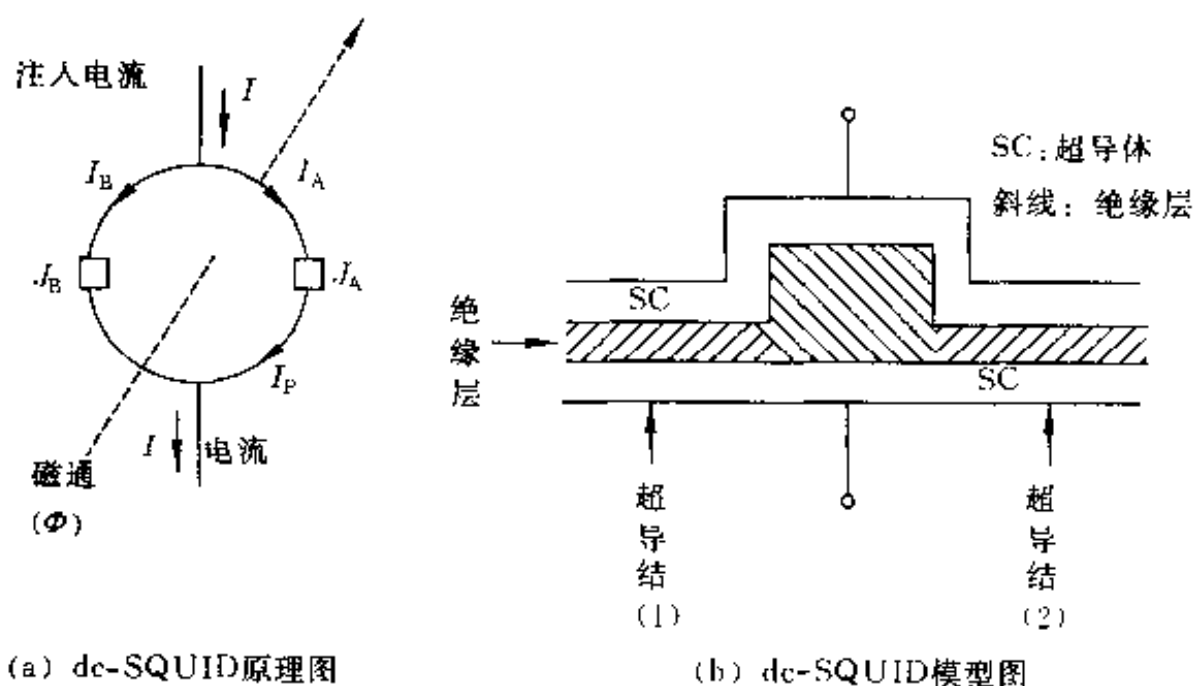


图 8-16 dc-SQUID

口相位的总变化

$$\theta_A - \theta_B = \int_{-周} \left(\frac{\Delta \theta}{\Delta x} \right) \quad (8-9)$$

应满足量子化条件,即要求

$$\theta_A - \theta_B = 2\pi \times (\text{整数}) = 2\pi \left(\frac{\Phi}{\Phi_0} \right) \quad (8-10)$$

省略中间的计算过程,则 A、B 支路电流合流时,由于干涉而产生的电流如下:

$$I = 2I_J \sin \left(\frac{\theta_A + \theta_B}{2} \right) \cos \left(\frac{\theta_A - \theta_B}{2} \right) \quad (8-11)$$

$$I_{\max} = 2I_{\text{jc}} \left| \cos\left(\frac{\theta_A - \theta_B}{2}\right) \right| = 2I_{\text{jc}} \left| \cos\left(\frac{\pi\Phi}{\Phi_0}\right) \right| \quad (8-12)$$

由(8-12)式可以看出,在 dc-SQUID 中,输出电流的最大值与磁通量子 Φ_0 间存在周期变化关系。

在利用 dc-SQUID 检出外磁场时,并不是直接测量 I_{\max} ,而是利用在结合部流过的电流比临界电流 I_{jc} 高时会产生电阻,如图 8-13(a)所示,根据其形成的电压进行测量。

4. 生体磁测量

目前,医疗诊断中使用的心电图及脑电图等,是以构成身体的肌肉及各个器官为媒体获得信息,但要想获得特定部位的信息是相当困难的。相比之下,利用 SQUID 进行生体测量时,不需要借助其他媒体,而是从生命活动中获得信息、进行磁学测量。从原理上讲,可以获得来自任何特定部位的信息。

利用 SQUID 进行生体磁测量,如图 8-9 所示,以脑磁图、心磁图、肺磁图等为代表。但这些器官发生的磁场一般是从 10^4 kHz 到近直流范围,属于低频磁场,其磁通密度也比地磁场低,不采取必要措施很难检测出。其中,有效的低频磁屏蔽是

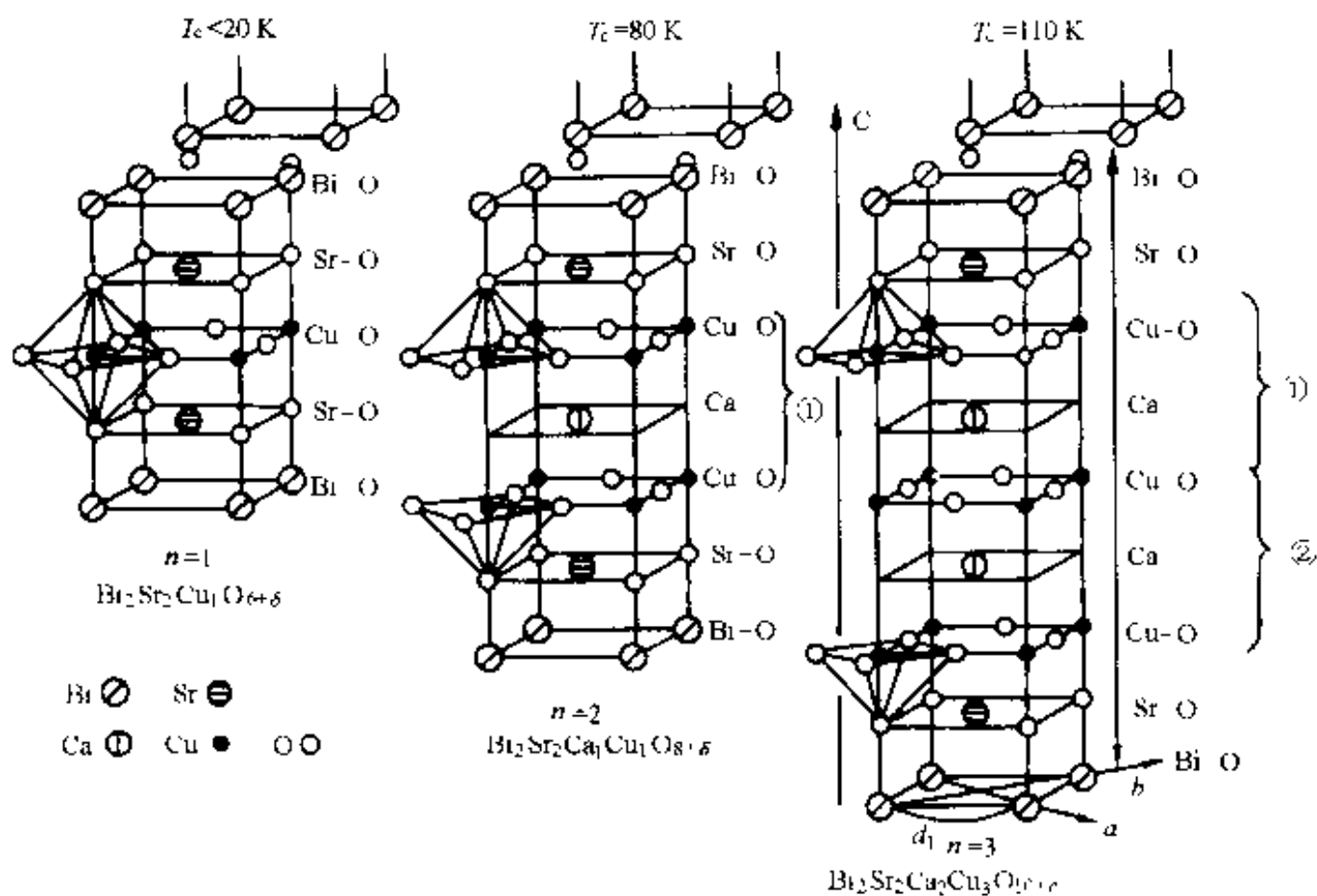


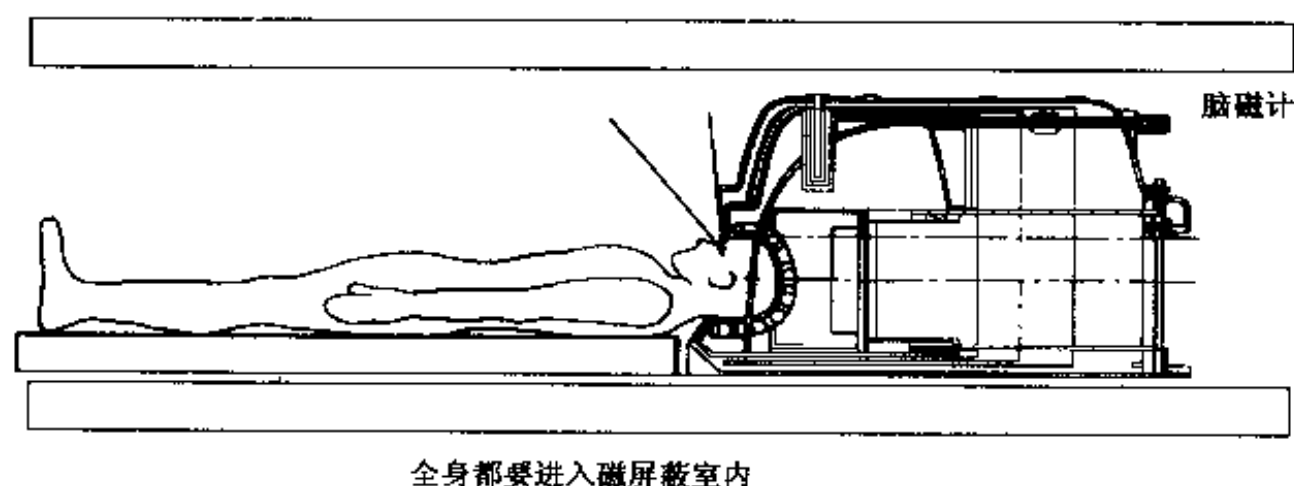
图 8-17 Bi 系氧化物超导体的晶体结构

Bi 系氧化物超导体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ 的晶体结构(理想的平均结构)

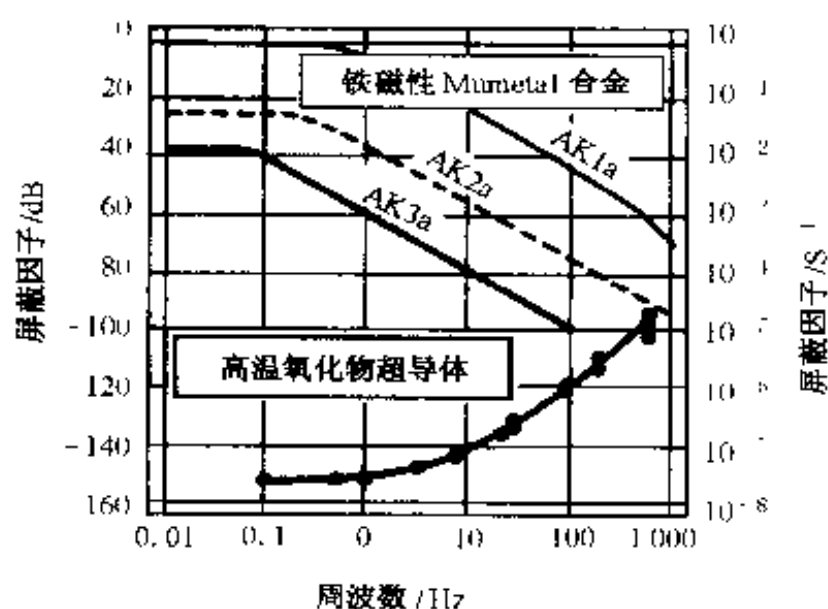
单位晶胞, $a = \sqrt{2}d_1 = 0.54 \text{ nm}$, $b = 4.8a = 2.6 \text{ nm}$, $c = 2d_2 = 2.4 \text{ nm}(n=1)$, $3.1 \text{ nm}(n=2)$, $3.7 \text{ nm}(n=3)$

必不可少的。目前采用图 8-10 所示的高温超导磁屏蔽,用于生体磁测量系统,已达到商用阶段。

超导磁屏蔽所用的高温超导体,如图 8-17 所示,为 Bi 系氧化物超导体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8-\delta}$ (简称 Bi 系 2212)。以这种超导体片作为基础屏蔽材料,构成图 8-10 所示的磁屏蔽室。在进行脑磁检测时,如图 8-18(a)所示,将脑磁计戴于患者头部。图 8-18(b)是磁屏蔽效果与频率关系的对比,上方的三条曲线为铁磁性材料的 Mumetal(参照表 1-4)的磁屏蔽效果,下方一条曲线为 Bi 系 2212 氧化物超导材料的磁屏蔽效果。可以看出,在生体磁测量所需要的低周波范围,高温超导材料的磁屏蔽效果要好得多,因此,超导磁屏蔽对于生体磁测量是必不可少的。



(a) 脑磁计测概念图



(b) 高温超导屏蔽与铁磁性屏蔽的屏蔽效果与周波数的关系

图 8-18 生体磁计测概念与磁屏蔽效果

8.5 超导磁能存储

21 世纪的节能工程寄希望于超导技术。高强度、超均匀性 MRI 用超导永磁体的进展和磁通钉扎技术的实现,有可能获得更高密度的电流。在能源领域,对超导永磁体提出更迫切的要求,这些特性要求汇总于表 8-3,其开发对象如表 8-4 所示。能产生高磁能是超导永磁体的优势所在。下面主要针对人们寄以厚望的超导磁能存储简单加以介绍。

表 8-3 超导永磁体具备的特性及采取的措施

| 要求特性 | 应采取的措施 |
|-------|--|
| 高电流密度 | ① 提高临界电流密度 ② 降低 Cu 比 ③ 利用 He II 冷却 ④ 降低孔隙率 |
| 大电流 | ① 多次扭转线 ② 采用空芯导体(管道型导体)强制冷却 ③ 高温超导线的开发 |
| 强磁场 | ① 利用 He II 冷却 ② 添加第 3 元素 ③ 高温超导体 |
| 低交流损耗 | ① 单丝间绝缘 ② 用稳定化材料分隔(如用 CuNi 分隔) ③ 股间绝缘 ④ 极细线多芯化 ⑤ 多股丝扭转 |
| 高稳定性 | ① 极细线多芯化 ② 多股丝扭转 ③ 确保稳定化材料的连接,提高稳定化材料的比例 |
| 高强度 | ① 利用高强度材料补强 |

超导磁能存储(superconducting magnetic energy storage, SMES)是通过在超导线圈中流过永久电流进行直接磁能存储的技术。设电流强度为 I ,线圈电感为 L ,则其存储的能量为

$$W = \frac{1}{2}LI^2 \quad (8-13)$$

与其他的能量存储方式相比,尽管存储密度较低^①,但可以进行电能是直接存储,存储的能量可大可小,可用于各种领域。

目前 SMES 用的超导线圈,如图 8-19 所示,主要有螺旋管型和环形圆管型两大类。超导材料主要是 NbTi,同时 Nb₃Sn 等也在考虑之列,前者加工制作较方便。

小规模 SMES 的应用有在炼钢厂周围对激烈负荷的功率补偿及周波数调整、

^① SMES 的能量存储密度为 10^7 J/m³(电池: 5×10^6 J/m³;石化燃料: 3×10^{10} J/m³;核能: 10^{17} J/m³;可利用的热核能: 2×10^{16} J/m³)。

表 8-4 商业化的和正在开发中的超导制品

| 开发阶段 | 制 品 | | 超 导 功 能 | | | 说 明 |
|-------------|----------|------------------|---------|----------|-------|---|
| | 商品性 | 制品 | 超导特性 | 冷却 | 设备、部件 | |
| 已 达 到 实 用 化 | 批量 定货 | MRI | 永久电流 | 液氮 | 超导磁体 | 1 000 亿日元/年(材料 100 亿日元/年) NbTi, 0.3~3 T(以 0.5 T 的制品为主) |
| | | NMR | 永久电流 | 液氮 | 超导磁体 | Nb ₃ Sn, NbTi 高磁场(~30 T) 50 亿日元/年, 用于物性研究、分析用超导磁体 |
| | | 脑磁计 | 约瑟夫森效应 | 液氮 | SQUID | 采用 Nb 的 SQUID 用于脑磁计已经商品化 采用氧化物系统也正在研究开发中 |
| | | 磁屏蔽 | 迈斯纳效应 | 液氮 液氮 | 磁屏蔽板 | Bi 系 222 板已经在上述脑磁计中采用 作为氧化物系统最早实现商品化 |
| | | 高能物理研究用 粒子加速器 | 永久电流 | 液氮 | 超导磁体 | 美国的 SSC 计划已经停止, 目前大型项目只剩下 CERN 的 LHC 计划 |
| | 单件 定货 | 波动物器 振动物器 | 永久电流 | 液氮 | 超导磁体 | SOR(同步辐射装置)的功能扩展 |
| | | 小型光发射设 备(SOR) | 永久电流 | 液氮 | 超导磁体 | 住友重机等跨国公司正开发用于 LSI 制作等的 专用设备 |
| | | 硅单晶制备装 置用磁体 | 永久电流 | 液氮 | 超导磁体 | 硅熔液处理 |
| | | 电流输送线 | 电阻等于零 | GM 冷冻机 | 输电线 | Bi 系 2212 小型强磁场超导磁体(非氮冷却) |
| | | | | | | |

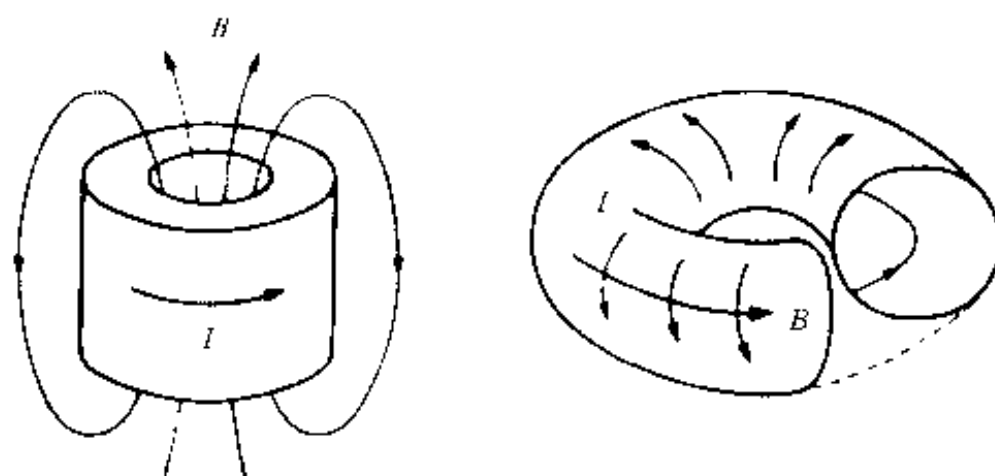
续表

| 开发阶段 | 制 品 | | 超 导 功 能 | | | 说 明 |
|-------|-----|----------------|----------------|-----------|-------|---|
| | 商品性 | 制品 | 超导特性 | 冷却 | 设备、部件 | |
| 正在开发中 | | 发电机 | 电阻等于零 | 液氮 | 磁场线圈 | Super GM 7 万 kW 实验机 用于 20 万 kW 原型机的概念设计实验等 |
| | | 交流电力设备 用 | 永久电流/ 电阻等于零 | 液氮 | 导体 | NbTi, Nb ₃ Sn |
| | | 强磁场设备用 线材 | 永久电流/ 电阻等于零 | 液氮/ 液氮 | 导体 | Nb ₃ Sn(商品) 包覆 Ag 的 Bi 系 2223 超导磁体(开发中) |
| | | 限流器 | 临界电流/ 磁场 | 液氮/ 液氮 | 输电线 | 开发中, 前景看好 |
| | | 输电线 | 电阻等于零 | 液氮 | 电缆导体 | 包覆 Ag 的 Bi 系, 电力/电线跨国公司共同开发 (美、日) |
| | | 磁悬浮列车 | 永久电流 | 液氮 | 超导磁体 | 日本山梨县实验线路(42.8 km)工程开始 |
| | | 电磁推进船 | 永久电流 | 液氮 | 超导磁体 | 大和 1 号于 1992 年 5 月开始海上实验 |
| | | 电力存储 (SMES) | 永久电流 | 液氮 | 线圈 | 中小型 SMES 很有希望, 正开发中 |
| | | 核聚变反应堆 | 永久电流 | 液氮 | 线圈 | 日本核聚变研究所、原子能研究所等在研究中 |

线路故障及停电时的电力供应等。中规模 SMES 可用于配电站的负荷调整, 负荷变动补偿等。

对 SMES 用超导材料的要求主要有:

① 临界电流密度 J_c 要高(因此, 磁通钉扎技术极为重要);



(a) 螺旋管型 (中小规模)

(b) 环形圆管型 (小规模)

图 8-19 SMES 的超导线圈

② 由于线圈受到很大磁力的作用, 其超导特性承受应变的能力应足够强。如图 8-20 所示, NbTi 合金要优于 Nb₃Sn。

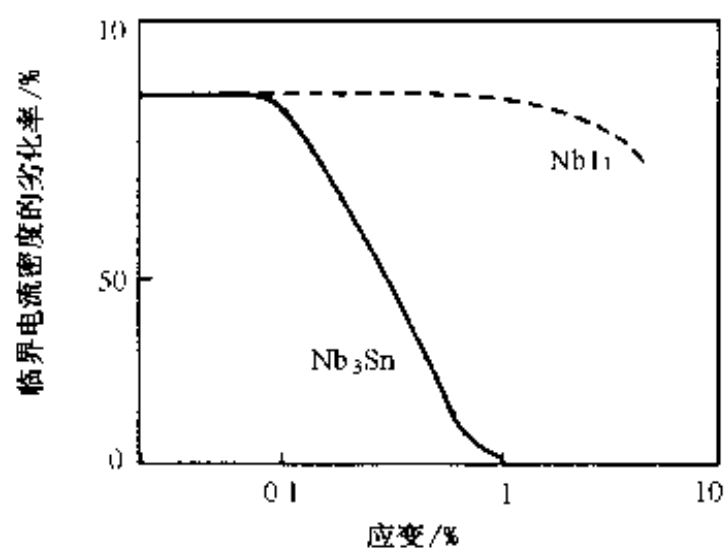


图 8-20 因应变引起的临界电流密度的劣化

第 9 章

引人注目的磁性材料

9.1 超磁致伸缩材料

9.1.1 从磁致伸缩到超磁致伸缩

磁致伸缩现象早在 19 世纪中叶就被发现,历史已相当久远。利用 Ni、坡莫合金、铁氧体等铁磁性材料的磁致伸缩效应制作的音响变换振子(超声波发振器)等器件,早有实际应用。但在该领域中,以 PZT^① 为代表的压电材料已占据主导地位。磁致伸缩材料居次要地位的主要原因是其磁致伸缩量小,大致在 10^{-5} (0.001%),从而其应用范围受到限制。开发具有更大磁致伸缩效应的材料一直是人们追求的目标。

1963~1965 年在重稀土金属 Tb、Dy 等单晶体中发现了很高的磁致伸缩现象;1972 年开发成室温下具有超大磁致伸缩效应的 TbFe₂ 金属间化合物,其磁致伸缩系数高达 $(1\sim 2)\times 10^{-3}$ (0.1%~0.2%),至此称这种巨大磁致伸缩现象为超磁致伸缩^②(giant magnetostrictive)效应。由于上述超磁致伸缩特性的迅速提高,其应用开发研究也日趋活跃,见表 9-1。

① 代表性的压电材料,由 $\{\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3\}$ 构成的陶瓷材料。广泛应用于陶瓷滤波器、压电换能器等。而且在 PZT 中固溶 La 构成的 PLZT,用 $[\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x][(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_{1-z}\text{O}_3]$ 表示,可以做光控制材料,作为压电材料的应用范围正在迅速扩大。

② 比传统制品的性能高两个数量级以上,按习惯冠以“超”。

表 9-1 超磁致伸缩材料的发展及应用领域

| 年 代 | 材料发展及应用的相关事项 |
|-------------|---|
| 1963~1965 年 | 在 Tb、Dy 等重稀土类金属中发现很高的磁致伸缩现象 |
| 1972 年 | 开发成室温下具有超大磁致伸缩效应的 TbFe_2 金属间化合物 |
| 1973 年 | 公开发表命名为 Terfenol-D 的超磁致伸缩材 $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$ (A. E. Clark) |
| 1984 年 | 超磁致伸缩材料国际会议(瑞典) |
| 1986 年 | 第一次超磁致伸缩国际会议(西班牙) |
| 1987 年 | 在日本对超磁致伸缩材料的研究开发进一步活跃化 |
| 1988 年 | 第二次超磁致伸缩国际会议(西班牙) 会议发表超磁致伸缩论文:材料(4 篇)、传感器(3 篇)、声纳(5 篇)、伺服机构(5 篇) 在日本,精密工学会产学协同研究协议会下设置“超磁致伸缩材料用于伺服机构的应用研究”分科 |
| 1990 年 | $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}(\text{Fe}_{1-y}\text{T}_y)_{1.9}$, $\text{T}=\text{Co}, \text{Mn}$, 材料的开发 |
| 1992 年 | 超磁致伸缩材料及其应用国际专门会议(日本) 不同应用领域的实例: ① 伺服机构: VTR、照相机、快门等电子设备部件 直线马达、小型马达等小型电气装置 打印头、各种转换器、阀门开闭等自动化部件 机器人 阀门控制、燃料喷嘴控制、引擎的拉杆开闭等交通、车船部件 ② 动力机械部件 ③ 音响器件: 延迟电路元件、弹性波器件如表面波器件、声纳、焊接机、切割机等共振器件 ④ 传感器: 压力传感器、应变片、位置传感器等 |

从实用角度, TbFe_2 的磁各向异性大, 为使其能在低磁场下动作, 需要做成高磁导率材料(软磁性化)。可以考虑由磁各向异性性能的极性(+, -)不同的 TbFe_2 与 DyFe_2 做成混晶, 为此人们针对 $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_y$ 系超磁致伸缩材料进行了研究。1973 年发明的 $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$ 系合金^①是满足上述软磁性(磁各向异性达到最低)且具有超磁致伸缩效应的代表性材料。

目前超磁致伸缩材料已进入实用化阶段, 研究开发的内容多以制作工艺、检测评价等为中心, 在伺服机构等领域应用前景看好。从实用角度, 材料应具备的条件主要有:

① 其名称为 Terfenol-D。该名称的由来如下: Ter: terbium(铽); fe: ferrous(含铁的); nol: Naval Ordnance Laboratory; D: dysprosium(镝, 使磁各向异性达到最小的元素)。

- ① 变位量及产生的应力要大(并具有相应的机械强度);
- ② 响应速度快;
- ③ 软磁性;
- ④ 可在低磁场下驱动;
- ⑤ 居里温度高;
- ⑥ 在使用气氛中磁致伸缩特性对温度的变化不敏感;
- ⑦ 高可靠性;
- ⑧ 环保性优良,兼备市场竞争力。

超磁致伸缩材料在某些量大面广的领域,例如全球范围内的海面港口管理用器件,计算机用打印机等应用领域中,具有很大的潜在应用背景。

9.1.2 超磁致伸缩的机制

具有 Laves 相晶体结构的一类稀土金属-Fe 金属间化合物具有最高的磁致伸缩常数,其典型代表是由一个稀土金属原子和 2 个 Fe 原子构成的金属间化合物,如 TbFe_2 、 SmFe_2 等。这种金属间化合物的晶体结构既不同于稀土类金属,又不同于 Fe。由表 9-2、表 9-3 的对比可以看出,与 Co 等相比,这类金属间化合物的磁致伸缩常数要高约 2 个数量级。

图 9-1 表示代表性的稀土类金属-Fe 化合物的磁致伸缩与磁场强度的关系。磁致伸缩在 80 kA/m 左右的磁场下达到饱和,与普通磁致伸缩材料的饱和磁场强度低于 16~24 kA/m 相比,前者的饱和磁场强度要高得多,这是难点之一。而且,因与 Fe 相结合的稀土类元素的种类不同,即使晶体结构相同的化合物,特性的差别也很大。例如 Tb 系与 Sm 系磁致伸缩的符号就不相同。其原因在于晶体中电子的分布等是各不相同的。

表 9-2 单体、合金、铁氧体系的
磁致伸缩常数

| 材 料 | 饱和磁致伸缩 |
|---------------------------|---|
| Ni | -40×10^{-6} |
| Co | -60×10^{-6} |
| Fe | -9×10^{-6} |
| Co-40Fe | 70×10^{-6} |
| Fe_3O_4 | 60×10^{-6} |
| NiFe_2O_4 | -26×10^{-6} |
| CoFe_2O_4 | -110×10^{-6} |
| Fe-13Al | 40×10^{-6} |
| Fe 系非晶态 vibrocs | $(30 \sim 40) \times 10^{-6}$ -28×10^{-6} |

表 9-3 主要的稀土化合物的
磁致伸缩常数

| 化 合 物 | 磁致伸缩常数 |
|-----------------------------|-------------------------|
| TbFe_2 | 1.753×10^{-3} |
| Tb-30%Fe | 1.590×10^{-3} |
| SmFe_2 | -1.560×10^{-3} |
| $\text{Tb}(\text{CoFe})_2$ | 1.487×10^{-3} |
| $\text{Tb}(\text{NiFe})_2$ | 1.151×10^{-3} |
| TbFe_3 | 6.93×10^{-4} |
| DyFe_2 | 4.33×10^{-4} |
| $\text{Pr}_2\text{Co}_{17}$ | 3.36×10^{-4} |
| a-TbFe ₂ | 3.08×10^{-4} |

a 表示非晶态

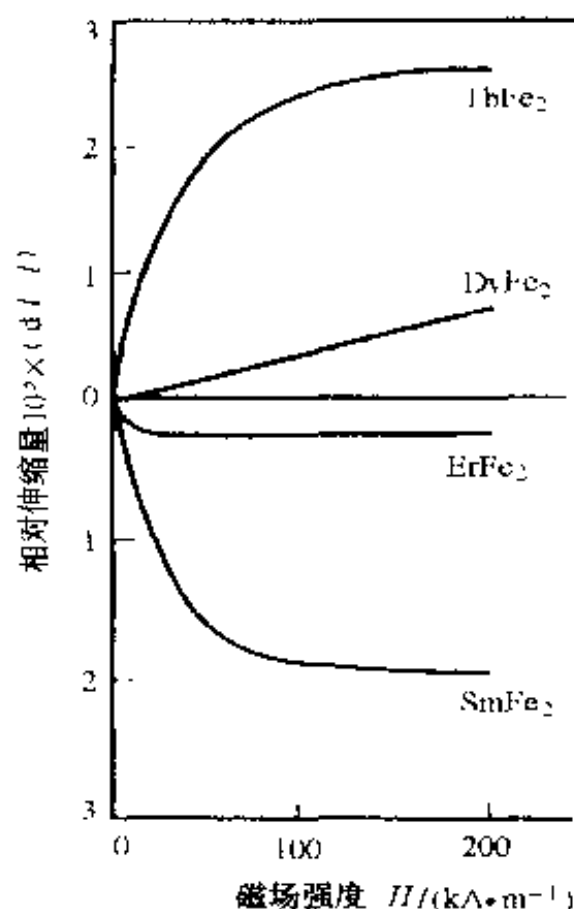
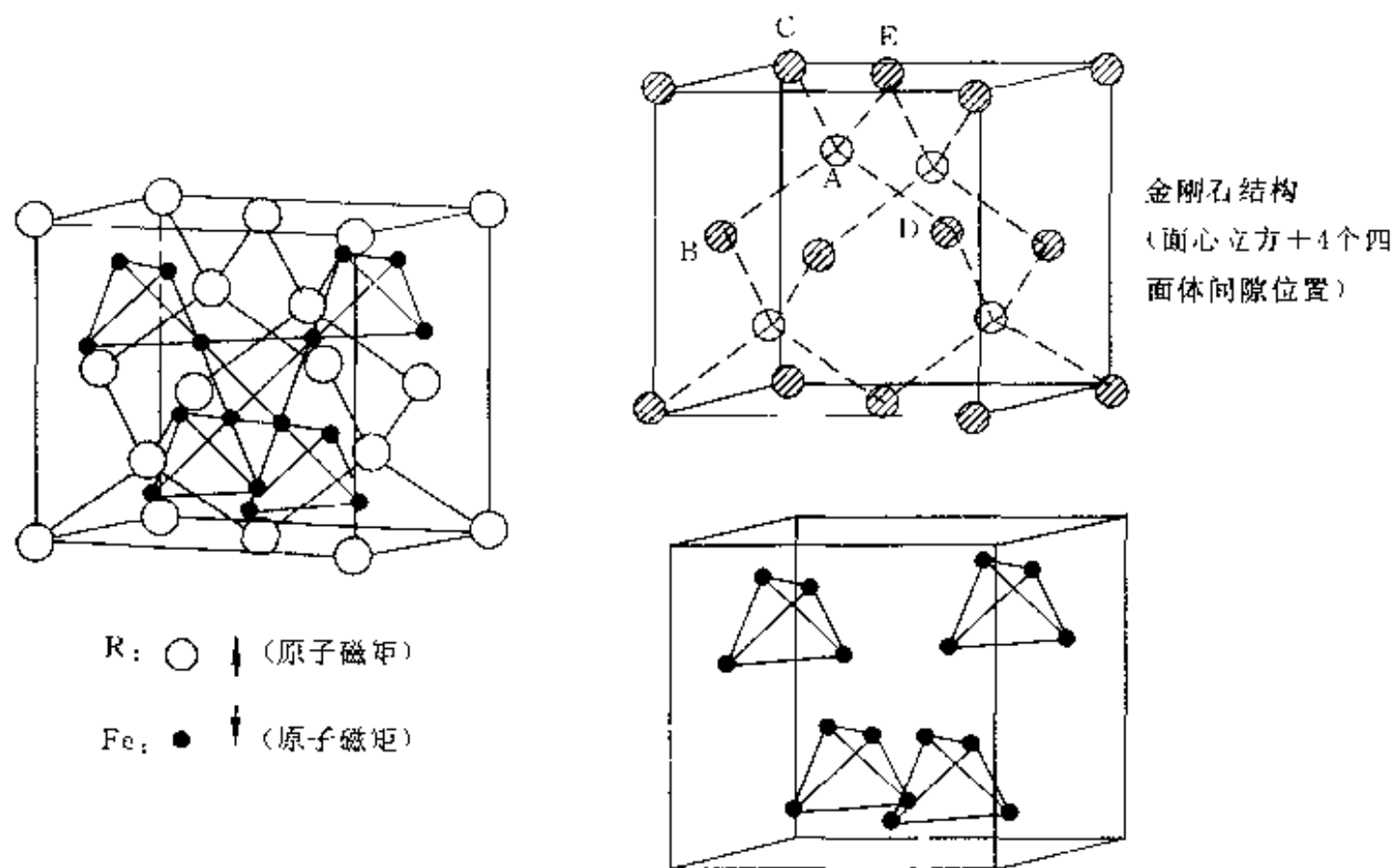


图 9-1 代表性的稀土类金属-铁金属间化合物的磁致伸缩特性(Clark)

下面让我们分析一下超磁致伸缩产生的机制。到目前为止的研究认为,超磁致伸缩现象是由于晶体在特定方向的电子分布受磁场的影响更大所致。金属间化合物 TbFe_2 等的晶体结构为 Laves 相, Laves 相中有三种不同的结构类型,即 MgCu_2 (立方晶)、 MgZn_2 (六方晶)、 MgNi_2 (复合六方晶),每种结构都取原子最密排结构,而 TbFe_2 和 DyFe_2 属于 MgCu_2 结构(C15),图 9-2(a)表示其结构示意。用白圈表示的稀土元素(R)构成金刚石结构,如图 9-2(b)中上图所示,其在面心立方结构的基础上还有 4 个 R 原子占据 8 个小立方单元中的 4 个;用黑点表示 Fe 原子以四面体为单元填于金刚石结构的另外 4 个小立方单元中,如图 9-2(b)下图所示。在图 9-2(b)中上图所示的金刚石结构中,与 A 原子近邻的 4 个面心原子 BCDE 构成正四面体,将 A 原子围于中心,构成四面体配位单元,而由 Fe 原子构成的小四面体位于金刚石结构四面体配位单元的间隙中,由此构成图 9-2(a)所示的 RFe_2 结构。

在上述 Laves 相中,不同的晶体学方向原子的排列不同。图 9-3 所示的 $\langle 111 \rangle$ 方向,为原子最密排方向,在此方向上稀土原子处于紧接状态。稀土元素之所以显示磁性,是基于其 4f 电子。由于电子的波粒二相性,4f 电子在图中所示的点影范围内运动。电子运动中所涉及的空间称为电子云,如图中所示,电子云为一扁平区域。若从外部施加磁场,该电子云的状态发生变化,从而原子间的作用力发生变化。也就是说,由于稀土原子的电子空间分布发生变化,构成四面体的原子间的引



(a) RFe_2 的晶体结构(C15型) (b) 稀土元素的金刚石亚点阵(上)和Fe的四面体亚点阵(下)

图 9-2 RFe_2 构成 Laves 相中的 $MgCu_2$ 结构(C15 型)

力增强,从而稀土原子之间的距离略有缩短。而从另一方面讲,联系四面体和四面体的引力减弱,从而造成较大的伸长。与收缩量相比,伸长量要大得多,从而产生超磁致伸缩效应。

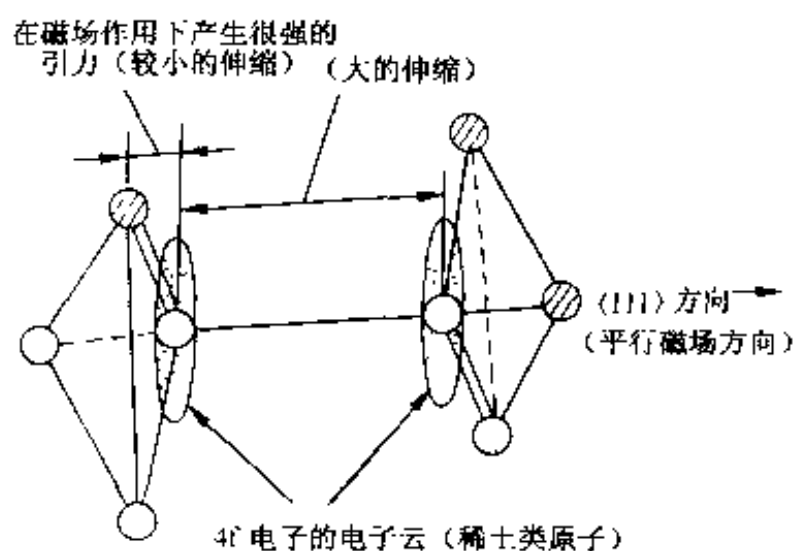


图 9-3 Laves 相型 RFe_2 的磁致伸缩模型

在 Laves 相化合物中,沿晶体 $\langle 111 \rangle$ 方向的磁致伸缩量最大,作为晶体,发生如图 9-4 所示的伸长。因此,对于实际应用来说, $\langle 111 \rangle$ 方向效果最好。

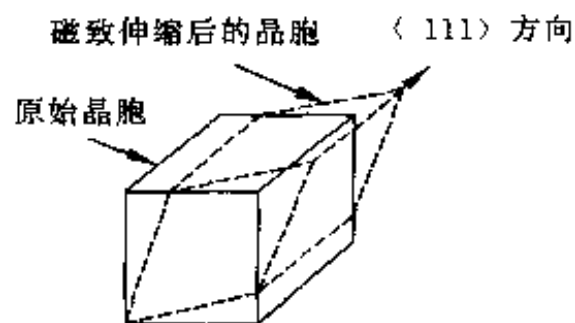


图 9-4 RFe_2 晶胞发生 $\langle 111 \rangle$ 方向磁致伸缩后的变形

9.1.3 超磁致伸缩材料及加工工艺

自超磁致伸缩效应被发现以来,人们期待着各种各样的实际应用。但由于需要强磁场及大型电磁铁等,因此它很难用于器件。为了能在较低的外磁场下达到超磁致伸缩效果,人们开发出实用的 $Tb_x Dy_{(1-x)} Fe_2$ 合金。该合金是由 $TbFe_2$ 和 $DyFe_2$ 金属间化合物构成的混晶,其晶体结构也如图 9-2 所示,只是白圈的位置随机地配置 Tb 或 Dy,为准二元系合金。由于 $TbFe_2$ 、 $DyFe_2$ 这两种磁各向异性相反的化合物混合的结果,可使达到磁致伸缩饱和的磁场降低。如图 9-5 所示,对于 $TbFe_2$ 与 $DyFe_2$ 相组合的情况,在磁场 $\mu_0 H = 0.1 \sim 0.2$ T 的情况下,磁致伸缩即出现饱和的趋势。图中同时给出另外几种材料的特性。表 9-4 给出 $TbFe_2$,

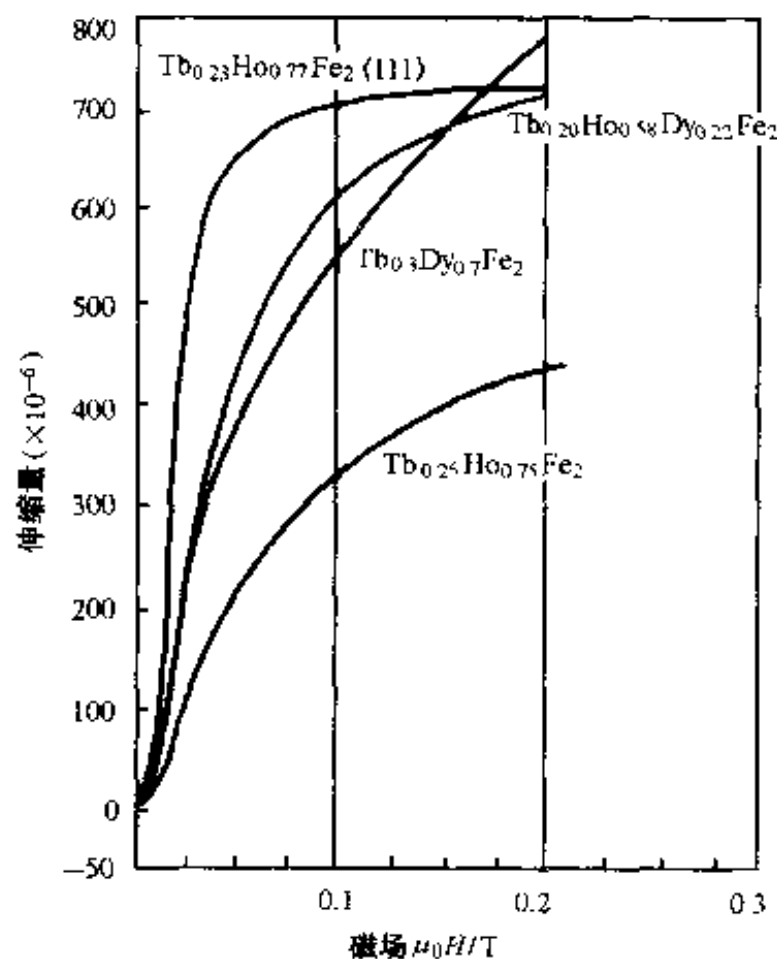


图 9-5 多元系稀土类合金的磁致伸缩特性

DyFe_2 , $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$ (Terfenol-D) 特性的对比。

表 9-4 TbFe_2 、 DyFe_2 、 $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$ 特性的对比

| 性 能 | TbFe_2 | DyFe_2 | $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$ (Terfenol-D) |
|---|----------------------|--------------------|--|
| 磁致伸缩常数 λ_{111} (300 K) | 2.5×10^{-3} | 1×10^{-3} | $(1.5 \sim 2.0) \times 10^{-3}$ |
| 磁各向异性能 $K_1 / (\text{J} \cdot \text{m}^{-3})$ | -7.6×10^6 | $+2.1 \times 10^6$ | ~ 0 (软磁性) |
| 易磁化轴 | $[111]$ | $[100]$ | $[111] \longleftrightarrow [100]$ |
| 居里温度 T_c / K | 704 | 635 | 653 |

材料因制作方法不同性能差别很大。有些制作工艺尽管能发挥出材料的最佳性能,但往往比较昂贵,为此需要做到价格性能兼顾。如图 9-4 所示,在晶体的 $\langle 111 \rangle$ 方向磁致伸缩最大,应尽量使其产生 $\langle 111 \rangle$ 织构,以提高磁致伸缩性能。图 9-6 表示多晶材料各个晶粒 $\langle 111 \rangle$ 取向的示意图,其中:(a) 为随机取向,从材料的整体来看,磁致伸缩常数不可能很大;(b) 中 $\langle 111 \rangle$ 晶向有一定程度的定向排列,磁致伸缩常数有明显提高;(c) 为沿 $\langle 111 \rangle$ 晶向拉长的柱状晶,磁致伸缩常数进一步提高;(d) 所示的材料为一个晶粒(称为单晶),若磁致伸缩的利用方向与 $\langle 111 \rangle$ 晶向平行,则可获得最佳的磁致伸缩效果。图 9-7 表示 $\text{Tb}_3\text{Dy}_7\text{Fe}_{19}$ 的磁致伸缩常数与制作方法的关系,与图 9-6 相对应,(d) 曲线对应区熔法、单晶拉制法;(c) 曲线所示为定向凝固法,是使熔化的材料由一端冷却,由此凝固拉长得到柱状晶。总之,制作方法不同,材料的组织结构不同,从而磁致伸缩性能差别很大。

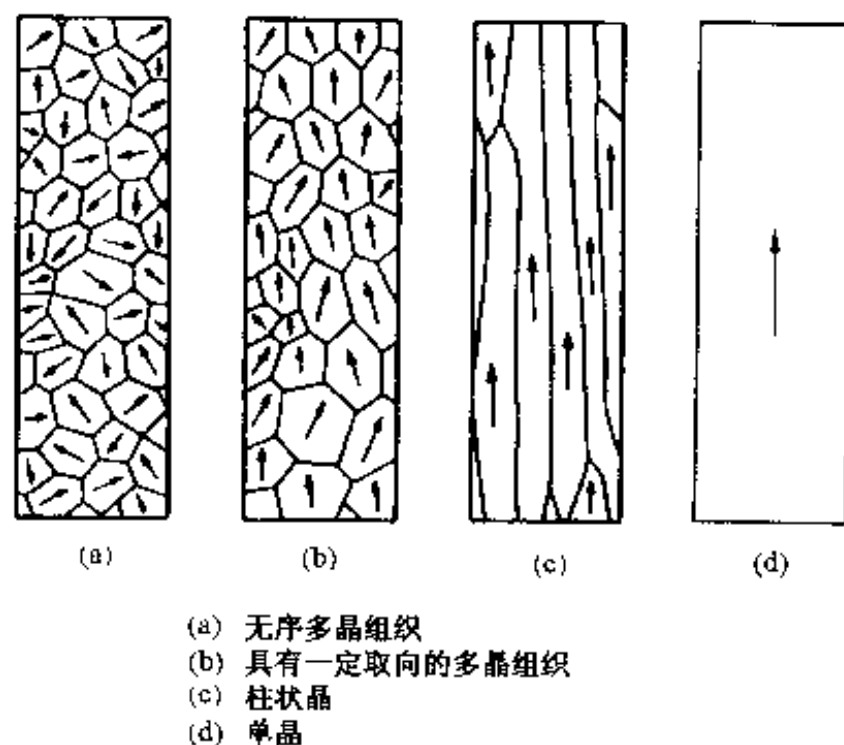


图 9-6 多晶材料晶粒取向的实例。箭头代表 $\langle 111 \rangle$ 方向

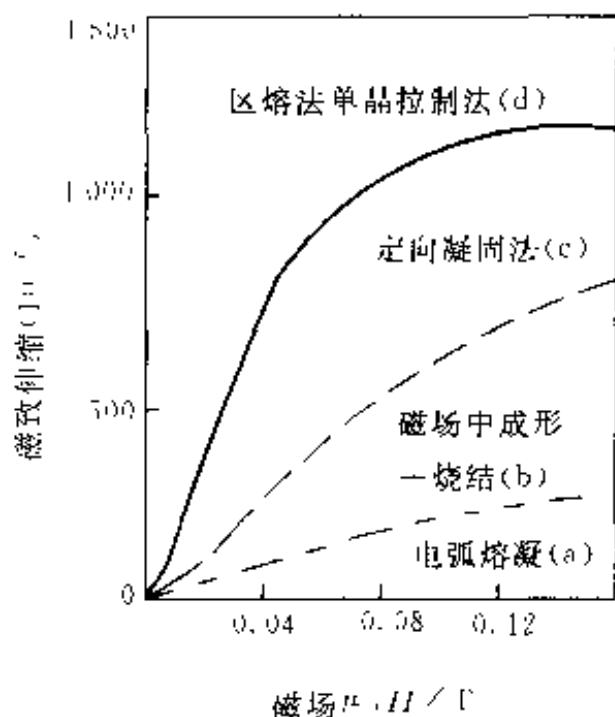


图 9-7 $\text{Tb}_3\text{Dy}_2\text{Fe}_{19}$ 的磁致伸缩与成形工艺的关系 (a)~(d) 分别与图 9-6 相对应

9.1.4 超磁致伸缩材料的应用

与压电材料相比,能产生更大伸缩量的超磁致伸缩材料在各种伺服机构中有广泛的应用前景。在材料的高韧性化、复合化等方面需要改进的技术课题还有不少。

磁致伸缩材料的变形模式有多种,如图 9-8 所示,有仅发生形状变化而体积不发生变化的情况,也有体积发生变化的情况,除此之外,还有通过施加磁场使杨氏模量(ΔE 效应)、压缩系数(ΔK 效应)、弹性系数(ΔG 效应)等弹性特性发生变化,以及磁化状态不随外压及变形等而发生变化等情况。所有这些物理效应,都可用

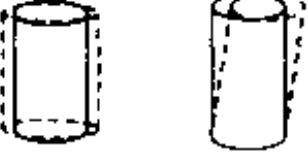
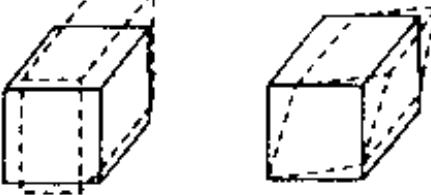
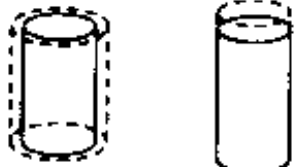
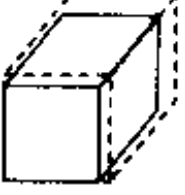
| | 六方晶系 | 立方晶系 |
|----------------------|--|---|
| 体积不发生变化 (仅发生形状变化) |  |  |
| 体积发生变化 |  |  |

图 9-8 磁致伸缩的各种变形模式

于磁致伸缩材料。磁致伸缩材料的应用领域主要包括:① 各类伺服机构;② 磁致伸缩振子(普通磁致伸缩材料已有成功的经验);③ 滤波器件;④ 各种传感器。

而从实用角度需要解决的问题包括:① 散热问题;② 防冲击力的问题(材料的高韧性化);③ 机械放大机构的配置;④ 复合化技术等。

1. 伺服机械

伺服机构是将电信号及磁信号等的能量变换为机械力的机构,已有成功的开发经验。磁致伸缩伺服机构的基本类型有:

- ① 取出由磁场信号感应的伸缩,并使其转化为机械力;
- ② 使磁致伸缩材料复合化,由磁场信号诱发翘曲,并取出机械力。

可以应用这种动作的部件是相当多的。若将计算机比作人的大脑,传感器比作神经,则伺服机构相当于人的肌肉。包括一些构想在内,伺服机构可以做成下述的机械动作部件:

- ① 微机械的各种伺服器(21世纪的热门技术);
- ② 计算机设备的驱动部件(打印头、各种转换器等);
- ③ 机器人的肌肉机构;
- ④ 电子电动部件(VTR、照相机、直线马达等);
- ⑤ 防止公害的自动化部件(阀门控制);
- ⑥ 运输设备及车辆部件(阀控制、引擎的拉杆开闭等)。

图9-9是单纯利用磁致伸缩尺寸变化对喷嘴进行控制的示意图。超磁致伸缩控制棒置于基板之上,棒上绕有线圈,线圈中通以电流产生磁场,该磁场使控制棒收缩,由于棒前端加工成圆锥状,精细调整控制棒与喷嘴间的间隙,即可通过磁致伸缩量的大小来调节喷嘴流量。像这类精细位置的控制在各种机器设备中应用

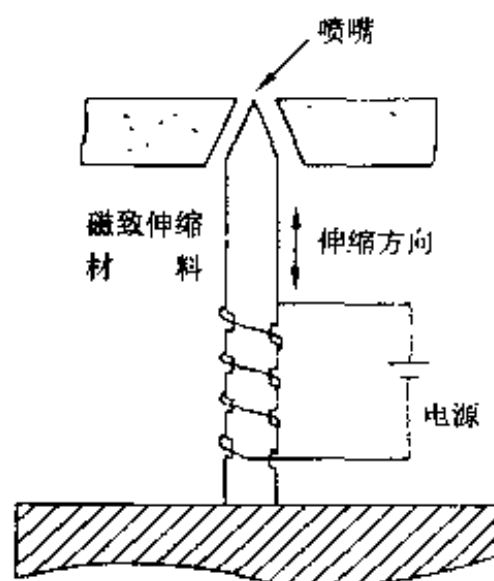


图 9-9 对喷嘴进行控制的示意图

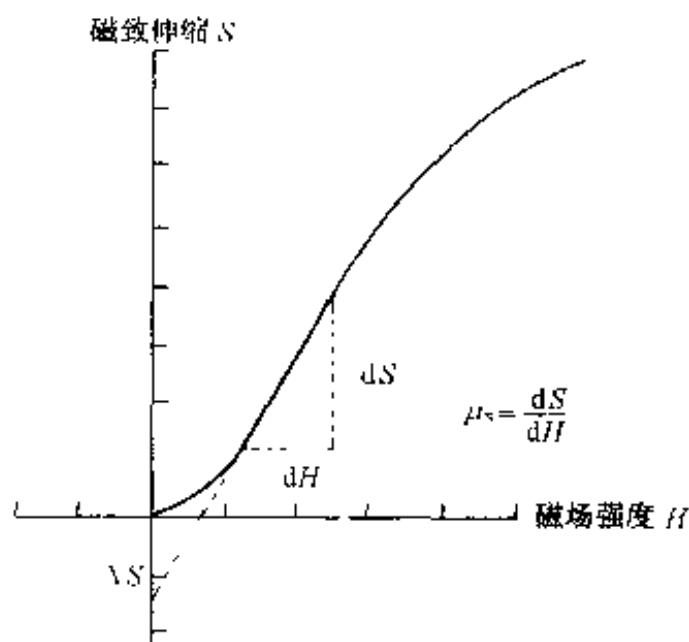


图 9-10 磁致伸缩材料的正确利用方法

广泛。

如果线圈单位长度的匝数为 n , 电流为 i , 则其产生的磁场强度 $H = ni$ 。一般要利用图 9-10 所示曲线的直线区域, 若其斜率为 μ_s , 则由磁场强度 H 获得的磁致伸缩 S 可表示为

伸缩 S 可表示为

$$S = \mu_s H - \Delta S \quad (9-1)$$

式中之所以减去 ΔS 是为了对低磁场时伸缩率小的部分加以补偿。而且, 当往复利用磁致伸缩时, 由于残留磁化等的影响, 即使无磁场 ($H=0$) 时, 伸缩也不恢复到 0, 如图 9-11 所示。对于精密控制等应用中的这种回线特性, 必须加以考虑和克服。

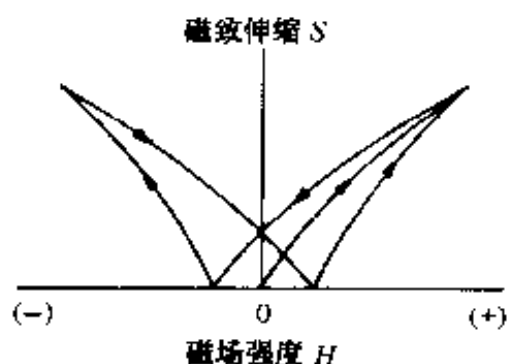


图 9-11 施加交变磁场时的磁致伸缩变化

2. 磁致伸缩振子

磁致伸缩振子由块状磁致伸缩材料做成, 或采用机械的共振方式, 或采用非共振的强制振动方式。按构造, 有方块形振子和圆环形振子等形式, 其共振频率 f_0 分别由式 (9-2) 和 (9-3) 给出。

$$f_0 = \left(\frac{E}{\rho} \right)^{1/2} / (2l) \quad (\text{方块形振子}) \quad (9-2)$$

$$f_0 = \left(\frac{E}{\rho} \right)^{1/2} / (2\pi R) \quad (\text{圆环形振子}) \quad (9-3)$$

式中, E 为铁磁性体的杨氏模量; ρ 为密度; l 为方块形振子振动方向的长度; R 为圆环形振子的平均半径。另外, 以方块形振子为例, 当磁致伸缩为 $\Delta l/l$ 时, 对应的应力为

$$\sigma = E \left(\frac{\Delta l}{l} \right) \quad (9-4)$$

上述基本构造的超磁致伸缩振子在许多设备中有广泛应用, 例如:

- ① 共振型振子: 超声波焊机、切割机、声纳 (鱼群探知器、测深仪等);
- ② 强制振动子: 医疗器具、粉碎机、高速马达、压延设备。

在这些用途中, 都需要较大的振动振幅, 因此对磁致伸缩材料的强度有较高要求。

对于磁致伸缩振子来说, 除上述的基本特性之外, 由下式表示的机电耦合常数 k 也非常重要:

$$k^2 = \frac{\text{弹性能}}{\text{磁能} (\approx \text{电能} \text{①})} \quad (9-5)$$

① 超磁致伸缩材料的磁致伸缩效果, 源于线圈中电流的电能。

表 9-5 中给出几种典型材料的 k 值。

表 9-5 各种磁致伸缩材料的机电耦合系数

| 材 料 | k |
|--|-----------|
| Ni | 0.2~0.3 |
| 坡莫合金(Ni-Fe) | 0.2~0.35 |
| 非晶态合金(Fe-Co-Si-B) | 0.95 |
| Ni 系铁氧体 | 0.18~0.26 |
| Tb _(0.27~0.3) Dy _(0.7~0.3) Fe _(1.9~2.0) | 0.7~0.75 |

(9-5)式中 k 的意义与(4-13)式的系数之间具有下式所表示的关系:

$$k \propto \frac{\lambda_s M_s}{K_u} \quad (9-6)$$

由上式可以看出,磁致伸缩常数 λ_s 较大、饱和磁化强度 M_s 较高、单轴磁各向异性 K_u 较低时机电耦合常数较高。

3. 滤波器件

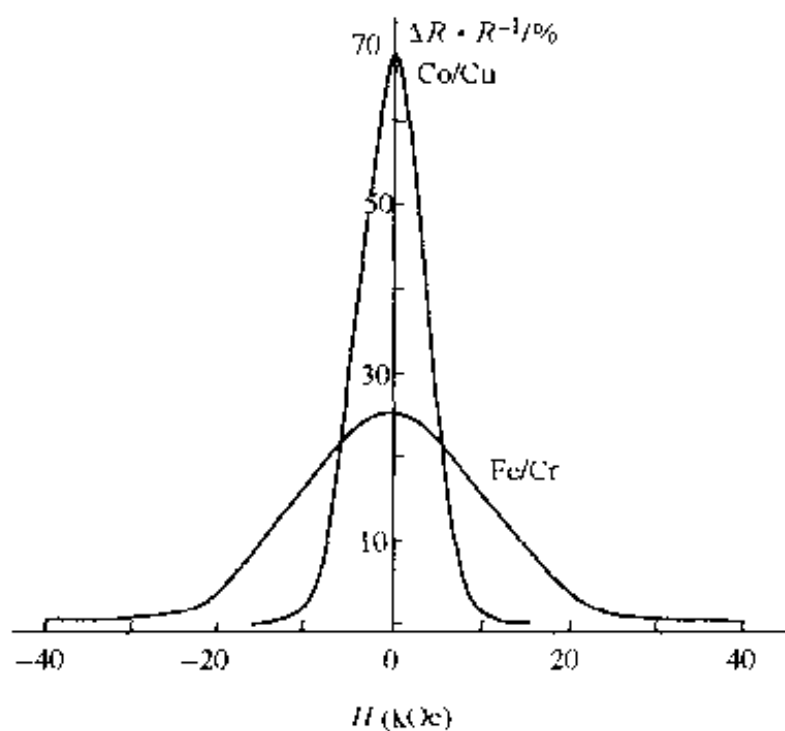
滤波器的功能是,从含有多种频率的信号中,只允许通过所需要的频率成分,而滤掉不需要的频率成分。为完成滤波功能,传统的方法有两种:① 由电感、电容构成滤波电路;② 采用机械共振方式。应元器件小型化、集成化的要求,滤波器正向着平面结构等微细化的方向发展。作为滤波元件,近年来压电陶瓷开发进展显著,并已达到实用化。

超磁致伸缩材料用于滤波元件的功能,是基于 4.4 节所述的磁致伸缩机械波的发生及传输效应,一般以块体材料所发生的弹性波,以薄膜材料发生的共振表面波为主,其应用对象主要有机械滤波器、可变频率变换器、延迟电路元件等。

9.2 巨磁电阻(GMR)效应和超巨磁电阻(CMR)效应

众所周知,磁场可以使许多金属的电阻发生改变,只不过变化率很小,一般不超过 2%~3%,这种由磁场引起电阻变化的现象称为磁电阻(magnetoresistance, MR)效应。表征磁电阻效应大小的物理量为 MR 比,其定义由磁电阻系数 $\eta = (R_H - R_0)/R_0 = (\rho_H - \rho_0)/\rho_0$ 给出,其中 R_H (ρ_H) 为磁场为 H 时的电阻(率), R_0 (ρ_0) 为磁场为零时的电阻(率)。

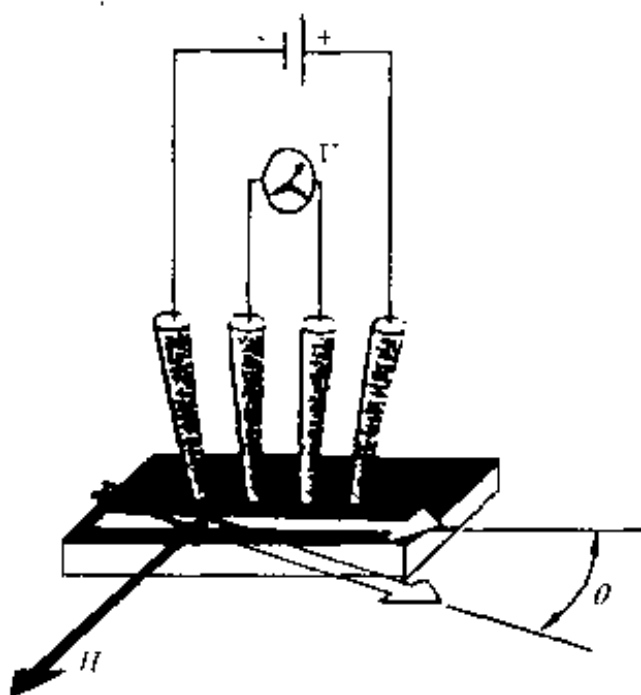
1988 年, Baibich 等人发表了惊人的发现,在由 Fe, Cr 交替沉积而形成的多层膜 $(\text{Fe/Cr})_N$ (N 为周期数)中,发现了超过 50% 的 MR 比,由于这个结果远远超过



(a) Fe/Cr Co/Cu 多层膜的电阻变化率与外磁场的关系曲线



(b) 多层膜结构示意图



(c) 四探针法示意图

图 9-12 巨磁电阻效应

$$1 \text{ Oe} = 79.6 \text{ A/m}$$

了多层膜中 Fe 层 MR 比的总和,故称这种现象为巨磁电阻(giant magnetoresistance, GMR)效应。图 9-12 是这种多层膜的结构示意图及 MR 比 $\Delta R/R$ 与外加磁场 H 的关系曲线。1993 年, Helmut 等人又在类钙钛矿结构的稀土锰氧化物中观测到了超巨磁电阻(colossal magnetoresistance, CMR)效应,其 MR 比比 GMR 还大,前者的 $\eta = \Delta R/R$ 可达 $10^3 \sim 10^6$, 见图 9-13。新近发现的隧道结巨磁电阻(tunneling magnetoresistance, TMR)效应,进一步引起世界各国的极大关注。IBM 和富士通公司已研制出 $\Delta R/R$ 为 22% 和 24% 的 TMR 材料。国际上许多实验室相继开展了 GMR 的研究工作,在不长的时间里取得了引人瞩目的理论及实验成果,并使研究成果迅速进入应用领域。1995 年,美国物理学会将 GMR 效应

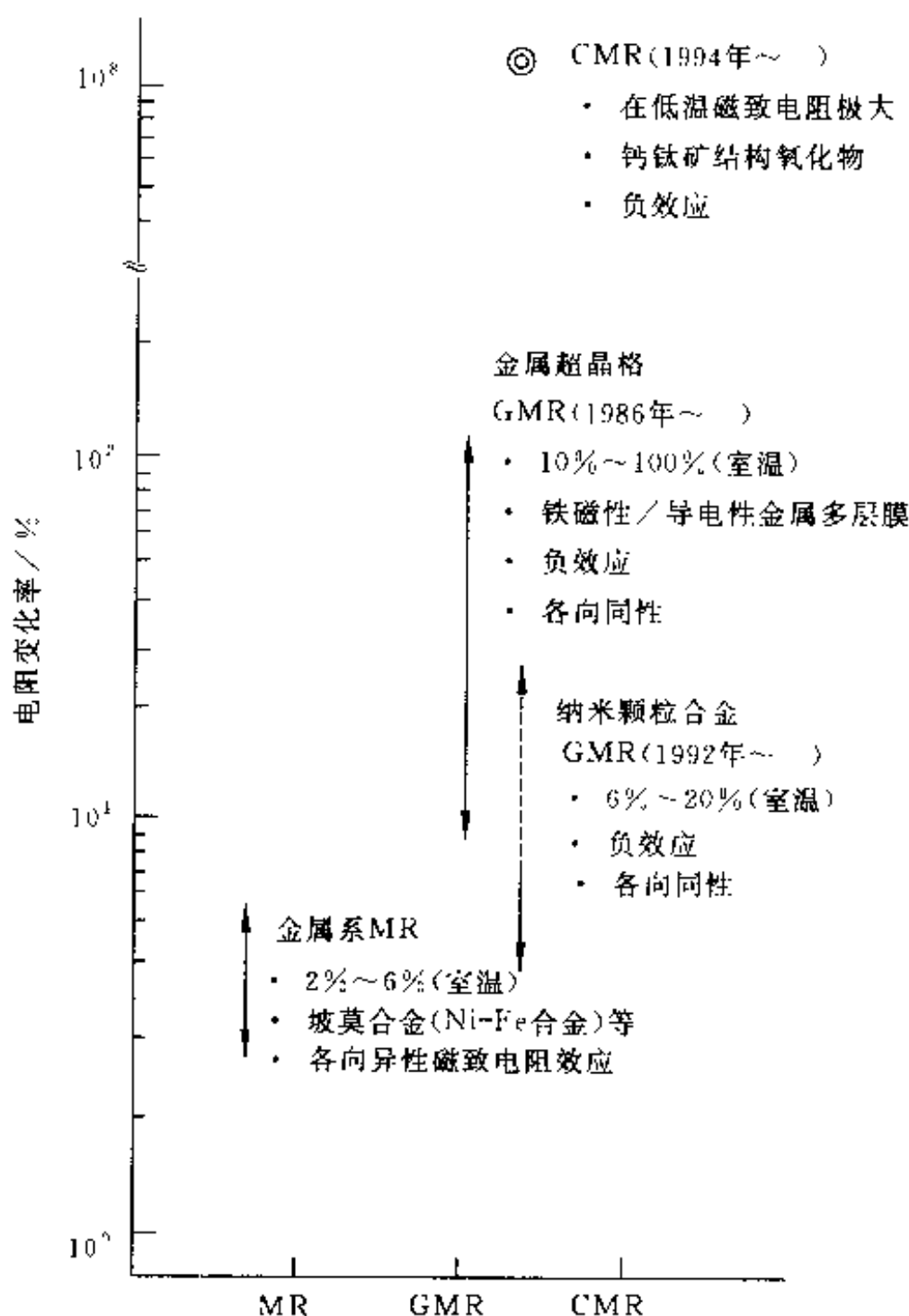


图 9-13 MR 效应与材料的进展

列为当年凝聚态物理中五个研究热点的首位。

目前,已发现具有 GMR 效应的材料主要有多层膜、自旋阀、颗粒膜、非连续多层膜、氧化物超巨磁电阻薄膜等五大类。其中,纳米磁粉、磁膜的层间耦合及介观磁性都涉及到复杂的动力学、磁有序系统的电子微结构理论计算、微磁显微学与模型等。GMR,CMR,TMR 效应将在小型化和微型化高密度磁记录读出头、随机存储器 and 传感器中获得重要应用。作为一种高新技术的基础,国内外正由基础研究向应用、开发和产业化方向发展。下面将针对正在开发中的各种 GMR 和 CMR 材料、机理及应用加以简单介绍。

9.2.1 金属超晶格 GMR 效应

按 2.6.5 节所述,由 3d 过渡族金属铁磁性元素或其合金和 Cu、Ag、Au 等导体层构成图 2-33(b)所示的金属超晶格,在满足下述三个条件的前提下,人们发现了金属超晶格 GMR 效应:

(1) 在铁磁性导体/非磁性导体超晶格中,如图 9-14(a)所示,构成反平行自旋结构(零磁场)。相邻磁层磁矩的相对取向能够在外磁场作用下发生改变。更一般地说,体系磁化状态可以在外磁场作用下发生改变。例如,金属超晶格系统:

铁磁性层: Fe,Co,Ni 及由这些元素构成的合金;

非磁性导体层: Cu,Ag,Au 等贵金属;Cr。

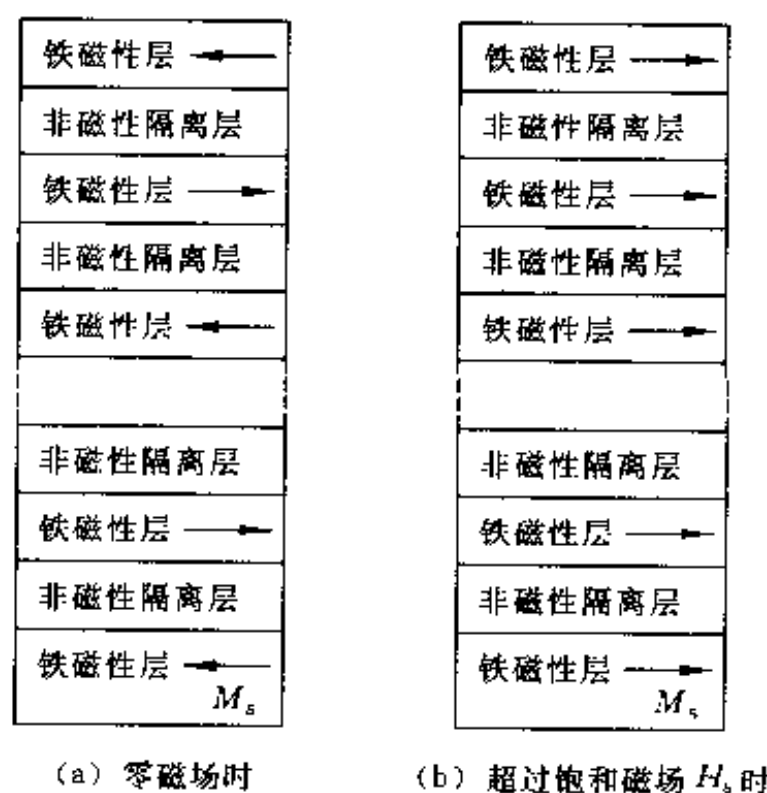


图 9-14 GMR 多层膜的自旋配置

(2) 金属超晶格的周期(每一重复层的厚度)应比载流子的平均自由程短。

例如,Cu 中电子的平均自由程大致在 34 nm 左右,实际上,Cr 及 Cu 等非磁性

导体层的厚度一般都在几纳米以下。

(3) 自旋取向不同的两种电子(向上和向下),在磁性原子上的散射差别必须很大。

1988年 Baibich 等人就是以 Fe 和非磁性导体间隔层 Cr 交互积层,形成 Fe/Cr 金属超晶格,发现了巨磁电阻效应,图 9-15 为其结果的一例。图中纵轴是从外加磁场为零时的电阻 $R(H=0)$ 为基准归一化的相对阻值,横轴为外加磁场。Fe 膜厚 3 nm, Cr 膜厚 0.9 nm, 积层周期为 60, 构成超晶格。通过外加磁场,其电阻降低达到大约 50%。

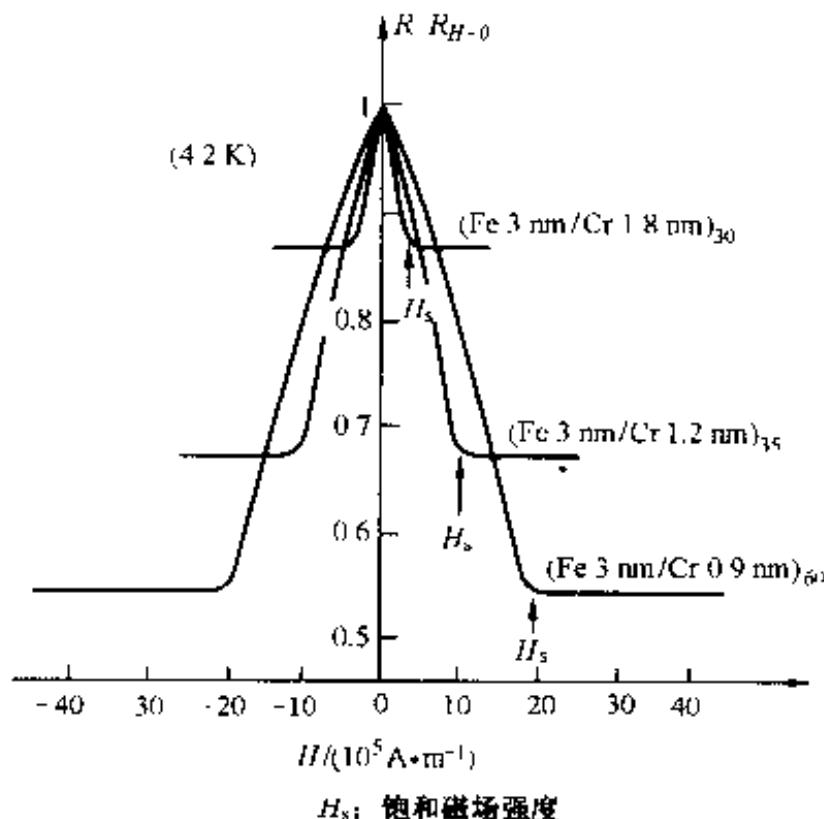


图 9-15 Fe/Cr 多层膜的 GMR(4.2 K)效应

上述研究及 Grünberg 等人的研究证实,铁磁性层的自发磁化 M_s ,在零磁场下为反平行排列,而在饱和磁场 H_s 以上的外加磁场下,如图 9-12(b)、图 9-14(b)所示,自发磁化变为平行排列。而 GMR 效应正是与这种转变过程相关联。此后,发现 Co/Cu 超晶格系统 MR 效应更高、饱和磁化强度 H_s 更低,因此对它的研究日趋活跃。其中,典型的金属超晶格系统有: Co/Cu, (Co-Fe)/Cu, Co/Ag, (Ni-Fe)/Cu, (Ni-Fe)/Ag, (Ni-Fe-Co)/Cu, (Ni-Fe-Co)/Cu/Co 等。

通过上述系统的研究完全确认,超晶格巨磁电阻效应的机制与 4.2 节所讨论的坡莫合金(Ni-Fe 合金)及 Ni-Co 合金所显示出的各向异性磁致电阻效应是完全不同的,其主要依据是:

- ① 电阻变化率大(巨磁电阻效应);
- ② 负效应(随磁场增强,电阻只是减小而不是增加)。一般的磁致电阻效应有

纵效应和横效应之分,前者随磁场的增强电阻增加,后者随磁场的增强电阻减小。而图 9-16 所示的 GMR 效应则不然,无论 $H \perp I$, 还是 $H // I$, 磁场造成的效果都是使电阻减小;

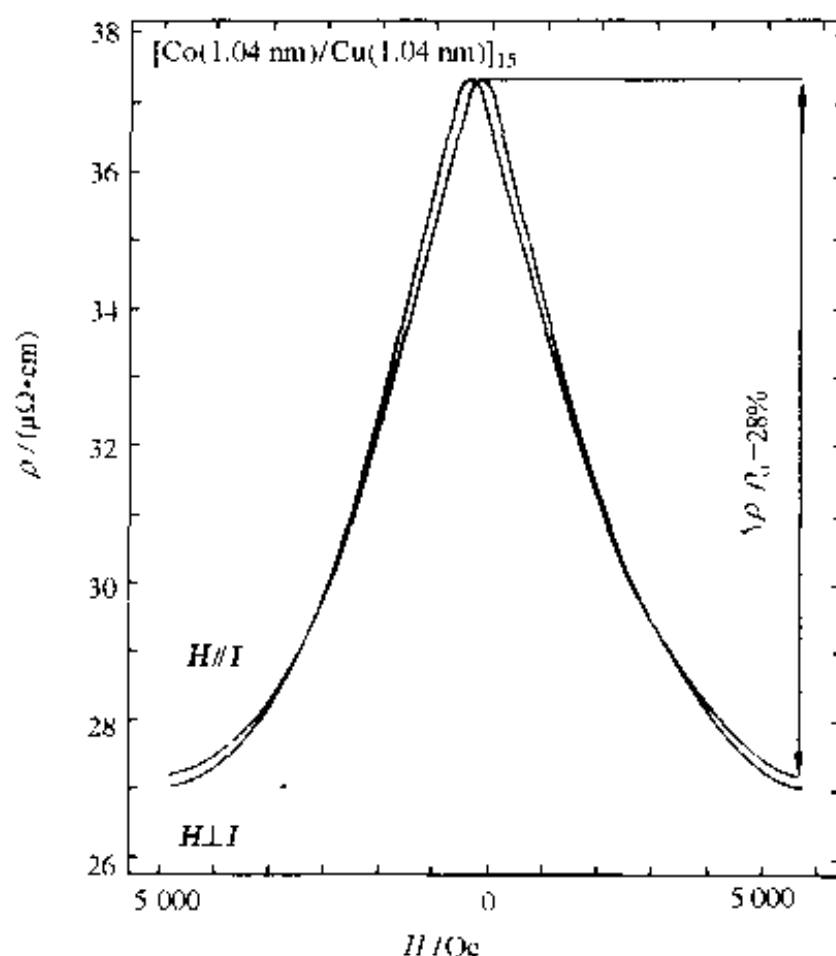


图 9-16 Co/Cu 超晶格的巨磁电阻效应与磁场(H)-电流(I)方向间的关系

③ 电阻变化与磁化强度-磁场间所成的角度无关;

④ GMR 效应对于非磁性导体隔离层的厚度十分敏感。如图 9-17 所示,在任意单位下,相对于隔离层厚度,最大 MR 比呈现出振动特性,由此可以看出非磁性导体隔离层厚度的影响。随非磁性导体隔离层厚度的增加,电阻变化趋缓。对于 Co/Cu 系来说, P_1, P_2, P_3 三个峰位分别在 1 nm, 2 nm, 3 nm 附近,显示出较好的周期性;

⑤ 具有积层数效应。以 Fe/Cr, Co/Cu 系超晶格为例,在 60 层以下,随积层数增加,MR 比增加(逐渐趋于最大)。

基于金属超晶格 GMR 的上述特征,可以确认它与坡莫合金等中看到的各向异性磁致电阻有完全不同的机制,定性解释如下。

早在 1856 年,英国著名物理学家 W. 汤姆逊就发现了磁致电阻现象。但直到 20 世纪 20 年代,量子理论建立以后,物理学家才能解释该现象的成因。针对铁磁性过渡金属元素非整数磁矩问题,Stoner 提出了能带劈裂交换模型(见图 9-18)。由于交换作用,对磁矩有贡献的 d 电子的能带产生劈裂,自旋向上的 d 电子能带降

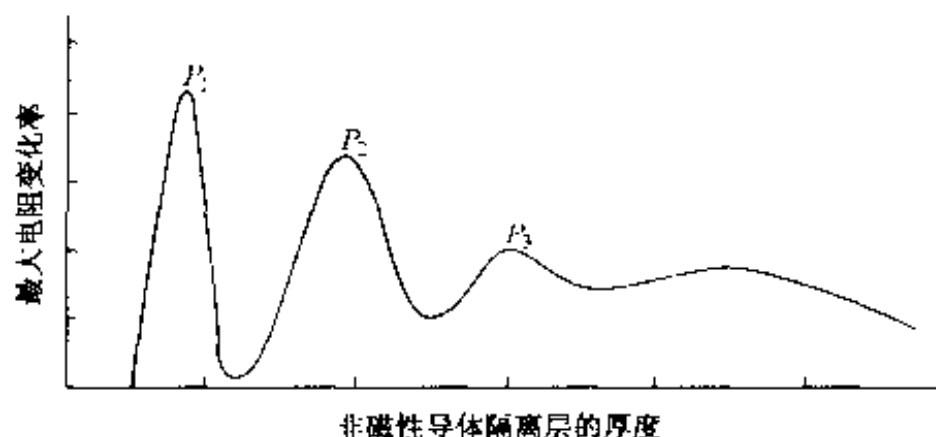
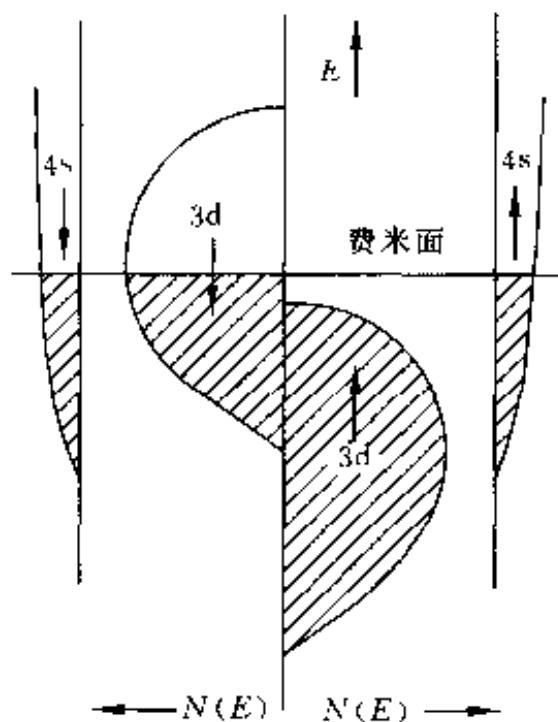


图 9-17 非磁性导体隔离层厚度对巨磁电阻效应的影响

到费米能级以下,因而,自旋向下的电子要比自旋向上的电子少,二者的差异造成了铁磁过渡金属元素原子磁矩的非整数性。

图 9-18 过渡金属的态密度函数 $N(E)$ 示意图

受这一模型的启示,英国著名物理学家、诺贝尔奖获得者 N. F. Mott 提出一个关于铁磁性金属导电的理论,即所谓二流体模型:Mott 认为,在铁磁金属中,导电的 s 电子要受到磁性原子磁矩的散射作用(即与局域的 d 电子作用),散射的几率取决于导电的 s 电子自旋方向与固体中磁性原子磁矩方向的相对取向。进一步的实验表明,自旋方向与磁矩方向一致的电子受到的散射作用很弱,自旋方向与磁矩方向相反的电子则受到强烈的散射作用,而传导电子受到散射作用的强弱直接影响到材料电阻的大小。

关于 GMR 起因的理论模型,正是以上述 Mott 的铁磁金属电导理论为基础的。考虑图 9-19 所示的多层膜样品中,传导电子在不同外加磁场作用下的运动情况。图 9-19(a)是外场为零时电子的运动状态。此时,多层膜中同一磁层中原子的

磁矩沿同一方向排列,而相邻磁层原子的磁矩反平行排列,这时多层膜中传导电子的运动状态是怎样的呢?根据 Mott 的二流体模型,传导电子分成自旋向上与自旋向下的两组,由于多层膜中非磁层对两组自旋状态不同的传导电子的影响是相同的,所以只考虑磁层产生的影响。

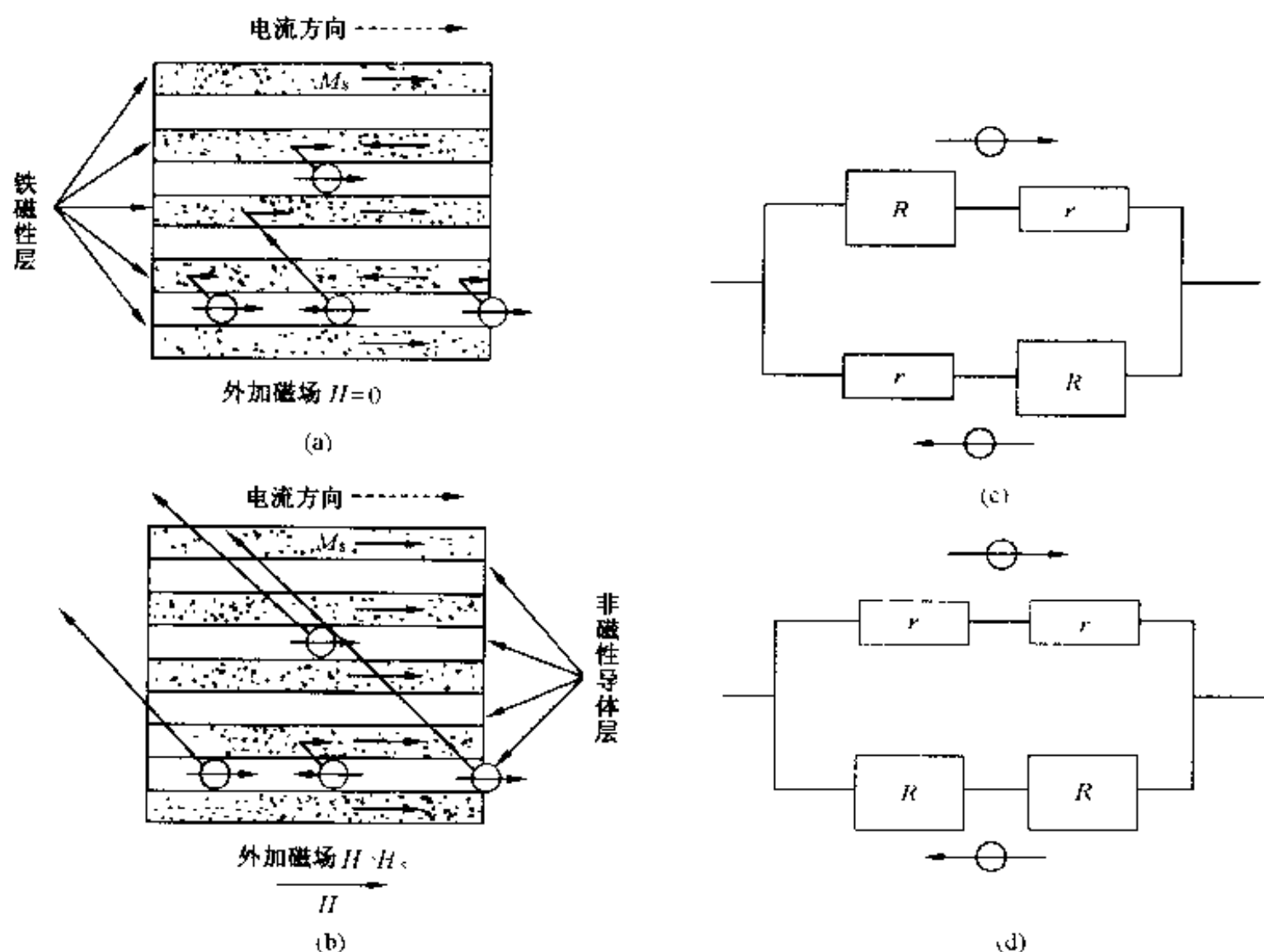


图 9-19 根据 Mott 的电子二流体模型对金属超晶格 GMR 的解释

(a) 相邻磁层磁矩反平行排列; (b) 相邻磁层磁矩平行排列;

(c) 磁矩反平行排列时电阻网络示意图; (d) 磁矩平行排列时电阻网络示意图

由图 9-19(a)可见,两种自旋状态的传导电子都在穿过磁矩取向与其自旋方向相同的一个磁层后,遇到另一个磁矩取向与其自旋方向相反的磁层,并在那里受到强烈的散射作用,也就是说,没有哪种自旋状态的电子可以穿越两个或两个以上的磁层。在宏观上,多层膜处于高电阻状态,这可以由图 9-19(c)的电阻网络来表示,其中 $R > r$ 。图 9-19(b)是外加磁场足够大,原本反平行排列的各层磁矩都沿外场方向排列的情况。可以看出,在传导电子中,自旋方向与磁矩取向相同的哪一半电子可以很容易地穿过许多磁层而只受到很弱的散射作用,而另一半自旋方向与磁矩取向相反的电子则在每一磁层都受到强烈的散射作用。也就是说,有一半传导

电子存在一低电阻通道。在宏观上,多层膜处于低电阻状态。图 9-19(d) 的电阻网络即表示这种情况。这样就产生了 GMR 现象。

上述模型的描述是非常粗略的,而且只考虑了电子在磁层内部的散射,即所谓的体散射。实际上,在磁层与非磁层界面处的自旋相关散射有时更为重要,尤其是在一些 GMR 较大的多层膜系统中,界面散射作用占主导地位。

上述 GMR 金属超晶格,多由离子束外延等方法制作,其膜厚要比由 (2-10) 式表示的由晶格热振动及晶格缺陷决定的平均自由程更小些。实际上,在 GMR 超晶格中,非磁性导体层的厚度一般在数纳米以下,这样积层界面的散射更显得重要。因此,在现有的成膜方法 (MBE、离子束溅射、溅射镀膜、真空蒸镀、电镀等) 中,如何获得完整的界面也是一个重要的研究课题。

考虑到在磁头等方面的应用,需要低磁场 GMR 材料 (饱和磁化强度 M_s 、GMR 效应与磁场强度之比小),正在开发的用于这种目的的材料有 Ni-Fe 系合金等。例如,使非磁性导体层加厚,磁性层间的磁耦合变弱,从而产生与图 9-17 第 2 个峰 P_2 对应的 GMR 效果 (见图 9-20)。将一层 NiFe 层与反铁磁性 FeMn 层相邻积层,FeMn 层对铁磁性 NiFe 层的磁化产生钉扎作用,而另一层 NiFe 层不与 FeMn 层相邻,铁磁性 NiFe 层的磁化处于自由状态,形成 FeMn/NiFe/Cu/NiFe 的积层结构,如图 9-21 所示,构成所谓自旋阀结构,这样就可以实现仅使自由层的磁化发生翻转。采用这种自旋阀膜层结构,GMR 效应大约为 $4\%/Oe$ ($1Oe = 79.8 A/m$)。

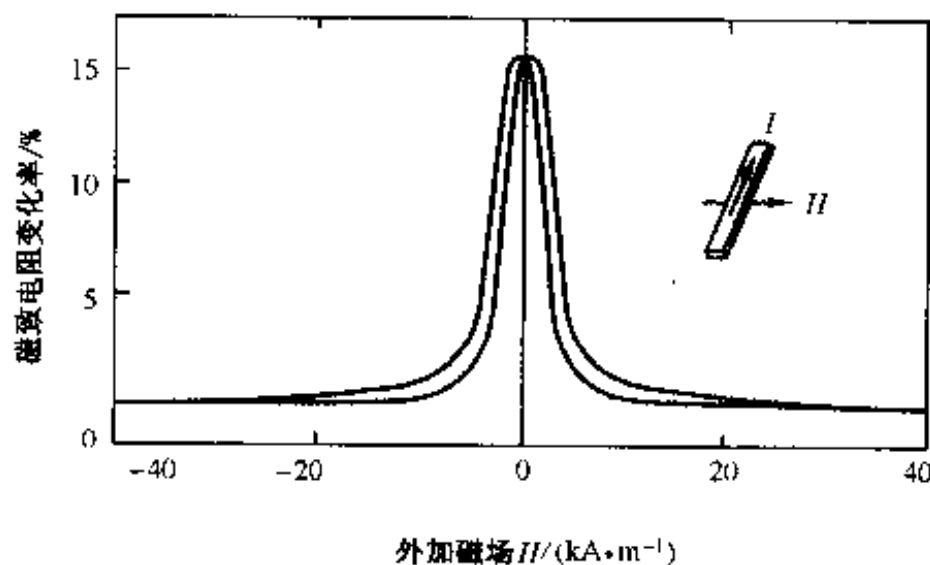


图 9-20 金属超晶格 (Ni-Fe-Co)/Cu/Co 的 GMR 效应
 $Ni_{80}Fe_{15}Co_5$ (3 nm)/Cu (2 nm)/Co (3 nm) 相当于图 9-17 的 P_2

9.2.2 纳米颗粒合金中的 GMR 效应

巨磁电阻效应是磁性纳米材料中较为普遍的现象,在铁磁颗粒的尺寸及其间距小于电子平均自由程的条件下,就有可能呈现 GMR 效应。纳米颗粒合金是指

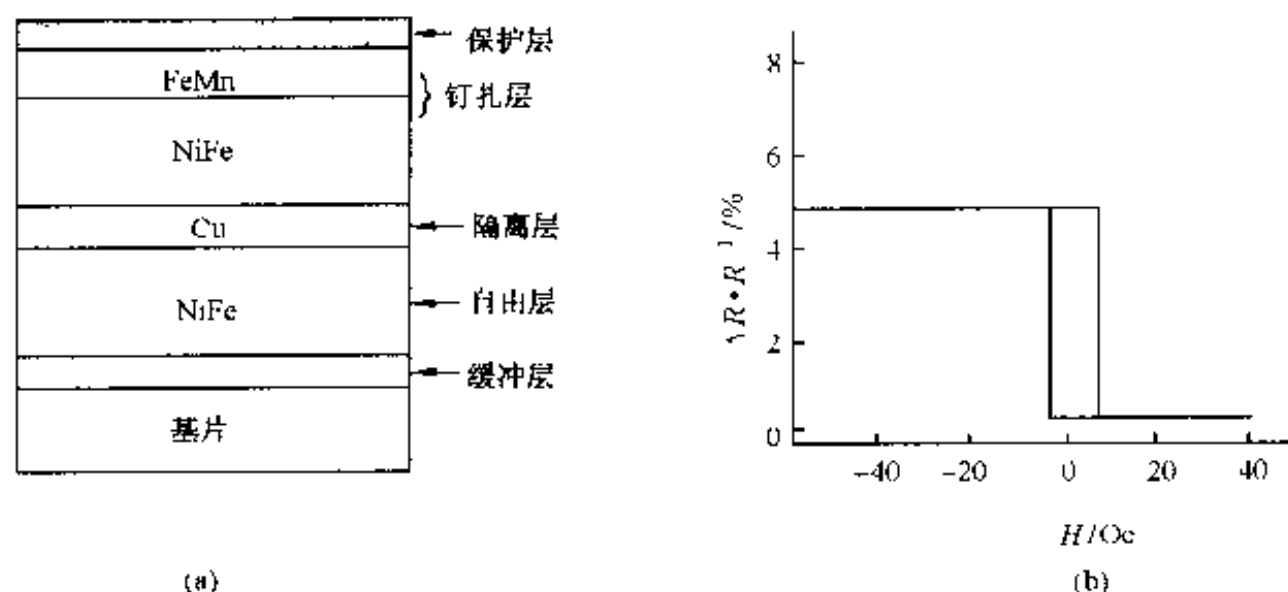


图 9-21 自旋阀结构示意图及其 $\Delta R/R$ 与外磁场的关系曲线

纳米量级的铁磁性相与非磁性导体相非均匀析出所构成的合金。纳米颗粒合金是 20 世纪 90 年代初开发出的新材料,其 GMR 效应如图 9-13 所示。其形态有:纳米颗粒薄膜,纳米颗粒薄带(甩带法),纳米颗粒块体合金。其化学成分与金属超晶格相似:铁磁性相金属:Fe,Co,Ni-Fe;非磁性导体相金属:Cu,Ag,Au。

例如 Fe,Co 微颗粒镶嵌于 Ag,Cu 薄膜中而构成 Fe-Ag,Co-Ag,Co-Cu 等纳米颗粒薄膜,其中 Fe,Co 与 Ag,Cu 固溶度很低,因此不构成合金,亦难形成化合物,而以纳米颗粒的形式弥散于薄膜中,所以颗粒膜区别于合金、化合物,属于非均匀相组成体系。颗粒膜中丰富的异相界面对电子输运性质和磁、电、光等特性有显著的影响,控制其组成比例、颗粒尺寸、形态就可以对颗粒膜的特性进行人工剪裁。

纳米颗粒合金中的 GMR 效应最早是在溅射 Cu-Co 合金单层膜(膜厚数百纳米)中发现的,它表现出比较大的负效应(室温下,在 160 kA/m 的磁场下,MR 比最大达 7%)。从电流与磁场方向的关系看,纵效应、横效应是一致的,即显示出各向同性,这些与金属超晶格的 GMR 效应是一致的。Cu-Co 合金单层膜系统中的母相为 Cu,其微观组织为,在母相中弥散分布着 Co 纳米颗粒相,后者具有磁矩。当传导电子在 Cu 母相中流过时,电子的自旋会受到 Co 纳米颗粒相的散射作用。与金属超晶格相类似,纳米颗粒合金中的 GMR 效应正是源于此。

多层膜巨磁电阻效应源于与自旋相关的电子散射,因此从本质上讲,纳米颗粒合金与多层膜并无多大差别。从多层膜的巨磁电阻效应延伸到纳米颗粒合金是顺理成章的,它们有内在的必然性。电子在纳米颗粒膜中输运时,将受到磁性颗粒与自旋相关的散射,该散射源于磁性颗粒的体散射以及磁性颗粒的表面(界面)散射。实验与理论表明,纳米颗粒膜中巨磁电阻效应主要源于界面散射,它与颗粒直径成反比,或者说与颗粒的比表面积成正比关系。例如对 $Co_{20}Ag_{80}$ 纳米颗粒膜的巨磁电阻效应与钴颗粒半径的倒数($1/r$)成很好的线性关系,见图 9-22。

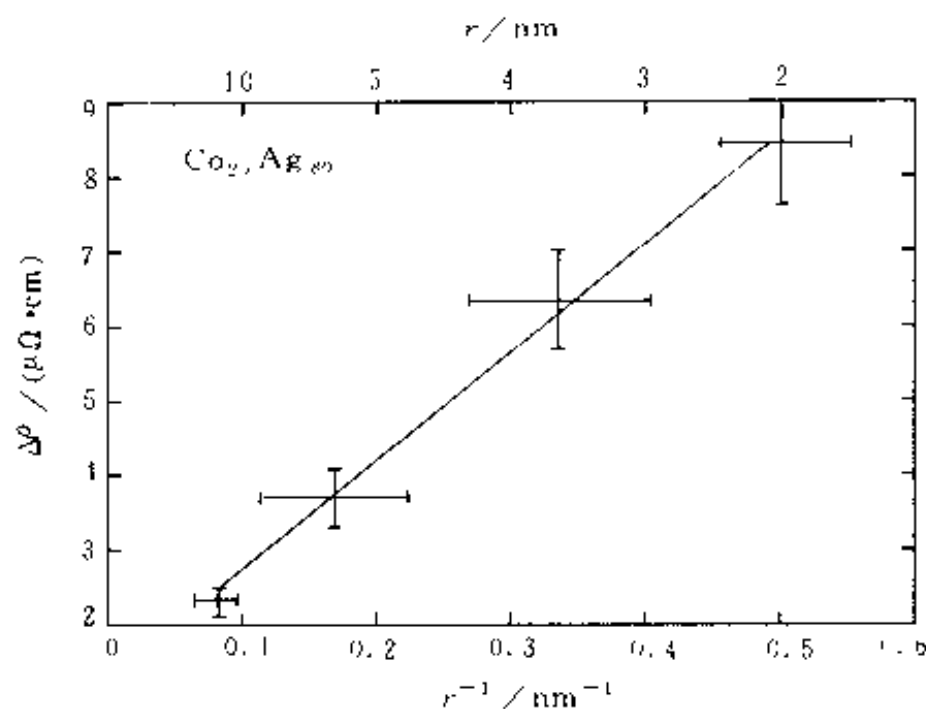


图 9-22 $\text{Co}_{20}\text{Ag}_{80}$ 颗粒膜的巨磁电阻效应与 Co 颗粒半径的关系曲线

从材料制备工艺角度来看,为了实现磁场对电子自旋散射的有效控制,以满足不同的应用要求,在非磁性导体母相(Cu、Ag、Au)中弥散析出铁磁性纳米颗粒(Fe、Co、Ni-Fe)过程中,需要对下述影响微观组织的因素进行精细控制:

- ① 铁磁性颗粒的平均粒径、形状、分布及平均间距;
- ② 电子在非磁性母相中的平均自由程;
- ③ 电子在铁磁性颗粒相中的平均自由程,与电子自旋相关的散射系数;
- ④ 相界面对不同自旋电子的散射系数;
- ⑤ 合金成分。

颗粒粒径越小,其表面积越大,从而界面所起的作用越大。 $\text{Co}_x\text{Ag}_{1-x}$ 颗粒膜的巨磁电阻与 Co 含量(x)之间的关系见图 9-23,大约在 $x=22\%$ 组成时呈现巨磁电阻效应极大值,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在铁磁颗粒体积分数为 $15\%\sim 25\%$ 之间。这可以这样来理解:当磁性颗粒体积分数低时,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,亦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。然而,随着磁性颗粒体积分数的增加,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,亦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,在一定浓度时会形成磁畴结构,巨磁电阻效应将消失,于是在一定铁磁颗粒体积分数时将呈现巨磁电阻效应极大值。理论研究表明,当铁磁颗粒尺寸与电子平均自由程相当时,巨磁电阻效应最显著。除颗粒尺寸外,巨磁电阻效应还与颗粒形态相关,对合金进行退火处理可以促使进一步相分离,从而影响巨磁电阻效应。

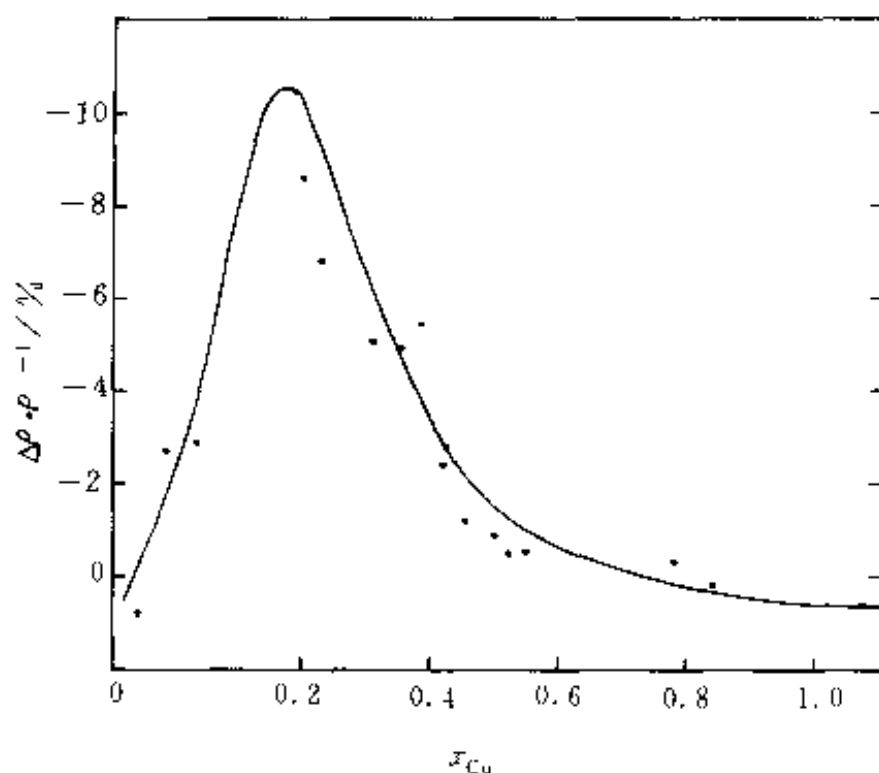


图 9-23 Co_xAg_{1-x} 颗粒膜的巨磁电阻效应与 Co 含量 x 的关系

纳米颗粒合金膜可以采用共蒸发、共溅射、离子注入以及化学工艺制备。实验室中常采用磁控溅射、离子束溅射等方法,所用的靶材为所需组分的复合靶、镶嵌靶,例如 Co-Ag 颗粒膜的靶。采用在 Ag 靶上贴 Co 片,调整二者的相对面积,可以制备出不同 x 值的 Co_xAg_{1-x} 颗粒膜。当 Co 颗粒的体积百分比低于 Ag 时,Co 以微颗粒的形式嵌于 Ag 膜中。

除颗粒膜之外,急冷薄带、块体合金等纳米固体都可产生纳米颗粒 GMR 效应。金属微观组织的控制技术是该系列 GMR 效应的关键。

纳米固体可采用熔淬、机械合金化以及熔融淬冷等工艺制备。所谓熔淬 (melt-spun),是将合金高温熔化,然后将熔体喷射到热容量大的铜辊上甩带急速冷却而形成亚稳态的合金。低温退火促使相分离,可以制备成数十微米厚度的长条薄带。与形成颗粒膜的条件一样,必须选择在高温下可以均匀合金化,但室温下不相固溶的二元或多元组成。目前研究最多的是 Co-Cu 系。根据相图,在 422°C , Co, Cu 之间基本上不相固溶,但高温淬冷后仍存在一定固溶度的亚稳相,低温退火后可促进相分离,使 Co 以微颗粒形式存在于 Cu 基体中。随着相分离完成,巨磁阻效应随之增大,熔淬薄带的 GMR 与颗粒膜大致相近。Co-Ag 二元相图与 Co-Cu 不一样,Co 与 Ag 即使在熔融的液态中固溶量亦不大,因此采用熔淬工艺制备 Co-Ag 纳米微晶固体存在一定的困难。

机械合金化亦是制备纳米固体十分有用的手段。通常采用高能球磨机进行机械合金化,粉料必须适当细小,研磨时不加液体介质,球料之比可高达 10:1,球磨时间通常高于 40 h。可以合成多种亚稳态材料,例如非晶、纳米微晶的金属、合

金、金属陶瓷等复合材料。在球磨过程中,通过钢球的撞击使粉料间反复进行冷焊和断裂,产生大量的形变与缺陷,通过原子扩散而合金化。这里的纳米微晶并不意味着颗粒本身达到纳米量级,而是颗粒是由纳米微晶所组成,颗粒本身往往是微米或亚微米量级。采用机械合金化易形成亚稳态的合金,经热处理后可得到二相分离的纳米固体,同样存在巨磁电阻效应。

9.2.3 隧道型 GMR 效应

在金属膜之间夹有数纳米厚的绝缘层,构成三明治结构,在两金属层之间施加低电压,电子不是越过能垒,而是在能垒中穿过。这便是隧道贯穿现象,在超导约瑟夫森效应中已讨论过。当绝缘层为非铁磁性绝缘体时,隧道电子在贯穿绝缘层前后其自旋并不改变。但如果积层为下述的三明治结构:铁磁性 A/非铁磁性绝缘层/铁磁性 B,则隧道电子的自旋要受到铁磁性 A、铁磁性 B 层自发磁化 M_s 的影响。换句话说,由于两层铁磁性层自发磁化的作用,右旋自旋和左旋自旋电子穿过隧道的几率不同,并由此产生巨磁电阻效应。

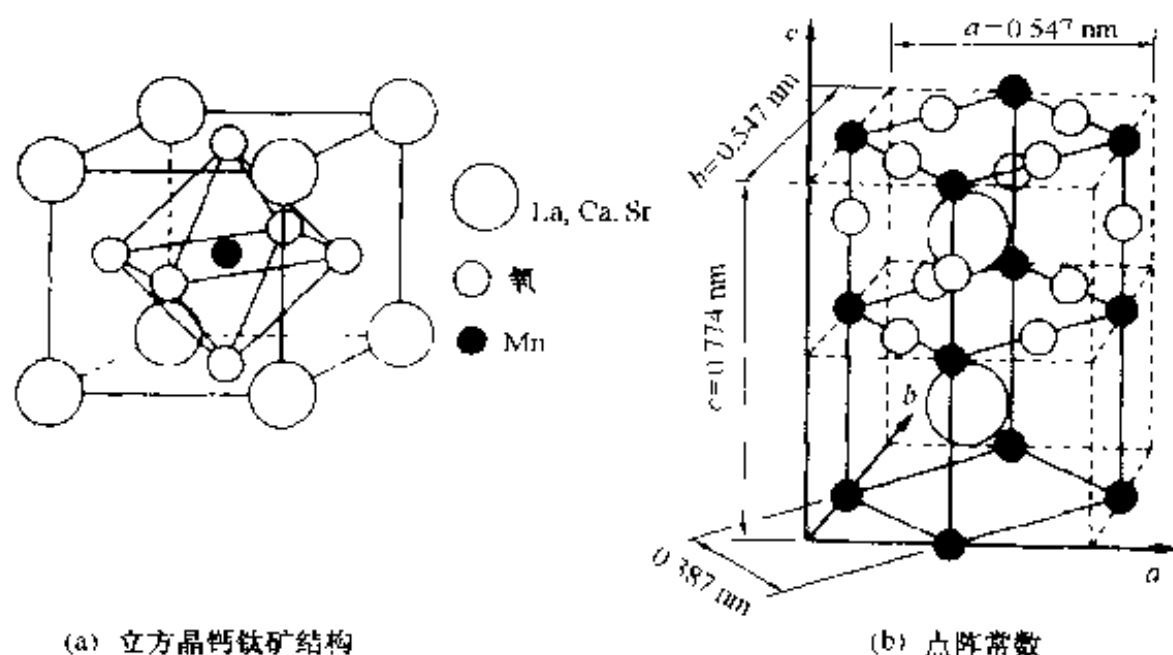
关于磁隧道效应的研究一直在进行中,自发现金属超晶格 GMR 之后,它再一次引起人们的注目。有人采用 Fe/ Al_2O_3 /Fe 磁性三明治结构研究隧道型 GMR 效应,室温下的 GMR 达到 18%。由于这种器件膜层较厚,制作容易,对于实用器件,意义很大。

9.2.4 氧化物磁性体的 GMR 效应

自 1986 年高温超导体发现以来,对钙钛矿型结构氧化物的研究十分活跃,对其认识也更加深入。如第 8 章所讨论,超导体具有完全反磁性,它与磁场相互作用的研究有助于对高温超导机制的透彻理解。从这种意义上说,氧化物磁性体的 GMR 效应是高温超导机制研究的重要收获之一。

为了理解高温超导机制,举例如下:掺杂稀土锰氧化物 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (以下记作 LCMO) 是磁性体氧化物之一,其结构如图 9-24 所示。图 9-24(a) 所示为立方晶系钙钛矿,立方体的 8 个顶角(称为 A 位)为 La, Ca 或 Sr,立方体的体心(称为 B 位)为 Mn,立方体的 6 个面心为氧, Mn 位于氧八面体的中心。在上述结构中,由于 A, B 位置及氧的离子半径处于相对的非平衡状态以及由于单位晶格的畸变都会诱发各种各样的性能变化。LCMO 就是由 a 轴和 b 轴构成的晶面(称为 a - b 面)积层而成的。其中 Mn-O 层为铁磁性, (La, Sr)-O 层为非磁性,构成如图 9-24(b) 所示的结构。这样,在 (La, Sr)-O 非磁性层的两边就夹有铁磁性层,后者的磁矩为反铁磁性结构,因此形成图 9-12(b)(中)、图 9-14(a) 所示的反平行自发磁化配置。

由上述结构分析可知,即使是 LCMO 单层膜,也有可能产生 GMR 效应。图

图 9-24 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 的晶体结构

9-25 显示 LCMO 单层膜具有 GMR 效应。可以看出其磁致电阻效应为负,而且是各向同性的。

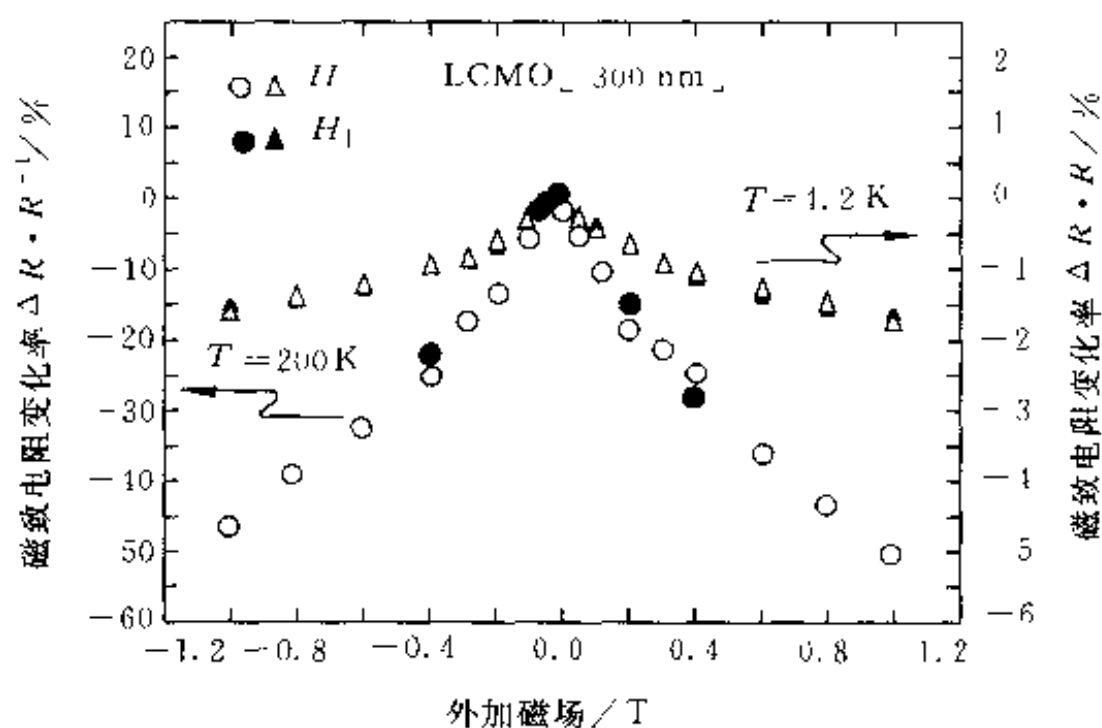


图 9-25 LCMO 单层膜 GMR 效应

9.2.5 超巨磁电阻(CMR)效应

1993 年, Helholt 等人在 $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 薄膜中观察到巨磁电阻效应。物理研究的深入使人们认识到, 在这类掺杂稀土锰氧化物中观察到的磁场下反常的输运性质, 有别于金属磁性超晶格与多层膜样品中的巨磁电阻效应。首先, 其机制一般与磁场诱发的晶体结构相变相关, 这与各向异性 MR 及 GMR 的机制不同; 其

次,它的 MR 比极大,可达 $10^4 \sim 10^6$;第三,将 $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 的 La 位置置换为 Pr 而制成的 $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$,尽管磁致电阻效应发生在低温,但在磁场作用下其 MR 比达 10^{11} ,电阻发生跳跃式的变化。现在国外已将在掺杂稀土锰氧化物中观察到的上述巨磁电阻效应称为 colossal magnetoresistance 效应,简记为 CMR 效应;国内有人称其为宏磁电阻、庞磁电阻、超大磁电阻、极大磁电阻等,本书中将其称为超巨磁电阻效应。下面就 CMR 机制作简单介绍。

1. CMR 效应的机制

在钙钛矿型 Mn 氧化物 LaMnO_3 (反铁磁性绝缘体)中,如图 9-24 所示,Mn 以 Mn-O 层的形式积层,层与层间具有反平行自旋。

现在,考虑由 2 价离子,例如 Sr^{2+} 置换上述物质的部分 La^{3+} 位置,构成 $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系物质。当 Sr^{2+} 以比率 x 置换时,平均起来 Mn^{3+} 的价数要变为 $\text{Mn}^{(3+x)}$,此时,该物质中会导入空穴。随着 x 的增加,该体系发生从反铁磁性绝缘体相经铁磁性绝缘体相向铁磁性金属相的转变。实际上,这种从绝缘体向铁磁性金属相变的特性,是 CMR 效应中电阻发生突然变化的基本原因。

例如,当 Sr^{2+} 的置换比率 $x=0.17 \sim 0.18$,且在低温(约 250 K 以下)时,可认为该系统为铁磁性金属相,该温度比失去铁磁性的居里温度 T_c 要低些。设想该系统处于高于 T_c 的温度,则锰所具有的原子磁矩为随机的,电子自旋取向混乱,从而电阻处于极高的状态。若在此状态下施加磁场,原子磁矩取向趋于一致,电子自旋的混乱程度激减,电阻明显降低,这正是人们所期待的负的磁致电阻效应。

可以看出,CMR 效应的产生是由于磁场使系统的绝缘体状态转变为具有金属特性的状态所致。

2. 磁场诱发结构相变

这种物质的晶体结构基本说来如图 9-24(a)所示,为立方钙钛矿型。但实际的晶体结构中,氧八面体多少有些变形,如图 9-26 所示。实际上,以某一温度 T_s (结构相变温度)为界,在较高温下,菱方晶(称为 R 相)更为稳定,在较低温度下,斜方晶(称为 O 相)更为稳定。 T_s 对于 Sr^{2+} 成分比 x 相当敏感。相对于磁场来说,如图 9-27 所示,在室温附近,磁场升高时 T_s 急剧下降,显示回线特性。可以想象,在钙钛矿型 Mn 氧化物中存在磁场诱发的结构相变,在磁场为 1~2 T 左右发生急剧变化,也就是说,磁场可以起到结晶结构开关的作用,与此相伴产生电阻突变。

3. 磁场诱发绝缘体—金属相变引起的电阻跃变

将 $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 中 La 的位置用 Pr 置换,做成 $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 单晶,形成的掺杂空穴构成电荷配置状态,在磁场作用下,会发生反铁磁性→铁磁性相变,并伴随着负效应的电阻跃变,可以判定它为 CMR 效应。图 9-28 表示 $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 的电阻率变化与外加磁场的关系。

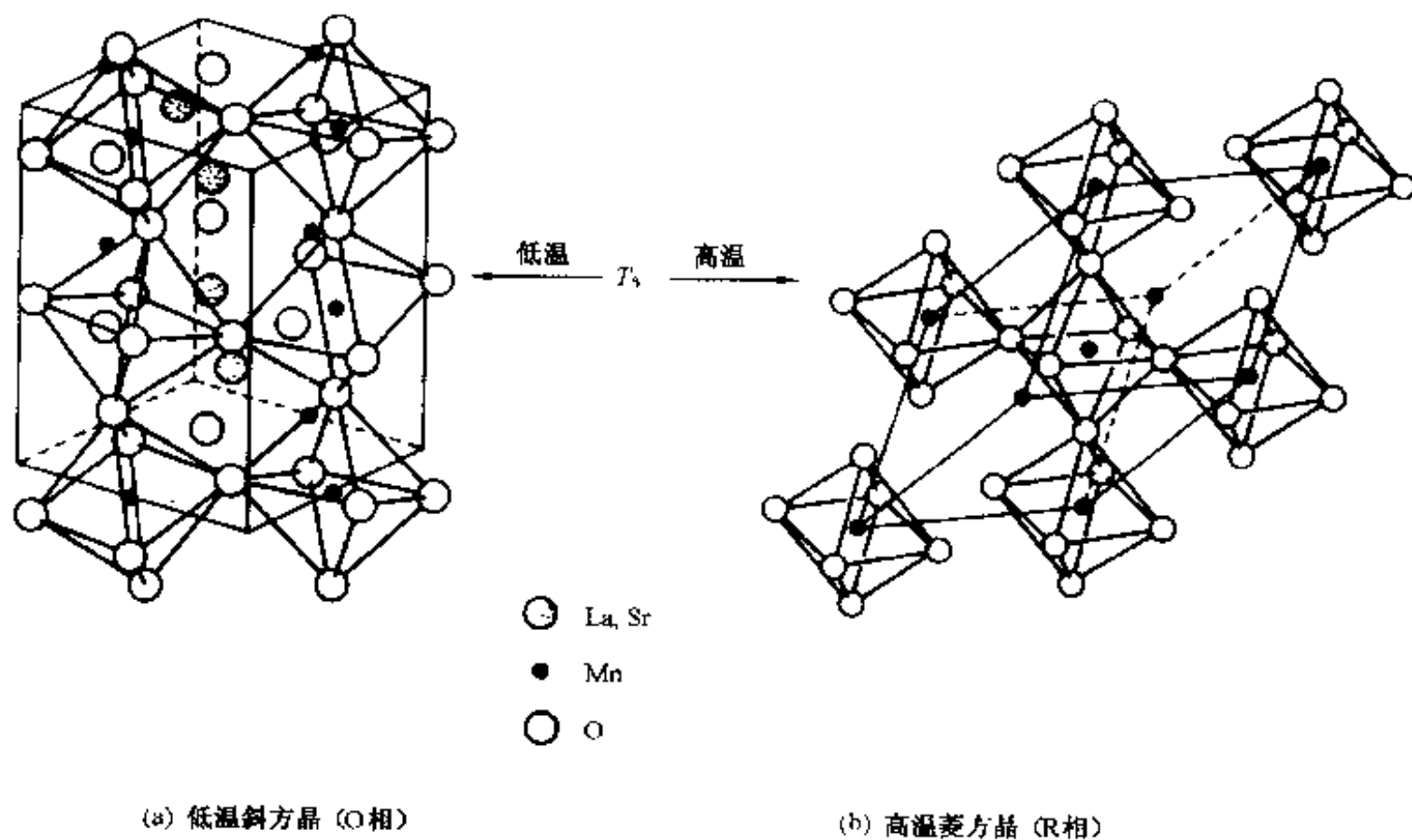
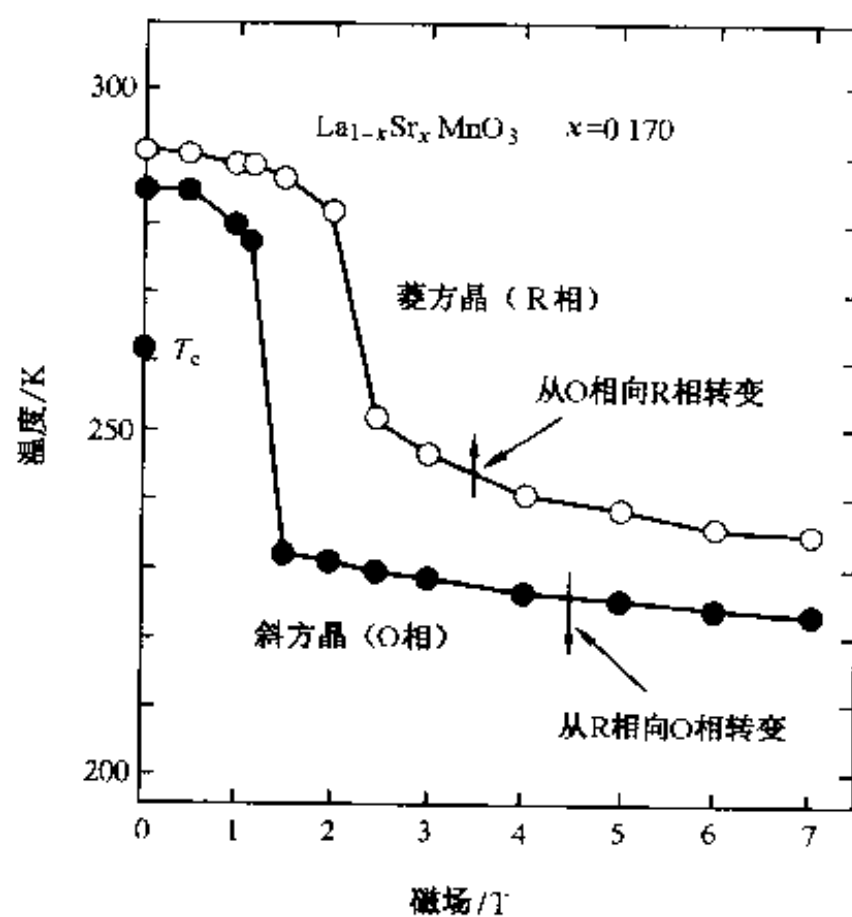
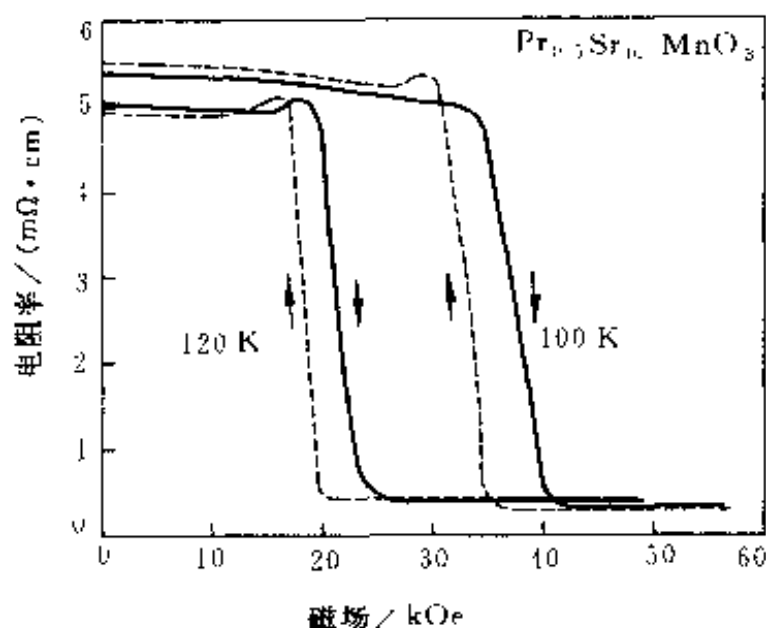
图 9-26 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 的晶体结构

图 9-27 结构相变温度与外加磁场的关系

图 9-28 $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 的电阻率变化与外加磁场的关系

1 Oe = 79.6 A/m

9.2.6 巨磁电阻效应在信息存储等领域中的应用

在巨磁电阻效应发现后的不长时间,不断开发出一系列崭新的磁电子学器件,使计算机外存储器的容量获得了突破性进展,并使家用电器、自动化技术和汽车工业中应用的传感器得以更新。例如,IBM 公司从 1994 年起利用 GMR 效应自旋阀 (spin valve, 简称 SV) 结构制作出了硬盘驱动器 (HDD) 读出磁头,使 HDD 的面密度达到每平方英寸 10 亿位 (1 Gbit/in^2),至 1996 年已达到 5 Gbit/in^2 ,将磁盘记录密度一下提高 17 倍,新近报导已达到 11 Gbit/in^2 ,现在正在向 $40 \sim 100 \text{ Gbit/in}^2$ 的目标推进。这使 HDD 在与光盘竞争中再度处于领先地位。图 9-29 表示近 10 年来 HDD 面密度的增长情况及技术发展趋势。

1. TFI 磁头和 MR 磁头

薄膜感应式 (TFI) 磁头和磁致电阻式 (MR) 磁头的结构原理见图 9-30。TFI 磁头是用电磁感应原理记录和读出信息的。记录时,通过线圈的电流在磁芯的前间隙处产生记录磁场,磁化记录媒体以存储 bit 信息。读出时,记录媒体上代表 bit 信息的剩余磁通经磁头磁芯,通过线圈感应读出电压。这种磁头是用薄膜材料采用类似半导体集成电路的制造工艺制造的。由于 TFI 的读出电压与线圈匝数及磁通变化率成正比,为了检测与高密度 bit 信息相对应的微弱的剩磁通,不得不增加线圈的匝数和增加硬盘的线速度。线圈匝数的增加不仅增加工艺难度,同时也引起磁头阻抗的增长,对提高磁记录密度是不利的,而且随着硬盘的小型化,硬盘线速度相应下降,读出信号的幅度会变得更小。另外,在设计上,感应式薄膜磁头读写过程使用相同的前间隙尺寸,不可能实现最佳的读写效率。因此,这种磁头在提高读出灵敏度方面受到限制。

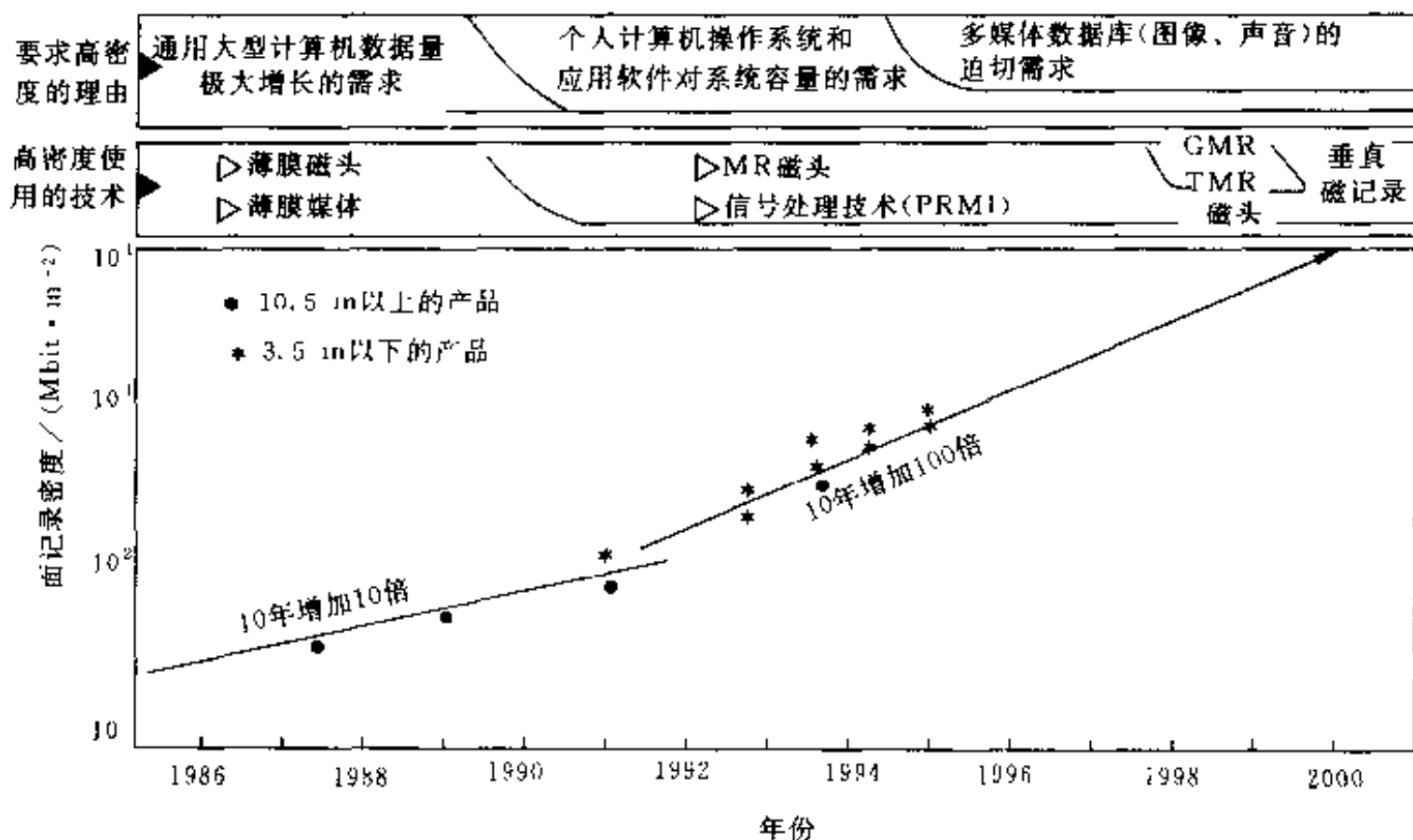


图 9-29 近 10 年 HDD 面密度的增长情况和发展趋势

1 in—2.54 cm

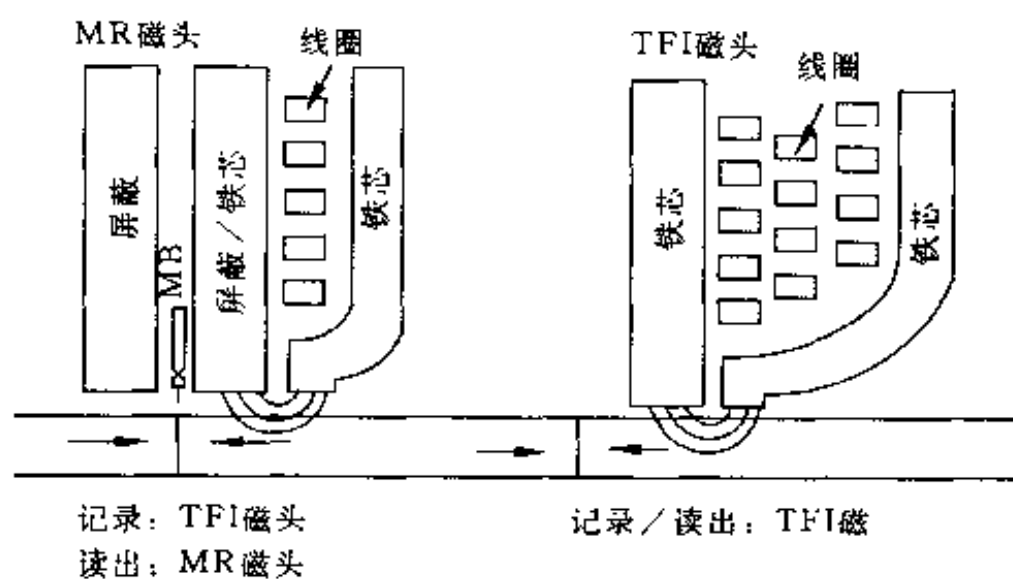


图 9-30 TFI 磁头和 MR 磁头的结构示意图

MR 磁头是由 TFI 磁头和 MR 读出磁头复合而成, TFI 磁头只用作记录头, 无需增加线圈匝数, 不仅简化了工艺, 更有利于记录效率的提高。MR 磁头用作读出磁头时, 使用处于读屏蔽之间的 MR 元件, 读出记录媒体上的剩余磁通, 以获得最佳的读出灵敏度。用 MR 元件读出信号, 就是利用 MR 材料的各向异性磁电阻 (anisotropy MR, AMR) 效应检测剩磁场。当沿着平行于电流方向和垂直于电流方向施加外磁场时, 各向异性磁性材料的电阻率 ρ_{\parallel} 和 ρ_{\perp} 是不同的, 通常以其变化

率 $\Delta\rho/\rho_0 = (\rho_{\parallel} - \rho_{\perp})/\rho_0$, 来评价各向异性磁致电阻的大小, 其中 ρ_0 为理想退火状态的磁致电阻率。常用的低场高灵敏度 AMR 材料是坡莫合金 ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$), 其室温磁电阻变化率为 2.5%。

当读电流 (I_s) 流过 MR 元件时, 由于记录媒体上的记录位信息剩磁场的作用, 改变了元件的电阻值, 产生电压变化 ΔV , 并可表示为

$$\Delta V = R_0 I_s \Delta\rho/\rho_0 \quad (9-7)$$

式中, R_0 为 AMR 元件的电阻。

如图 9-31(a) 所示, 设来自记录媒体的剩磁场为交变磁场, 由该磁场引起的 MR 元件电阻的变化, 并由此产生的输出电压是非常小的。但实际应用希望 MR 元件的输出电压越高越好, 因此需要利用磁致电阻响应曲线上变化率大的部分。为提高 MR 元件的读出效率和线性度, 在 MR 元件中, 除 AMR 层外, 还要加入隔离层 (如 Ti 等) 和软磁性层 (如 CoZrNb 等) 以产生偏置磁场 H_b 。如图 9-31(b) 所示, H_b 的引入增加了 MR 元件的灵敏度和线性度。

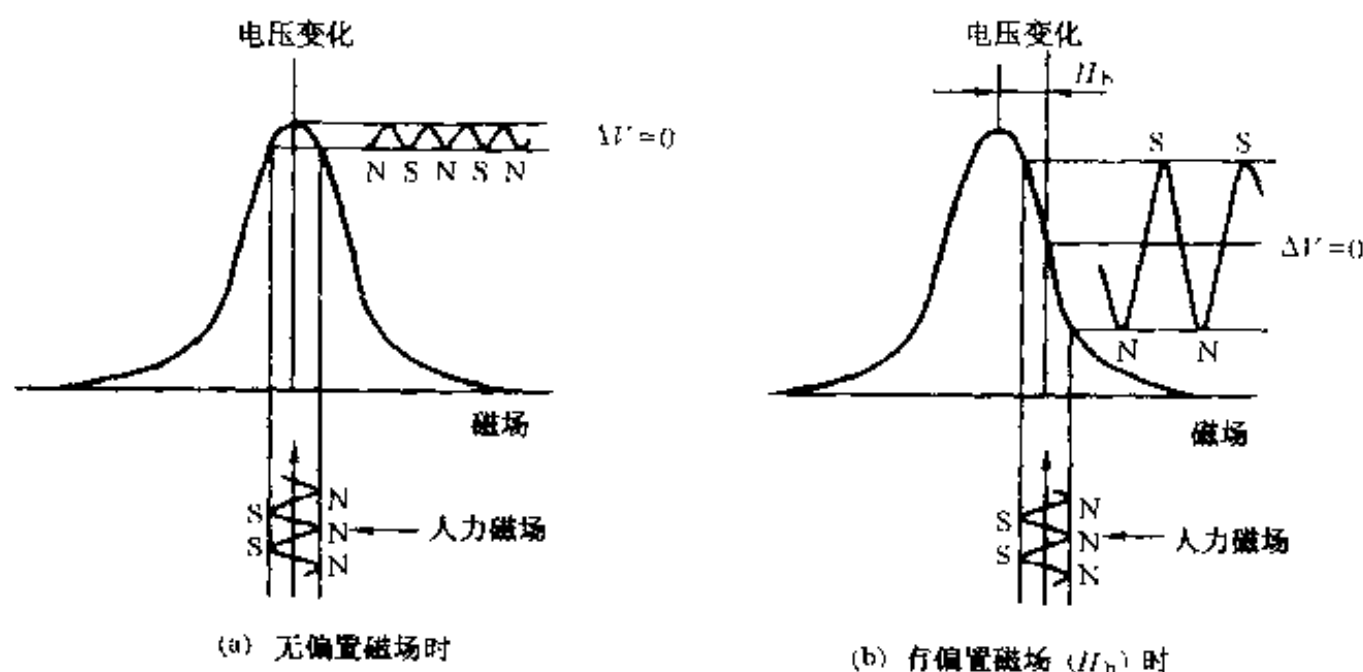


图 9-31 信号再生法及偏置磁场 H_b 的效果

如(9-7)式所示, 由于 MR 磁头读出的电压大小取决于通过 MR 元件的电流 (I_s)、电阻 (R_0) 和电阻率变化率的大小, 在相同的条件下, 读出电压比感应式薄膜磁头约大 3 倍, 阻抗是感应式薄膜磁头的 1/5。且读出电压不受记录媒体运动速度的影响, 见图 9-32。因此, MR 磁头是继 TFI 磁头之后, HDD 磁头的最佳选择。

图 9-33 是记录读出分离型 TFI-MR 复合磁头示意图, 它与图 9-30 左图相对应。1985 年它首先被用于磁带装置, 1990 年又用于磁盘装置。这种磁头一般由真空蒸镀或溅射法制作。由于 MR 磁头的采用提高了读出灵敏度, 从而大大提高了磁盘装置的记录密度。

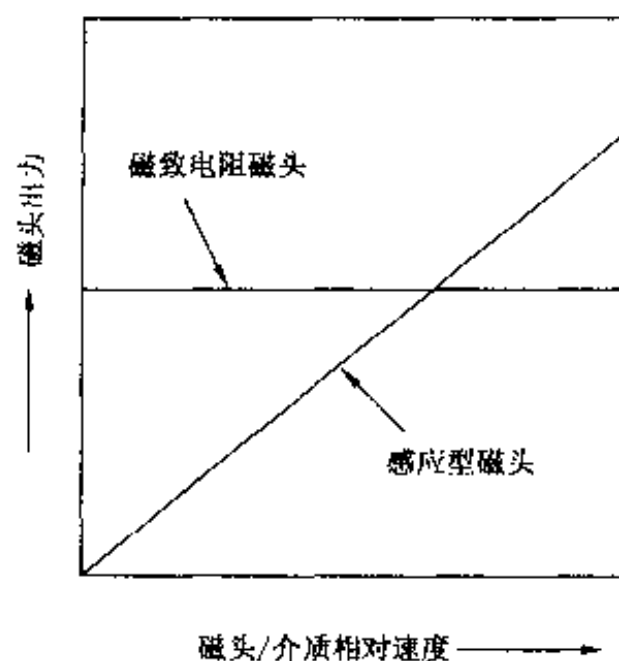


图 9-32 感应型与磁致电阻型磁头的出力比较

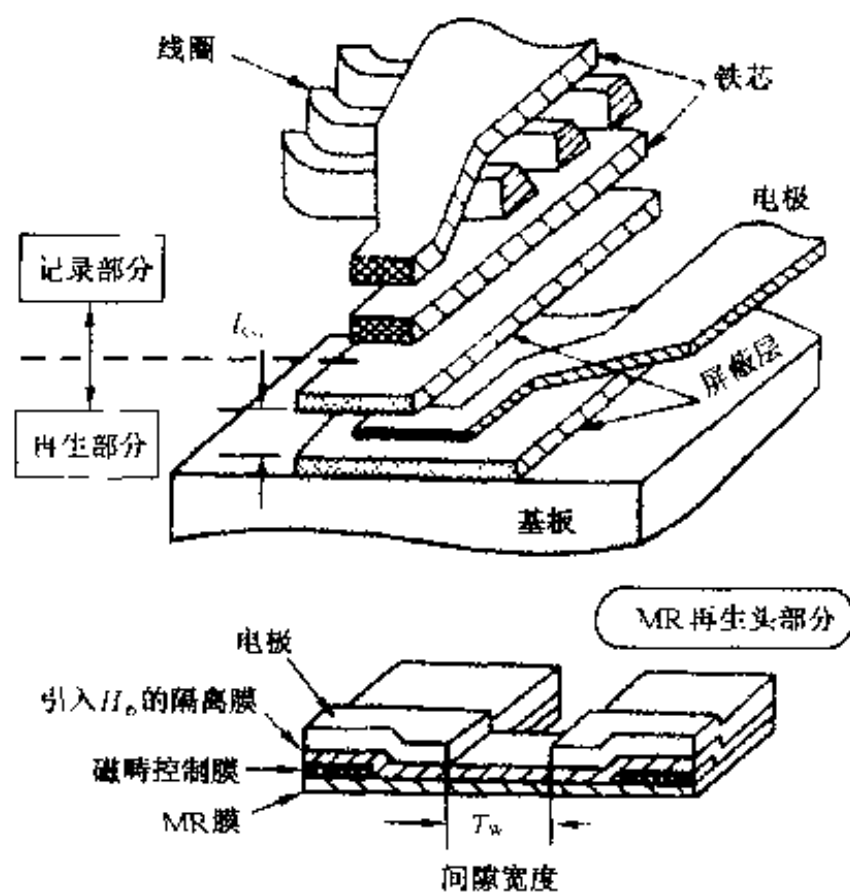


图 9-33 记录再生分离型磁头的基本构造

2. GMR 磁头是 HDD 容量刷新的关键

随着 HDD 面密度的快速提高,每个记录位在记录媒体上所占有的面积迅速减少。以记录位 1 Gbit/in^2 的面密度为例,每个记录位所占面积已进入 $0.5 \mu\text{m}^2$ 左右,预计不久将达到 10 Gbit/in^2 ,届时每个记录位所占面积将减少到 $0.05 \mu\text{m}^2$ 左右。面积的减少意味着单位信息的剩余磁通减弱,用 TFI 磁头读出的信号极小,已无法保证 HDD 的可靠性,因此,提高磁头的读出灵敏度变得十分重要。

图 9-34 表示 HDD 面密度与单位磁道读出灵敏度之间的关系。图中的粗实线表示各种面密度的 HDD 对磁头灵敏度的要求,由图中可以看出,当面密度超过 600 Mbit/in^2 时,TFI 磁头将会被 MR 磁头取代。当面密度超过 3 Gbit/in^2 时,MR 磁头将会被 GMR 磁头取代。

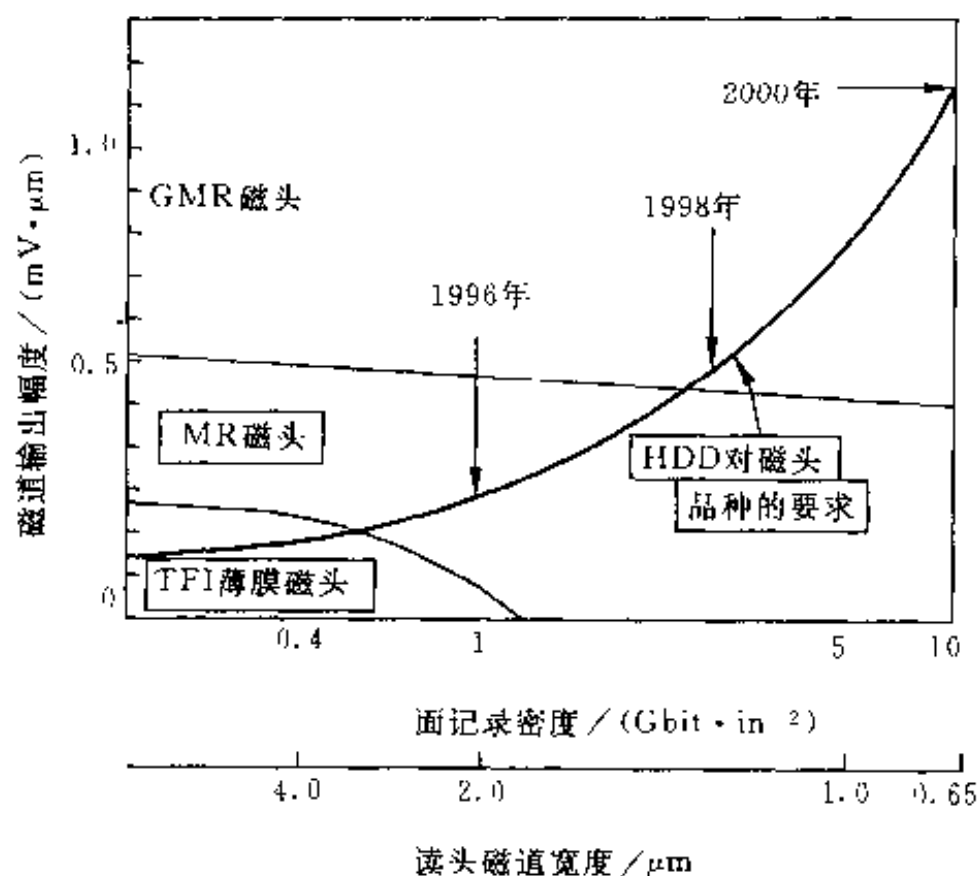


图 9-34 HDD 面密度与磁道输出幅度的关系

GMR 与 AMR 磁头在结构上并无多大差别,只是用 GMR 元件代替了 AMR 元件并克服了 AMR 磁头固有的巴克豪森噪声,从而提高了磁头的灵敏度和可靠性。目前低饱和磁场的 GMR SV 材料的 $\Delta\rho/\rho_0$ 值为 7%,较之 AMR 磁头的灵敏度提高 3~5 倍,成为计算机 HDD 存储容量达到 1 000 亿字节的关键。

图 9-35,图 9-36 是自旋阀的结构和原理示意图。图 9-36(a)为典型的自旋阀膜结构,它由铁磁层(自由层)/隔离层(非磁性层)/铁磁层(钉扎层)/反铁磁层组成,其中 AF 为反铁磁层,F 为铁磁层,NM 为非磁性层。自旋阀中出现巨磁电阻效应必须满足下列条件:

- ① 传导电子在铁磁层中或在铁磁/非铁磁(F/NM)界面上的散射几率必须是自旋相关的;
- ② 传导电子可以来回穿过两铁磁层并能记住自己身份(自旋取向),即自旋自由程、平均自由程大于隔离层厚度。

图 9-36(b)为自旋阀的磁滞回线,图 9-36(c)为磁致电阻随磁场的变化曲线。未加磁场时,由于在制备自旋阀时,基片上外加一偏置磁场,两磁性层磁矩平行排

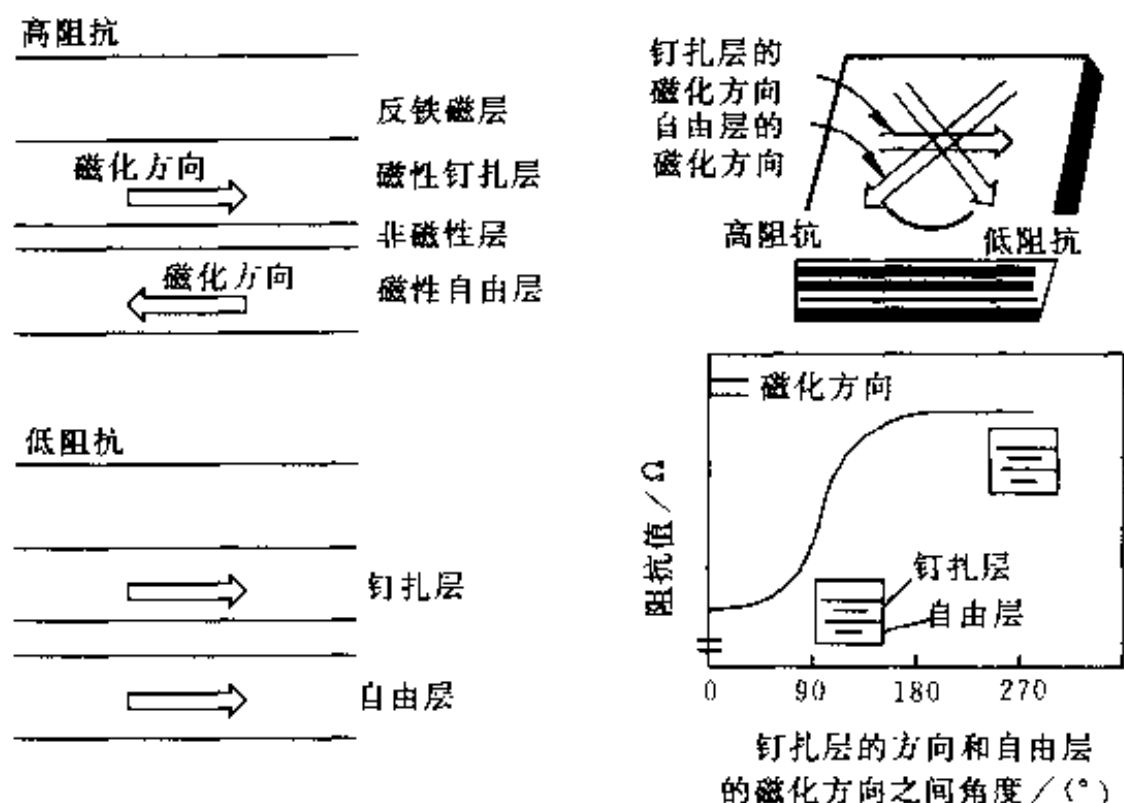


图 9-35 GMR SV 膜结构和工作原理

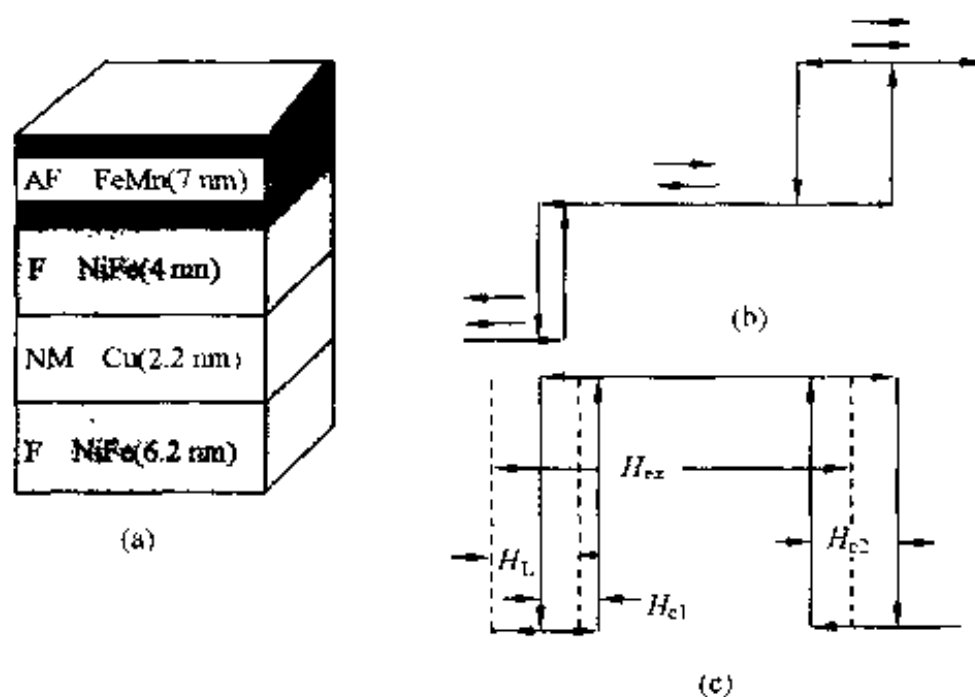


图 9-36 自旋阀的结构和原理示意图

(a) 典型的自旋阀结构图；(b) 自旋阀的磁滞回线；(c) 磁电阻随磁场变化的曲线

列,这时自旋阀电阻小;在外加反向磁场的作用下,自由层首先发生磁化反转,两磁性层磁矩反平行排列,自旋阀电阻大;自旋阀电阻大小取决于两铁磁层磁矩(自旋)的相对取向,故称为自旋阀。其关键是自由层的磁化方向。由于自由层受到外场作用改变磁化方向是转动过程,克服了巴克豪森噪声,从而提高了磁头的信噪比。

自由层反转磁场由其各向异性场和通过非磁性层产生的耦合作用引起的矫顽场(H_a)和零漂移场(H_i)决定。这里零漂移场指由钉扎层和反铁磁层引起自由层

磁滞回线的漂移。当外磁场超过由反铁磁层交换耦合引起的偏置场时,钉扎层发生磁化反转,自旋阀电阻变小。B. Dieny 最早制成的自旋阀为基片/Ta(5 nm)/NiFe(6.2 nm)/Cu(2 nm)/NiFe(4 nm)/FeMn(7 nm),自由层的反转磁场为 6.37×10^2 A/m,矫顽场小于 7.96×10^1 A/m,钉扎层的反转磁场约为 1.99×10^4 A/m。

关于自旋阀的膜层材料,自由层一般采用矫顽力较小且巨磁电阻效应大的材料,如 Co, Fe, CoFe, NiFe, NiFeCo, CoFeB, CoMnB, CoNbZr 等;钉扎层选择巨磁电阻效应大的材料,如 Co, Fe, CoFe, NiFe, NiFeCo, CoFeB 等;反铁磁层材料要求具有高电阻、耐腐蚀且热稳定性好,〈111〉取向的 γ -FeMn 是首选材料,此外还有 NiMn, NiO, TbCo 等,应该说目前仍未找到理想的反铁磁性材料,需要进一步研究开发。

3. GMR 随机存储器(RAM)

目前广泛采用的 RAM 是半导体动态存储器(DRAM)和静态存储器(SRAM)。DRAM 的容量已有每个芯片 40 亿位(4 Gbit/chip)的报导,芯片面积约为 $1\,000\text{ mm}^2$,每位所占面积为 $0.34\text{ }\mu\text{m} \times 0.68\text{ }\mu\text{m}$ ($0.23\text{ }\mu\text{m}^2$),取数速度可达 $15 \sim 20\text{ ns}$ 。而 SRAM 容量已达每个芯片 400 万位(4 Mbit/chip),芯片面积 $12\text{ mm} \times 11\text{ mm}$,每位所占面积 $3.04\text{ }\mu\text{m} \times 4.2\text{ }\mu\text{m}$,速度比 DRAM 高一个数量级,达 2 ns 。但无论 DRAM 和 SRAM 均为易失性的(即机器断电时,所存数据会全部丢失),抗辐射性能差,给使用带来极大的不便。而半导体非易失存储器如 EEPROM(可擦可编程只读存储器),目前的容量不大,为 $(512\text{ kbit} \sim 1\text{ Mbit}) \times (8 \sim 16)$ 位,芯片面积为 $29 \sim 86\text{ mm}^2$,每位所占尺寸为 $2.9\text{ }\mu\text{m}^2$,抗辐射性能差,制作成本高。因此,发展体积小、速度快、容量大和制作成本低非易失 RAM,对推动计算机的发展是很重要的。

磁电阻随机存储器(MRAM)在 20 世纪 70 年代初就有报导,但由于 AMR 材料的 $\Delta R/R_0$ 值低,难于制成。自 GMR 效应发现后,MRAM 即将成为现实。图 9-37、图 9-38 分别是 SV MRAM 结构和工作原理图。反铁磁层和钉扎层用作记录“1”和“0”。写入时,当字线电流(I_w)方向为正(电流方向由里向外 \odot),其电流大小使导线周围形成的圆磁场超过反铁磁层的矫顽力时,称为记录“0”;反之,当字线电流为负(电流方向由外向里 \otimes),使反铁磁层的磁化方向反相,称为记录“1”。读出时,在字线中通过正、负极性的、能使自由层改变方向的读出电流(I_s),当读“0”时,自由层和钉扎层之间由反平行到平行,磁电阻由大变小,读出信息(V_s)为负;而当读“1”时,磁电阻由小变大, V_s 为正。这个过程可以是不破坏的,在进行 3 亿次读出后,信号不会发生任何变化。

MRAM 与半导体 RAM 相比,最大特点是非易失、抗辐射、长寿命、低成本,由

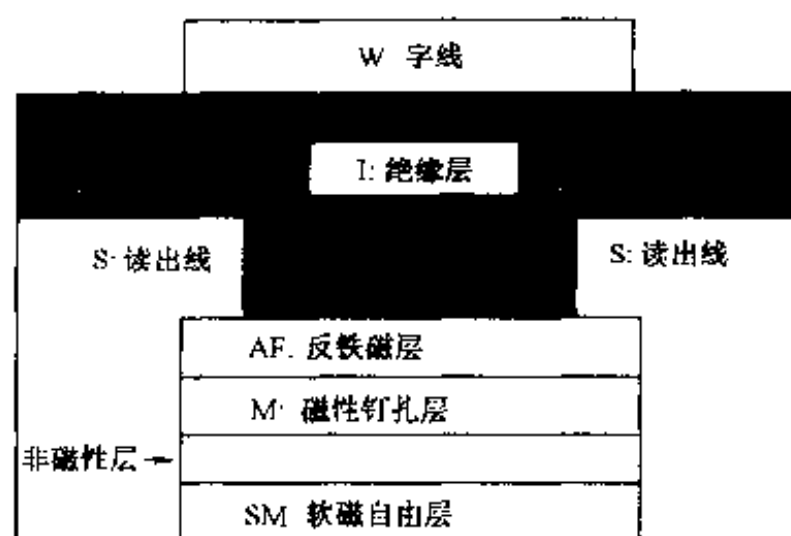


图 9-37 SV MRAM 结构原理

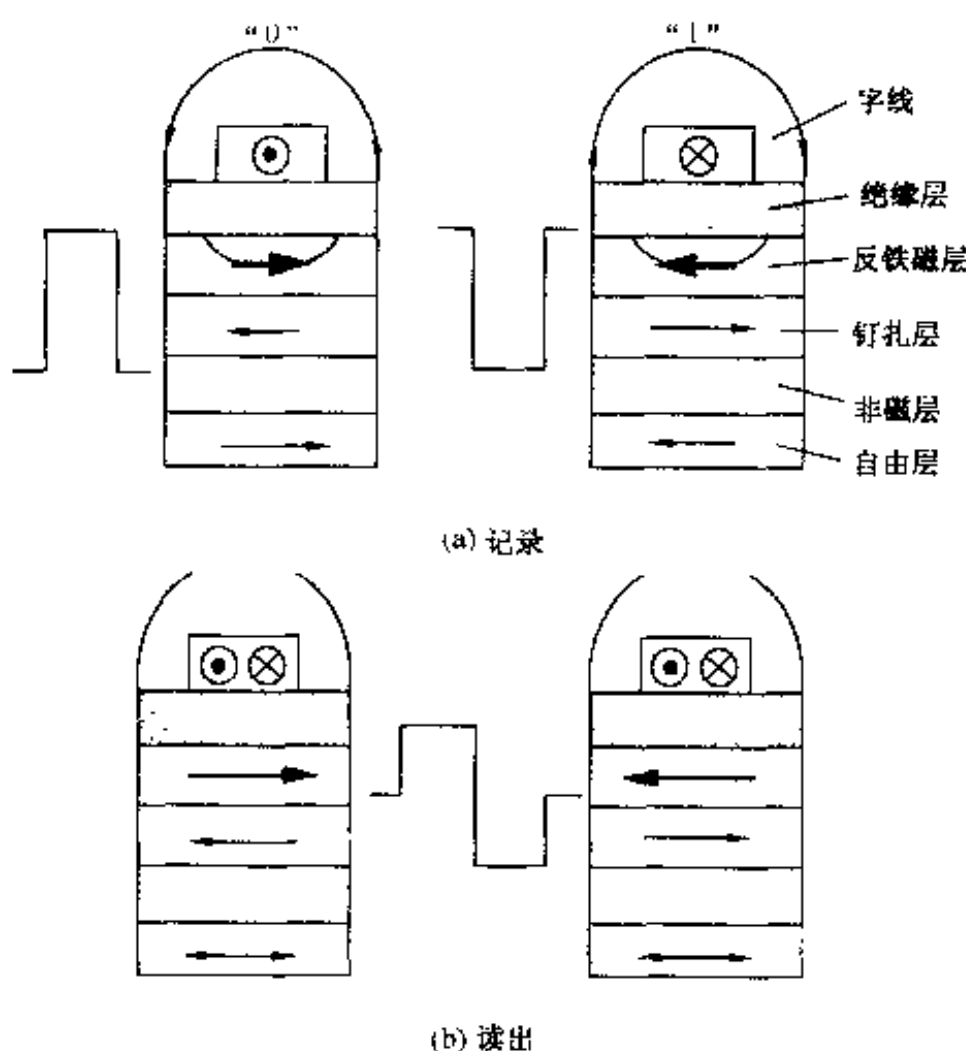


图 9-38 SV MRAM 工作原理

于 GMR 材料的使用,每位尺寸的减小并不影响读出信号灵敏度,可以获得最大的存储密度,且结构简单,从而制作工艺也得以简化(见表 9-6)。预计不久即可实现 10 Gbit/in^2 的存储密度和 0.5 ns 的存储速度。随着 TMR 研究的进展,MRAM 将获得更好的性能。MRAM 在计算机的 BIOS 芯片、便携电话、传真机、固态录像机、个人数字助理机(PDA)和大容量电子存储器方面都有良好的应用前景。特别是抗辐射性能,对军事和航天航空中的应用有重要意义。

表 9-6 GMR RAM 和半导体 RAM 的比较

| | 半导体存储器 | GMR 存储器 |
|------|---|---|
| 密度 | 结构复杂(10~20 套集成掩模板) 最小单元面积 $10\lambda^2$ (λ 为特征尺寸) | 结构简单(2~3 套集成掩模板) 最小单元面积 $4.48\lambda^2$ (λ 为特征尺寸) |
| 取数时间 | 100 ns(快闪存储器 EEPROM) | 2 ns(根据 IBM) |
| 非易失性 | 10 年(快闪存储器 EEPROM) | 永久 |

4. GMR 和 GMI 传感器

AMR 传感器具有体积小、灵敏度高、阻抗低、耐恶劣环境、成本低等优点,可测量 $10^{-10} \sim 10^{-3}$ T 范围内的磁场,但由于 AMR 的 $\Delta R/R_0$ 值低,在弱磁场中仍受到限制。采用 $\Delta R/R_0$ 值大的 GMR、TMR 材料制作的传感器则打破了这种限制,极易实现小型化、廉价化,可更广泛地应用于家用电器、汽车工业和自动控制技术中,对其角度、转速、加速度、位移等物理量进行高灵敏度、高精度控制,且不受物体变化速度的影响,充分发挥其抗恶劣环境和长寿命的优点,故在各类运动传感器中颇具竞争力。例如,GMR 材料制作的录像机精密齿节传感器(FPM),其灵敏度比 AMR 传感器提高 6 倍,可分辨 $15 \mu\text{m}$ 的磁齿节。GMR 传感器可以改善汽车刹车抱死系统(ABS),用于汽车无人驾驶、收费和卫星定位等系统中。

还有一种叫作巨磁阻抗效应的应用,使磁传感器更具特色。当几毫米长、具有零或负磁致伸缩系数的钴基非晶态软磁合金细丝通过高频电流时,钴非晶丝的阻抗随外加磁场强度而发生巨大变化的现象,称为巨磁阻抗效应(GMI)。GMI 效应可被用于传感器。GMI 传感器由于采用的是交变电流,探测的是磁通量而不是磁通量的变化,不用线圈、非接触、无磁滞,其灵敏度比 GMR 传感器磁场灵敏度高一个数量级,是唯一一种能同时达到高灵敏度、微尺寸、快响应等要求的传感器。因为采用交流可实现如调制和解调、滤波振荡和共振等多样性功能,这是 AMR 传感器达不到的。比如做成的旋转编码器 GMI 磁头,磁头顶部与磁带(盘)表面间的距离为 0.5 mm (一般磁头是 0.1 mm),其制作工艺及装配得以简化。

9.3 巨磁化强度材料 Fe_{16}N_2

根据图 1-10(b)所示的 Slater-Pauling 曲线可以看出,3d 过渡金属系的最高磁化强度出现在 Fe-Co 系, $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ 的饱和磁化强度可达 2.45 T ,在图中是最高的。但是,1972 年 Kim 和 Takahashi(高桥)发表的论文指出,在 N_2 气氛中蒸镀膜厚约 50 nm 的 Fe 薄膜,发现膜中的生成物 Fe_{16}N_2 的饱和磁化强度可达 2.83 T 。这一

结果引起人们的惊异,因为 Slater-Pauling 曲线一直被看成是一条饱和磁化强度的临界曲线,并被认为是磁性物理中不可改变的法则。

高桥等人用电镜分析指出,在 4.7×10^{-2} Pa 氮气气氛下蒸镀的铁膜是 α -Fe 与 α'' -Fe₁₆N₂ 的混合物。根据膜的平均饱和磁化强度值和 Fe₁₆N₂ 相所占的体积比,推算出 Fe₁₆N₂ 的饱和磁化强度值为 2.83 T,即每个铁原子具有 $2.9 \mu_B$ 的磁矩。Mössbauer 谱测量给出的 Fe₁₆N₂ 中每个铁原子平均磁矩为 $2.8 \mu_B$,与上述实验测定的结果相吻合。

早在 1951 年,Jack 就指出,Fe₁₆N₂ 为体心正方结构,如图 9-39 所示,由于属于准稳定相,较容易转变为稳定的 Fe₄N 和 Fe₃N 相。

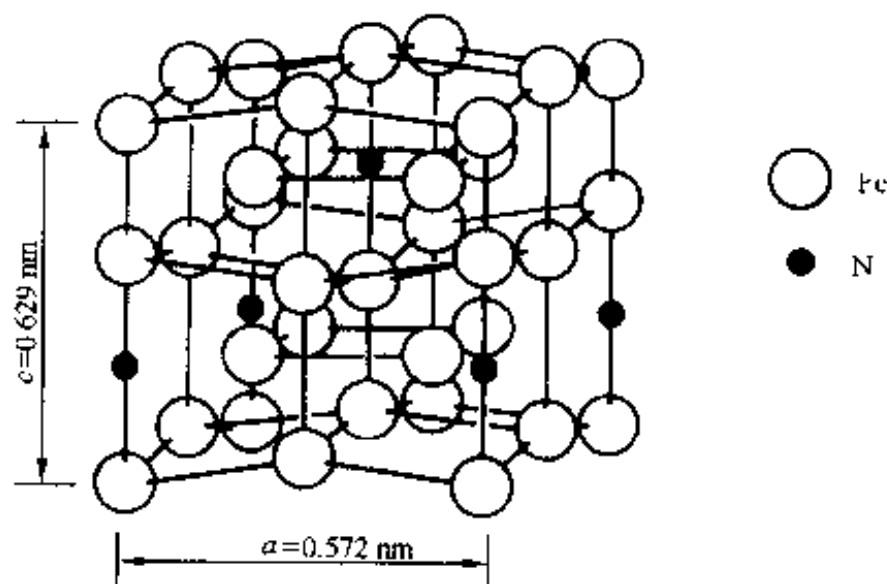
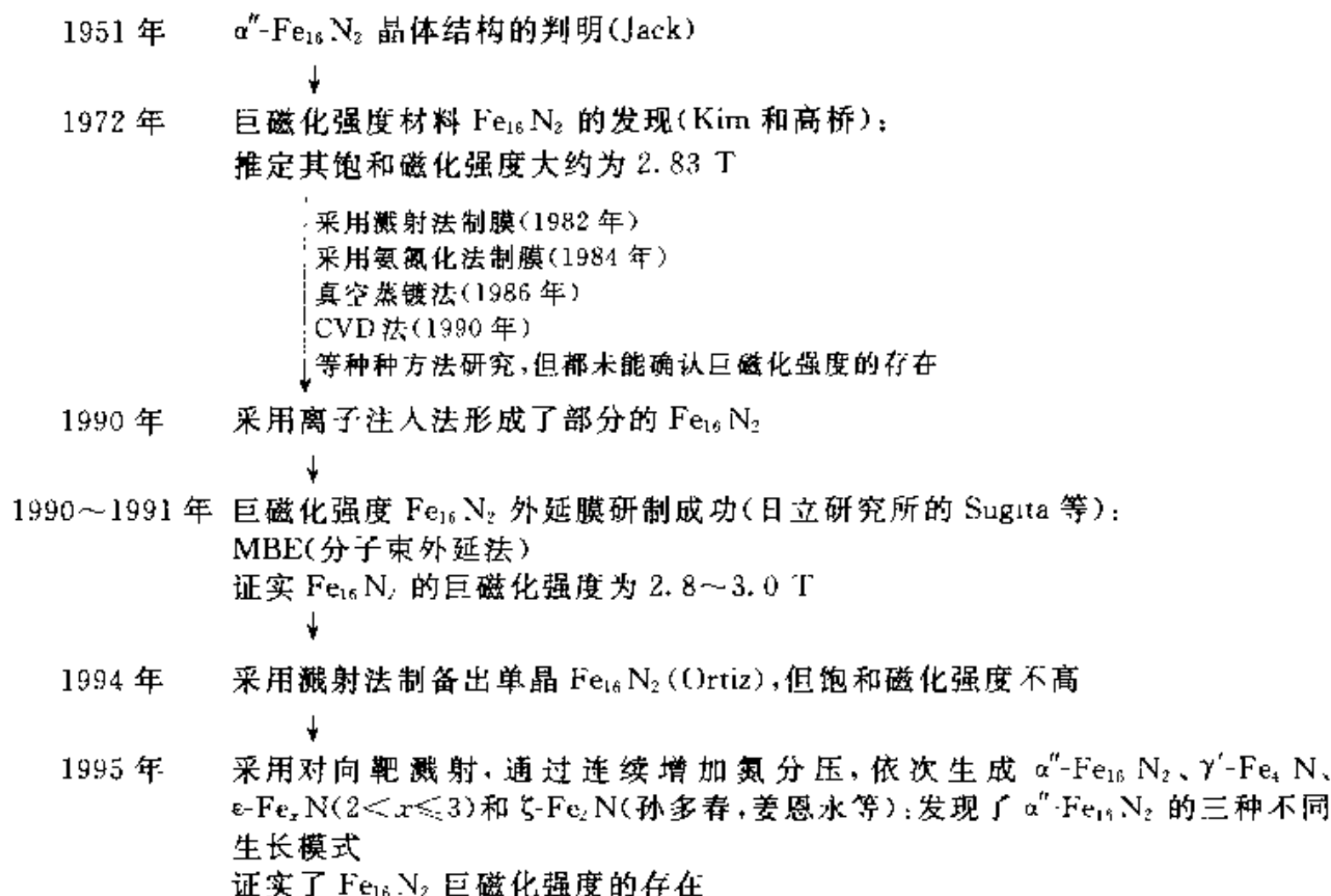


图 9-39 Fe₁₆N₂ 的晶体结构

高桥等人的结果报告后,许多研究者使用多种方法试图制备具有巨饱和磁化强度的 Fe-N 薄膜,然而结果始终不能令人满意。这样, α'' -Fe₁₆N₂ 是否具有巨磁矩成为磁学界中的一个悬案。

1989 年日本日立研究所的 Sugita 等人用分子束外延方法在 In_{0.2}Ga_{0.8}As(001)单晶基片上成功制备出了 Fe₁₆N₂ 单晶薄膜,用振动样品磁强计测得的饱和磁化强度值为 2.9 T,与高桥等人 1972 年测得的结果相一致。后来的铁磁共振结果也证实了 Fe₁₆N₂ 的巨饱和磁化强度。他们还测得在液氮温度下 Fe₁₆N₂ 饱和磁化强度为 3.2 T,这样 Fe₁₆N₂ 中每个铁原子的平均磁矩在室温下为 $3.0 \mu_B$,液氮温度下为 $3.5 \mu_B$ 。由于 Sugita 等人测得的饱和磁化强度是从 Fe₁₆N₂ 单晶样品获得的值,因此有较高的可信度,为许多学者所承认。

从 20 世纪 70 年代初 Kim 和 Takahashi 等报道 Fe₁₆N₂ 的巨饱和磁化强度,到 80 年代末这一结果被 Sugita 等人所验证,直到今天长达 20 多年的时间里,许多研究者致力于 Fe-N 系统研究,期望获得具有高饱和磁化强度的软磁材料,从而用于高密度磁记录介质和磁头材料。20 多年中的发展概况如下:



9.3.1 Fe-N 化合物的晶体结构

对氮化铁的研究可以追溯到 20 世纪 20 年代初。开始是研究氮对钢铁和特种钢的表面硬化效应,而后 Hägg 用 X 射线衍射方法研究了氮化铁的结构,Lehrer 进一步在实验上研究了氮化铁的磁性。1948~1950 年,Jack 用 X 射线衍射方法系统地研究了 Fe-N 相图中的 $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ 、 $\epsilon\text{-Fe}_x\text{N}$ ($2 < x \leq 3$) 和 $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 等相的晶体结构,并在富 Fe 的一边,发现了一种新的准稳定相,即具有体心正方结构(bct)的 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相。Jack 的作法是将 Fe 粉末在 $700^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$ 下进行氮化反应,得到奥氏体 γ 相,对奥氏体急冷便得到 α' 马氏体 Fe_xN ($6 < x < 11$),再在 120°C 下经过长时间回火,最后得到 $\alpha + \alpha''$ 或者 $\alpha + \alpha'' + \gamma$ 的混合相,混合相中 α'' 的含量低于 50%。

图 9-40 给出 Fe-N 二元合金平衡相图。相图中没有包含 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相,这一方面由于 Fe_{16}N_2 是准稳定相,另一方面是由于当时关于 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相的热力学数据十分缺乏。氮化铁各相的晶体结构见图 9-41(a)~(d)。

$\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ 属正交点阵,其晶体结构如图 9-41(a)所示,每个晶胞包含 8 个铁原子和 4 个氮原子,近似于密排六方结构。晶格常数 $a = 0.550 \pm 0.001 \text{ nm}$, $b = 0.479 \pm 0.001 \text{ nm}$, $c = 0.442 \pm 0.001 \text{ nm}$ 。铁原子的平均磁矩是 $0.2 \mu_B$ 。

$\epsilon\text{-Fe}_x\text{N}$ ($2 < x \leq 3$) 是六方点阵,其晶体结构如图 9-41(b)所示,晶格常数

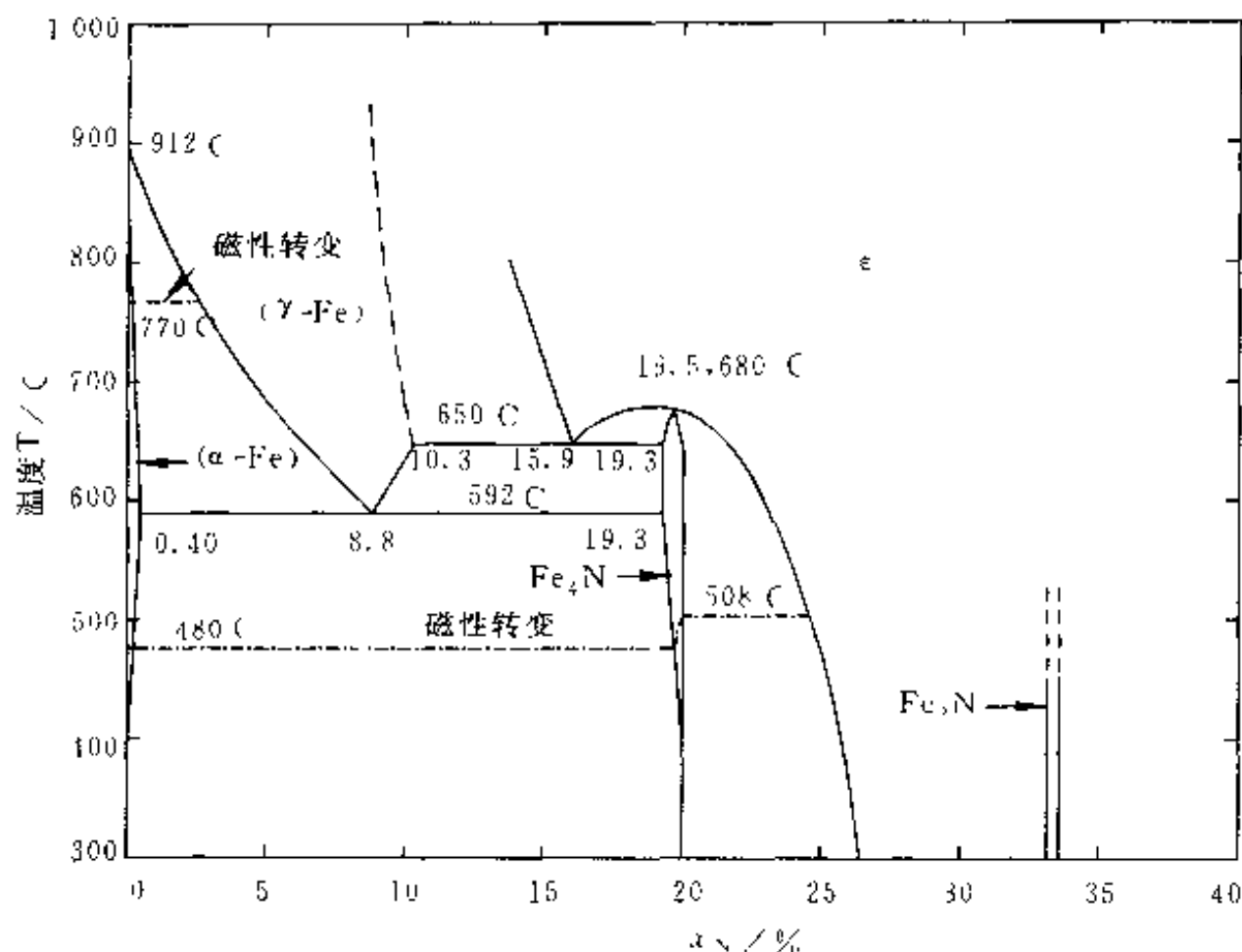


图 9-10 Fe-N 二元合金平衡相图

$a=0.466\text{ nm}$, $c=0.436\text{ nm}$ 。对于理想的 Fe_3N , 铁原子具有两个最近邻的氮原子。 Fe_xN ($x < x \leq 3$) 相的磁矩随着 x 的降低而减小。 $x=3$ 时, 每个铁原子的磁矩为 $2.0\mu_{\text{B}}$; $x=2$ 时, 每个铁原子的磁矩迅速降至 $0.2\mu_{\text{B}}$ 。 $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ 的饱和磁通密度为 1.4 T 。

$\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 相为简立方点阵, 其结构如图 9-41(c) 所示, 由 fcc 的铁原子和位于体心的氮原子组成, 晶格常数 $a=0.3795\text{ nm}$ 。铁原子具有两种不同的位置 Fe I 和 Fe II。Fe I 位于体心位置, Fe II 位于面心位置。由中子衍射测得 Fe I 和 Fe II 位置上的铁原子磁矩分别是 $2.98\mu_{\text{B}}$ 和 $2.02\mu_{\text{B}}$ 。 $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 的饱和磁通密度为 1.7 T 。

$\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相为体心正方结构, 如图 9-41(d) 所示。每个晶胞可以看成由 $2 \times 2 \times 2$ 个变形的体心立方的 $\alpha\text{-Fe}$ 晶胞组成, 氮原子有序地进入八面体间隙位置, 晶格常数 $a=0.572\text{ nm}$, $c=0.629\text{ nm}$ 。每个铁原子的磁矩为 $3.0\mu_{\text{B}}$ 。 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 相的饱和磁通密度为 2.9 T 。

9.3.2 Fe_{16}N_2 的制备方法

通常获得 Fe_{16}N_2 的方法可分为四种。第一种是前述 Jack 等人的方法, 即用急冷回火的方法; 第二种是 Sato 等人所用的将 α' 马氏体老化, 在晶粒边界上生长 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 针状晶体; 第三种方法是对薄膜进行 N_2^+ 离子注入; 第四种方法是用

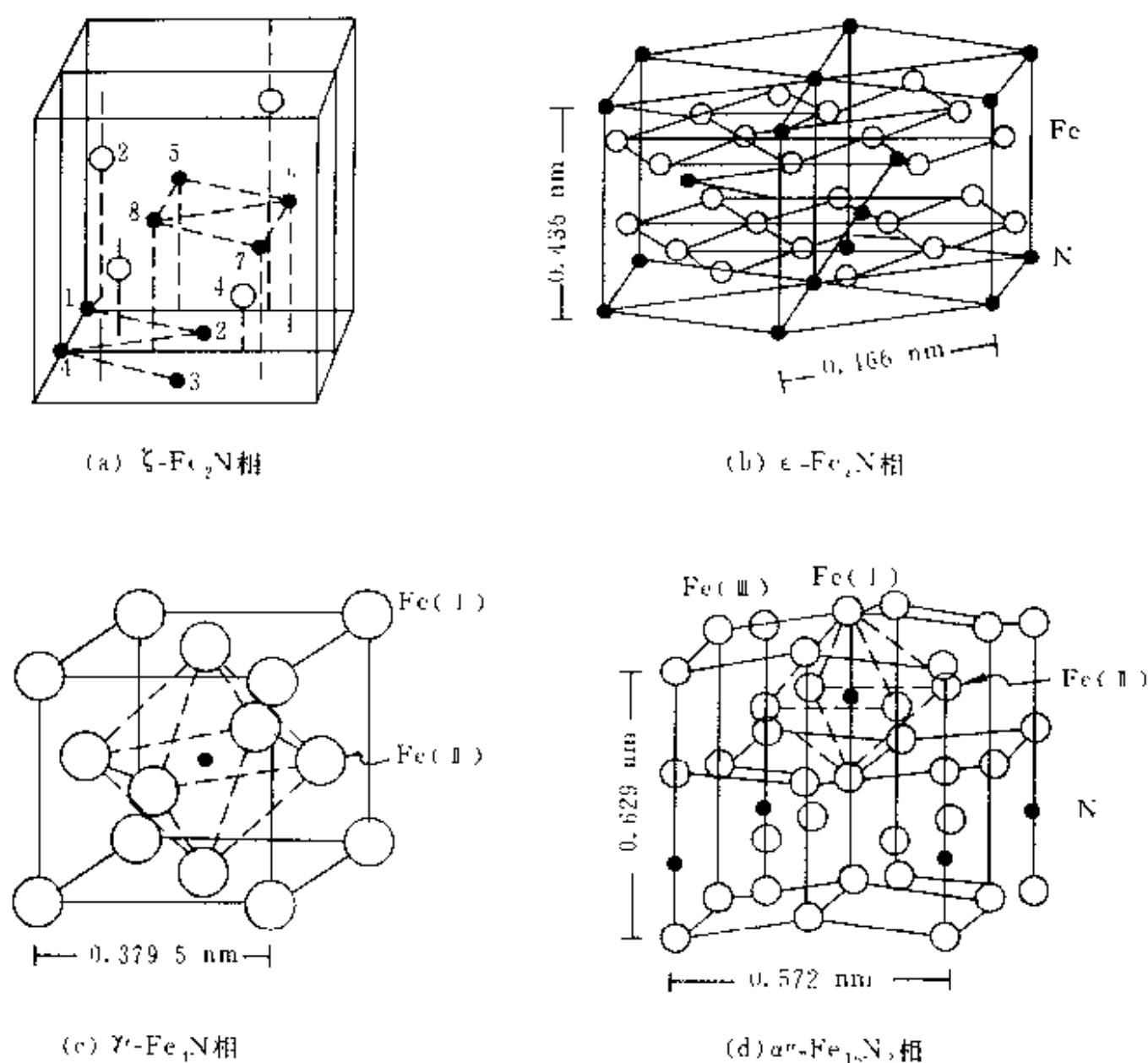


图 9-41 氮化铁各相的晶体结构

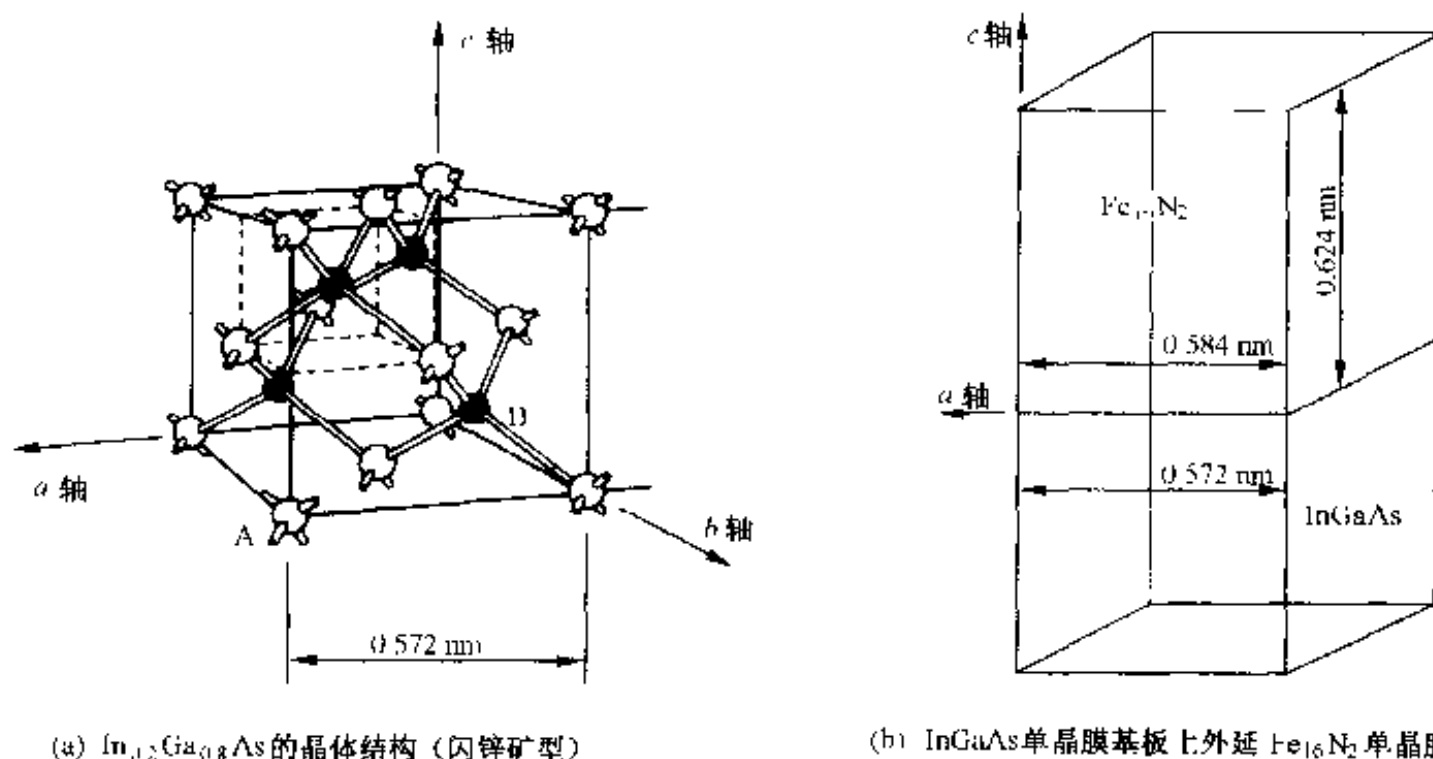
物理气相沉积(PVD)方法沉积 Fe-N 薄膜。

例如, Nakajima 等对生长在 MgO 上的 Fe(001)膜进行 N_2^+ 注入, 将 Fe 转化为马氏体 α 相和有序的 α'' - Fe_{16}N_2 相, 在 150°C 下真空退火, α'' - Fe_{16}N_2 的含量(质量分数)从 16% 上升到 24%。他们发现薄膜的饱和磁化强度为 257 emu/g, 进一步的 Mössbauer 谱测量结果显示, 三种 Fe 原子的超精细场分别为 29.6, 23.7, 25.1 kA/m。Gao 和 Doyle 用电镜观察到用射频溅射方法制备的 Fe-N 薄膜中, 存在 α'' - Fe_{16}N_2 的选区电子衍射环, 并得到薄膜饱和磁化强度为 247 emu/g。最近, Ortiz 等人用溅射法制备出单晶 Fe_{16}N_2 , 但他们测得的饱和磁化强度仅为 250 emu/g, 远远低于 Sugita 等人测得的值。

总之, 研究者们用各种各样的方法追求 Fe_{16}N_2 含量高的样品。但是一般来讲, 获得高含量的 Fe_{16}N_2 样品绝非易事, 更不用说获得 Fe_{16}N_2 单相。特别是在块体材料中, 一般 Fe_{16}N_2 含量很难超过 50%。例如 Coey 等人报道在粉末和薄片

中, Fe_{16}N_2 的含量仅能达到 40%。同样, 在制备块体 Fe_{16}N_2 的其他实验中也得到类似结果。获得高含量 Fe_{16}N_2 之所以如此困难, 原因在于它是一种准稳定相, 温度高于 400°C 便发生共晶分解: $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2 \rightarrow \gamma'\text{-Fe}_4\text{N} + \alpha\text{-Fe}$, 其中 $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 和 $\alpha\text{-Fe}$ 均为热力学平衡相。因此, 用非平衡的技术, 如 PVD (physical vapor deposition: 物理气相沉积) 等方法才能克服与之竞争的平衡相 γ' 和 α 相。

日立研究所的 Sugita 等人之所以外延 Fe_{16}N_2 成功, 其决定因素之一是采用 $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ 单晶基板, 该单晶系由 InAs 和 GaAs 构成的混晶半导体如图 9-42(a) 所示, 为闪锌矿结构, 点阵常数 $a = 0.3572 \text{ nm}$, 在其 (100) 面外延生长 Fe_{16}N_2 , 如图 9-42(b) 所示, 几乎不产生失配位错。



(a) $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ 的晶体结构 (闪锌矿型)

(b) InGaAs 单晶膜基板上外延 Fe_{16}N_2 单晶膜

图 9-42 在 $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ 单晶基板上便于外延 Fe_{16}N_2 单晶膜

采用图 9-43 所示的对向靶直流磁控溅射系统, 在溅射镀膜过程中, 保持氮气分压不变, 通过连续增加氮气压, 成功地在基底上依次生成 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$, $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$, $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ ($2 < x \leq 3$) 和 $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ 等氮化铁各相。整个薄膜的成分和结构沿厚度方向呈连续变化, 形成梯度薄膜, 见图 9-44、图 9-45。氮化铁梯度薄膜将 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 的高饱和磁化强度与 $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ 的良好耐腐蚀性结合起来, 为高密度磁记录磁头材料的研究提供了一条新思路。

9.3.3 Fe_{16}N_2 单晶的生长模式

由于 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 是一种热力学准稳定相, 一般说来, 用非平衡的物理气相沉积法才能克服比它更稳定的 α 和 γ' 相。外延生长 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 要求严格的工艺条件, 其中除了需要达到理想化学计量之外, 基片的选择和基片温度的控制尤为重要。

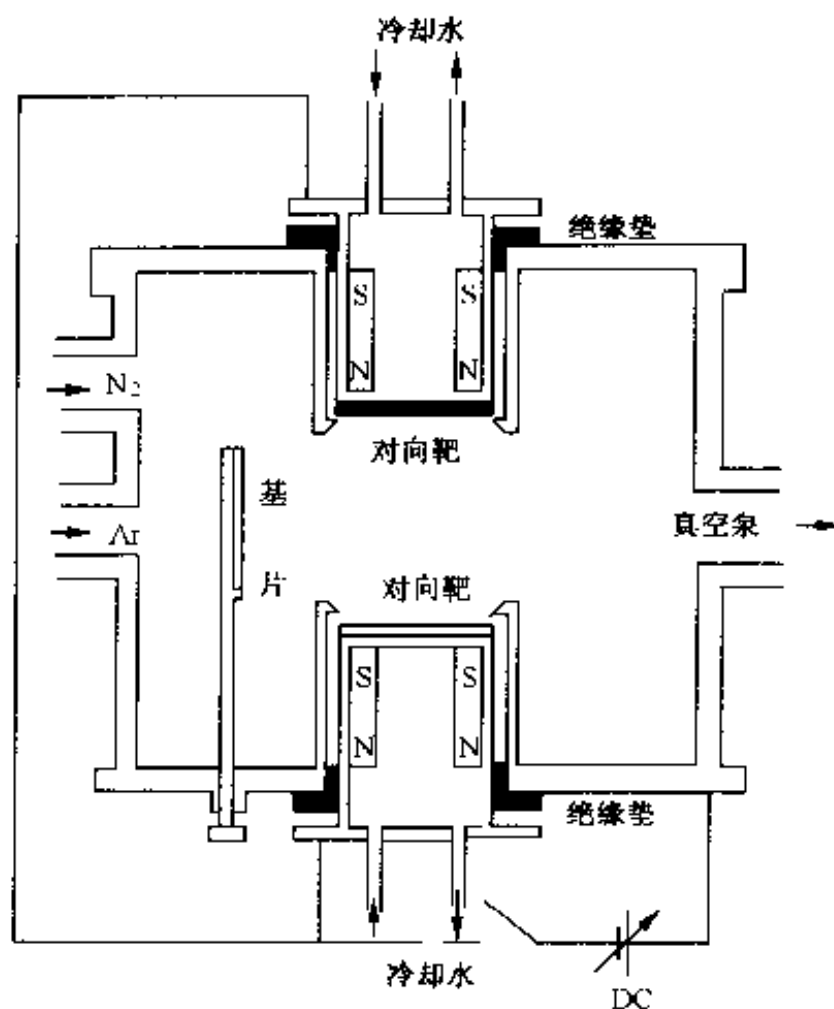


图 9-43 对向靶溅射系统原理图

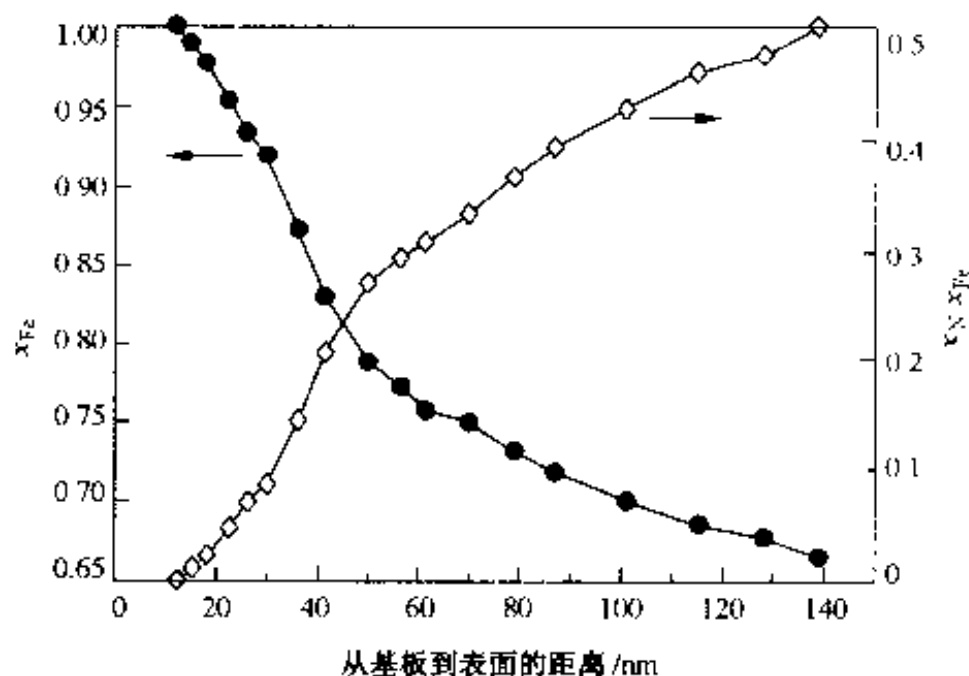


图 9-44 Fe-N 薄膜中铁的摩尔分数和氮铁原子比随深度的变化

严格控制以上三点是成功制备 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 单晶薄膜的关键所在。

孙多春等利用上述的对向靶直流磁控溅射系统,通过严格控制溅射参数,在 $\text{NaCl}(001)$ 和 $\text{Si}(001)$ 基底上成功制备出 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 单晶薄膜。 NaCl 和 Fe_{16}N_2 的结构相似,使 Fe_{16}N_2 容易在 NaCl 基片上生长。而在沉积 Fe_{16}N_2 之前,首先沉积

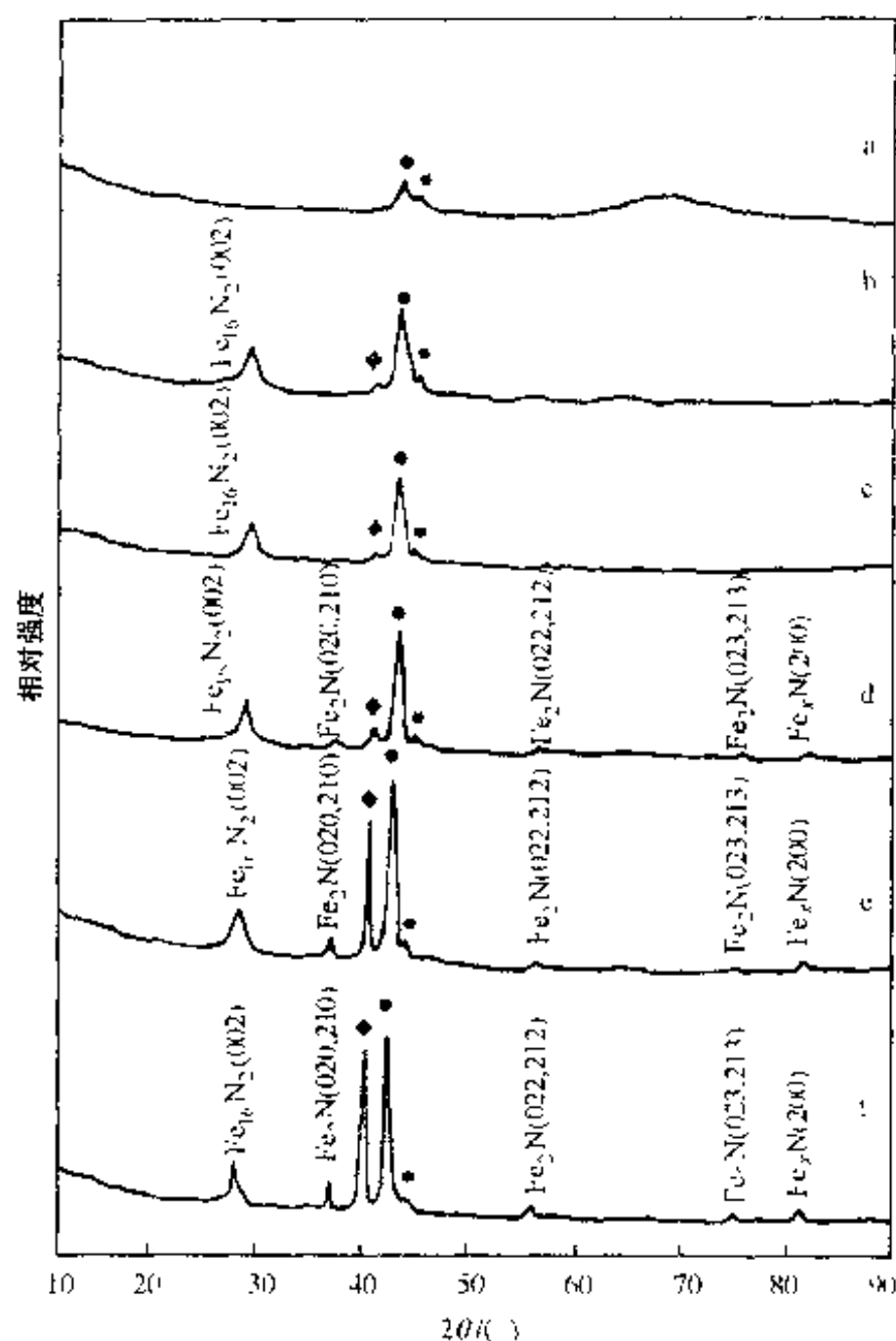


图 9-45 Fe-N 梯度薄膜的 X 射线衍射谱

(从 a 到 f 表示从基板到表面的距离 T 逐渐增加,

其中 ◆— $\text{Fe}_2\text{N}(002)$; ●— $\text{Fe}_2\text{N}(021,211)$; *— $\text{Fe}(110)$)

一层纯 Fe 过渡层,有利于 Fe_{16}N_2 的外延生长。纯 Fe 过渡层有利于提高新鲜解理的 NaCl 的平滑度,并能消除 Fe_{16}N_2 与 NaCl 之间的化学势差异。另外,从化学键的角度看, Fe_{16}N_2 具有共价键的性质,而 NaCl 是典型离子晶体,具有金属键的 $\alpha\text{-Fe}$ 在二者之间可以起到缓冲作用。

在 Fe/NaCl(001) 基片上,根据实验条件的不同, $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 有三种生长模式,即(110)面生长、(011)面生长和(001)面生长。这些生长模式都可以通过晶体学加以解释。

在透射电镜下观察到并获得了 Fe_{16}N_2 晶体沿六个晶带轴方向具有完美对称性的电子衍射花样。其中 $[\bar{1}1\bar{3}]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 和 $[\bar{1}0\bar{1}]$ 方向的三个电子衍射花样表现出体心立方晶格消光规律;而 $[011]$ 、 $[001]$ 和 $[110]$ 方向的三个电子衍射花样表现出面

心立方晶格消光规律,这表明 Fe_{16}N_2 具有两种晶体结构,即体心相关的 Jack-1 结构和面心相关的 Jack-2 结构。两种结构中, Fe_{16}N_2 都可以看作 bcc $\alpha\text{-Fe}$ 和 fcc $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 的中间体,换句话说是一种过渡结构形式,如图 9-46 所示。上述发现及理论分析对于了解 Fe_{16}N_2 的磁性机制、开发其应用具有重要意义。

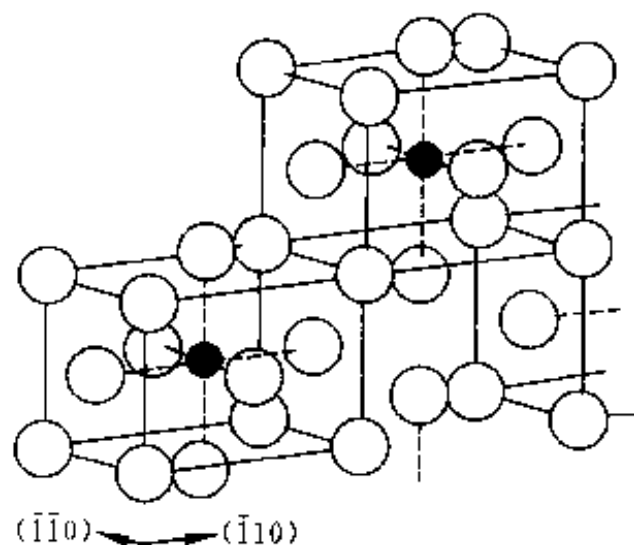


图 9-46 Fe_{16}N_2 的结构被看成变形的 fcc 晶格

9.4 磁性液体

9.4.1 何谓磁性液体

前面讨论的磁性材料均为固态的,那么是否有液态的磁性材料呢?目前还没有,因为物质处于液态的温度都高于居里点。但却可以制成磁性液体(磁流体)。所谓磁性液体(简称磁液),就是把用表面活性剂处理过的超细磁性微粒高度分散在基液(载液)中形成的一种磁性胶体溶液。这种溶液在重力和磁力作用下也不会出现凝聚和沉淀现象,它既具有固体的磁性,又具有液体的流动性。因此,它可以发挥固体磁性材料所不能发挥的作用。磁性液体中的微粒(10 nm 左右)是单畴或近单畴的,故有自发磁化的特性。这些磁性微粒,在磁液中处于布朗运动状态,它们的磁矩是混乱无序的,故磁性液体显现超顺磁性。当施加外磁场时,粒子的磁矩便趋向化,即磁液处于被磁化的状态。可见,饱和磁化强度 M_s 是磁液的基本性能指标之一。其磁化—退磁—磁化过程的曲线呈“S”形状,这表明磁性液体没有矫顽力和剩余磁感应强度。粘度、比重、使用温度和蒸气压等,也是磁液的重要指标。自 1977 年第一届国际磁性液体会议以来,人们从基础、制造技术和应用方面进行了许多研究。目前,磁性液体出现了一系列具体品种,但从其所用磁性微粒来分,则有两大基本类别:铁氧体型磁性液体和金属型磁性液体。磁液的制造方法主要有物理法和化学法之分。早期的基本制造方法是化学共沉淀法和机械研磨法。此

外,又陆续出现热分解法、电解法、气体蒸发法、电火花腐蚀法等。磁性液体在航天、电子、机械、冶金、石油化工、环保、轻工、医疗卫生、热传递、遥控遥测和仪表等领域得到广泛应用。随着研究开发的不断深入,应用前景更加美好。

9.4.2 磁性液体的制作方法及种类

1. 获得磁性液体所需要的基本条件

① 颗粒尺寸应小于某一临界尺寸,该临界尺寸在 10 nm 以下。

决定临界颗粒尺寸大小的因素是,要保证液体内被磁化颗粒间产生的吸引磁能比颗粒布朗运动的能量小。因此,磁化强度越大的物质,该临界颗粒尺寸越小。这样,一般也可满足使颗粒沉降的重力能小于颗粒布朗运动能量的条件。

② 颗粒在溶剂中应达到一定的表面活性化要求,从而即使在范德瓦尔斯等各种吸引能量的作用下,也不发生凝聚。

上述表面活性化的方法目前已知的有两种,一种是使表面吸附表面活性剂,另一种是使颗粒保持较高的表面电荷。对于前者来说,表面活性剂的作用是,其官能团与颗粒表面发生很强的吸附作用,而官能团所在链的部分与溶剂分子保持较强的亲和性。因此要根据颗粒、溶剂双方的性质,合理选择表面活性剂;对于后者来说,是使颗粒表面保持较高的表面电荷,利用其静电反作用力,防止凝聚,这仅限于以水作溶剂的情况。

2. 磁性液体的制作工艺

(1) 磁性氧化物超微粒子的制作工艺

磁性氧化物化学稳定,容易制成粉末,用途广泛。磁性液体用磁性氧化物的粒径绝大多数应分布在 10 nm 以下。一般是以磁铁矿等铁氧体氧化物为主体,由金属盐类水溶液通过共沉淀法制成超微粒。以磁铁矿($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}_3\text{O}_4$)为例,就是在 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的浓度比为 1:2 的铁盐溶液中加入碱溶液,例如 NaOH 溶液,使其析出 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。在反应过程中,通过调整溶液温度、铁盐浓度、碱的中和过剩量、反应时间等,可以对颗粒尺寸进行控制。为获得 10 nm 以下合适尺寸的超微粒,需要选择最佳工艺温度,此温度因铁氧体种类不同而异。例如: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}_3\text{O}_4$ 为 50°C , 锰锌铁氧体为 100°C (因成分不同有些变化), 镍铁氧体为 130°C (高压釜处理)。

此外,下述方法也可以获得氧化物超微粒。

① 把由固体反应得到的铁氧体在含有表面活性剂的油中进行长时间球磨,例如 3 周的粉碎,再分级。对于磁铁矿来说,由于 FeO 的粉碎氧化作用,粉碎时间可以缩短。

② 使铁氧体构成金属的醇盐;并把它溶于乙醇等溶剂中,加水分解获得。

③ 利用等离子体、弧光等使金属蒸发,在含有适量氧的稀薄气体中凝聚获得氧化物微粒,再分级得到。

(2) 磁性金属超微粒子的制作工艺

以铁、氮化铁、钴等超微颗粒为原料的磁性液体具有较高的饱和磁化强度,对于这类金属型磁性液体的制作方法,人们正在广泛地进行开发研究。其中,从制作效率、流体的品质等方面看,开发较为成功且达到实用化的当数氮化铁磁液。其制作方法是,先将含有胺系界面活性剂的煤油加热到 90°C ,在吹入氨气的同时滴入铁羰基化合物,由此即可在煤油中形成具有适度浓度的铁羰基化合物。然后在相同的氨气流下,将温度上升到 130°C 以上,使化合物分解,由此获得氮化铁超微粒子分散液。颗粒尺寸可通过调节后一阶段的加热温度和时间来控制,再经浓缩即可获得含有尺寸非常均匀的 Fe_3N 超微颗粒的磁性液体。

此外,金属磁液还可以由金属的蒸发凝聚、金属羰基化合物的热分解、金属醇基化合物的分解析出,以及利用电火花腐蚀等方法制作。但目前这些方法在产量、效率、颗粒均匀性及分级等诸方面均还有一些问题有待解决。

(3) 超微颗粒的分散处理方法

当氧化物在非极性或弱极性的碳化氢(油类)中分散时,界面活性剂一般选用甘油三油酸或碳氢键数与其相近的不饱和脂肪酸。除羧基之外,具有硫代琥珀酸基、磷酸基、琥珀酰亚胺、吗啉酸基的长链界面活性剂等也是有效的。上述物质在水中是可溶性的,在微颗粒的悬浊液中加入水,颗粒可吸附于水中而浸出。经吸附处理后,再充分洗净、脱水、干燥,最后将微颗粒分散于溶剂中。在这种情况下,要确保界面活性剂将颗粒完全包覆。

使氧化物分散于水中的方法主要有两种。其一与无极性油中分散处理方法相同,即先使表面疏水化,而后采用亲水性基占优越(HLB值高)的界面活性剂,例如离子性十二烷基磺酸及非离子性聚氧化乙烯基诱导体等,形成第二层作为吸附层,以便于超微颗粒在水中分散。另一处理方法不采用界面活性剂,而是在悬浊液中利用氢离子或氢氧根离子的吸附,使颗粒表面电荷保持较高的状态,形成特殊的成对离子配位体从而达到分散的目的。例如,吸附氢离子的情况,采用过氯酸,使水溶液的 pH 值大约保持为 3;而吸附氢氧根离子的情况,采用氢氧化四甲基铵等使 pH 值大约保持为 11,以获得磁性液体。

为使金属类颗粒分散,可采用胺系界面活性剂。例如,为分散氮化铁,可采用聚丁烯基琥珀酸亚氨基四氮戊溴铵等。一般是在溶解有界面活性剂的溶剂油中,先形成超微颗粒,而后进行吸附分散操作。

3. 磁性液体的种类

磁性液体按材料、超微颗粒制作、分散方法等不同,分成很多具体品种,若分门

别类,主要有下面几类:

(1) 铁氧体型磁性液体

以金属氧化物作为磁性微粒,这种磁液出现较早,比较成熟,目前仍在发展中。如日本早期的 T081A 磁性液体,其 $4\pi M_s$ 为 14 kA/m,相对密度为 1.40,粘度为 40 Pa·s,使用上限温度为 140℃。目前我国部分院所自行研究开发的磁液种类和性能如表 9-7 所示。

表 9-7 我国自行开发的部分氧化物磁液种类及性能

| 磁 粉 | 型 号 | 基 液 | $4\pi M_s$ /(kA/m) | 粘度 /(Pa·s), (25℃) |
|--|------------------------------------|------------------|-----------------------|----------------------|
| Fe ₃ O ₄ | CY1-20B | 水 | 14 | 4 |
| | CY2-20C | 碳氢化物 | 15 | 6 |
| | CY3-20C | 矿物油 | 15 | 12 |
| | CY4-20E | 精制油 | 15 | 109 |
| | CY5-40D | 二酯基液 | 28 | 348 |
| | CY6-40F | 二酯基液 | 28 | 133 |
| | CY10-25E | 透平油 | 18 | 132 |
| Fe ₃ O ₄ | Fe ₃ O ₄ -II | 以氟醚酸为活性剂,以氟醚油为基液 | 47.5 | |
| | 79-1 | 以氟醚酸为活性剂,以氟醚油为基液 | 43.6 | |
| MnZn 铁氧体 Fe ₃ O ₄ | PE-3020 | | 23.9 | |
| | FV-55 | | 43.8 | |

(2) 金属型磁性液体

以金属或合金作为磁性微粒,按基液的不同,又可分为非导体型和导体型。如用气体蒸发法制备的分别以 Fe, Co, Ni 为微粒的非导体型金属磁液,其 $4\pi M_s$ 分别为 13.13, 21.49, 16.84 kA/m。日本研制的以氮化铁为微粒的金属磁液,其 $4\pi M_s$ 高达 135.28 kA/m。有人还报导了用电火花法研制的以 Fe₇₅Si₁₅B₁₀ 合金为微粒的金属磁性液体以及用化学工艺法研制的以 Fe, Co, Ni, Co-Fe 和 Ni-Fe 为微粒的金属型磁性液体。日本研制的以铁氮化物为微粒的分别分散于甲苯或煤油中形成的两种磁性液体,其 B_s 分别为 0.022 T 和 0.233 T。所谓导体型的金属磁性液体,就是指用液态金属(常用汞)或低熔点合金(如 Ga 合金、锡合金、铅铋合金等)作基液的磁液。微粒在液态金属基液中很不稳定,而且也不能用有机的表面活性剂,而只能用非磁性的金属膜(或合金膜,如金属 Sn, Sb 和 Na 等)去覆盖磁性金属微粒。

(3) 复合型磁性液体

以普通磁性液体和非磁性微颗粒复合形成的一种新型磁性液体。超声波、微

波和光波在此种磁液中传播时显示出新的特性,如双折性和二向色性等。有时为了改善磁性液体的某些性能,加入某些物质,例如在水基的磁液中添加无水硫酸钠用以调节其粘度,添加稀土钴微粒用以提高磁液的 M_s ,添加乙二醇用以降低凝固温度等。这些也可归为复合磁性液体。例如,以 Co 和 Fe_3O_4 为磁性微粒,以 D1 和 D2 为活性剂以及以烃类化合物为基液制成的新型 Co- Fe_3O_4 磁性液体,其 $4\pi M_s$ 是用纯 Fe_3O_4 微粒制成的磁液的 1.6 倍。上述的 D1 是由几种活性剂配制的一种复合活性剂,D2 为油酸。结果表明,Co 可提高磁液的 $4\pi M_s$ 。

(4) 其他类型的磁性液体

日本研制成了彩色的水基磁性液体,其颜色有红、黄、蓝、黑等,在 $6.4 \times 10^{-5} \text{ A/m}$ 外磁场作用下,其 B_s 为 $0.77 \times 10^{-2} \text{ T}$ 左右,彩色磁体液体是把磁液按一定方法与染料溶液混合配制而成的。日本还研制出一种透明的磁性液体,其磁性微粒为 $10 \sim 30 \text{ nm}$ 的钇铁石榴石。巴西用光学方法发现 MnFe_2O_4 磁性液体中有液晶,还用光学方法对掺杂不同粒度磁晶的 CoFe_2O_4 磁性液体中的液晶进行了研究。

9.4.3 磁性液体的特性

1. 基本特性

决定磁性液体基本特性的因素是磁性胶体、分散溶剂以及二者之间的不同组合。构成磁性胶体的有磁铁矿、铁氧体等磁性氧化物,以 Fe, Co, Ni, Co-Fe, Ni-Fe 为代表的金属及合金,通过合理选择分散这些微颗粒的溶剂,获得磁性液体所必要的粘度、使用温度、蒸气压等。

(1) 磁性

被分散的磁性颗粒,因种类不同,其磁矩的状态有两类:一类是磁矩与颗粒的晶体学方向无关,混乱无序,呈无规热运动的超顺磁性;另一类是磁矩固定于晶体学特定方向,可以认为是由一个小一个小的小磁铁构成。无论是哪种情况,只要颗粒被充分分散,它就可可在液体中自由旋转,因此在外磁场作用下,颗粒的磁矩便按一定取向排列,即磁液处于被磁化的状态。图 9-47 所示为上述静态磁化特性,显示出近似的超顺磁特性。当施加外部交变磁场,且周波数上升时,从与磁矩可跟随变化的临界速度相当的周波数开始,磁化开始减少。根据实验,该特性在磁场较弱时可观察到,而在较强的磁场下,磁响应特性变差。这可能是由于磁感应,颗粒发生有序化排列所致,追其原因,或者是形成颗粒集团,或者是发生分散相的相分离,目前还无明确结论。

(2) 粘性

无外加磁场,且磁性胶体的浓度低时,磁性液体呈牛顿流动特性。

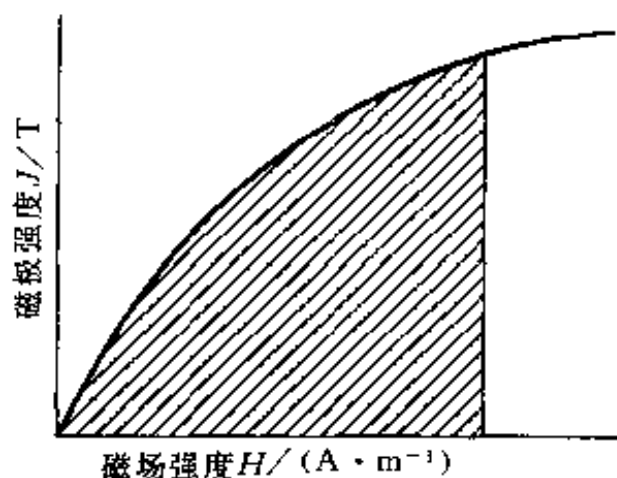


图 9-47 磁性液体的磁化曲线

当施加静态的强磁场,磁性液体的粘度一般会增加,并呈现非牛顿流动特性。粘度增加的程度因磁液种类不同而异。在胺等无极性溶剂中增加较小,在水及极性溶剂中增加较大,剪断速度小时粘度增加可达 20 倍左右。一般认为,这与在磁场作用下,磁液中颗粒产生团聚或形成相分离结构相关。对于磁场的施加—消除是可逆的,因此通过磁场可以控制粘度,这对于实际应用有重要意义。近期,使变动磁场很好地适合流动状态,从而使其粘度比液体本来的粘度更小等开发令人关注。

(3) 磁压力

当由外部施加磁场时,磁性液体内部的压力会因其磁化而上升。图 9-47 中阴影部分的面积,即 $\int J dH$, 是该流体受磁场强度为 H 的磁场磁化所需做的功,近似地讲,与此相当的能量以磁压力的形式存储于磁液中。这种内部压力可由磁场加以控制。例如,通过施加非均匀磁场,可产生内压梯度,由此可在液体内部输运非磁性体。也可把磁压力用于浮沉分离等,实用上,甚至相对密度为 10 的物质也可被浮起。

(4) 界面控制

在垂直于磁性液体界面的方向施加磁场,由该磁场产生的静磁能有使界面扩张的作用,从而使表面张力减小。如果上述扩张作用大于流体的表面张力,则表面变得不稳定,并可产生钉头状突起。在与其他液体的界面上,会形成类似迷宫或磁泡状的泡粒,这些可由外加磁场诱发和控制。相反,当在平行于界面的方向施加磁场时,可抑制表面的紊乱。

在磁场作用下,磁性液体具有附着并保持在器壁表面上的功能。当其他非磁性液体沿这种自由界面流动时,与沿着固体壁面流动の場合相比,流动损失是不同的。有实验报告指出,在磁性液体的粘度比液动流体的粘度低的情况下,可减低压

力损失,而且利于壁面的热传导。

(5) 磁致热对流

在理想情况下,由超顺磁性胶体构成的磁性流体的磁化曲线可由朗芝万函数表示,其初始磁化率服从居里定律:

$$\chi = J/H = NM^2/(3kT) \quad (9-8)$$

式中, J 为磁化强度; H 为磁场强度; N 为单位体积磁性液体中的磁性颗粒数; M 为单个颗粒的磁矩; k 为玻耳兹曼常数; T 为绝对温度。因此,磁化强度与绝对温度成反比。而且,通过选择铁氧体颗粒的化学成分,控制居里温度在室温附近,还可以使 M 与温度的相关性进一步增加。

液体受热,一般情况下伴随温度上升,密度减少(为 $\Delta\rho$),在重力场作用下会产生自然对流。在磁场中磁性液体被加热的情况下,其自然对流除重力场影响之外,还要加上 $\mu_0\Delta J \nabla H$ 的影响。其中, ΔJ 为温度梯度造成的磁化强度变化($\chi H \cdot \Delta T$), ∇H 为磁场梯度。对于通常的磁性液体,在磁场梯度为 10 kA/m^2 时,磁力作为驱动力对对流的影响远远超过重力。因此,通过选择磁场和加热面的方向,由外加磁场或促进对流,或抑制对流,还可实现与重力自然对流相反方向的对流。而且,磁力既可促进高温沸腾,产生气泡,又可排除气泡的产生以促进热传导。利用上述效果,可以控制加热壁与液体间的热传导等,其现实和潜在的应用领域十分广泛。

2. 磁性液体的稳定性

磁性液体的稳定性对其制作、使用、性能的发挥以及长期保存至关重要。要想使磁性液体长期处于稳定的胶体状态,就必须对组成它的三要素——磁性微粒、表面活性剂和基液分别提出一定的要求。

(1) 超细磁性微粒的稳定性

微粒的稳定性主要与其抗氧化能力有关,这是磁液研究和应用的关键问题,至今还不能说是很好地解决了。目前可供选择的微粒只有少数几种: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 MeFe_2O_4 (Me: Co, Mn, Ni), Fe_3O_4 , Ni , Co , Fe , FeCo 和 NiFe 合金。其 M_s 值,按上列次序递增,但其抗氧化能力,却按上列次序递减,只有 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和某些 MeFe_2O_4 是稳定的。 Fe_3O_4 极易氧化,即便被活性剂包覆着使用,也常见到磁液逐渐变黑的现象。当 Fe_3O_4 转变成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 时,又导致 M_s 的明显下降。 Co 和 Ni 微粒的表面会生成保护性的氧化膜层,但当其遇到少许水即遭破坏。这样的防护层可以加厚,但不能太厚,否则微粒的 M_s 值会变低。

最近已研制成以 Fe_3O_4 为磁性微粒的磁液,其 $4\pi M_s$ 达 $39.5 \sim 47.8 \text{ kA/m}$ 。其 Fe_3O_4 微粒用阴离子表面活性剂包覆,并形成双分子吸附层。

金属型磁性液体的问世,表明金属微粒的防护问题已获一定的解决,但具体方

法都严加保密。

磁性微粒的另一个重要问题是防止其凝聚。为此要对颗粒的尺寸、形状及尺寸分布进行选择。特别是要求颗粒要足够小,能形成布朗运动,并且这种热运动足以克服重力沉降和颗粒间电、磁力的凝聚作用。例如,Fe 和 Fe_3O_4 颗粒的临界直径,经计算约为 3 nm 到 10 nm。这种微细颗粒的制作、尺寸控制、分级及表面处理等都需要特殊的技术。

(2) 选择好包覆磁性微粒的表面活性剂

这是磁性液体稳定的另一个决定性因素。表面活性剂既要适应一定基液的性质,也要适应一定微粒界面的要求;要求表面活性剂的链对磁性微粒具有永久性的钉扎效应,表面活性剂对磁性微粒具有很强的亲和力,特别是表面活性剂分子的烃基尾端必须和基液相溶;不希望表面活性剂出现水解现象。通常采用的表面活性剂是油酸。

(3) 正确选择基液

对基液的要求是:低蒸发速率、低粘度、高度化学稳定性、耐高温和抗辐照等。基液有极性和非极性之分,用极性基液制成的磁液,其 M_r 为 0.03~0.07 T;用非极性基液制成的磁液,其 M_r 为 0.07~0.10 T。作为基液的羧酸二脂类,其粘度和熔点都比较低;而原硅酸酯,其粘度和熔点更低;煤油的熔点很低,但蒸气压很高。水、合成油、氟碳类、聚苯醚类、烃类、一般酯类和二酯类,也可用来作基液。液态金属,如汞、低熔点金属和合金,也可作为基液用。

事实上,磁液中的凝聚现象是难以避免的,如在外磁场为 15.9 A/m 下作用 1 h,则以水基、二酯类和烃基制成的三种磁性液体中,其聚集体的含量分别为 20%、3%和 0.05%。

从第五、六、七届国际磁液会议论文看,磁液的基础研究和性能研究比较突出。如磁液的稳定性、磁液性能、凝聚现象、微粒扩散与沉积、辐照效应、热传导、声学特性、光学和磁光效应、流变性、流体力学、质量迁移以及内旋转等。

9.4.4 磁性液体的应用

磁性液体既能发挥固体磁性材料所无法发挥的作用,又能依据磁性液体特有的某些性能,去开辟广阔的应用领域。

1. 磁液密封

如图 9-48 所示,利用磁铁使磁性液体保持密封状态,其可承受的两侧压力差为 $p_1 - p_2$ 。理想状态的最大压力差由下式给出:

$$\Delta p_{\max} = (p_1 - p_2)_{\max} = \int J dH \quad (9-9)$$

例如, $\mu_0 H$ 为 1 T, J 为 0.4 T 时, Δp_{\max} 约为 25 kPa。

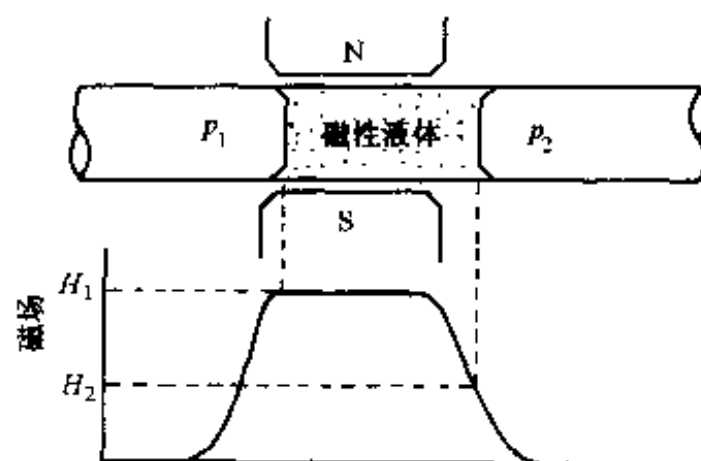


图 9-48 磁性液体的密封作用

据此,如图 9-49 所示,通过在磁通量集中的部位采用多级密封,可实现旋转轴用的真空密封。这种密封的特点是:不泄漏,可耐 1 μ Pa 的超高真空;耐高速旋转;无机械磨损,寿命长;发热量少等。它在真空镀膜装置、单晶生长炉、X 射线发生器等中有广泛应用。密封用磁液一般要求低粘度、低蒸气压、高磁化强度等。

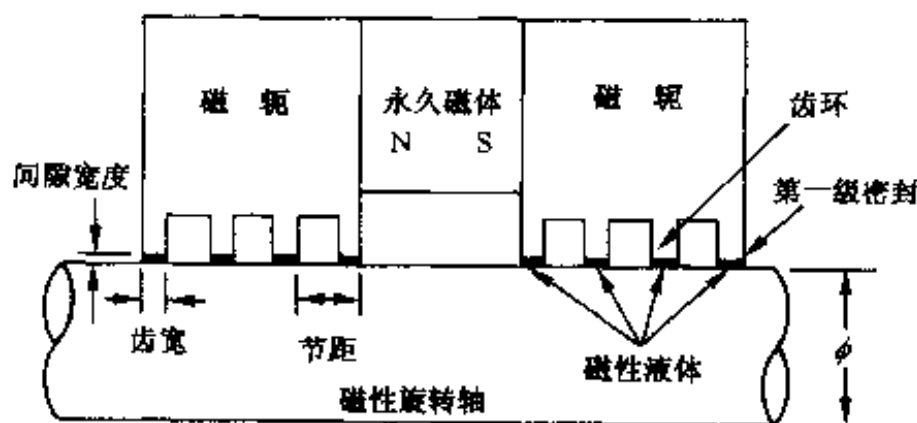


图 9-49 多级磁性液体密封示意图

此外,利用磁液的磁化强度随外磁场增加而增大所产生的磁力使磁液流动的特点,还可将磁液用于磁研磨、磁轴承、磁燃料、磁染料、磁墨水、失重下的记录笔、磁水平仪、磁显影剂、磁陀螺、磁印机、磁机械手、机器人肌肉、磁测厚仪、软磁路、磁液驱动器、手术“磁刀”、药物“导航”、观察磁畴、光纤连接器、水下低频声波发生器、磁液抗癌剂、放射性治疗显影剂等中。

2. 磁液阻尼

利用磁压力,可由磁性液体向非磁性体产生作用力,或者精密定位,再加上磁致粘度变化效应等,可以制成各种新型阻尼器,图 9-50 所示是扩音器用音圈阻尼器的实例。非磁性的音圈在磁压力作用下位于磁场极小值点,在磁液的作用下受到阻尼作用。其优点是,除能扩大音域之外,线圈发热可由磁对流作用由磁铁导出,出力可提高一倍。除此之外,还可制作惯性阻尼器、对唱机转盘、拾音器、减震

器、缓冲器、联轴器、制动器和阀门等。

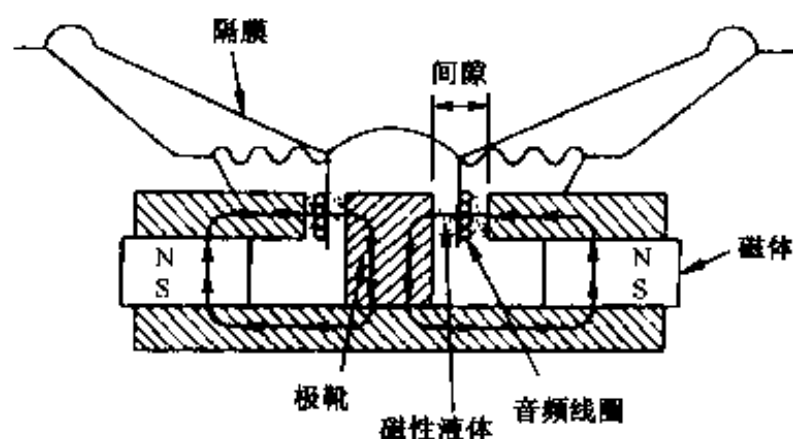


图 9-50 扩音器用磁性液体音圈阻尼器的构造

3. 磁液泵

如图 9-51 所示,对管道内磁性液体的某一区间外加磁场,同时对该区间的一半加热产生温度梯度,由于高温侧有磁场部分的磁化强度减少,在磁压力作用下液体将从低温侧向高温侧流动。驱动力为 $\mu_0 H \Delta J$,对于实际磁液泵来说,尽管该驱动力比较小,但它有两个不可替代的优点,一是无需采用旋转等机械运动部分,二是可构成可逆设备,即,使磁液流动产生温差用于致冷,因此受到广泛注目。图 9-52 表示在输运管单侧吹入蒸气,使其与磁液组成气液两相流,这样可进一步增大驱动力。

依据上述磁液被加热和冷却可产生磁热循环的原理,可制作热能转换装置、加热泵、热发动机、太阳能取暖装置等。

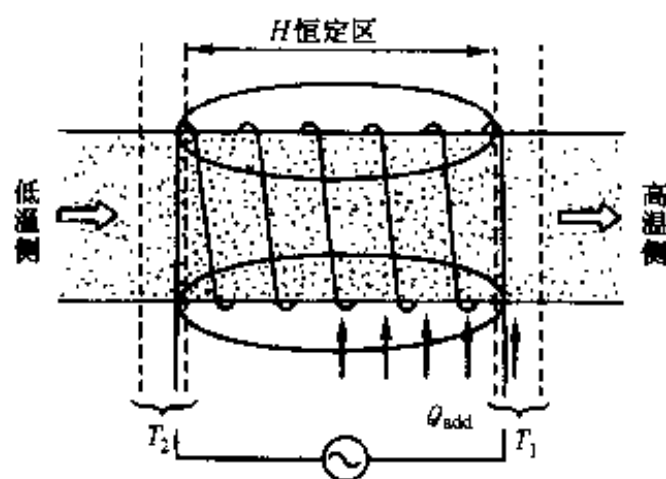


图 9-51 利用热磁效应产生驱动力的原理

4. 磁液悬浮

利用外磁场可改变磁液相对密度的原理,可使非磁性材料自由地悬浮在磁液中(但对永磁体而言,不加外磁场也可稳定地悬在磁液中)。据此可以制作自由升降装置、选矿装置、废水处理装置、资源回收装置、磁性比重计、无摩擦开关、继电器等。

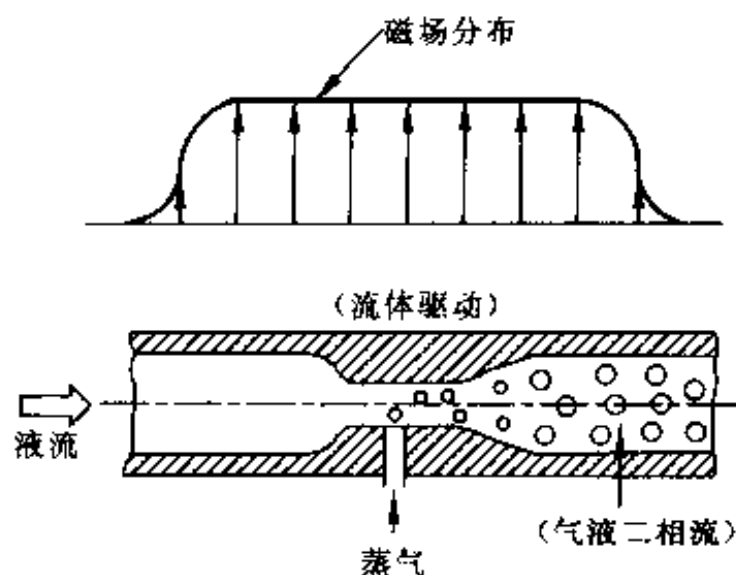


图 9-52 利用气液二相流进一步增加驱动力

图 9-53 表示磁液悬浮加速度计的原理。在非磁性容器中装满磁性液体,加入永磁体,在其自身磁场作用下,永磁体周围磁液压力升高,永磁体自悬浮,处于自然稳定位置,仅在轴向存在自由度。相应于加速度变化的位移会在线圈中产生变频信号,复调后控制线圈及时使永磁体复位。使其与 X, Y, Z 三个坐标方向组合,可用于大深度掘井机的方向控制及飞行器的方向控制等。

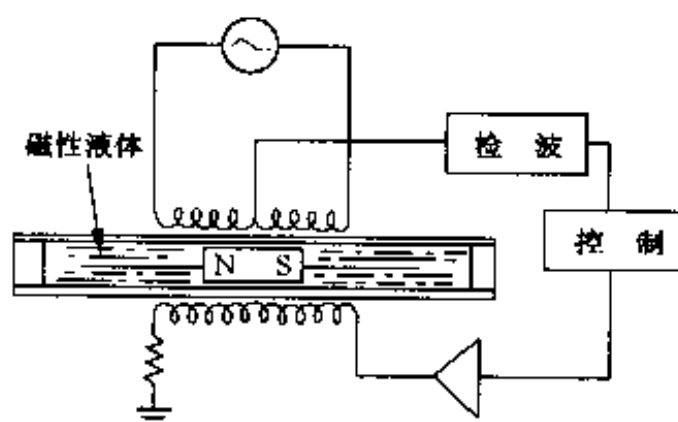


图 9-53 磁液悬浮加速度计的原理

5. 磁液器件

利用磁液光的双折射、二向色性和法拉第旋转效应以及磁液的磁光效应,可制作光快门、光调变器、光信号放大器、激光稳定器、磁强计、光双稳定器件、电流计、光传感器、光计算机、光增幅器、微波调制器、衰减器和起偏器等。

磁性液体一问世,就以其新颖的特性引起人们的兴趣。以磁密封为先导的磁液应用研究也相应地开展起来。今后,除了应继续对传统的铁氧体磁性液体进行研究外,应当着重进行金属磁性液体、复合磁性液体、彩色磁性液体以及其他新型磁性液体的研究。与此同时,还必须大力开展磁液的应用研究,不断开拓磁性液体的应用市场。

附录 主要磁学量及相关物理量的单位

| 物理量名称及符号 | SI 单位制 | 换算关系 | CGS 高斯制 |
|-------------------------|--|--|---------------------------------------|
| | 单位名称及符号 | | 单位名称及符号 |
| 力(F) | N(牛[顿]) | $1 \text{ N} = 10^5 \text{ dyn}$ | dyn(达因) |
| 功(W)和能(E) | J(焦[耳]) | $1 \text{ J} = 10^7 \text{ erg}$ | erg(尔格) |
| 功率(P) | W(瓦[特]) | $1 \text{ W} = 10^7 \text{ erg/s}$ | — |
| 电流强度(I) | A(安[培]) | $1 \text{ A} = 3 \times 10^9 \text{ esu}$ | — |
| 电压(V) | V(伏[特]) | $1 \text{ V} = \frac{1}{300} \text{ esu}$ | — |
| 电场强度(E) | — | $1 \text{ V/m} = \frac{1}{3 \times 10^4} \text{ esu}$ | — |
| 真空的介电常数(ϵ_0) | — | — | — |
| 光速(C) | — | — | — |
| 磁势(V_m) | A(安[培]) | $1 \text{ A} = \frac{4\pi}{10} \text{ Gillbert}$ | Gillbert(吉尔伯特) |
| 磁阻(R_m) | — | $1 \text{ A/Wb} = 1 \text{ emu}$ | — |
| 磁场强度(H) | — | $1 \text{ A/m} = 4\pi \times 10^{-3} \text{ Oe}$ | Oe(奥斯特) |
| 磁通量(Φ) | Wb(韦[伯]) | $1 \text{ Wb} = 10^8 \text{ Mx}$ | Mx(麦克斯韦) |
| 磁极强度(q) | Wb(韦[伯]) | $1 \text{ Wb} = \frac{10^9}{4\pi} \text{ emu}$ | — |
| 磁矩(μ) | $\mu^{\text{SI}}: [\text{A} \cdot \text{m}^2]$ $\mu^{\text{MKS}}: [\text{Wb} \cdot \text{m}]$ | $1 \text{ A} \cdot \text{m}^2 = 10^3 \text{ G} \cdot \text{cm}^3$ $1 \text{ Wb} \cdot \text{m} = \frac{10^{10}}{4\pi} [\text{G} \cdot \text{cm}^3]$ | — |
| 自感系数(L) | H(亨[利]) | $1 \text{ H} = 10^9 \text{ emu}$ | — |
| 真空的磁导率(μ_0) | — | — | — |
| 磁通密度(B) | T(特[斯拉]) | $1 \text{ T} = 10^4 [\text{G}]$ | G(高斯) |
| | $B^{\text{SI}} = \mu_0 (H + M)$ $B^{\text{MKS}} = \mu_0 H + M$ | — | $B^{\text{CGS}} = B + 4\pi M$ |
| 磁化强度(M) | $M^{\text{SI}}: \text{A/m}, \text{T}$ $M^{\text{MKS}}: \text{Wb/m}^2$ | $1 \text{ A/m} = 10^{-3} \text{ G}$ $1 \text{ Wb/m}^2 = \frac{10^4}{4\pi} \text{ G}$ | $M^{\text{CGS}}: [\text{G}]$ |
| 静磁能(E_m) 磁能积 | $\frac{1}{2}(BH) = \frac{1}{2}\mu_0 H^2$ $= \frac{B^2}{2\mu_0} [\text{J/m}^3]$ | — | $\frac{1}{8\pi}(BH) \text{ erg/cm}^3$ |
| $\mu_0 \epsilon_0$ | $\mu_0 \epsilon_0$ | $\mu_0 \epsilon_0 \leftrightarrow 1/c^2$ | $1/c^2$ |
| 罗伦兹力 | $[I \times B]$ | $B \leftrightarrow \frac{1}{c} B$ | $\frac{1}{c} [I \times B]$ |

* F(法拉第); esu; CGS 静电单位制单位; emu; CGS 电磁单位制单位。

参 考 文 献

- [1] [日]小沼 稔. 磁性材料. 工学圖書株式會社, 1996
- [2] [日]本間 基文, 日口 章. 磁性材料讀本. 工業調查會, 1998
- [3] 唐与湛. 稀土永磁材料开发近况. 粉末冶金工业, 1997, 7(Suppl.): 83~100
- [4] 高汝伟, 孟宪洪. Nd-Fe-B 永磁合金的微结构和晶粒相互作用. 材料科学与工程, 1998, 16(3): 55~59
- [5] 吴安国. Nd-Fe-B 烧结磁体的高性能化. 磁性材料及器件, 1998, 29(4): 12~18
- [6] 徐锦华. Nd-Fe-B 粘结磁体的发展现状. 磁性材料及器件, 1998, 29(3): 46~49
- [7] 吴安国. 六角晶永磁铁氧体的最近进展. 磁性材料及器件, 1999, 30(3): 1~8
- [8] 易开军, 李佐宜, 熊锐, 等. 磁光直接重写技术原理分析. 磁记录材料, 1998, (4): 18~22
- [9] 吴安国. 稀土粘结磁体的现状和展望. 磁性材料及器件, 1997, 29(2): 7~14
- [10] 王浩, 丁瑞钦, 杨恢东. 高密度磁记录读磁头用巨磁电阻薄膜研究进展. 材料导报, 1998, 12(4): 20~23
- [11] 熊光成, 戴道生, 吴思诚. 掺杂稀土锰氧化物的巨磁电阻效应. 物理, 1997, 26(8): 501~506
- [12] 姜宏伟. 磁性金属多层膜中的巨磁电阻效应. 物理, 1997, 26(9): 562~567
- [13] 都有为. 纳米微粒系统中的巨磁电阻效应. 物理, 1997, 26(10): 627~630
- [14] 方光旦. 巨磁电阻效应在信息存储等领域中的应用. 物理, 1998, 27(5): 301~306
- [15] 卢正启. 自旋阀巨磁电阻效应及其应用. 物理, 1998, 27(6): 373~376
- [16] 孙多春. 氮化铁梯度薄膜和 Fe_{16}N_2 单晶薄膜的研究. 清华大学博士论文, 1995
- [17] 齐凤春. 磁性液体. 材料导报, 1998, 12(2): 17~19
- [18] 田民波, 刘德令编译. 薄膜科学与技术手册(上下册). 北京: 机械工业出版社, 1991
- [19] 汪泓宏, 田民波. 离子束表面强化. 北京: 机械工业出版社, 1992
- [20] 潘金生, 全健民, 田民波. 材料科学基础. 北京: 清华大学出版社, 1998

[G e n e r a l I n f o r m a t i o n]

书名 = 磁性材料

作者 =

页数 = 3 6 3

S S 号 = 1 0 4 4 3 3 3 5

出版日期 =

封面页
书名页
版权页
前言页
目录页

《新材料及在高技术中的应用丛书》序言

序言

第1章 磁学现象与磁性

1.1 磁学现象

- 1.1.1 两个基本命题
- 1.1.2 磁极与磁力线
- 1.1.3 电流与磁场
- 1.1.4 磁通量与磁通密度，罗仑兹力
- 1.1.5 磁化强度与磁矩，磁学参量

1.2 物质的磁性

- 1.2.1 铁磁性（铁磁性与亚铁磁性）
- 1.2.2 平行磁矩、反平行磁矩以及磁畴的构成
- 1.2.3 弱磁性（反铁磁性及顺磁性）
- 1.2.4 反磁性
- 1.2.5 完全反磁性
- 1.2.6 人体的磁性

1.3 铁磁性材料概述

1.4 磁性及磁性材料研究开发的进展

第2章 高磁导率材料

2.1 纯金属的软磁性与晶体组织结构的关系

2.2 软磁性的原子模型

- 2.2.1 晶格缺陷
- 2.2.2 畴壁移动、磁化旋转与位错的关系
- 2.2.3 交流磁场的能量损失
- 2.2.4 磁各向异性

2.3 通过合金化可以改良的磁学特性

- 2.3.1 合金
- 2.3.2 硅钢
- 2.3.3 坡莫合金
- 2.3.4 仙台斯特合金

2.4 软磁铁氧体（软质铁氧体）

2.5 非晶态磁性材料

2.6 磁性薄膜

- 2.6.1 薄膜的自发磁化
- 2.6.2 薄膜的磁各向异性
- 2.6.3 薄膜的磁畴结构和磁畴壁
- 2.6.4 通过组织微细化改善薄膜的软磁性
- 2.6.5 金属超晶格与磁性

第3章 高矫顽力材料

3.1 永磁体的强度

3.1.1 永磁体与反磁场

3.1.2 决定永磁体强度的指标——最大磁能积 $(BH)_{max}$

3.1.3 $(BH)_{max}$ 的理论值

3.1.4 磁滞回线的矩形性

3.1.5 矫顽力

3.2 如何提高永磁体的强度

3.2.1 单磁畴微粒子的磁化机制及矫顽力

| | | |
|-------|-----------|---|
| | 3 . 2 . 2 | 畴壁移动与矫顽力 |
| | 3 . 2 . 3 | 残留磁化强度 (或残留磁道密度) 的提高 |
| 3 . 3 | | 合金系永磁体 |
| 3 . 4 | | 铁氧体永磁体 (氧化物永磁体 , 硬持铁氧体永磁体) |
| 3 . 5 | | 稀土系永磁体 |
| | 3 . 5 . 1 | 稀土系永磁材料的发展过程 |
| | 3 . 5 . 2 | 第一代和第二代稀土永磁体 |
| | 3 . 5 . 3 | N d - F e - B 永磁体的制作方法 |
| | 3 . 5 . 4 | N d ₂ F e ₁₄ B 硬磁性相的结构和内禀磁性 |
| | 3 . 5 . 5 | N d - F e - B 磁体的宏观磁性和微结构 |
| | 3 . 5 . 6 | 影响 N d - F e - B 永磁体性能的因素 |
| | 3 . 5 . 7 | 提高 N d - F e - B 磁体性能的展望 |
| | 3 . 5 . 8 | R (稀土元素) - F e - N 系永磁体 |
| 3 . 6 | | 矩形磁滞回线材料 |
| 第 4 章 | | 磁性材料的各种物理效应 |
| | 4 . 1 | 磁光效应 |
| | 4 . 2 | 电流磁气效应 |
| | 4 . 3 | 磁各向异性 |
| | 4 . 3 . 1 | 晶体磁各向异性的唯象理论 |
| | 4 . 3 . 2 | 晶体磁各向异性的产生机制 |
| | 4 . 3 . 2 | 代表性物质的晶体磁各向异性 |
| | 4 . 3 . 4 | 晶本磁各向异性与原子排布的关系 |
| | 4 . 3 . 5 | 各种诱导产生的磁各向异性 |
| | 4 . 4 | 磁致伸缩效应 |
| | 4 . 4 . 1 | 磁致伸缩的唯象理论 |
| | 4 . 4 . 2 | 磁致伸缩的产生机制 |
| | 4 . 4 . 3 | 代表性物质的磁致伸缩 |
| | 4 . 4 . 4 | 由磁致伸缩产生的磁各向异性 |
| | 4 . 5 | 磁畴结构 |
| | 4 . 5 . 1 | 磁畴与磁畴壁 |
| | 4 . 5 . 2 | 磁畴形貌 |
| | 4 . 6 | 动态磁化 |
| | 4 . 6 . 1 | 初始磁导率 |
| | 4 . 6 . 2 | 高周波损耗 |
| | 4 . 6 . 3 | 磁导率与温度的关系 |
| | 4 . 6 . 4 | 磁余效 |
| 第 5 章 | | 磁记录与磁性材料 |
| | 5 . 1 | 磁记录概述 |
| | 5 . 2 | 磁信号的记录 (模拟式记录和数字式记录) 与磁化模型 |
| | 5 . 2 . 1 | 模拟式记录 |
| | 5 . 2 . 2 | 数字式记录 |
| | 5 . 3 | 磁头及材料 |
| | 5 . 3 . 1 | 磁头的种类 |
| | 5 . 3 . 2 | 铁氧体磁芯材料 |
| | 5 . 3 . 3 | 坡莫合金 (N i - F e 系) 磁芯材料 |
| | 5 . 3 . 4 | 仙台斯特合金 (F e - S i - A l 系) 磁芯材料 |
| | 5 . 3 . 5 | 非晶态磁头材料 |
| | 5 . 3 . 6 | 微晶 [F e - M (N b , T a , Z r , H f , T i , V 等) - (N , C , B)] 薄膜磁头材料 |
| | 5 . 3 . 7 | 多层膜磁头材料 |
| | 5 . 3 . 8 | 磁致电阻效应 (M R) 磁头及材料 |
| | 5 . 4 | 磁记录介质及材料 |

| | | |
|-------|-----------|--|
| | 5 . 4 . 1 | 磁记录介质应具备的性质 |
| | 5 . 4 . 2 | 记录媒体的制作工艺 |
| | 5 . 4 . 3 | 涂布型介质 |
| | 5 . 4 . 4 | 薄膜介质 |
| | 5 . 4 . 5 | 垂直磁记录介质 |
| | 5 . 4 . 6 | 各种磁记录介质的特性比较 |
| | 5 . 5 | 磁泡及磁性石榴石材料 |
| 第 6 章 | | 磁光效应材料 |
| | 6 . 1 | 光磁记录的原理 |
| | 6 . 1 . 1 | 激光及光记录 |
| | 6 . 1 . 2 | 记录与再生的原理 |
| | 6 . 1 . 3 | 光磁盘介质的结构 |
| | 6 . 1 . 4 | 光磁记录介质应具备的特性 |
| | 6 . 2 | 如何获得性能优良的光磁记录介质 |
| | 6 . 2 . 1 | 采用非晶态膜 |
| | 6 . 2 . 2 | 采用重稀土 - 过渡族金属非晶态膜 |
| | 6 . 2 . 3 | 光磁记录材料需要制成垂直磁化膜 |
| | 6 . 2 . 4 | 补偿温度 (T_{comp}) 应在室温附近 |
| | 6 . 2 . 5 | 影响 R - T M 合金膜磁克尔角的因素 |
| | 6 . 2 . 6 | 采用多层复合膜用以提高 k |
| | 6 . 3 | 直接重写用光记录材料 |
| | 6 . 3 . 1 | 磁场调制用重写光磁记录材料 |
| | 6 . 3 . 2 | 光强调制直接重写光磁记录材料 |
| | 6 . 4 | 磁超分辨技术和磁畴扩大再生技术 |
| | 6 . 4 . 1 | 磁超分辨技术 |
| | 6 . 4 . 2 | 磁畴扩大再生技术 |
| | 6 . 5 | 下一代光磁记录材料及相关技术 |
| | 6 . 5 . 1 | N d T b - F e - C o 系及 P r T b - F e - C o 系合金膜 |
| | 6 . 5 . 2 | B i 置换石榴石膜 |
| | 6 . 5 . 3 | 磁性超晶格 |
| | 6 . 5 . 4 | 超高密度信息记录的新技术 |
| | 6 . 5 . 5 | 光单向波导 |
| 第 7 章 | | 粘结磁体 |
| | 7 . 1 | 粘结磁体概述 |
| | 7 . 2 | 粘结磁体制作工艺 |
| | 7 . 2 . 1 | N d - F e - B 粘结磁体用磁粉制备方法 |
| | 7 . 2 . 2 | 粘结磁体成形工艺 |
| | 7 . 3 | N d - F e - B 粘结磁体的性能 |
| | 7 . 3 . 1 | 各向同性 N d - F e - B 粘结磁体 |
| | 7 . 3 . 2 | 各向异性 N d - F e - B 粘结磁体 |
| | 7 . 4 | N d - F e - B 粘结磁体的应用 |
| | 7 . 5 | 稀土粘结磁体性能的改善 |
| | 7 . 5 . 1 | H D D R 各向异性 N d - F e - B 粘结磁体 |
| | 7 . 5 . 2 | 乘磁增强型 N d - F e - B 各向同性磁体 |
| | 7 . 5 . 3 | 高温 N d - F e - B 粘结磁体 |
| | 7 . 5 . 4 | S m ₂ F e ₁₇ N ₈ 粘结磁体 |
| 第 8 章 | | 超导材料的磁性及其应用 |
| | 8 . 1 | 超导磁性及其应用的基本技术 |
| | 8 . 1 . 1 | 实用超导材料 |
| | 8 . 1 . 2 | 完全反磁性的实用化技术 (磁通钉扎) |
| | 8 . 1 . 3 | 提高临界电流密度的技术 |
| | 8 . 2 | 超导块体永磁体 |

- 8 . 3 磁屏蔽
- 8 . 4 超导永磁体及超导量子干涉计在生体等方面的应用
 - 8 . 4 . 1 磁共振成像
 - 8 . 4 . 2 超导量子干涉计
- 8 . 5 超导磁能存储

第9章 引人注目的磁性材料

- 9 . 1 超磁致伸缩材料
 - 9 . 1 . 1 从磁致伸缩到超磁致伸缩
 - 9 . 1 . 2 超磁致伸缩的机制
 - 9 . 1 . 3 超磁致伸缩材料及加工工艺
 - 9 . 1 . 4 超磁致伸缩材料的应用
- 9 . 2 巨磁电阻 (G M R) 效应和超巨磁电阻 (C M R) 效应
 - 9 . 2 . 1 金属超晶格 G M R 效应
 - 9 . 2 . 2 纳米颗粒合金中的 G M R 效应
 - 9 . 2 . 3 隧道型 G M R 效应
 - 9 . 2 . 4 氧化物磁性体的 G M R 效应
 - 9 . 2 . 5 超巨磁电阻 (C M R) 效应
 - 9 . 2 . 6 巨磁电阻效应在信息存储等领域的应用
- 9 . 3 巨磁化强度材料 F e 1 6 N 2
 - 9 . 3 . 1 F e - N 化合物的晶体结构
 - 9 . 3 . 2 F e 1 6 N 2 的制备方法
 - 9 . 3 . 3 F e 1 6 N 2 单晶的生长模式
- 9 . 4 磁性液体
 - 9 . 4 . 1 何谓磁性液体
 - 9 . 4 . 2 磁性液体的制作方法及种类
 - 9 . 4 . 3 磁性液体的特性
 - 9 . 4 . 4 磁性液体的应用

附录 主要磁学量及相关物理量的单位

参考文献

附录页