 新世纪高等院校精品教材

CIXUE JICHU YU CIXING CAILIAO

磁学基础与磁性材料

严 密 彭晓领 编著



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS

浙江大學出版社

新世纪高等院校精品教材

磁学基础与磁性材料

严 密 彭晓领 编著

浙江大学出版社

内容简介

本书从电子结构及晶体结构两个层次探讨磁学基础理论和磁性材料的制备、性能和检测,分为两个主要部分。第一部分阐述磁学和材料磁性的基础理论和主要概念,包括原子磁矩和各种磁性、磁性材料中的基本现象、磁畴结构、技术磁化和动态磁化理论等。这一部分阐述重要的物理概念,对主要理论予以简明叙述,同时避免复杂的数学推导和过深的理论描述,使之能够较容易地被材料专业的学生和研究人员理解和接受。第二部分阐述主要门类的磁性材料,包括软磁材料、永磁材料、磁记录材料、磁电阻材料、磁致伸缩材料和磁性液体等,既有已广泛应用的材料,也有已成为科学研究的热点、有望在将来获得重要应用的磁性材料。编著本书的目的,是使读者能够在较少的篇幅中对磁学原理及磁性材料有全面的认识。第二部分中涉及到的磁学概念和原理,在第一部分都有介绍。

本书内容丰富,系统全面,论述收入浅出,图文并茂,每章后面附有习题,适宜作为材料专业本科生和研究生教学用书,也可作为磁学和磁性材料领域研究人员和工程技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

磁学基础与磁性材料 / 严密, 彭晓领编著. —杭州:
浙江大学出版社, 2006.4
ISBN 7-308-04642-7

I. 磁... II. ①严... ②彭... III. ①磁学②磁性材料 IV. ①O441.2②TM271

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 013384 号

责任编辑: 杜希武

封面设计: 宋纪浔

出版发行: 浙江大学出版社

(杭州天目山路 148 号 邮政编码 310028)

(Email: zupress@mail.hz.zj.cn)

(网址: <http://www.zjupress.com>)

排 版: 浙江大学出版社电脑排版中心

印 刷: 德清县第二印刷厂

印 张: 16.5

开 本: 787mm × 1092mm

字 数: 422 千

版 次: 2006 年 4 月第 1 版 2006 年 4 月第 1 次印刷

印 数: 0001-2500

书 号: ISBN 7-308-04642-7/O · 341

定 价: 25.00 元

目 录

第1章 磁学基础知识 /1

- 1.1 静磁现象 /1
 - 1.1.1 磁矩 /1
 - 1.1.2 磁化强度 M /2
 - 1.1.3 磁场强度 H 和磁感应强度 B /3
 - 1.1.4 磁化率和磁导率 /5
 - 1.1.5 退磁场 /7
 - 1.1.6 静磁能 /8
- 1.2 材料的磁化 /10
 - 1.2.1 磁化曲线 /10
 - 1.2.2 磁滞回线 /10
- 1.3 磁性和磁性材料的分类 /12
 - 1.3.1 物质的磁性分类 /12
 - 1.3.2 磁性材料分类 /14
- 习题1 /17

第2章 物质的磁性 /19

- 2.1 原子磁矩 /19
 - 2.1.1 原子核外电子排布规律 /19
 - 2.1.2 电子轨道磁矩 /21
 - 2.1.3 电子自旋磁矩 /23
 - 2.1.4 原子磁矩 /24
- 2.2 抗磁性 /26
- 2.3 顺磁性 /28
- 2.4 铁磁性 /31
 - 2.4.1 铁磁性简介 /31
 - 2.4.2 外斯分子场理论 /33
 - 2.4.3 海森堡交换相互作用模型 /35
- 2.5 反铁磁性 /37
 - 2.5.1 反铁磁性简介 /37

- 2.5.2 定域分子场理论 /38
- 2.5.3 超交换作用模型 /41
- 2.6 亚铁磁性 /42
 - 2.6.1 亚铁磁性简介 /42
 - 2.6.2 几种常见的铁氧体 /43
 - 2.6.3 亚铁磁性的奈尔分子场理论 /50
- 习题2 /54

第3章 技术磁化 /56

- 3.1 磁性材料中的基本现象 /56
 - 3.1.1 磁晶各向异性 /56
 - 3.1.2 磁致伸缩 /65
- 3.2 磁畴结构 /68
 - 3.2.1 磁畴的成因 /68
 - 3.2.2 畴壁结构 /70
 - 3.2.3 磁畴结构 /74
- 3.3 技术磁化 /83
 - 3.3.1 磁化机制 /83
 - 3.3.2 可逆畴壁位移磁化过程 /85
 - 3.3.3 不可逆畴壁位移磁化过程 /93
 - 3.3.4 可逆磁畴转动磁化过程 /96
 - 3.3.5 不可逆磁畴转动磁化过程 /99
- 3.4 动态磁化 /102
 - 3.4.1 动态磁化过程 /102
 - 3.4.2 动态磁性参数 /104
 - 3.4.3 磁损耗 /110
- 习题3 /112

第4章 软磁材料 /113

- 4.1 衡量软磁材料的重要指标 /114
- 4.2 提高起始磁导率的途径 /115
- 4.3 金属软磁材料 /116
 - 4.3.1 电工纯铁 /116
 - 4.3.2 硅钢 /118
 - 4.3.3 坡莫合金 /120
 - 4.3.4 其他软磁合金 /122
- 4.4 铁氧体软磁材料 /123
- 4.5 纳米晶软磁材料 /126
 - 4.5.1 非晶态软磁材料 /126

4.5.2 纳米晶软磁材料 /128

习题 4 /131

第 5 章 永磁材料 /132

5.1 衡量永磁材料的重要指标 /132

5.2 提高永磁体性能的途径 /135

5.2.1 如何提高材料的剩磁 B /1355.2.2 如何提高材料的矫顽力 H_c /136

5.3 金属永磁材料 /137

5.4 铁氧体永磁材料 /140

5.5 稀土永磁材料 /141

5.5.1 稀土永磁材料概述 /141

5.5.2 钴基稀土永磁材料 /142

5.5.3 Nd-Fe-B 磁体的制备 /146

5.5.4 Nd-Fe-B 磁体的磁性能 /148

5.5.5 影响 Nd-Fe-B 永磁体性能的因素 /150

5.5.6 双相纳米晶复合永磁材料 /154

5.5.7 Sm-Fe-N 系永磁材料 /157

习题 5 /160

第 6 章 磁记录材料 /161

6.1 磁记录概述 /162

6.1.1 磁记录的基本过程 /163

6.1.2 模拟式磁记录 /164

6.1.3 数字式磁记录 /167

6.2 磁头及磁头材料 /170

6.2.1 磁头的种类 /171

6.2.2 磁头材料 /172

6.3 磁记录介质及介质材料 /174

6.3.1 磁记录介质应具备的特性 /174

6.3.2 颗粒状涂布介质 /175

6.3.3 薄膜介质 /179

6.4 磁光记录材料 /182

6.4.1 磁光效应 /182

6.4.2 磁光记录和读出原理 /184

6.4.3 磁光记录介质材料 /186

6.5 磁泡及磁泡材料 /193

6.5.1 磁泡材料应具备的条件 /193

6.5.2 磁泡材料 /193

6.5.3 磁泡器件的制作 /195

习题 6 /197

第 7 章 其他功能磁性材料 /198

7.1 磁性液体 /198

7.1.1 磁性液体的基本概念 /199

7.1.2 磁性液体的基本特性 /201

7.1.3 磁性液体的稳定性 /203

7.1.4 磁性液体的分类 /206

7.1.5 磁性液体的制备方法 /207

7.1.6 磁性液体的应用 /208

7.2 磁致伸缩材料 /211

7.2.1 磁致伸缩材料概述 /211

7.2.2 超磁致伸缩材料 /212

7.2.3 超磁致伸缩的产生机理 /215

7.2.4 超磁致伸缩合金的制备 /217

7.2.5 磁致伸缩材料的应用 /218

7.3 磁电阻材料 /221

7.3.1 磁电阻效应 /221

7.3.2 金属超晶格的 GMR 效应 /222

7.3.3 自旋阀的 GMR 效应 /227

7.3.4 颗粒膜 GMR 效应 /230

7.3.5 隧道型 TMR 效应 /232

7.3.6 掺杂稀土锰氧化物 CMR 效应 /233

7.3.7 磁电阻效应的应用 /236

7.4 磁制冷材料 /238

7.4.1 磁制冷原理 /238

7.4.2 磁制冷技术 /241

7.4.3 磁制冷材料 /245

7.4.4 磁制冷应用与面临的问题 /251

习题 7 /253

附录 /254

磁学基础知识

1.1 静磁现象

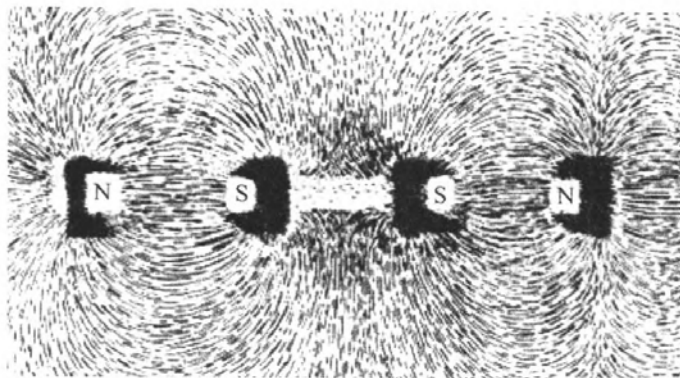
1.1.1 磁矩

物质磁性最直观的表现是两个磁体之间的吸引力或排斥力。磁体中受引力或排斥力最大的区域称为磁体的极，简称磁极。这样，上述现象就可以用磁极之间的相互作用来描述，这种相互作用与静电荷之间的作用相类似。迄今为止，所发现的磁体上都有两个自由磁极的存在。考虑强度为 m_1 (Wb) 和 m_2 (Wb)，距离为 r (m) 的两个磁极，相互之间的作用力 F (N) 为：

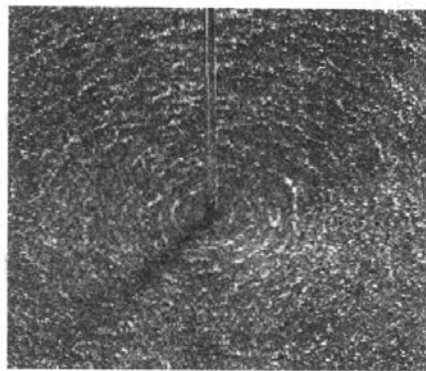
$$F = \frac{m_1 m_2}{4\pi\mu_0 r^2} \quad 1.1$$

这里 μ_0 称为真空磁导率，其值为 $4\pi \times 10^{-7} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

磁极之间能发生相互作用，是由于在磁极的周围存在着磁场。磁体周围磁场的分布可由磁力线表示，通常用磁体吸引铁屑的情况来表征磁力线的疏密，如图 1.1 (a) 所示。从图 1.1 (a) 中看到，磁极吸引的铁屑最多，说明磁极在空间散发的磁力线最密，磁场最强。磁力线具有以下特点：



(a) 由铁屑反映出的条形磁体的外部磁力线



(b) 通电直导线周围的磁力线

图 1.1

磁力线总是从 N 极出发，进入与其最邻近的 S 极，并形成闭合回路；

磁力线总是走磁导率最大的路径，因此磁力线通常呈直线或曲线，不存在呈直角拐弯的磁力线；

任意两条同向磁力线之间相互排斥，因此不存在相交的磁力线。

通电直导线的周围也会产生磁场，如图 1.1 (b) 所示。实际上，对于微小磁体所产生的磁场，可以由平面电流回路来产生。这种可以用无限小电流回路所表示的小磁体，定义为磁偶极子。设磁偶极子的磁极强度为 m ，磁极间距离为 l ，则用 $j_m = ml$ 来表示磁偶极子所具有的磁偶极矩。 j_m 的方向为由 S 极指向 N 极，如图 1.2 (a) 所示，单位是 $\text{Wb}\cdot\text{m}$ 。

虽然磁偶极子磁性的强弱可以由磁偶极矩来表示，但在实际上往往很难精确地确定磁极的位置，从而确定磁偶极矩的大小。

磁偶极子磁性的大小和方向可以用磁矩来表示。磁矩定义为磁偶极子等效的平面回路的电流和回路面积的乘积，即

$$\mu_m = iS \quad 1.2$$

μ_m 的方向由右手螺旋定则确定，如图 1.2 (b)。 μ_m 的单位是 $\text{A}\cdot\text{m}^2$ 。

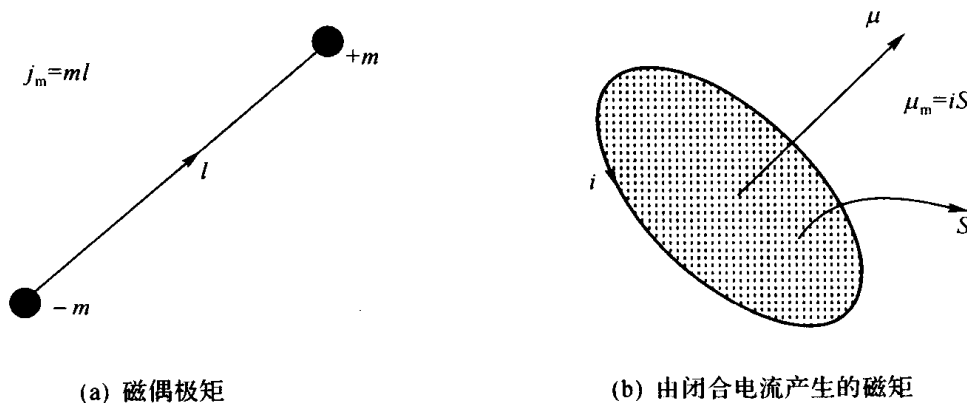


图 1.2

j_m 和 μ_m 虽然有自己的单位和数值，却都是表征磁偶极子磁性强弱和方向的物理量，两者之间存在关系：

$$j_m = \mu_0 \mu_m \quad 1.3$$

上式表明，磁偶极矩等于真空磁导率与磁矩的乘积。

在原子中，电子绕原子核作轨道运动。电子在原子壳层中的轨道运动是稳定的，因而，这种运动与通常的电流闭合回路比较，在磁性上是等效的。因此，原子中电子的轨道运动，同无限小尺寸的电流闭合回路一样，可以视为磁偶极子，其磁矩的大小由 (1.2) 式确定。

1.1.2 磁化强度 M

磁化强度是描述宏观磁体磁性强弱程度的物理量。在磁体内取一个体积元 ΔV ，则在这个体积元内部包含了大量的磁偶极子。这些磁偶极子具有磁偶极矩 $j_{m_1}, j_{m_2}, \dots, j_{m_i}, \dots, j_{m_n}$

或磁矩 $\mu_{m_1}, \mu_{m_2}, \dots, \mu_{m_i}, \dots, \mu_{m_n}$ 。

定义单位体积磁体内磁偶极矩矢量和为磁极化强度，用 J_m 表示：

$$J_m = \frac{\sum_{i=1}^n j_{m_i}}{\Delta V} \quad (\text{Wb} \cdot \text{m}^{-2}) \quad 1.4$$

定义单位体积内磁偶极子具有的磁矩矢量和称为磁化强度，用 M 表示：

$$M = \frac{\sum_{i=1}^n \mu_{m_i}}{\Delta V} \quad (\text{A} \cdot \text{m}^{-1}) \quad 1.5$$

J_m 和 M 虽然有各自的单位和数值，却都是用来描述磁体磁化的方向和强度。同样，它们存在关系：

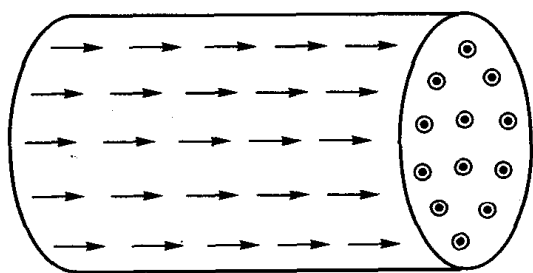
$$J_m = \mu_0 M \quad 1.6$$

如果这些磁偶极子磁矩的大小相等且相互平行排列，如图 1.3 (a) 所示。则磁化强度简化为：

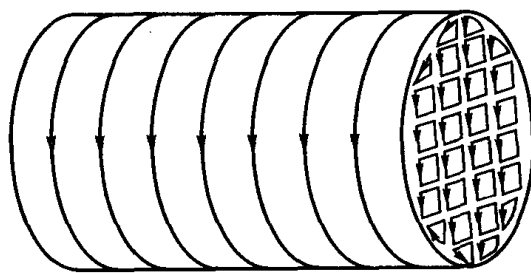
$$M = N \mu_m$$

这里 N 是单位体积内磁矩 μ_m 的总数。

磁偶极子又可以用微小电流回路来表示，这样磁体内部就由很多基本的闭合电流环充满，如图 1.3 (b) 所示。磁体内部相邻电流因方向相反而互相抵消，只有在表面一层上的电流未被抵消。



(a) 将磁化强度看成是磁偶极子的集合



(b) 将磁化强度看成是闭合电流环的集合

图 1.3 从两个角度理解磁化强度

1.1.3 磁场强度 H 和磁感应强度 B

人们一般将磁极受到作用力的空间称为磁场，导体中的电流或永磁体都会产生磁场。空间中的磁场可以用 H 或 B 两个参量来描述。 H 称为磁场强度， B 称为磁感应强度，也称磁通密度。

磁场对置于其中的磁极产生力的作用, 该力与磁极强度和磁场强度的乘积成正比。设磁极强度为 m , 场强为 H , 磁极受到力的大小为 F , 有

$$F = mH \quad 1.7$$

比较式 (1.1) 和式 (1.7), 相距为 r 的两个磁极 m_1, m_2 , 其中每一个磁极均置于另外一个磁极所产生的磁场中, 磁极 m_1, m_2 处磁场大小分别为:

$$H_{m1} = \frac{m_2}{4\pi\mu_0 r^2}, \quad H_{m2} = \frac{m_1}{4\pi\mu_0 r^2}$$

由式 (1.7) 给出磁场强度 H 的定义: 单位强度的磁场对应于 1Wb 强度的磁极受到 1 牛顿的力。磁场强度的单位是 $A \cdot m^{-1}$ 。

虽然永磁体和电流都能产生磁场, 但在实际应用中, 常常用电流来产生磁场, 并用稳定电流在空间产生的磁场的强度来规定磁场强度的单位。在 SI 制中, 用电流 $I=1A$ 通过直导线, 在距导线为 $r=(1/2\pi)m$ 处得到的磁场强度, 规定为 1 个磁场强度单位, 即 $A \cdot m^{-1}$ 。电流产生磁场常见的有三种形式。

(1) 无限长载流直导线的磁场强度表示为

$$H = \frac{I}{2\pi r} \quad 1.8$$

式中, I 为通过直导线的电流, r 为计算点至导线的距离。 H 的方向是切于与导线垂直的且以导线为轴的圆周, 如图所示 1.4 (a)。

(2) 载流环形线圈圆心上的磁场强度表示为

$$H = \frac{I}{2r} \quad 1.9$$

式中, I 为通过环形线圈的电流, r 为环形线圈的半径。 H 的方向按右手螺旋法则确定, 如图 1.4 (b)。

(3) 无限长载流螺线管的磁场强度为

$$H = nI \quad 1.10$$

式中, I 为流经环形线圈的电流, n 为螺线管上单位长度的线圈匝数。 H 的方向为螺线管的轴线方向, 如图 1.4 (c)。

如上所示, 随导体形状、尺寸不同, 磁场的性质、形态、场强分布都会发生变化。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, 根据用途不同还可以设计各种各样的磁场分布。

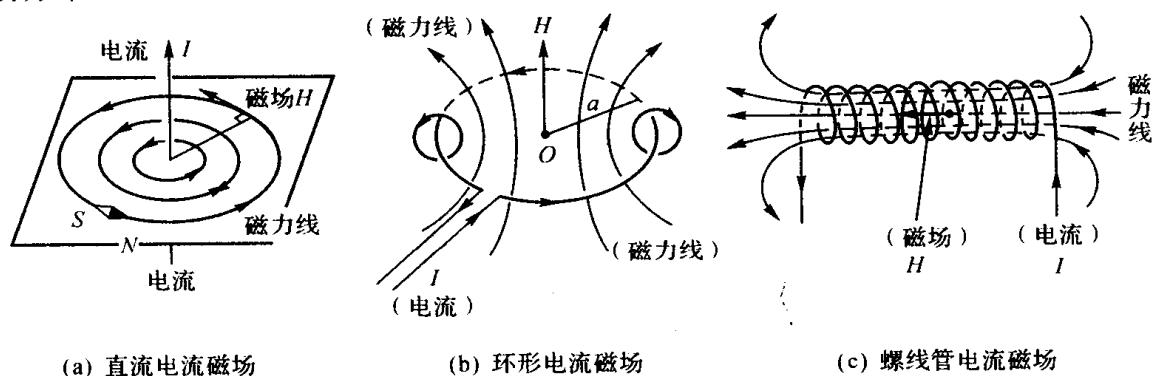


图 1.4 电流形成磁场的基本类型

在一些场合, 确定磁场效应的量是磁感应强度 B , 而不是磁场强度 H 。在 SI 单位制中, 磁感应强度的定义公式是:

$$B = \mu_0(H + M) \quad 1.11$$

B 的单位是[T]或[Wb·m⁻²]。

在真空中, $M=0$, 则 $B=\mu_0 H$, B 和 H 始终是平行的, 数值上也呈比例, 两者的关系只由真空磁导率 μ_0 来联系。但在磁体内部, 两者的关系就复杂得多, 必须由式 (1.11) 来表示, 方向也不一定平行。

在磁学量中, 除了国际单位制 (SI) 以外, 还有在物理学中广泛采用的高斯单位制 (CGS)。在不同的书籍和文献中往往碰到这两种不同的单位制, 为避免混淆, 掌握这两种单位制之间的换算方法很有必要。两种单位制中相应磁学量之间的转换关系可参照附录二或查阅相关文献。

在高斯单位制中, 磁感应强度表示为:

$$B = \mu_0 H + 4\pi M$$

在这里, B 的单位是高斯 (Gauss), 磁场强度的单位是奥斯特 (Oe), 真空磁导率 $\mu_0=1$, 单位是 G·Oe⁻¹。

1.1.4 磁化率和磁导率

对于置于外磁场中的磁体, 其磁化强度 M 和外磁场强度 H 存在以下关系:

$$M = \chi H \text{ 或 } \chi = M / H \quad 1.12$$

χ 称为磁体的磁化率, 它是表征磁体磁性强弱的一个参量。

将 (1.12) 式代入 (1.11) 式, 可得:

$$B = \mu_0(H + \chi H) = \mu_0(1 + \chi)H \quad 1.13$$

定义

$$\mu = 1 + \chi \quad 1.14$$

为相对磁导率, 即

$$\mu = \frac{B}{\mu_0 H} \quad 1.15$$

从式中看出, 磁导率是表征磁体的磁性、导磁性及磁化难易程度的一个磁学量。在 SI 单位制中, 将 B 与 H 的比值定义为绝对磁导率: $\mu_{\text{绝对}} = B/H$ 。材料科学中一般不用 $\mu_{\text{绝对}}$ 值, 而是采用 $\mu = \mu_{\text{绝对}} / \mu_0$ 。一般所说的磁导率均指相对磁导率。

在不同的磁化条件下, 磁导率有不同的表达形式:

(1) 起始磁导率 μ_i

$$\mu_i = \frac{1}{\mu_0} \lim_{H \rightarrow 0} \frac{B}{H} \quad 1.16$$

起始磁导率是磁中性状态下磁导率的极限值。弱磁场下使用的磁体，如后面介绍到的软磁体，起始磁导率 μ_i 是一个重要参数。

(2) 最大磁导率 μ_{\max}

$$\mu_{\max} = \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{B}{H} \right)_{\max} \quad 1.17$$

在起始磁化曲线上，磁导率随磁场强度的不同而不同，其最大值称为最大磁导率 μ_{\max} 。

(3) 复数磁导率 $\tilde{\mu}$

$$\tilde{\mu} = \mu' - i\mu'' \quad 1.18$$

磁体在变化磁场中磁化时，其磁感应强度和磁场强度之间存在相位差，只能用复数表示。它们在复数表示法中的商也同样是一个复数。 $\tilde{\mu}$ 的形式通常如式 (1.18) 所示，其中 μ' 和 μ'' 分别是复数形式的实部和虚部。

(4) 增量磁导率 μ_{Δ}

$$\mu_{\Delta} = \frac{1}{\mu_0} \frac{\Delta B}{\Delta H} \quad 1.19$$

磁体在稳恒磁场 H_0 作用下，叠一个较小的交变磁场，表现出来的磁导率为增量磁导率。式中， ΔB 、 ΔH 分别为交变磁感应强度和交变磁场强度的峰值。

(5) 可逆磁导率 μ_{rev}

$$\mu_{\text{rev}} = \lim_{\Delta H \rightarrow 0} \mu_{\Delta} \quad 1.20$$

当交变磁场强度趋于零时，增量磁导率的极限值定义为可逆磁导率。

(6) 微分磁导率 μ_{diff}

$$\mu_{\text{diff}} = \frac{1}{\mu_0} \frac{dB}{dH} \quad 1.21$$

起始磁化曲线上任一点的斜率被称为微分磁化率。

(7) 不可逆磁导率 μ_{irr}

$$\mu_{\text{irr}} = \mu_{\text{diff}} - \mu_{\text{rev}} \quad 1.22$$

不可逆磁导率是由不可逆磁化而引起的。

另外，连接原点 O 与起始磁化曲线上任一点的直线的斜率被称为总磁导率 μ_{tot} 。不管哪种磁导率，其值都不是常数，而是磁场强度的函数，如图 1.5 所示。

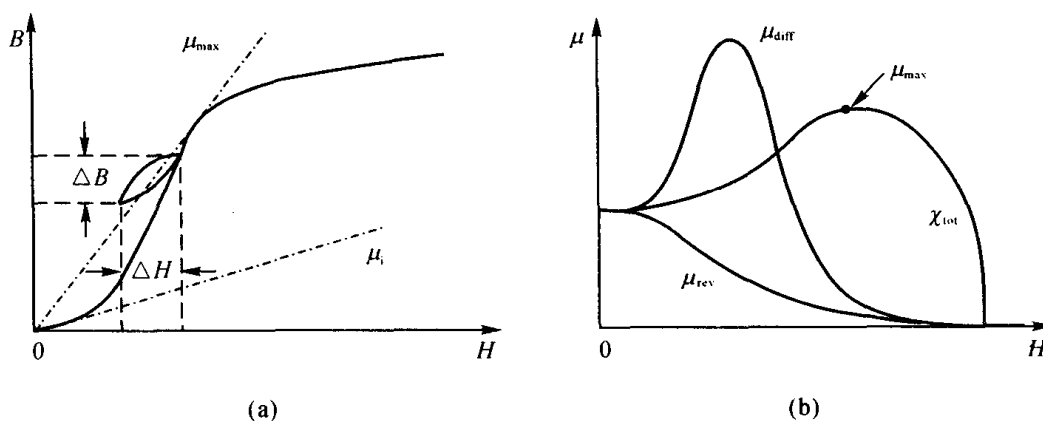


图 1.5 μ - H 曲线示例

1.1.5 退磁场

材料的磁化状态，不仅依赖于它的磁化率，也依赖于样品的形状。当一个有限大小的样品被外磁场磁化时，在它两端出现的自由磁极将产生一个与磁化强度方向相反的磁场。如图 1.6 所示，该磁场被称为退磁场。退磁场 H_d 的强度与磁体的形状及磁极的强度有关，存在关系：

$$H_d = -NM \quad 1.23$$

这里 N 称为退磁因子，它仅仅和材料的形状有关。例如，对一个沿长轴磁化的细长样品， N 接近于 0，而对于一个粗而短的样品， N 就很大。

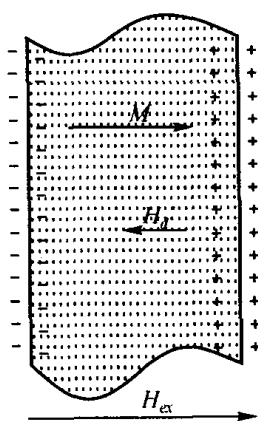


图 1.6 退磁场

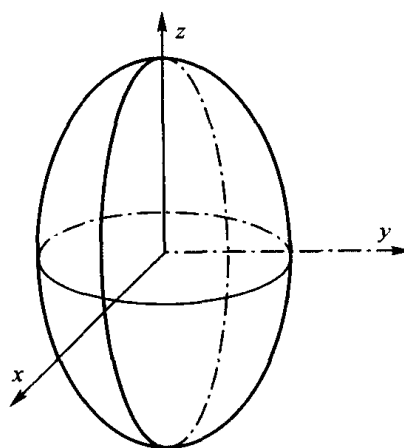


图 1.7 椭球体

对于一般形状的磁体，很难求出 N 的大小。能严格计算其退磁因子的样品的形状只有椭球体，如图 1.7 所示。可以证明椭球体的三个主轴方向退磁因子间存在如下简单关系：

$$N_x + N_y + N_z = 1 \quad 1.24$$

利用这个关系，我们能够很容易地得到具有高对称性的简单椭球体的退磁因子。

对于球形体， $N_x = N_y = N_z$ ，由 (1.18) 式可得：

$$N = \frac{1}{3} \quad 1.25$$

对于沿长轴方向磁化的细长圆柱体， $N_z = 0$ ，且 $N_x = N_y$ ，可得：

$$N_x = N_y = \frac{1}{2} \quad 1.26$$

对于沿垂直表面方向磁化的无限大平板， $N_x = N_y = 0$ ，因此得：

$$N_z = 1 \quad 1.27$$

对于普通形状的椭球体，沿长轴方向磁化的退磁因子如表 1.1 所示。

一般来说，我们不能忽略退磁场效应。为了磁化一个具有很大退磁因子的样品，需要更高的外加磁场，即使样品的磁导率很大。假定磁化一个 $H_C = 2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 的坡莫合金球体到磁饱和状态，因为坡莫合金的饱和磁化强度为 $9.24 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ ，退磁场将达到：

$$H_d = NM_s = \frac{1}{3} \times 9.24 \times 10^5 = 3.08 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1} \quad 1.28$$

因此，为了使这个球达到饱和磁化，必须施加一个比上述磁场更大的外磁场，这个外磁场是矫顽力 H_C 的 10^5 倍。

表 1.1 沿长轴磁化的椭球体的退磁因子

纵横比	圆柱体	长椭球体	扁椭球体
0	1.0000	1.0000	1.0000
1	0.2700	0.3333	0.3333
2	0.1400	0.1735	0.2364
5	0.0400	0.0558	0.1248
10	0.0172	0.0203	0.0696
20	0.00617	0.00675	0.0369
50	0.00129	0.00144	0.01472
100	0.00036	0.000430	0.00776
200	0.00009	0.000125	0.00390
500	0.000014	0.0000236	0.001567
1000	0.0000036	0.0000066	0.000784
2000	0.0000009	0.0000019	0.000392

1.1.6 静磁能

置于磁场中的磁体在磁场的作用下将处于磁化状态。处于磁化状态的磁体具有静磁能。

首先考虑磁体在外磁场中的静磁能。如图 1.8 所示，处于磁场中的磁体由于其本身的磁偶

极矩和磁场之间的相互作用，所受的力矩为：

$$L = Fl \sin \theta = mlH \sin \theta \quad 1.29$$

其中 θ 为磁偶极矩与磁场强度之间的夹角。从式(1.29)中可以看出，当 $\theta \neq 0^\circ$ 时，磁体在力矩的作用下转动到和磁场一致的方向，如图1.8(a)所示；当 $\theta = 0^\circ$ 时，磁体所受的力矩最小，处于稳定状态，如图1.8(b)所示。设磁体在 L 的作用下的转角为 $d\theta$ ，所做的功为：

$$W = \int L d\theta \quad 1.30$$

由能量守恒原理，磁体在磁场中的位能为：

$$U = - \int L d\theta + U_0 = -mlH \cos \theta + C = - \sum j_m \cdot H + C \quad 1.31$$

选取适当的 C 值，可以将上式化成最简单的形式。

引进磁化强度 M 时，式(1.31)转变成：

$$F_H = -\mu_0 M \cdot H = -\mu_0 MH \cos \theta \quad 1.32$$

F_H 为磁体受外场作用所具有的磁场能量密度。

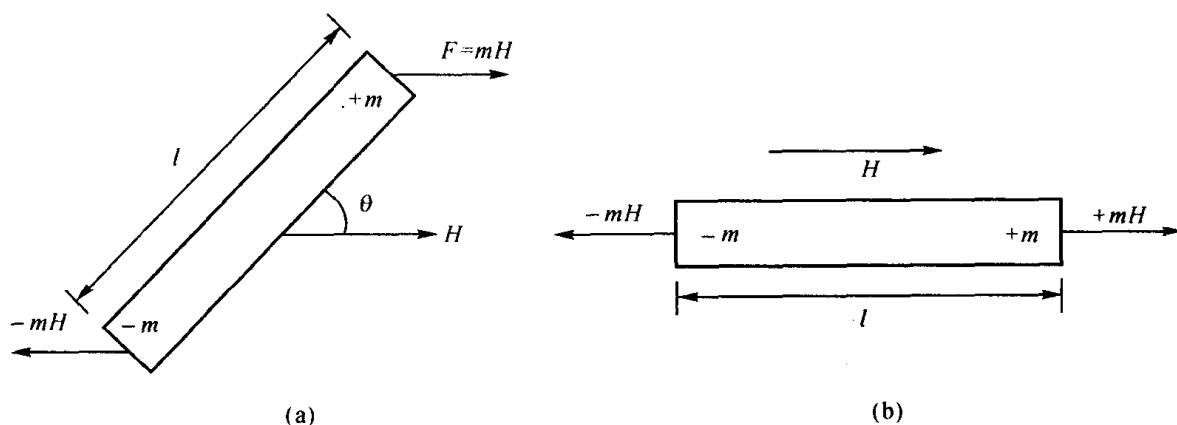


图 1.8 磁体在均匀磁场中受到力的作用

以上 θ 的变动范围是 $0^\circ \sim 180^\circ$ 。当 $\theta = 0^\circ$ 时，磁矩和外磁场方向一致，磁场能量密度为 $-\mu_0 MH$ ，处于能量最低的稳定状态。当 θ 逐渐增大时，外力克服磁场做功，磁体在磁场中的能量增加。当 θ 增大到 180° 时，磁体的能量密度达到最大值 $+\mu_0 MH$ 。

磁体在磁场中具有能量，同样磁体在其自身产生的退磁场中也具有一定的位能，即为退磁场能。退磁场能量的计算可以采用式(1.32)，但稍有不同的是，退磁场强度 $H_d = -NM$ 是 M 的函数，随 M 的大小而变化。当磁体的磁化强度由零变到 M 时，对于内部均匀磁化的磁体，其退磁场能可以用积分的方法来计算，即：

$$F_d = - \int_0^M \mu_0 H_d dM = \frac{1}{2} \mu_0 NM^2 \quad 1.33$$

说明，均匀磁化的磁体的退磁场能量只与退磁因子有关，即与磁体的几何形状有关。形状不同的磁体，沿其不同方向磁化时，相应的退磁场能量是不同的，因此退磁场能是一种形状各

向异性能。

1.2 材料的磁化

磁性材料对外磁场有明显的响应特性。这种特性可以由磁化曲线和磁滞回线来表征。

1.2.1 磁化曲线

磁化曲线是表示磁感应强度 B 、强度 M 与磁场强度 H 之间的非线性关系。磁化理论常用 M - H 关系讨论问题，工程技术中多采用 B - H 关系研究问题。

B - H 磁化曲线可以通过实验测量的方法画出。如图 1.9 所示，在环形磁性材料样品上缠绕上初级线圈 N_1 和次级线圈 N_2 ， N_1 的两端接上直流电源， N_2 的两端接上电子磁通计。当初级线圈通上电源后，产生沿磁环轴向的磁场，磁性材料样品就会被磁化。假设磁化强度为 M ，那么样品产生的磁感应强度 $B = \mu_0(M+H)$ 。随着初级线圈上电流的不断增大，电子磁通计便会检出相应的磁通大小，从而得到样品的 B - H 关系曲线。

根据 $B = \mu_0(H+M)$ ，可以画出 M - H 曲线。图 1.10 给出了铝镍钴合金的 B - H 和 M - H 关系曲线。在 M - H 曲线中， H 从小变大时， M 随着急剧增大，当 H 增大到一定值时， M 逐渐趋近于一个确定的 M_S 值， M_S 称为饱和磁化强度；在 B - H 曲线中， H 从小变大时，刚开始 B 随 H 而急剧变化，当 H 增大到一定值后， B 却并不趋近于某一定值，而是以一定的斜率上升。可见，磁感应强度 B 是随 H 而不断地增大的，所谓饱和磁感应强度并不“饱和”。

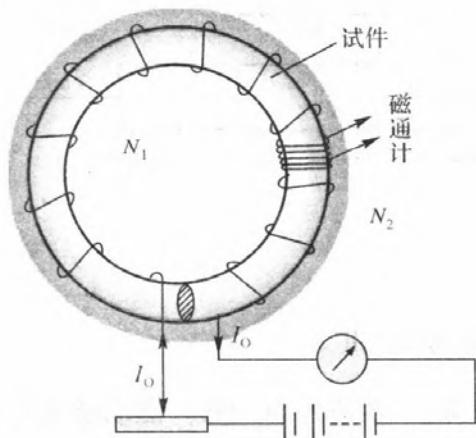


图 1.9 起始磁化曲线的测量

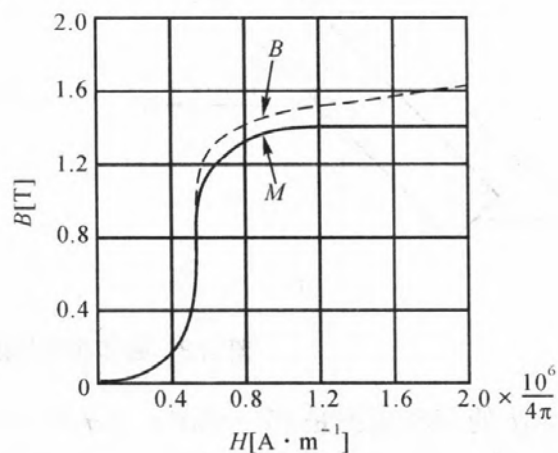


图 1.10 铝镍钴的两种磁化曲线

1.2.2 磁滞回线

材料磁化到饱和以后，逐渐减小外磁场，材料中对应的 M 或 B 值也随之减小，但是并不沿着初始磁化曲线返回。并且当外部磁场减小到零时，材料仍保留一定大小的磁化强度或磁感应强度，称为剩余磁化强度或剩余磁感应强度，用 M_r 或 B_r 表示，简称剩磁。在反方向增加磁场， M 或 B 继续减小。当反方向磁场达到一定数值时，满足 $M=0$ 或 $B=0$ ，那么该磁场强度就称为矫顽力，分别记作 $M H_C$ 或 $B H_C$ 。它们具有不同的物理意义， $M H_C$ 表示 $M=0$ 时的矫顽力，又称为内禀矫顽力；而 $B H_C$ 表示 $B=0$ 时的矫顽力，又称为磁感矫顽力。这两种矫顽力大小不等，一般有 $|M H_C| > |B H_C|$ 。容易发现，矫顽力的物理意义是表征磁性材料在磁化以后保持磁化状

态的能力。它是磁性材料的一个重要参数。矫顽力不仅是考察永磁材料的重要标准之一，也是划分软磁材料、永磁材料的重要依据。

M 或 B 变为零后，进一步增大反向磁场，材料中的磁化强度或磁感应强度方向将发生反转，随着反向磁场的增大， M 或 B 在反方向逐渐达到饱和。在材料反向饱和磁化后，再重复上述步骤， M 或 B 的变化与上述的过程相对称。在外加磁场 H 从正的最大到负的最大，再回到正的最大这个过程中， $M-H$ 或 $B-H$ 形成了一条闭合曲线，称为磁滞回线，如图 1.11 所示。磁滞回线是磁性材料的又一重要特征。

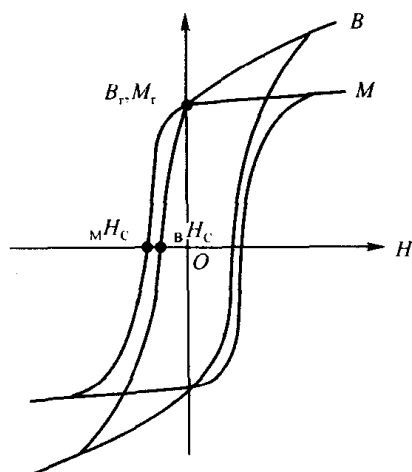


图 1.11 磁性材料的磁滞回线

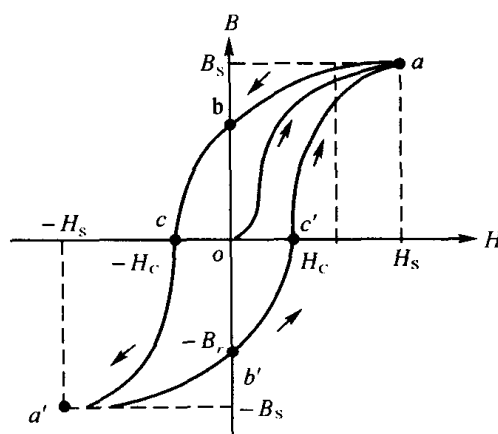


图 1.12 磁性材料的磁化曲线和磁滞回线

磁滞回线在第二象限的部分称为退磁曲线。由于退磁场的作用，在无外场作用下，永磁材料将工作在第二象限上，因此退磁曲线是考察永磁材料性能的重要依据。定义退磁曲线上每一点的 B 和 H 的乘积(BH)为磁能积，磁能积是表征永磁材料中能量大小的物理量。磁能积(BH)的最大值称为最大磁能积，用 $(BH)_{\max}$ 表示。它同 B_r (M_r)、 H_C 都是表征永磁材料的重要特性参数。

综上所述，磁化曲线和磁滞回线是磁性材料的重要特征，它们之间的对应关系如图 1.12 所示。磁化曲线和磁滞回线反映了磁性材料的许多磁学特性，包括磁导率 μ 、饱和磁化强度 M_s 、剩磁 M_r (B_r)、矫顽力 H_C 、最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 等。

实际工作中，由于材料的尺寸受到限制，不可避免的受到退磁场的影响。因而，测定的磁化特性曲线并不是材料固有的磁化特性曲线，必须对其进行校正。

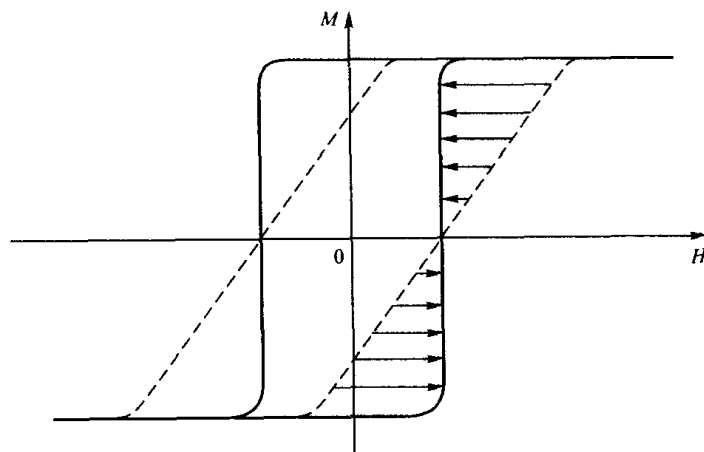


图 1.13 磁化曲线的退磁场校正

如图 1.13 所示, 虚线为测得的表观磁化特性曲线。由于作用在材料中的有效磁场 H_{eff} 比外加磁场 H_{ex} 要小, 即

$$H_{\text{eff}} = H_{\text{ex}} - NM$$

因此, 可按如图示校正出真实的磁化特性曲线。将表观磁化特性曲线转变为真实磁化特性曲线的校正工作, 称作退磁校正。除非另外申明, 发表的磁化曲线都是经过退磁校正的。

1.3 磁性和磁性材料的分类

所有的物质都具有磁性, 但并不是所有的物质都能作为磁性材料来应用。有些物质具有很强的磁性, 而大部分物质磁性很弱, 因此实际上只有很少一部分物质能够作为磁性材料来应用。并且磁性材料发展到今天, 已出现一大批磁性体和磁性器件, 其品种繁多, 功能各异。因此有必要把物质磁性和各种磁性材料进行分类。

1.3.1 物质的磁性分类

按照磁体磁化时磁化率的大小和符号, 可以将物质的磁性分为五个种类: 抗磁性、顺磁性、反铁磁性、铁磁性和亚铁磁性。

(1) 抗磁性 是在外磁场的作用下, 原子系统获得与外磁场方向反向的磁矩的现象。它是一种微弱磁性, 相应的物质被称为抗磁性物质。其磁化率 χ_d 为负值且很小, 一般在 10^{-5} 数量级。抗磁性材料 χ_d 的大小与温度、磁场均无关, 其磁化曲线为一直线。抗磁性物质包括惰性气体、部分有机化合物、部分金属和非金属等。

(2) 顺磁性 一些物质在受到外磁场作用后, 感生出与外磁场同向的磁化强度, 其磁化率 $\chi_p > 0$, 但数值很小, 仅为 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ 数量级, 这种磁性称为顺磁性。顺磁性物质的 χ_p 与温度 T 有密切关系, 服从居里-外斯定律, 即

$$\chi_p = \frac{C}{T - T_p} \quad 1.34$$

式中, C 为居里常数, T 为绝对温度, T_p 为顺磁居里温度。顺磁性物质包括稀土金属和铁族元素的盐类等。

(3) 反铁磁性 这类物质的磁化率在某一温度存在极大值, 该温度称为奈尔温度 T_N 。当温度 $T > T_N$ 时, 其磁化率与温度的关系与正常顺磁性物质的相似, 服从居里-外斯定律; 当温度 $T < T_N$ 时, 磁化率不是继续增大, 而是降低, 并逐渐趋于定值。这种磁性称为反铁磁性。反铁磁性物质包括过渡族元素的盐类及化合物等。

(4) 铁磁性 铁磁性物质只要在很小的磁场作用下就能被磁化到饱和, 不但磁化率 $\chi_f > 0$, 而且数值在 $10^1 \sim 10^6$ 数量级。当铁磁性物质的温度比临界温度 T_C 高时, 铁磁性将转变为超顺磁性, 并服从居里-外斯定律, 即:

$$\chi_f = \frac{C}{T - T_p} \quad 1.35$$

式中, C 是居里常数, T_p 是铁磁性物质的顺磁居里温度。具有铁磁性的元素不多, 但具有铁

磁性的合金和化合物却各种各样。到目前为止，发现 11 个纯元素晶体具有铁磁性，它们是 3 个 3d 金属铁、钴、镍，以及 4f 金属钆、铽、镝、钕、钐和面心立方的镨、面心立方的钕。

(5) 亚铁磁性 亚铁磁性的宏观磁性与铁磁性相同，仅仅是磁化率低一些，大约为 $10^0 \sim 10^3$ 数量级。典型的亚铁磁性物质为铁氧体。它们与铁磁性物质的最显著区别在于内部磁结构的不同。

以上五种磁性及一些相应物质的磁化率数据见表 1.2。

表 1.2 一些物质的磁化率

磁性类型	元素或化合物	磁化率 χ
抗磁性	铜 Cu	-1.0×10^{-5}
	锌 Zn	-1.4×10^{-5}
	金 Au	-3.6×10^{-5}
	汞 Hg	-3.2×10^{-5}
	水 H ₂ O	-0.9×10^{-5}
	氢 H	-0.2×10^{-5}
顺磁性	锂 Li	4.4×10^{-5}
	钠 Na	0.62×10^{-5}
	铝 Al	2.2×10^{-5}
	钒 V	38×10^{-5}
	钯 Pd	79×10^{-5}
	钕 Nd	34×10^{-5}
	空气	36×10^{-8} (氮是抗磁性)
反铁磁性	MnO	$0.69 \left(\frac{\chi(0)}{\chi(T_N)} \right)$
	FeO	0.78
	CoO	
	NiO	0.67
	CrO	
	Cr ₂ O ₃	0.76
铁磁性	铁晶体	$\sim 1.4 \times 10^6$ (相对磁导率)
	钴晶体	$\sim 10^3$
	镍晶体	$\sim 10^6$
	3.5%Si-Fe	$\sim 7 \times 10^4$
	AlNiCo (铝镍钴)	≈ 10
亚铁磁性	Fe ₃ O ₄	$\sim 10^2$ (相对磁导率)
	各种铁氧体	$\sim 10^3$

上述五种磁性物质的磁化率和温度有着不同的关系，其 χ -T 曲线如图 1.14 所示。

物质的磁性并不是恒定不变的。同一种物质，在不同的环境条件下，可以具有不同的磁性。例如，铁磁性物质在居里点温度以下是铁磁性的，到达居里点温度则转变成为顺磁性；重稀土金属在低温下是强磁性的，在室温或高温下却变成了顺磁性。

五种磁性对应于不同的磁结构，如图 1.15 所示。由图中可以看出，抗磁性物质由于是电子的抵抗磁矩，所以值很小。顺磁性物质和反铁磁性物质由于磁矩混乱取向和相互抵消，磁化率也很小。因此这三种磁性是弱磁性。铁磁性物质中磁矩平行取向，磁化率很高。亚铁磁性物质磁矩虽为反平行排列，但是磁矩不能完全抵消，因而显示较高的磁化率。因此铁磁性

和亚铁磁性为强磁性。

由于抗磁性、顺磁性和反铁磁性都是弱磁性，需要精密仪器才能够检测出来，因此在技术上很少应用。铁磁性和亚铁磁性是强磁性，在技术上有着广泛的应用，通常所说的磁性材料就是指具有铁磁性或亚铁磁性的强磁性材料。

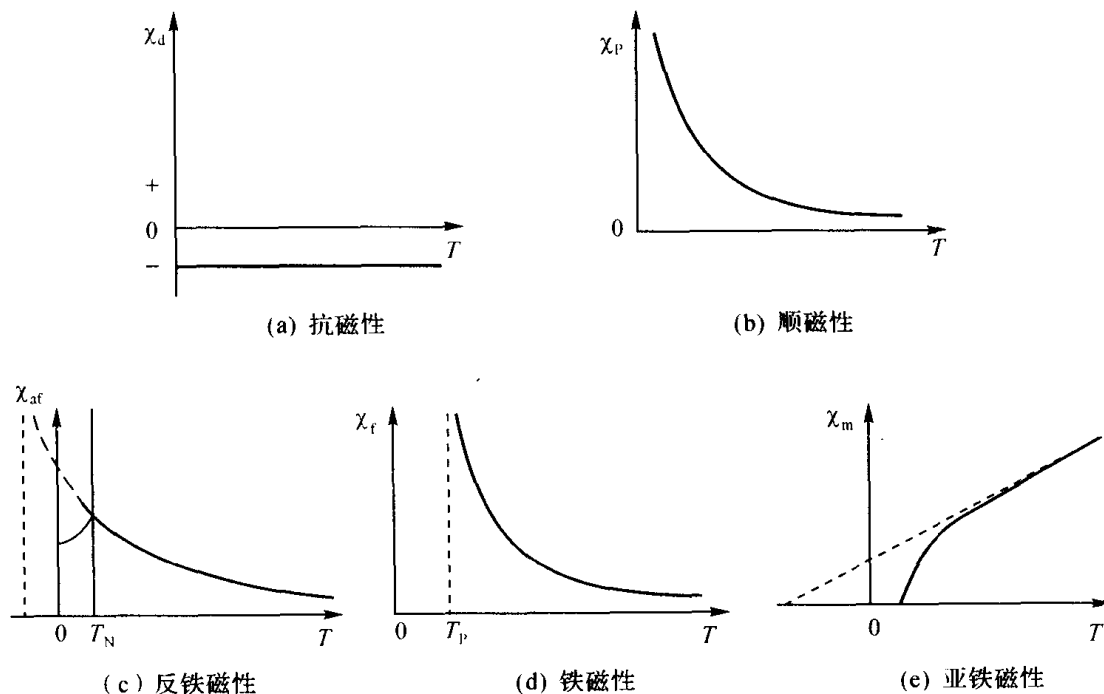


图 1.14 五种磁性的 χ - T 曲线

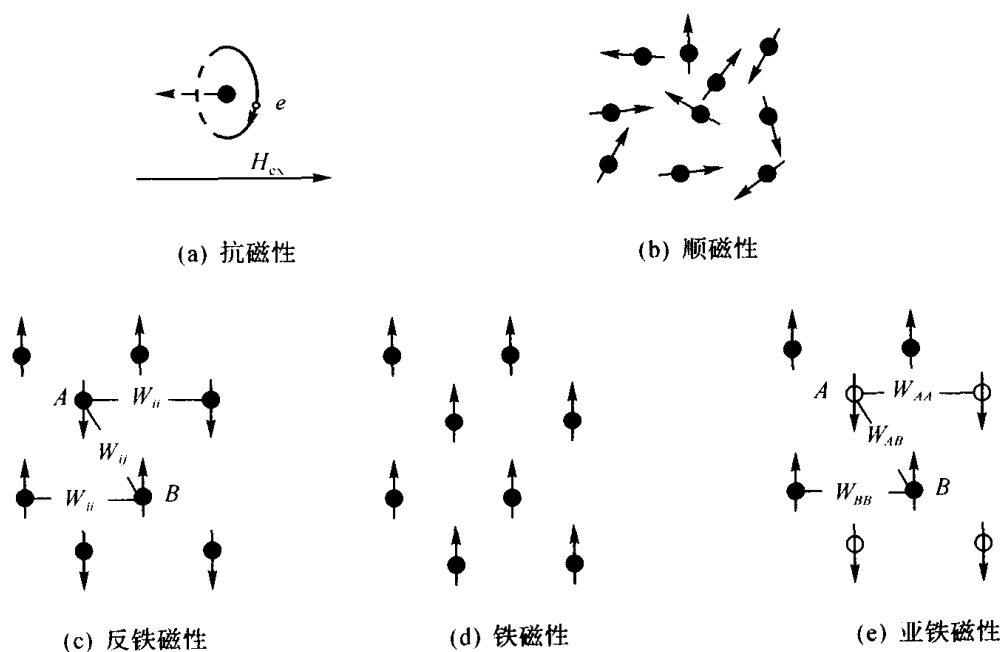


图 1.15 五种磁性材料的基本磁结构

1.3.2 磁性材料分类

从实用的观点出发，磁性材料可以分为以下几类：

(1) 软磁材料 矫顽力很低，因而既容易受外加磁场磁化，又容易退磁的材料称为软磁

材料。

软磁材料的主要特征是：①高的初始磁导率 μ_i 和最大磁导率 μ_{\max} 。这表示软磁材料对外磁场的灵敏度高，其目的在于提高功能效率。②低的矫顽力 H_C 。这表明软磁材料既容易被外部磁场磁化，又容易受外部磁场或其他因素退磁，而且磁滞回线窄，降低了磁化功率和磁滞损耗。③高的饱和磁化强度 M_s 和低的剩余磁感应强度 B_r 。这样可以节省资源，便于产品向轻薄短小方向发展，可迅速响应外磁场极性（N-S极）的反转。④此外，出于节省能源，降低噪声等方面考虑，软磁材料还应具备低的铁损，高的电阻率，低的磁致伸缩系数等特征。

软磁材料主要用于制造发电机和电动机的定子和转子；变压器、电感器、电抗器、继电器和镇流器的铁芯；计算机磁芯；磁记录的磁头与磁介质；磁屏蔽；电磁铁的铁芯、极头与极靴；磁路的导磁体等。它们是电机工程、无线电、通讯、计算机、家用电器和高新技术领域的重要功能材料。软磁材料制造的设备与器件大多数是在交变磁场条件下工作，要求其体积小、重量轻、功率大、灵敏度高、发热量小、稳定性好、寿命长。

表 1.3 中给出了几种常见软磁材料的磁性能。

(2) 永磁材料 永磁材料又称硬磁材料，这类材料经过外加磁场磁化再去掉外磁场以后能长时期保留较高剩余磁性，并能经受不太强的外加磁场和其他环境因素的干扰。因这类材料能长期保留其剩磁，故称永磁材料；又因具有较高的矫顽力，能经受外加不太强的磁场的干扰，又称硬磁材料。

一般来说，对永磁材料有以下基本要求：①高的剩余磁感应强度 B_r 和高的剩余磁化强度 M_r 。 B_r 和 M_r 是永磁材料闭合磁路在经过外加磁场磁化后磁场为零时的磁感应强度和磁化强度，它们是开磁路的气隙中能得到的磁场磁感应强度的量度。②高的矫顽力 H_C 和高的内禀矫顽力 H_{JC} 。 H_C 和 H_{JC} 是永磁材料保持其永磁特性能力的度量。③高的最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 。它是永磁材料单位体积存储和可利用的最大磁能密度的度量。④另外，从实用角度考虑，一般还要求其具有高的稳定性，即对外加干扰磁场、温度和震动等环境因素变化的稳定性。

永磁材料的应用主要利用永磁体在气隙产生足够强的磁场，利用磁极与磁极的相互作用，磁场对带电物体或离子或载电流导体的相互作用来做功，而实现能量、信息的转换。永磁材料已经在通讯、自动化、音像、计算机、电机、仪器仪表、石油化工、磁分离、磁生物、磁医疗与健身器械、玩具等技术领域得到广泛的应用。

表 1.4 中给出了几种常见永磁材料的磁性能。

(3) 信磁材料 在信息技术中获得应用的磁性材料统称信息磁性材料，简称信磁材料。目前在电子计算机、微波通信和光通信等高新技术中研究和应用的信磁材料主要有磁记录材料、磁存储材料、磁微波材料和磁光效应材料等。

磁记录材料是磁记录技术所用的磁性材料，包括磁记录介质材料和磁记录头材料（简称磁头材料）。在磁记录（称为写入）过程中，首先将声音、图像、数字等信息转变为电信号，再通过记录磁头转变为磁信号，记录磁头便将磁信号保存（记录）在磁记录介质材料中。在需要取出记录在磁记录介质材料中的信息时，只要经过同磁记录（写入）过程相反的过程（称为读出过程），即将磁记录介质材料中的磁信号通过读出磁头，将磁信号转变为电信号，再将电信号转变为声音（类似电话）、图像（类似电视）或数字（类似计算机）。

磁存储材料是电子计算机存储器所用的磁性材料。较早应用的是磁滞回线接近矩形的矩磁材料，利用其两个剩磁态 $+B_r$ 和 $-B_r$ 表示计算机中的“1”和“0”状态，再利用两个电流重合便可以“写入”（ W_x, W_y ）和“读出”（ R_x, R_y ）二进位制的“1”和“0”。

磁微波材料是微波电子技术中常用的材料。雷达、卫星通信、电子战和射电天文学等都是微波电子技术的重要应用。在这些应用中一般要应用三大类磁性材料。第一类是旋磁材料，应用于各种正反传播方向的特性不同的非互易微波器件，如正反传播方向的阻抗很不相同的旋磁隔离器和旋磁环行器等，所用的旋磁材料主要是高旋磁性高电阻率的旋磁铁氧体材料，如石榴石型的钇铁氧体 ($Y_3Fe_5O_{12}$) 系统，磁铅石型的钡铁氧体 ($BaFe_{12}O_{19}$) 系统等。第二类是磁微波吸收材料，应用于各种吸收微波的器件和设备中，要求磁微波吸收材料具有高的电磁波吸收系数和宽的电磁波吸收频带，在这方面应用的有以磁性金属粉末或薄膜为组元的复合吸收材料，六角晶系复合铁氧体等。第三类是多种应用磁场的，微波电子管如磁控管、行波管、返波管和自由电子激励器等中所用的永磁材料等。

磁光材料是激光、光电子学和正在发展的光子学中所用多种磁光效应器件使用的磁性材料。

(4) 特磁材料 除以上几种磁性材料外，还有多种具有各种特殊磁性功能和各种特别应用的磁性功能材料，统称为特种功能磁性材料，简称特磁材料。目前，研究和应用较多的特磁材料主要有磁致伸缩材料、磁电阻材料、磁性液体、磁制冷材料和复合磁性材料等。

表 1.5 中给出了一些物质的磁致伸缩常数。

表 1.3 几种主要的软磁材料

系统	材料		磁导率		饱和磁通密度 B_r/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	初始 μ_i	最大 μ_{max}				
铁及铁系合金	电工软铁	Fe	300	8000	2.15	64	0.11	770
	硅钢	Fe-3Si	1000	30000	2.0	24	0.45	750
	铁铝合金	Fe-3.5Al	500	19000	1.51	24	0.47	750
	Alperm (阿尔帕姆高磁导率铁镍合金)	Fe-16Al	3000	55000	0.64	3.2	1.53	—
	Permendur (珀明德铁钴系高磁导率合金)	Fe-50Co-2V	650	6000	2.4	160	0.28	980
	仙台斯特合金	Fe-9.5Si-5.5Al	30000	120000	1.1	1.6	0.8	500
坡莫合金	78 坡莫合金	Fe-78.5Ni	8000	100000	0.86	4	0.16	600
	超坡莫合金	Fe-79Ni-5Mo	100000	600000	0.63	0.16	0.6	400
	Mumetal (镍铁铜系高磁导率合金)	Fe-77Ni-2Cr-5Cu	20000	100000	0.52	4	0.6	350
	Hardperm (镍铁铌系高磁导率合金)	Fe-79Ni-9Nb	125000	500000	0.1	0.16	0.75	350
铁氧体化合物	Mn-Zn 系铁氧体	32MnO·17ZnO·51Fe ₂ O ₃	1000	4250	0.425	19.5	$10^4 \sim 10^5$	185
	Ni-Zn 系铁氧体	15NiO·34ZnO·51Fe ₂ O ₃	900	3000	0.2	24	$10^9 \sim 10^{13}$	70
	Cu-Zn 系铁氧体	22.5CuO·27.5ZnO·50Fe ₂ O ₃	400	1200	0.2	40	10^9	90
非晶态	金属玻璃 2605SC	Fe-3B-2Si-0.5C	2500	300000	1.61	3.2	1.25	370
	金属玻璃 2605S2	Fe-3B-5Si	5000	500000	1.56	2.4	1.30	415

表 1.4 几种主要的永磁材料

材料		残留磁通密度 B_r/T	矫顽力/ ($kA \cdot m^{-1}$)		最大磁能积 (BH) _{max} / ($kJ \cdot m^{-1}$)
			MH_C	BH_C	
钢系	马氏体钢, 9%Co	0.75	11	10	3.3
	马氏体钢, 40%	1.00	21	19	8.2
铁铬钴系	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 JISMCB750	1.25	—	50.1	39.8
		1.35	—	61.7	63.7
	铝镍钴 6	1.065	—	62.9	31.8
	铝镍钴 8 (Ticonal500)	0.8	—	111	31.8
	Ticonal2000	0.74	—	167	47.7
铁氧体系	BaFe ₁₂ O ₁₉ 各向同性	0.22~0.24	255~310	143~159	7.96~10.3
	BaFe ₁₂ 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
	BaFe ₁₂ 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
	SrFe ₁₂ 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
	SrFe ₁₂ 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	Sm ₂ Co ₁₇	1.12	550	520	250
	Nd ₂ Fe ₁₄ B	1.23	960	880	360

表 1.5 主要的金属合金、铁氧体和稀土化合物的磁致伸缩常数

材料		磁致伸缩常数	材料		磁致伸缩常数
金属合金系	Fe	-9×10^{-6}	稀土化合物系	TbFe ₂	1.753×10^{-3}
	Co	-60×10^{-6}		Tb-30%Fe	1.590×10^{-3}
	Ni	-40×10^{-6}		SmFe ₂	-1.560×10^{-3}
	Co-40Fe	70×10^{-6}		Tb(CoFe) ₂	1.487×10^{-3}
	Fe-13Al	40×10^{-6}		Tb(NiFe) ₂	1.151×10^{-3}
铁氧体系	Fe ₃ O ₄	60×10^{-6}		TbFe ₃	6.93×10^{-4}
	CoFe ₂ O ₄	-110×10^{-6}		DyFe ₂	4.33×10^{-4}
	NiFe ₂ O ₄	-26×10^{-6}		Pr ₂ Co ₁₇	3.36×10^{-4}
	vibrocs	-28×10^{-6}		a-TbFe ₂ (a 表示非晶态)	3.08×10^{-4}

习题 1

1-1 试解释下列名词:

- (1) 磁矩和磁化强度
- (2) 磁场强度和磁感应强度

(3) 磁化曲线和磁滞回线

(4) 磁化率和磁导率

1-2 试回答下列问题:

(1) 内禀矫顽力和磁感矫顽力有什么区别和联系?

(2) 退磁场是怎样产生的? 能克服吗? 对于实测的材料磁化特性曲线如何进行退磁校正?

(3) 物质的磁性可以分为几类? 它们各有什么特点?

(4) 磁性材料可以分为几类? 它们各有什么特点?

1-3 一长 20cm, 半径 2cm 的螺线管由 200 匝线圈绕制而成, 其中通以 $I=0.5\text{A}$ 的电流, 试计算此时螺线管中部和端部的 H 和 B 大小。

1-4 某一铁的旋转椭球长轴为 1 毫米, 短轴直径为 0.1 毫米, 饱和磁化强度为 $\mu_0 M_S=2.1\text{T}$, 求长轴和短轴方向的退磁场。

物质的磁性

2.1 原子磁矩

物质的磁性是组成物质的基本粒子的磁性的集体反映。组成物质的最小单元是原子，原子又由电子和原子核组成。电子因其轨道运动和自旋效应而具有轨道磁矩和自旋磁矩。原子核具有核磁矩，但其值很小，几乎对原子磁矩无贡献。这样，原子的磁矩主要来自原子中的电子，并可看作由电子轨道磁矩和自旋磁矩构成。

2.1.1 原子核外电子排布规律

原子磁矩直接受到核外电子分布状态的影响。原子中，决定电子所处状态的准则有两条：泡利不相容原理和能量最低原理。泡利不相容原理说明，在已知量子态上不能多于一个电子；能量最低原理说明，体系的能量最低时，体系最稳定。量子力学理论采用四个量子数 n, l, m_l, m_s ，来规定每个电子的状态，每一组量子数只代表一个状态，只允许有一个电子处于该状态。一旦这四个量子数确定了，这个电子状态也就确定了。

因而，多电子原子中电子分布规律可以归纳为：

- 由 n, l, m_l 和 m_s 四个量子数确定以后，电子所处的位置随之而定。这四个量子数都相同的电子不多于一个。
- n, l 和 m_l 三个量子数都相同的电子最多只能有两个，它们的第四个量子数 m_s 却不能相同，只能分别为 $1/2$ 和 $-1/2$ 。
- n, l 两个量子数相同的电子最多只有 $2(2l+1)$ 个。因为对于同一个 l, m_l 可以取 $(2l+1)$ 个不同的值，而对于每一个 m_l, m_s 可以取 $\pm 1/2$ 两个不同的值，因此 n, l 两个量子数相同的电子最多只有 $2(2l+1)$ 个。
- 主量子数 n 相同的电子最多只有 $2n^2$ 个，因为 n 确定后， l 可取 $l=0, 1, 2, \dots, (n-1)$ 共 n 个可能值，而每一个 l 对应的可能状态数是 $2(2l+1)$ 个。因而，主量子数 n 相同的电子数最多只能有：

$$\sum_{l=0}^{(n-1)} 2(2l+1) = 2n^2$$

表 2.1 给出了电子壳层的划分及各壳层中可能存在的电子数目。表中“状态数或最多电子数”一栏内，给出的是各电子壳层中最大可能的电子数目， $\uparrow\downarrow$ 记号分别代表电子自旋向上和向下取向。表 2.2 列出了与磁性有关的最重要的原子的电子组态。

N	1	2				3										
主壳层符号	K	L				M										
L	0	0	1			0	1			2						
次壳层符号	s	s	p			s	p			d						
m_l	0	0	-1	0	1	0	-1	0	1	-2	-1	0	1	2		
m_s	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$		
状态数或最多电子数	2	2	6			2	6			10						
		8			18											
N	4															
主壳层符号	N															
L	0				1				2				3			
次壳层符号	s				p				d				f			
m_l	0	-1	0	1	-2	-1	0	1	2	-3	-2	-1	0	1	2	3
m_s	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
状态数或最多电子数	2				6				10				14			
	32															

[illegible]

2.1.2 电子轨道磁矩

在原子的经典玻尔模型中, 电子绕原子核转动。为简单起见, 现讨论一个电子绕原子核作轨道运动的情况。假定电子在半径为 r 的一个圆形轨道上以角速度 ω 绕核旋转。电子绕核旋转形成一个 $-e\omega/2\pi$ 的电流, 则由此产生的轨道磁矩为:

$$\mu_l = iS = -\frac{e\omega}{2\pi}(\pi r^2) = -\frac{e}{2}\omega r^2 \quad 2.1$$

电子的轨道运动具有轨道动量矩 p_l 为:

$$p_l = m_e \omega r^2 \quad 2.2$$

这里 m_e 是电子的质量。则 (2.1) 式可写成:

$$\mu_l = -\frac{e}{2m_e} p_l = -\gamma_l p_l \quad 2.3$$

式中 $\gamma_l = \frac{e}{2m_e}$, 称为轨道磁力比。该式说明, 电子绕核做轨道运动, 其轨道磁矩与动量矩之

间在数值上成正比, 而方向相反。

图 2.1 表示了绕核做轨道运动的电子的角动量和磁矩之间的关系。

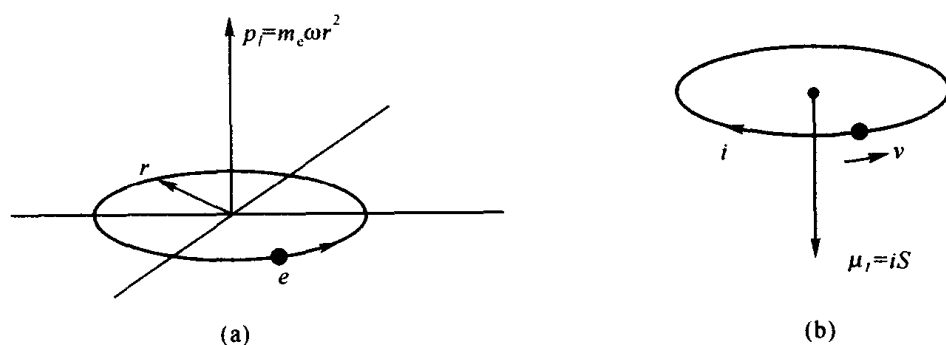


图 2.1 环流电子的角动量 (a) 和环流电子的磁矩 (b)

在量子力学中, 原子内的电子轨道运动是量子化的, 因此只有分立轨道存在。也就是说, 角动量是量子化的, 并且当电子运动状态的主量子数为 n 时, 角动量由角量子数 l 来确定, 角动量 p_l 的绝对值为:

$$p_l = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad 2.4$$

式中, l 的可能值为: $l=0, 1, 2, \dots, n-1$; $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h 为普朗克常数, $h=6.6256 \times 10^{-34} [\text{J}\cdot\text{s}]$ 。

在量子化的情况下, 式 (2.3) 依然成立, 则对应的角动量的磁矩的绝对值是:

$$\mu_l = \sqrt{l(l+1)} \frac{e}{2m_e} \hbar \quad 2.5$$

令 $\mu_B = \frac{e}{2m_e} \hbar$, 则 μ_B 称为玻尔磁子。玻尔磁子是原子磁矩的基本单位, 它具有确定的值 9.2730

$\times 10^{-24} \text{A} \cdot \text{m}^2$ 。引入 μ_B , 则式 (2.5) 变为:

$$\mu_l = \sqrt{l(l+1)} \mu_B \quad 2.6$$

从式 (2.6) 可知, 当电子处于 $l=0$ 时, $p_l=0$ 和 $\mu_l=0$, 说明电子的角动量和轨道磁矩都等于零, 这是一种特殊的统计分布状态。当 $l \neq 0$ 时, 电子轨道磁矩不是玻尔磁子 μ_B 的整数倍。

当施加一个磁场在原子上时, 角动量和磁矩在空间都是量子化的, 它们在外磁场方向的分量不连续, 只能有一组确定的间断值。直观的说, 相当于电子轨道平面和磁场方向间具有一些不连续的倾斜角。这些间断值取决于磁量子数 m_l , 即

$$(p_l)_H = m_l \hbar; \quad (\mu_l)_H = m_l \mu_B \quad 2.7$$

由于 l 可取 $l=0, 1, 2, \dots, n-1$, 共 n 个可能值; $m_l=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$, 共 $(2l+1)$ 个可能值, 所以, p_l 和 μ_l 在空间的取向可以有 $(2l+1)$ 个。例如, 对于 d 子 ($l=2$), 轨道磁矩可以取 5 个可能的方向, 它们相应于 $m=2, 1, 0, -1, -2$ 。图 2.2 给出了 $l=1, 2, 3$ 时角动量的空间量子化情况。

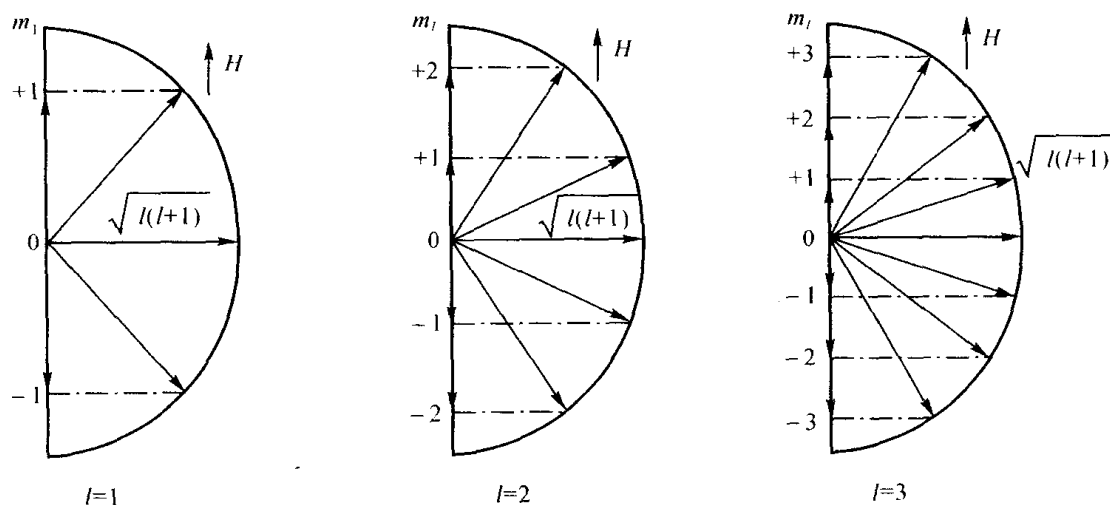


图 2.2 电子角动量的空间量子化

如果原子中存在多个电子, 则总轨道角动量等于各个电子轨道角动量的矢量和。总轨道角动量数值上为:

$$P_L = \sqrt{L(L+1)} \hbar$$

L 为总轨道角量子数, 它是 l 值按一定规律的组合。例如, 对于两个电子的情况时, $L=l_1+l_2, l_1+l_2-1, \dots, |l_1-l_2|$ 。

总的轨道磁矩大小为:

$$\mu_L = \sqrt{L(L+1)} \mu_B$$

同样，总角动量和总轨道磁矩在外场方向上的分量为：

$$(p_L)_H = m_L \hbar; \quad (\mu_L)_H = m_L \mu_B$$

式中， m_L 可取 $m_L=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm L$ ，共 $(2L+1)$ 个可能值。

在填满了电子的次壳层中，电子的轨道运动占据了所有的可能方向，形成一个球形对称体系，因此合成的总轨道角动量等于零。所以，计算原子的总轨道角动量时，不考虑填满的内层电子的影响，只考虑未填满的那些次壳层中电子的贡献。

2.1.3 电子自旋磁矩

电子在绕核转动的同时，也存在自旋。自旋产生的自旋磁矩是电子磁矩的第二个来源。电子自旋角动量取决于自旋量子数 s ，自旋角动量的绝对值是：

$$p_s = \sqrt{s(s+1)}\hbar \quad 2.8$$

由于 s 的值只能等于 $1/2$ ，故 p_s 的本征值为 $(\sqrt{3}/2)\hbar$ 。类似于轨道角动量，自旋角动量在外磁场方向上的分量取决于自旋量子数 m_s ， m_s 只可能等于 $\pm 1/2$ ，因而

$$(p_s)_H = m_s \hbar = \pm \frac{1}{2} \hbar \quad 2.9$$

实验表明，和自旋角动量相联系的自旋磁矩 μ_s 在外磁场方向上的投影，刚好等于一个玻尔磁子，但方向有正、负，即

$$(\mu_s)_H = \pm \mu_B \quad 2.10$$

该式表明，自旋磁矩在空间只有两个可能的量子化方向。图 2.3 示出了电子自旋磁矩在空间的量子化情况。

根据式 (2.9) 和式 (2.10)，并考虑到 $(\mu_s)_H$ 与 $(p_s)_H$ 方向相反，可得：

$$(\mu_s)_H = -\frac{e}{m_e} (p_s)_H \quad 2.11$$

因此：

$$\mu_s = -\frac{e}{m_e} p_s = -\gamma_s p_s \quad 2.12$$

式中， $\gamma_s = \frac{e}{m_e}$ 称为电子自旋磁力比，它比 γ_l 大一倍。

将式 (2.8) 代入式 (2.12)，得到自旋磁矩的绝对值为：

$$\mu_s = 2\sqrt{s(s+1)}\mu_B \quad 2.13$$

由于自旋量子数本征值 $s=1/2$ ，所以电子的自旋磁矩的绝对值等于 $\sqrt{3}\mu_B$ 。

如果一个原子具有多个电子，则总自旋角动量和总自旋磁矩是各电子的组合，其大小分别为：

$$P_S = \sqrt{S(S+1)}\hbar$$

$$\mu_S = -\gamma_S \sqrt{S(S+1)}\hbar$$

其中， $S=s_1+s_2+\dots$ 为总自旋量子数， S 可能为整数或半整数。

则电子总自旋磁矩在外场方向的投影为：

$$(\mu_S)_H = 2m_s\mu_B \quad 2.14$$

式中， $m_s=-S, -S+1, \dots, S-1, S$ 共 $(2S+1)$ 个可能取向。

在填满电子的次壳层中，各电子的自旋角动量和自旋磁矩也相互抵消了。因此，凡是满电子壳层的总动量和总磁矩都为零。只有未填满电子的壳层上才有未成对的电子磁矩对原子的总磁矩作出贡献。因此，这种未满电子壳层被称为磁性电子壳层。

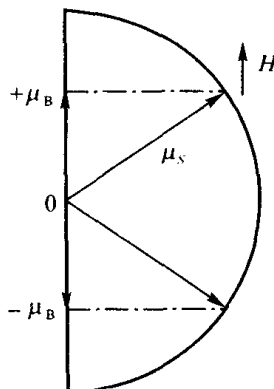


图 2.3 电子自旋磁矩的空间量子化

2.1.4 原子磁矩

在这一小节里，主要讨论在一个未填满的电子壳层中，电子的轨道和自旋磁矩如何形成一个原子磁矩。

由于电子的轨道运动和自旋，在原子中形成一定的轨道和自旋角动量矢量。这些矢量相互作用，产生角动量耦合。原子中角动量耦合方式有两种：① $j-j$ 耦合；②轨道-自旋耦合($L-S$)。

$j-j$ 耦合首先是由各处电子的 s 和 l 合成 j ，然后再由各电子的 j 合成原子的总角量子数 J 。对于原子序数 $Z>82$ 的元素，电子自身的 $s-l$ 耦合较强，所以这类原子的总量子数 J 都以 $j-j$ 方式进行耦合。

$L-S$ 耦合发生在原子序数较小的原子中。在这类原子中，由于各个电子轨道角动量之间的耦合以及自旋角动量之间的耦合较强，首先合成原子轨道角动量 $P_L = \sum p_l$ 和自旋角动量

$P_S = \sum p_s$ ，然后由 P_L 和 P_S 再合成原子的总角动量 P_J 。原子序数 $Z \leq 32$ 的原子，都为 $L-S$ 耦合。

从 Z 大于32到 Z 小于82，原子的 $L-S$ 耦合逐步减弱，最后完全过渡到另一种耦合。

铁磁性物质的角动量大都属于 $L-S$ 耦合，其耦合形式如图2.4所示。原子的总角动量 P_J

是其轨道角动量 P_L 和自旋角动量 P_S 的矢量和:

$$P_J = P_L + P_S \quad 2.15$$

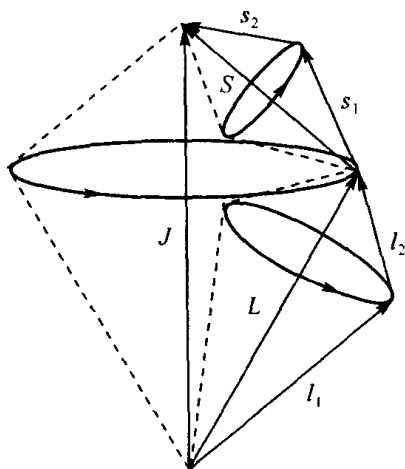


图 2.4 L-S 耦合示意

		自旋角动量	
		1/2	-1/2
轨道角动量	3	①	⑧
	2	②	⑨
	1	③	
	0	④	
	-1	⑤	
	-2	⑥	
	-3	⑦	

图 2.5 4f 电子壳层中电子的自旋和轨道态

式中, P_L 和 P_S 分别由式 (2.4) 和式 (2.8) 的形式确定, 但角量子数分别为原子的总轨道量子数 L 和总自旋量子数 S 的矢量和。 P_J 的绝对值为:

$$P_J = \sqrt{J(J+1)}\hbar \quad 2.16$$

原子的总角量子数 J 由 S 和 L 合成, 即:

$$J = L + S \quad 2.17$$

多电子原子的量子数 L 、 S 和 J , 可按照洪德法则来确定。洪德法则的内容如下:

a. 自旋 s_i 的排列, 是使总自旋 S 在泡利不相容原理的限制内取最大值。理由是: 泡利不相容原理要求自旋同向的电子分开, 它们的距离远于自旋反向的电子; 同时, 由于库仑相互作用, 电子自旋同向排列使系统能量较低, 这样未满壳层上的电子自旋在同一方向排列, 直至达到最大多重性为止, 然后再在相反方向排列。例如, 对能容纳 14 个电子的 4f 壳层, 电子按图 2.5 中的数目顺序占据各能态。

b. 每个电子的轨道矢量 l_i 的排列, 是使总的轨道角动量 L 在泡利不相容原理和条件一的限制下取最大值。理由是: 电子倾向于在同样的方向绕核旋转以避免相互靠近而增大库仑能。

c. 第三条规则涉及 L 和 S 间的耦合。当在 4f 壳层中的电子数 n 小于最大数目的一半, 即 $n < 7$ 时, $J = L - S$; 当壳层超过半满, 即 $n > 7$ 时, $J = L + S$ 。理由是: 对于单个电子, 自旋与轨道角动量反平行时, 能量最低。当壳层中电子的数目少于最大数目的一半时, 所有电子的 l 和 s 都是相反的, 由此得出 L 和 S 也是反向的; 当电子数大于最大数目的一半时, 具有正自旋的 7 个电子总的轨道角动量是零, 仅存的轨道角动量 L 来自具有与总自旋 S 方向相反的负自旋的电子, 这就导致 L 和 S 平行。

通过矢量合成的方法可以获得原子的总磁矩。如图 2.6 那样, 分别作矢量 P_L 和 P_S , 它们的大小由 $P_L = \sqrt{L(L+1)}\hbar$ 和 $P_S = \sqrt{S(S+1)}\hbar$ 确定; 在 P_L 和 P_S 的反方向再分别作相应的 μ_L 和 μ_S , 其大小由 $\mu_L = \sqrt{L(L+1)}\mu_B$ 和 $\mu_S = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_B$ 确定。显然, μ_L 和 μ_S 的合成矢量

$\mu_{L,S}$ 不在 P_J 的轴线方向上。为了得到原子磁矩 μ_J 的值, 将 $\mu_{L,S}$ 投影到 P_J 的轴线方向上, 于是可得到 μ_J 大小为:

$$\mu_J = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B \quad 2.18$$

$$\text{其中, } g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}, \quad 2.19$$

称为朗德因子。

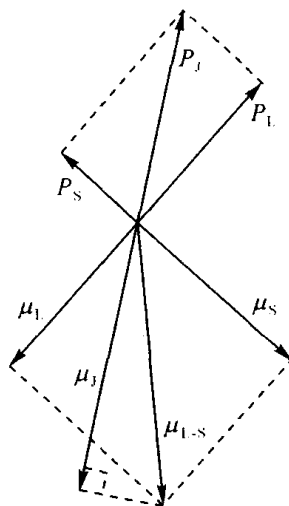


图 2.6 原子磁矩的矢量合成

现讨论两种特殊情况:

a. 当 $L=0$ 时, $J=S$, 由式 (2.19) 得 $g_J=2$, 代入式 (2.18) 就得到式 (2.13), 这说明原子总磁矩都是由自旋磁矩贡献的。

b. 当 $S=0$ 时, $J=L$, 由式 (2.19) 得 $g_J=1$, 代入式 (2.18) 就得到式 (2.6), 这说明原子总磁矩都是由轨道磁矩贡献的。

事实上, g_J 的大小反映了 μ_L 和 μ_S 对 μ_J 的贡献程度。 g_J 是可以由实验精确测定的。如果测定的 g_J 在 1 和 2 之间, 说明原子的总磁矩是由轨道磁矩和自旋磁矩共同贡献的。实验表明, 所有铁磁物质的磁矩主要由电子自旋贡献, 而不是由电子的轨道运动贡献。

同样, 原子的总磁矩在外磁场中的取向也是量子化的。它在磁场方向的投影为:

$$(\mu_J)_H = g_J m_J \mu_B$$

式中, $m_J = -J, -J+1, \dots, J$ 共 $(2J+1)$ 个可能值。

2.2 抗磁性

抗磁性是一种微弱磁性。它的相对磁化率为负值且很小, 典型的数值是 10^{-5} 数量级。

抗磁性产生的机理是: 外磁场穿过电子轨道时, 引起的电磁感应使轨道电子加速。如图 2.7 所示, 模型简化为磁场垂直电子轨道平面。由楞次定律可知, 轨道电子的这种加速运动所

引起的磁通，总是与外磁场方向相反，因而抗磁磁化率为负值。

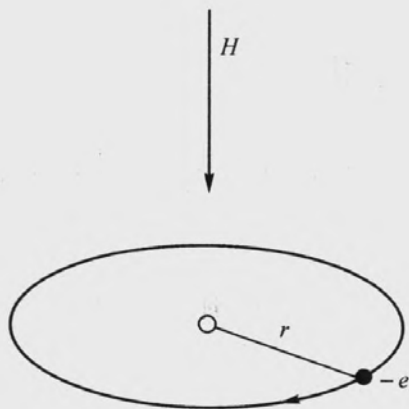


图 2.7 原子抗磁性原理

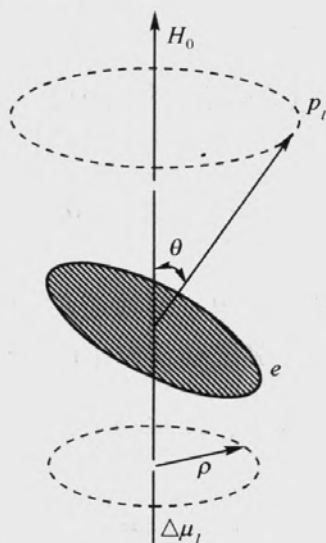


图 2.8 电子轨道的拉莫进动

上述电磁感应引起的电子轨道运动的变化，称为拉莫进动。物质的抗磁性可以用拉莫进动来说明。如图 2.8 所示，运动电子的动量矩 p_l 与磁场 H 成任意角度，则对应于 p_l 磁矩为

$\mu_l = -\frac{e}{2m_e} p_l$ 。该磁矩在磁场中受到力矩 $\mu_0 \mu_l \times H$ 的作用。由动量矩原理得：

$$\frac{dp_l}{dt} = \mu_0 \mu_l \times H = -\frac{\mu_0 e}{2m_e} p_l \times H \quad 2.20$$

将上式写成沿坐标轴 x, y, z 的分量形式，并且当 H 和 z 轴重合时，得出 p_l 对时间的一次微分为：

$$p'_{lx} = -\mu_0 \gamma_l p_{ly} H; \quad p'_{ly} = \mu_0 \gamma_l p_{lx} H; \quad p'_{lz} = 0 \quad 2.21$$

其中 $\gamma_l = \frac{e}{2m_e}$ ，对时间的二次微分为：

$$p''_{lx} = -\mu_0^2 \gamma_l^2 H^2 p_{lx}; \quad p''_{ly} = -\mu_0^2 \gamma_l^2 H^2 p_{ly} \quad 2.22$$

令 $\omega_L = \mu_0 \gamma_l H = \frac{\mu_0 e}{2m_e} H$ ，于是式 (2.22) 可写成：

$$p''_{lx} = -\omega_L^2 p_{lx}; \quad p''_{ly} = -\omega_L^2 p_{ly} \quad 2.23$$

由此可见， p_{lx} 和 p_{ly} 在 x - o - y 平面以角频率 ω_L 绕磁场方向旋转，也就是动量矩 p_l 绕磁场作进动，即拉莫进动。拉莫进动的方向是对 H 作右旋，角频率的方向与磁场 H 方向一致。

拉莫进动，使电子产生了附加的轨道动量矩 Δp_l ， Δp_l 大小为

$$\Delta p_l = m_e \omega_L \overline{\rho^2} \quad 2.24$$

式中, $\overline{\rho^2}$ 为电子轨道半径在垂直于 H 的平面上投影的均方值。相应于 Δp_l 的磁矩为:

$$\Delta \mu_l = -\frac{e}{2m_e} \Delta p_l = -\frac{\mu_0 e^2}{4m_e} H \overline{\rho^2} \quad 2.25$$

$\Delta \mu_l$ 就是拉莫进动电子对轨道角动量的改变所产生的附加磁矩, 其方向与外加磁场 H 的方向相反。最终, 拉莫进动使原子产生抗磁效应。

在闭壳状态下, 原子内的电子分布为球对称, 用 $\overline{r^2}$ 表示原子周围电子云的均方半径, 则 $\overline{r^2} = \overline{x^2} + \overline{y^2} + \overline{z^2}$, 又有 $\overline{\rho^2} = \overline{x^2} + \overline{y^2}$, 故得出:

$$\overline{\rho^2} = \frac{3}{2} \overline{r^2} \quad 2.26$$

则, 式 (2.25) 变为:

$$\Delta \mu_l = -\frac{\mu_0 e^2}{6m_e} H \overline{r^2} \quad 2.27$$

当材料单位体积内含有 N 个原子, 每个原子有 Z 个轨道电子时, 附加磁化强度为:

$$\Delta M = N \sum_{i=1}^Z \Delta \mu_l = -N \frac{\mu_0 e^2}{6m_e} H \sum_{i=1}^Z \overline{r_i^2} \quad 2.28$$

于是得到抗磁性物质的抗磁磁化率表达式为:

$$\chi_d = \frac{\Delta M}{\Delta H} = -\frac{\mu_0 N e^2}{6m_e} \sum_{i=1}^Z \overline{r_i^2} \quad 2.29$$

该式说明, 抗磁磁化率始终为负值。

抗磁性是普遍存在的, 它是所有物质在外磁场作用下毫无例外地具有的一种属性。大多数物质的抗磁性因为被较强的顺磁性所掩盖而不能表现出来, 只有在不具有固有原子磁矩的物质中才表现出来。

2.3 顺磁性

顺磁性描述的是一种弱磁性, 它呈现出正的磁化率, 大小为 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ 数量级。

考虑顺磁系统中的一个原子, 设它原子磁矩为 μ_B 。当温度在绝对零度以上时, 原子进行热振动, 其原子磁矩也在作同样的振动。在室温下, 一个自由度所具有的热能为:

$$U = \frac{1}{2} kT = \frac{1}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300 = 2.1 \times 10^{-21} \text{ J} \quad 2.30$$

式中, k 为波尔兹曼常数, 其值为 $1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。施加一个 $H = 1 \times 10^6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 的磁场后, 该原子

具有磁势能:

$$U = \mu_0 \mu_B H \approx 1.2 \times 10^{-23} \text{ J} \quad 2.31$$

比较式 (2.30) 和式 (2.31) 发现, 该原子在常温下所具有的磁势能比它受到的热能小了两个数量级。因此, 这样的磁场对常温下受热扰动的顺磁系统影响很小。

对材料的顺磁性作出解释的经典的理论是顺磁性朗之万理论。该理论认为: 原子磁矩之间无相互作用, 为自由磁矩, 热平衡态下为无规则分布, 受外加磁场作用后, 原子磁矩的角度分布发生变化, 沿着接近于外磁场方向作择优分布, 因而引起顺磁磁化强度。

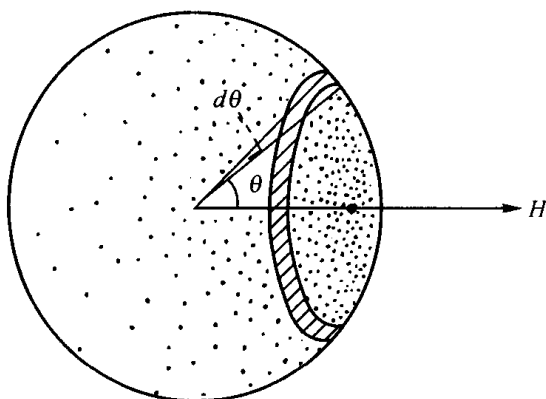


图 2.9 顺磁性物质自旋在磁场中的分布

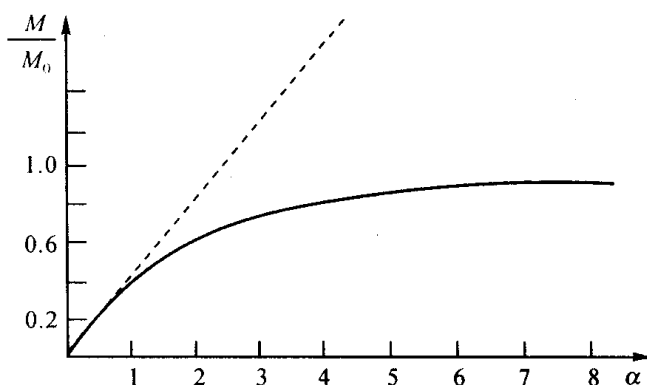


图 2.10 朗之万函数曲线

从半径为一个单位的球心画单位矢量来表示原子磁矩的角分布。在没有磁场时, 原子磁矩均匀的分布在所有可能的方向上, 以至于单位矢量的端点, 均匀地覆盖在整个球面上。当施加磁场 H 后, 这些端点轻微地朝 H 集中, 如图 2.9 所示。一个与 H 成 θ 角的磁矩, 势能为由式 (1.32) 确定。一方面, 原子磁矩取这个方向的概率与玻尔兹曼因子成正比, 玻尔兹曼因子为:

$$\exp\left(-\frac{U}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\mu_0 \mu_J H}{kT} \cos \theta\right)$$

另一方面, 一个原子磁矩与磁场夹角在 θ 和 $\theta + d\theta$ 之间的概率与图 2.9 中的阴影面积成比例。因此一个原子磁矩与磁场夹角在 θ 和 $\theta + d\theta$ 之间的实际概率为:

$$\rho(\theta) = \frac{\exp\left(\frac{\mu_0 \mu_J H}{kT} \cos \theta\right) \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp\left(\frac{\mu_0 \mu_J H}{kT} \cos \theta\right) \sin \theta d\theta}$$

一个原子磁矩在平行于磁场方向上的磁化强度为 $\mu_J \cos \theta$, 并设单位体积内有 N 个原子, 则得到磁化强度为:

$$M = N \mu_J \int_0^\pi \cos \theta \rho(\theta) = N \mu_J \frac{\int_0^\pi \exp\left(\frac{\mu_0 \mu_J H}{kT} \cos \theta\right) \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp\left(\frac{\mu_0 \mu_J H}{kT} \cos \theta\right) \sin \theta d\theta}$$

令 $\mu_0 \mu_J H / kT = \alpha$, $\cos \theta = x$, 则有 $\sin \theta = -dx$ 上式可化简为:

$$M = N\mu_J \frac{\int_{-1}^1 e^{\alpha x} x dx}{\int_{-1}^1 e^{\alpha x} dx} \quad 2.32$$

计算分母上的积分得：

$$\int_{-1}^1 e^{\alpha x} dx = \frac{1}{\alpha} \left[e^{\alpha x} \right]_{-1}^1 = \frac{1}{\alpha} (e^{\alpha} - e^{-\alpha})$$

将上式两边对 α 求微分，得到：

$$\int_{-1}^1 e^{\alpha x} x dx = \frac{1}{\alpha} (e^{\alpha} + e^{-\alpha}) - \frac{1}{\alpha^2} (e^{\alpha} - e^{-\alpha})$$

将上面两式代入式 (2.32)，得到

$$M = N\mu_J \cdot L(\alpha) \quad 2.33$$

式中，
$$L(\alpha) = \coth \alpha - \frac{1}{\alpha} \quad 2.34$$

称为朗之万函数。式 (2.33) 和式 (2.34) 称为顺磁性朗之万方程。

讨论下面两种情况。

a. 高温 $kT \gg \mu_0 \mu_J H$ ，则 $\alpha \ll 1$ ，则

$$\coth \alpha = \frac{e^{\alpha} + e^{-\alpha}}{e^{\alpha} - e^{-\alpha}} = \frac{1}{\alpha} + \frac{\alpha}{3} \quad 2.35$$

因而
$$M = N\mu_J L(\alpha) = \frac{N\mu_0 \mu_J^2}{3kT} H \quad 2.36$$

顺磁磁化率为：

$$\chi_P = \frac{N\mu_0 \mu_J^2}{3kT} = \frac{C}{T} \quad 2.37$$

式中 C 为居里常数。至此，顺磁性居里定律得到了推导。

b. 低温 当温度降低到 $kT \ll \mu_0 \mu_J H$ 时，有 $\alpha \gg 1$ ，则 $\coth \alpha \rightarrow 1$ ，得出：

$$M = N\mu_J = M_0 \quad 2.38$$

M_0 称为绝对饱和磁化强度，它等于所有原子磁矩的总和。一般定义饱和磁化强度是在给定温度下可获得的磁化强度的最大值。式 (2.38) 说明在低温下，只要磁场足够强，原子磁矩可与磁场方向趋于相同。图 2.10 给出了朗之万函数曲线，其中虚线为式 (2.36) 表示的关系曲线，实线为 $L(\alpha)$ 与 α 的关系曲线。

在上面计算中，是假定原子磁矩可以取所有可能的方向。但实际上，由于存在空间量子化，原子磁矩只能取若干分立的方向。在磁场 H 作用下，原来简并的 $(2J+1)$ 个量子态发生

分裂。如果在温度 T 时只有这 $(2J+1)$ 个能态是被激发的, 那么不同磁矩取向的统计平均就归结为对 $(2J+1)$ 个分裂能级求统计平均。设 μ_J 在磁场方向的分量为 $(\mu_J)_H$, 则有:

$$(\mu_J)_H = m_J g_J \mu_B \quad 2.39$$

同朗之万函数的计算方法一样, 得到磁化强度为:

$$M = N \frac{\sum_{m_J=-J}^J (\mu_J)_H \exp(-m_J \mu_0 g_J \mu_B H / kT)}{\sum_{m_J=-J}^J \exp(-m_J \mu_0 g_J \mu_B H / kT)} = N g_J J \mu_B B_J(y) \quad 2.40$$

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} y\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{y}{2J}\right) \quad 2.41$$

$$y = \mu_0 g_J J \mu_B H / kT \quad 2.42$$

$B_J(y)$ 称为布里渊函数。其与朗之万函数的形式相似, 且在 $J \rightarrow \infty$ 的极限情况下, 完全一致。布里渊函数是在量子力学的领域内对朗之万函数的修正。

2.4 铁磁性

2.4.1 铁磁性简介

铁磁性是一种强磁性, 这种强磁性的起源是材料中的自旋平行排列, 而平行排列导致自发磁化。

图 2.11 所示为铁、钴、镍的磁化曲线。纵坐标给出了每种金属饱和磁化强度 M_s , 但在横坐标上并没有给出相应的磁场强度。这是因为在 $M=0$ 到 $M=M_s$ 的磁化过程中, 磁化场 H 为结构敏感量, 而饱和磁化强度 M_s 不是结构敏感量。图 2.11 主要强调的物质的饱和磁化强度。

对于单晶纯铁, 在 $4 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 大小的磁场下, 就可以磁化到 2T , 已接近饱和磁化状态。在相同大小的磁场下, 典型的顺磁性物质的磁化强度仅为 $1.2 \times 10^{-6} \text{T}$ 。

为了解释物质的铁磁性特征, 皮埃尔·外斯¹于 1907 年在朗之万顺磁理论的基础

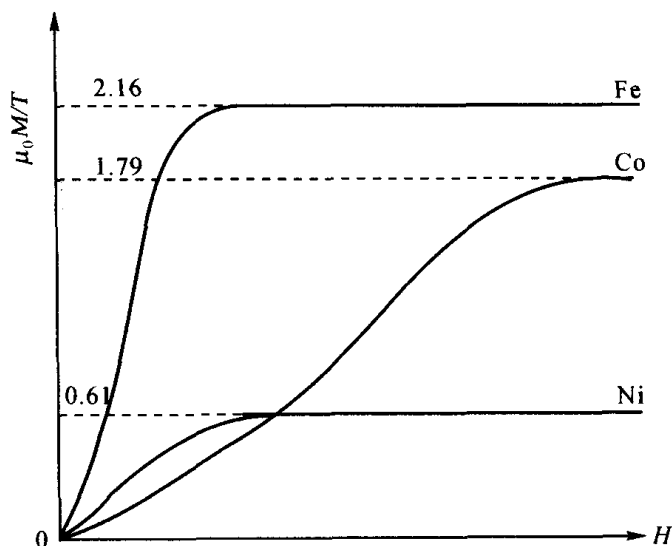


图 2.11 Fe, Co 和 Ni 在室温下的磁化曲线

¹ 皮埃尔·外斯 (1865-1940), 法国物理学家。他创建了几乎整个铁磁性理论, 他的理论还被应用到亚铁磁性理论中, 因此被誉为“现代磁学之父”。他几乎全部的工作都是在斯特拉斯堡大学完成的。

上提出了“分子场”¹假设。外斯分子场理论可以概括为两点：(1) 分子场引起自发磁化假设；(2) 磁畴假设。

外斯假设在铁磁性物质内部存在着分子场。原子磁矩在这个分子场的作用下，克服了热运动的无序效应，自发地平行一致取向，从而表现为铁磁性。当温度升高到磁矩的热运动能足以与分子场抗衡时，分子场引起的磁有序被破坏，从而表现为顺磁性。这一温度就称为居里温度 T_C 。据此，可以估算出分子场的大小，即：

$$kT_C = H_m \cdot \mu_0 \mu_J$$

式中， k 为玻尔兹曼常数，大小为 $1.3805 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ ， T_C 为居里温度，不妨取 10^3K ， H_m 为分子场强度，则可以估算出 H_m 为 $10^9 \text{A} \cdot \text{m}^{-1}$ 量级。这比原子磁矩相互之间的磁偶极矩作用大几个数量级，所以当 H_m 作用在原子磁矩上时，就使原子磁矩趋于分子场方向。这样，在没有外磁场作用时，铁磁体的每一小区域内的原子磁矩也有取某一共同方向的趋势，导致自发磁化。既然铁磁性物质，比如铁，能够自发磁化到磁饱和状态，那么为什么能够轻易得到处于消磁状态的铁呢？或者说，为什么通常未经磁化的铁都不具有磁性呢？

外斯的第二个假设回答了这个问题。外斯假设铁磁性物质在消磁状态下被分割成许多小的区域，这些小区域被称为磁畴。在磁畴内部，原子磁矩平行取向，自发磁化强度为 M_S 。但是，不同磁畴之间磁化方向不同，以致于各磁畴之间的磁化相互抵消。因此宏观铁磁体，在无外磁场作用下，并不表现出磁性。这样，铁磁体的磁化过程就是磁体由多磁畴状态转变为与外加磁场同向的单一磁畴的过程。铁磁体的磁化过程如图 2.12 所示。(a) 中虚线所围的为铁磁体内的一块区域。它包含两个磁畴，中间由畴壁分割。两个磁畴的自发磁化方向相反，而整体磁性为零。(b) 中，施加了外磁场 H ，使畴壁向下移动，结果上面的磁畴长大，同时下面的磁畴减小。外磁场增大，最后畴壁移出了虚线所围的区域，如 (c) 中所示。随着外磁场的进一步增大，磁化逐步向外磁场方向旋转，最终磁化到饱和状态，如 (d) 中所示。包含大量磁畴的铁磁体磁化过程和上述过程一致。

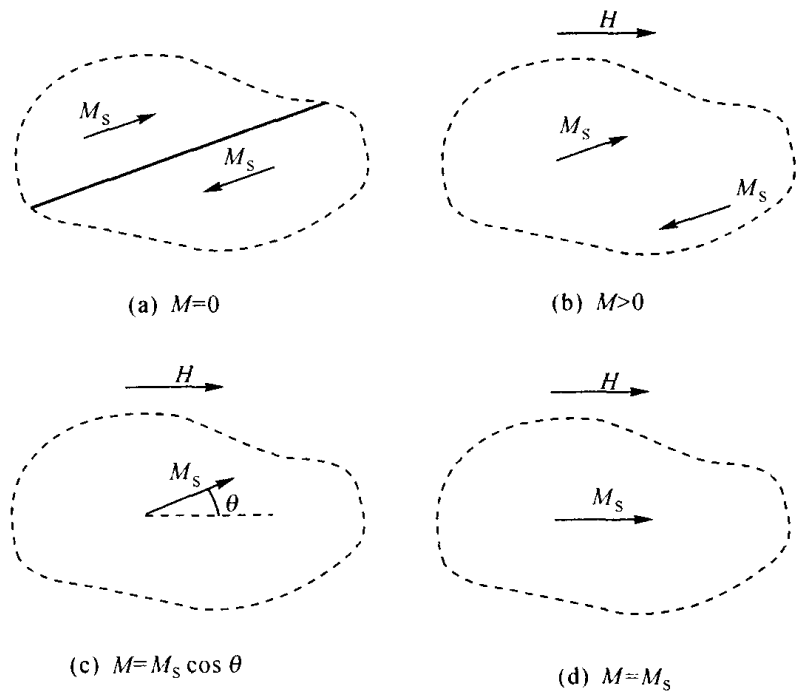


图 2.12 铁磁体磁化过程

后来的实验证实了外斯上述假设的正确性。近一个世纪来的各种实验和理论的发展，只是对上述两个假设的补充和完善。

¹ 1912 年德国物理学家劳厄发现了 X 射线衍射现象。1917 年通过 X 射线衍射发现，所有的金属和简单无机化合物都是由原子构成，而不是分子。如果外斯晚 10 年提出他的假设，极有可能会称之为“原子场”，而不是“分子场”。

2.4.2 外斯分子场理论

外斯假定分子场强度 H_m 与自发磁化强度 M_s 成正比, 即:

$$H_m = \gamma M_s \quad 2.43$$

式中, γ 称为分子场常数, 它是与铁磁性物质的原子本性有关的参数。

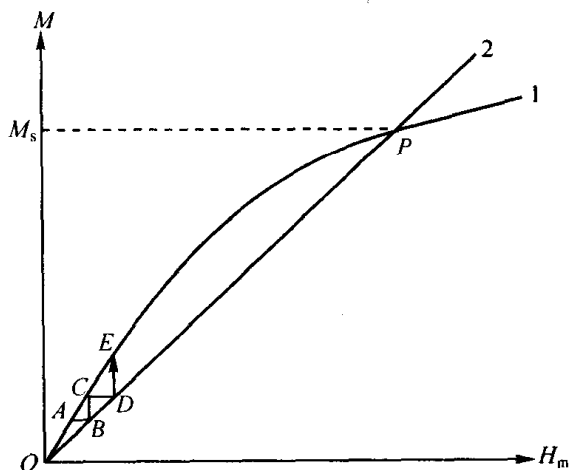


图 2.13 分子场的自发磁化

假定铁磁性物质中每个原子都具有原子磁矩。在某一温度下, 铁磁体的磁化强度随着外磁场的增加而增强。磁化曲线如图 2.13 中曲线 1 所示。图 2.13 中的直线 2 给出了式 2.43 所表示的分子场强度 H_m 与自发磁化强度 M_s 的关系, 直线的斜率为 $1/\gamma$ 。那么, 由分子场引起的铁磁体的自发磁化强度就可以通过两条曲线的交点来确定。如图所示, 曲线 1 和直线 2 有两个交点: 一个是原点, 代表自发磁化强度为零; 一个是 P 点, 代表自发磁化强度为 M_s 。其中, 原点所代表的解为不稳定的解。如果自发磁化 $M=0$, 那么在一个很小的微扰下, 比如地磁场的作用, 铁磁体被磁化到图中的 A 点。但是如果 $M=M_A$, 在直线 2 中对应于 B 点, 代表了 $H_m=H_B$ 。大小为 H_B 的分子场会在磁体中形成的磁化强度为 M_C , 如 C 点所示。这样, 磁化强度 M 由 0, 经 A, C, E, \dots , 最终到达 P 点。 P 点所代表的是一个稳定的磁化状态。我们可以在 P 点引入一个微扰, 发现任何偏离 P 点的磁化会自发地回到 P 点的磁化状态。因此, 铁磁性物质可以自发磁化到 P 点所代表的磁化 M_s 。

物质的铁磁性可以理解为顺磁性物质处于一个非常大的分子场 H_m 中, 所有的原子磁矩趋于同向, 于是顺磁性郎之万理论几乎可以直接应用到铁磁性物质中。由于铁磁体的原子磁矩被认为是完全由自旋磁矩贡献, 所以用总自旋量子数 S 来代替相应的总自旋量子数 J 。可以求出:

$$M = Ng_S S \mu_B B_S(y) \quad 2.44$$

$$y = \mu_0 g_S S \mu_B \gamma M_s / kT \quad 2.45$$

$$B_S(y) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S} y\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{y}{2S}\right) \quad 2.46$$

当 $B_s(y) \rightarrow 1$ 时, 对应于所有原子磁矩同一方向排列的情形, 此时:

$$M_0 = Ng_s S \mu_B \quad 2.47$$

M_0 为绝对饱和磁化强度。则式 (2.44) 和式 (2.45) 分别改写为:

$$\frac{M}{M_0} = B_s(y) \quad 2.48$$

$$\frac{M}{M_0} = \frac{NkT}{\mu_0 \gamma M_0^2} y \quad 2.49$$

可以用图解法给出式 (2.44) 和式 (2.45) 所组成方程的解。在以 M/M_0 为纵轴, y 为横轴的坐标上分别作出式 (2.44) 和式 (2.45) 所代表的图像, 图像的交点即为一定温度和磁场强度下的磁化强度。

通过该图, 可以得到:

1) 在 $T < T_c$, $H=0$ 时, 得出的解就是材料的自发磁化强度。直线 $\frac{M}{M_0} = \frac{NkT}{\mu_0 \gamma M_0^2} y$ 和曲

线 $\frac{M}{M_0} = B_s(a)$ 有两个交点: 一个是原点 O , 另一个是 P 点。原点 O 是不稳定解, 在前面已

经阐述。 P 点是稳定解, 改变 $T < T_c$ 范围内的 T , 能够得到对应于不同 T 的一系列稳定解, 也就是在各种温度下的自发磁化强度。

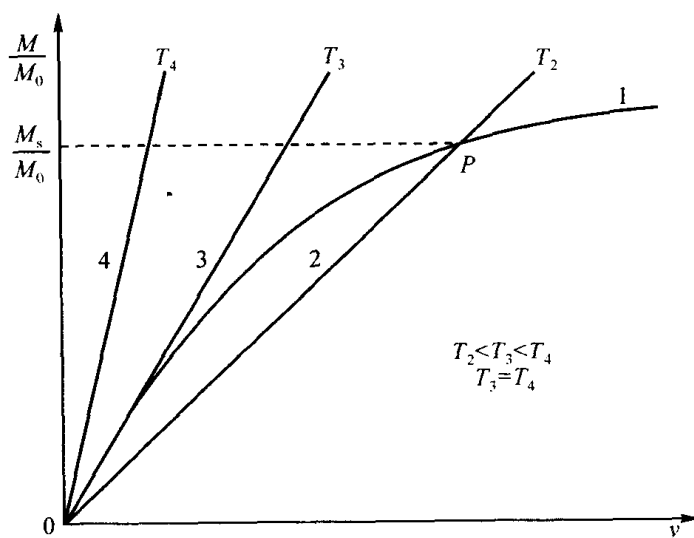


图 2.14 自发磁化与温度的关系

2) 当 $T = T_c$, $H=0$ 时, 直线 $\frac{M}{M_0} = \frac{NkT}{\mu_0 \gamma M_0^2} y$ 和曲线 $\frac{M}{M_0} = B_s(y)$ 相切, 切点为原点,

这意味着自发磁化强度为零。从有自发磁化到自发磁化等于零的转变温度, 称为铁磁居里温

度。当 $T \rightarrow T_C$ 时, $y \ll 1$, 此时式 (2.48) 变为:

$$\frac{M}{M_0} = \frac{S+1}{3S} y \quad 2.50$$

该式与式 (2.49) 比较, 可得:

$$T_C = \gamma \frac{\mu_0 N g_S^2 S(S+1) \mu_B^2}{3k} \quad 2.51$$

说明, T_C 随分子场系数 γ 和总自旋量子数 S 的增大而增大, 居里温度是分子场系数 γ 大小的一个宏观标志, 它是与铁磁性物质的原子本性有关的参量。

3) 当 $T > T_C$, $H=0$ 时, 直线 $\frac{M}{M_0} = \frac{NkT}{\mu_0 \gamma M_0^2} y$ 和曲线 $\frac{M}{M_0} = B_S(y)$ 无交点, 这意味着在

$T > T_C$ 范围内没有自发磁化, 铁磁性消失, 转变为顺磁性。

4) 当 $T > T_C$, $H \neq 0$ 时, $y \ll 1$, 可得到:

$$M = N g_S S \mu_B \frac{S+1}{3S} y \quad 2.52$$

引入外磁场 H 后, 式 (2.45) 将变为:

$$y = \mu_0 g_S S \mu_B (H + \gamma M_S) / kT$$

将上式代入式 (2.52) 中, 整理后可得:

$$M = \frac{C}{T - T_p} H \quad 2.53$$

$$\text{式中, } C = \frac{\mu_0 N g_S^2 S(S+1) \mu_B^2}{3k}, \quad T_p = \gamma C \quad 2.54$$

C 为居里常数; T_p 为顺磁居里温度。由式 (2.53) 可以得出铁磁性居里—外斯定律:

$$\chi_f = \frac{C}{T - T_p} \quad 2.55$$

比较式 (2.54) 和式 (2.51), 不难发现 T_C 等于 T_p 。

分子场理论是解释铁磁性物质微观磁性的唯象理论。它很好地解释自发磁化的各种行为, 特别是自发磁化强度随温度变化的规律。由于分子场理论的物理图像直观清晰, 数学方法简单, 至今在磁学理论中仍占有重要的地位。但是, 分子场理论没有指出分子场的本质, 无非是局域自旋磁矩间相互作用的简单等效场, 而且忽略了相互作用的细节, 因此在处理低温和居里温度附近的磁行为时与实验出现了偏差。

2.4.3 海森堡交换相互作用模型

外斯分子场理论虽然取得了很大的成功, 但并没有解释分子场的起源。海森堡在量子力

学的基础上提出了交换作用模型,认为铁磁性自发磁化起源于电子间的静电交换相互作用。

交换作用模型认为,磁性体内原子之间存在着交换相互作用,并且这种交换作用只发生在近邻原子之间。系统内部原子之间的自旋相互作用能为:

$$E_{\text{ex}} = -2A \sum_{\text{近邻}} S_i \cdot S_j \quad 2.56$$

式中, A 为交换积分, S_i 和 S_j 为发生交换相互作用原子的自旋。原子处于基态时,系统最为稳定,要求 $E_{\text{ex}} < 0$ 。当 $A < 0$ 时, $(S_i \cdot S_j) < 0$, 自旋反平行为基态,即反铁磁性排列系统能量最低;当 $A > 0$ 时, $(S_i \cdot S_j) > 0$, 自旋平行为基态,即铁磁性排列系统能量最低。

由交换作用模型可以得出物质铁磁性的条件。首先,物质具有铁磁性的必要条件是原子中具有未充满的电子壳层,即具有原子磁矩;其次,物质具有铁磁性的充要条件是 $A > 0$, A 为相邻原子间的交换积分。

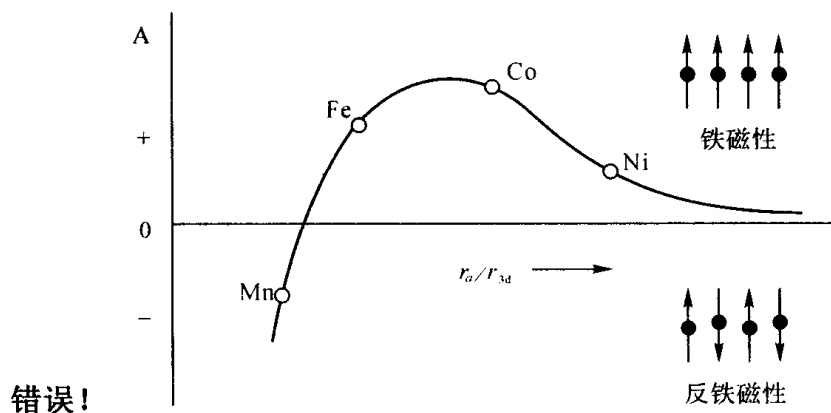


图 2.15 贝蒂-斯莱特曲线

图 2.15 所示的贝蒂-斯莱特曲线,给出了一些铁磁性金属的交换积分随着 r_a/r_{3d} 的变化关系。其中, r_a 为原子半径, r_{3d} 为 3d 电子壳层半径。从曲线可以看出,当 r_a/r_{3d} 值由小变大时, A 由负变正,经过极大值,然后逐渐变小。考虑两个同种原子从远处逐渐靠近,原子半径减小,而 3d 电子壳层半径不变,结果 r_a/r_{3d} 值由大逐渐变小。原子间距离远, r_a/r_{3d} 比值很大时,交换积分为正,数值却很小;随着两原子间距离减小,3d 电子越来越接近,交换积分逐渐增至极大值而后降低至零;进一步减小原子间距,3d 电子靠得非常近,导致电子自旋反平行排列(交换积分 $A < 0$),产生反铁磁性。

对于铁磁性物质来说其居里温度与交换积分成正比。居里温度实际上是铁磁体内交换作用的强弱在宏观上的表现:交换作用越强,自旋相互平行取向的能力就越大,要破坏磁体内的这种规则排列,所需要的热能就越高,宏观上就表现为居里温度越高。从贝蒂-斯莱特曲线上 Fe, Co 和 Ni 的位置可以看出:三种物质中 Co 的居里温度最高, Ni 的居里温度最低。

贝蒂-斯莱特曲线是从直接交换作用出发,反映 3d 金属中原子间的交换作用与相邻原子的 3d 电子耦合程度之间的关系。它可以解释一些实验现象,比如某些非铁磁性元素可以形成铁磁性合金。Mn 是反铁磁性的,但是 MnBi 和由 Cu_2MnSn 与 Cu_2MnAl 构成的赫斯勒合金是铁磁性的。这是因为,在合金中 Mn 原子间的距离要大于在纯金属中的原子间距, r_a/r_{3d} 变大,于是交换积分 A 变为正值。实际上,3d 金属中 3d 电子之间的交换作用是通过巡游电子产生的,其性质取决于能带结构,因此贝蒂-斯莱特曲线存在着很多缺陷,曲线反映的一些特点与实验也出现了一定的偏差。

2.5 反铁磁性

2.5.1 反铁磁性简介

反铁磁性物质在所有的温度范围内都具有正的磁化率，但是其磁化率随温度有着特殊的变化规律。起初，反铁磁性被认为是反常的顺磁性。进一步的研究发现，它们内部的磁结构完全不同，因此人们将反铁磁性归入单独的一类。1932年，奈尔将外斯分子场理论引入到反铁磁性中，发展了反铁磁性理论。

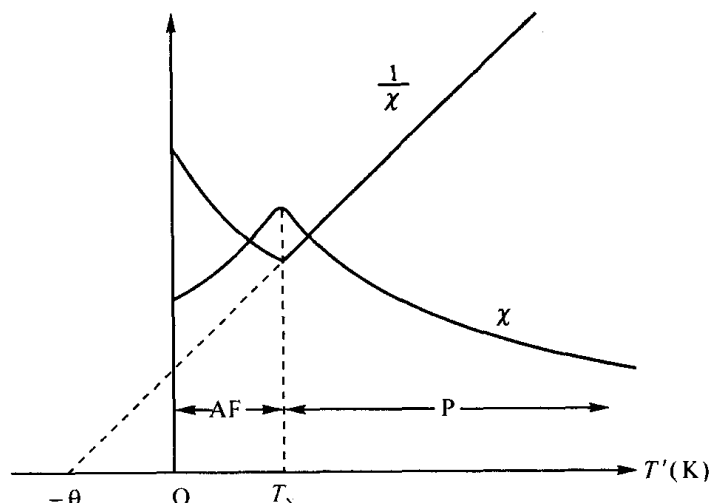


图 2.16 反铁磁性物质磁化率随温度的变化

图 2.16 给出了反铁磁性磁化率随温度的变化关系。随着温度的降低，反铁磁性的磁化率先增大经过一极大值后降低。该磁化率的极大值所对应的温度称为奈尔温度，用 T_N 表示。在 T_N 温度以上，反铁磁性物质表现出顺磁性；在 T_N 温度以下，物质表现出反铁磁性。物质的奈尔温度 T_N 通常远低于室温，因此为了确定一种常温下为顺磁性的物质在低温下是否为反铁磁性，需要在很低的温度下测量它的磁化率。反铁磁性物质大多是离子化合物，如氧化物、硫化物和氯化物等，反铁磁性金属主要是铬和锰。反铁磁性物质比铁磁性物质常见得多，到目前为止，已经发现了 100 多种反铁磁性物质。反铁磁性物质的出现，具有很大的理论意义，但是其反铁磁性一直没有得到实际的应用。尽管如此，反铁磁性的研究还是具有重大的科学价值，它为亚铁磁性理论的发展提供了坚实的理论基础。

反铁磁性物质中磁性离子构成的晶格，可以分为两个相等而又相互贯穿的“次晶格”A 和“次晶格”B。“次晶格”A 处的磁性离子和“次晶格”B 处的磁性离子自旋存在反向的趋势。在 T_N 温度以下，温度越低，A 处和 B 处的磁性离子自旋越接近相反。当 $T=0K$ 时，自旋取向完全相反，如图 2.17 所示，因此反铁磁性物质整体磁化强度为零。反铁磁性奈尔温度 T_N 与铁磁性居里温度 T_C 起着相似的作用：将整个温度区间分成两部分，在这个温度以下，磁性粒子自旋有序排列，表现出铁磁性或反铁磁性；在该温度以上，自旋无序排列，表现出顺磁性。

反铁磁性自旋有序结构首先由 Shull 和 Smart 利用中子衍射实验在 MnO 上得到证实。因为中子磁散射对正自旋和反自旋不同，从而可以通过中子衍射谱确定 MnO 的磁结构。如图 2.18 所示：每个 O^{2-} 离子两侧的两个 Mn^{2+} 离子的磁矩都反平行排列。磁矩取向的周期是晶格常数的 2 倍，因此一个磁单胞的体积是化学单胞体积的 8 倍。

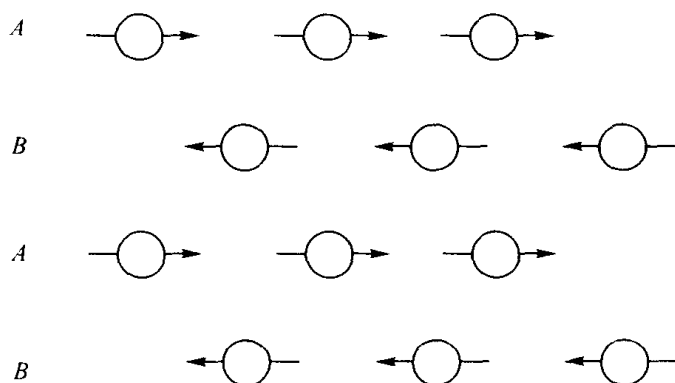
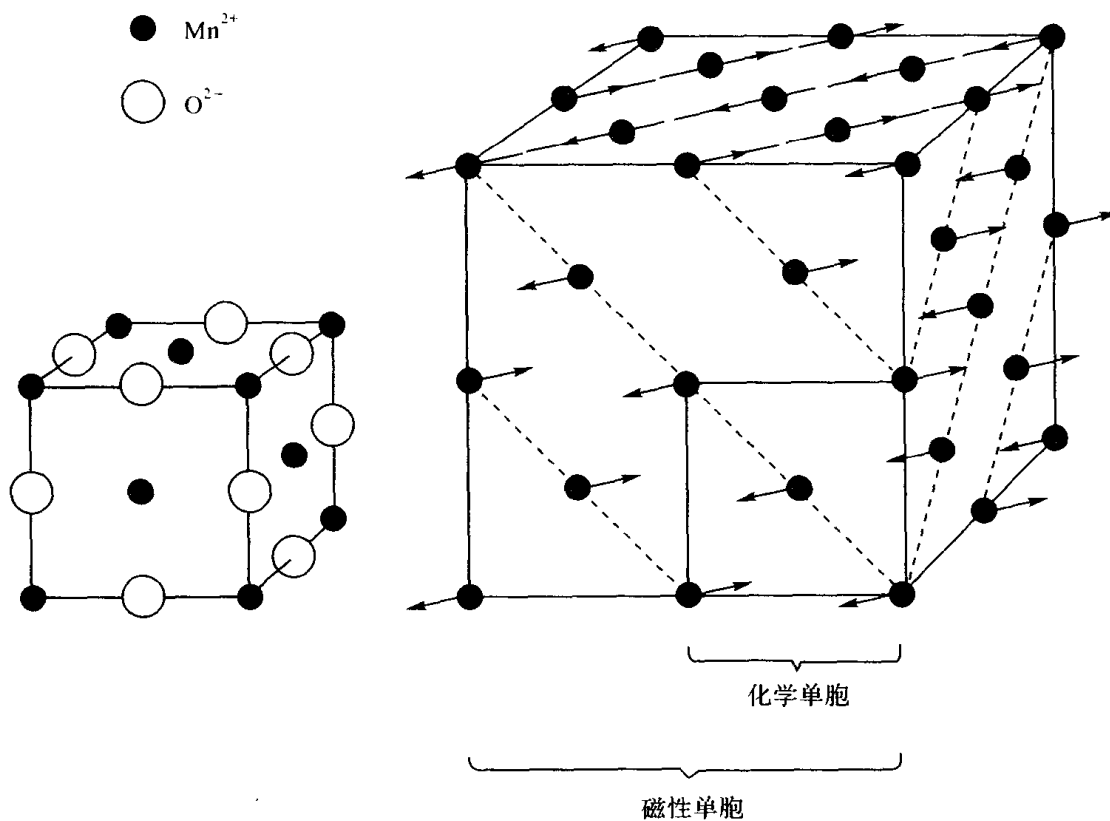


图 2.17 “次晶格” A 和 “次晶格” B 的反铁磁性排列



(a) Mn和O离子的化学单胞

(b) 化学和磁性单胞 (只画Mn离子)

图 2.18 MnO 晶胞结构

2.5.2 定域分子场理论

反铁磁体的晶体结构有立方、六方、四方和斜方等几类。这些晶体中的磁性原子的磁矩在不同位置上取向是由各原子之间的相互作用来决定的，特别是最近邻和次近邻原子的相互作用最为重要。下面以体心立方结构的晶体结构为例，说明反铁磁性物质中的分子场作用情况。

在体心立方中, 原子有两种不同的位置: 一种是体心的位置 A , 另一种是八个角上的位置 B 。如果把八个体心的位置连接起来, 也成一个简单立方。因此, 体心立方晶格可以看成是由两个相等而又相互贯穿的“次晶格” A 和“次晶格” B 构成。显然, 每一个 A 位的最近邻都是 B , 次近邻才是 A 。 B 位亦然。

反铁磁性晶体中同样存在分子场。由于作用在“次晶格” A 和“次晶格” B 上的分子场是不同的, 故称为定域分子场。作用在 A 位上的定域分子场 H_{mA} 可以表示为:

$$H_{mA} = -\gamma_{AB}M_B - \gamma_{AA}M_A \quad 2.57$$

式中, γ_{AB} 为最近邻相互作用的分子场系数, γ_{AA} 为次近邻相互作用的分子场系数, M_A 和 M_B 分别为 A 位和 B 位上的磁化强度。

同理, 作用在 B 位上的定域分子场 H_{mB} 可以表示为:

$$H_{mB} = -\gamma_{BA}M_A - \gamma_{BB}M_B \quad 2.58$$

设 A 位和 B 位上的离子是同类离子, 则 $\gamma_{AA} = \gamma_{BB} = \gamma_{ii}$, $\gamma_{AB} = \gamma_{BA}$ 。若考虑外加磁场, 则作用在 A 位和 B 位上有效场位:

$$\left. \begin{aligned} H_A &= H + H_{mA} = H - \gamma_{AB}M_B - \gamma_{ii}M_A \\ H_B &= H + H_{mB} = H - \gamma_{AB}M_A - \gamma_{ii}M_B \end{aligned} \right\} \quad 2.59$$

由于最近邻相互作用是反铁磁性的, 定域分子场系数 γ_{AB} 必须为正。但 γ_{ii} 可能为正, 可能为负, 也可能为零, 取决于材料的性质, 这里取负讨论。

应用顺磁性理论, 可以求出热平衡时某一次晶格的磁化强度。以 A 位为例:

$$M_A = \frac{1}{2}Ng_JJ\mu_B \cdot B_J(y_A) \quad 2.60$$

$$y_A = \mu_0g_JJ\mu_B \cdot H_A / kT \quad 2.61$$

$$B_J(y_A) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}\right)y_A - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J}\right)y_A \quad 2.62$$

同样, 对于 B 次晶格:

$$M_B = \frac{1}{2}Ng_JJ\mu_B \cdot B_J(y_B) \quad 2.63$$

$$y_B = \mu_0g_JJ\mu_B \cdot H_B / kT \quad 2.64$$

$$B_J(y_B) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}\right)y_B - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J}\right)y_B \quad 2.65$$

联合式 (2.60) ~ 式 (2.65), 便可求得反铁磁物质的一系列特性:

1) 反铁磁性消失温度—奈尔温度 T_N 的求得

当高温且无外磁场时, $y_A \ll 1$, 则 (2.62) 式布里渊函数可展开, 只取第一项, 于是式

$$M_A \approx \frac{N}{2} g_J J \mu_B \frac{J+1}{3J} y_A = \frac{C}{2T} H_A \quad 2.66$$

式中, $C = \mu_0 N g_J^2 J(J+1) \mu_B^2 / 3k$, 将式 (2.57) 代入式 (2.66), 可得到:

$$M_A = \frac{C}{2T} (-\gamma_{AB} M_B - \gamma_{ii} M_A) \quad 2.67$$

同样, 对于 B 次晶格:

$$M_B = \frac{C}{2T} (-\gamma_{AB} M_A - \gamma_{ii} M_B) \quad 2.68$$

整理式 (2.67) 和式 (2.68), 可得到:

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(1 + \frac{C}{2T} \gamma_{ii}\right) M_A + \frac{C}{2T} \gamma_{AB} M_B = 0 \\ \frac{C}{2T} \gamma_{AB} M_A + \left(1 + \frac{C}{2T} \gamma_{ii}\right) M_B = 0 \end{array} \right. \quad 2.69$$

当 $T = T_N$ 时, 各次晶格开始出现自发磁化, 这意味着 M_A 和 M_B 都不为零, 即式 (2.69) 有非零解, 则方程中系数行列式为零, 即:

$$\begin{vmatrix} 1 + \frac{C}{2T} \gamma_{ii} & \frac{C}{2T} \gamma_{AB} \\ \frac{C}{2T} \gamma_{AB} & 1 + \frac{C}{2T} \gamma_{ii} \end{vmatrix} = 0 \quad 2.70$$

于是得到:

$$T_N = \frac{1}{2} C (\lambda_{AB} - \lambda_{ii}) \quad 2.71$$

T_N 即为奈尔温度。由式 (2.71) 可见, γ_{AB} 越大, γ_{ii} 越小, 即最近邻相互作用越强, 次近邻相互作用越弱, 则反铁磁性物质的奈尔温度 T_N 越高。

2) $T > T_N$ 时反铁磁性物质的特性

当 $T > T_N$ 时, 反铁磁性物质的自发磁化消失, 转变为顺磁状态。在外磁场作用下, 在磁场方向将感生出一定的磁化强度。只要出现磁矩, 由于磁矩之间的相互作用, 便存在定域分子场, 于是上述分析的公式依然适用, 只是磁化强度并非自发磁化强度而已。于是, 可类似得出:

$$\begin{aligned} M_A' &= \frac{C}{2T} (H - \gamma_{AB} M_B' - \gamma_{ii} M_A') \\ M_B' &= \frac{C}{2T} (H - \gamma_{AB} M_A' - \gamma_{ii} M_B') \end{aligned}$$

式中, $C = \mu_0 N g_J^2 J(J+1) \mu_B^2 / 3k$, M_A' 和 M_B' 与 H 同向, 故总磁化强度为:

$$M' = \frac{C}{T + T_p'} H \quad 2.72$$

式中, $T_p' = \frac{C}{2}(\lambda_{AB} + \lambda_{ii})$ 。于是, 可得出反铁磁性的居里-外斯定律:

$$\chi = \frac{C}{T + T_p'} \quad 2.73$$

该式与式(2.55)完全类似, 只是这里的 T_p' 变成了负值。 T_p' 称为渐近居里点。

3) $T < T_N$ 时反铁磁性物质的特性

当 $T < T_N$ 时, 定域分子场的作用占主导地位, 每个次晶格的磁矩有规则地反平行排列。外磁场为零时, 次晶格内有自发磁化强度, 但总的自发磁化强度等于零。只有当外磁场不等于零时才表现出总的磁化强度, 且随外磁场方向而异。

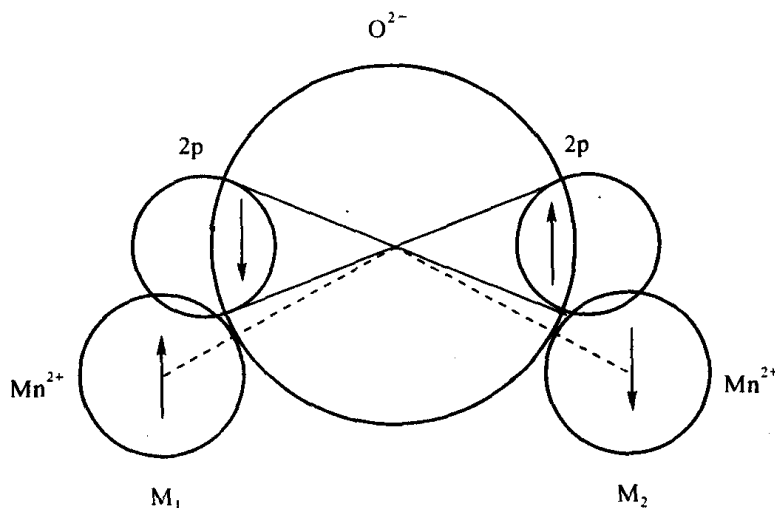


图 2.19 超交换作用原理示意

2.5.3 超交换作用模型

在 MnO 晶体中, 由于中间 O^{2-} 离子的阻碍, Mn 离子之间的直接交换作用非常弱。那么, 在 MnO 晶体中怎么会出现反铁磁性呢? 这可以由超交换作用模型来解释。这个模型由克雷默首先提出, 他认为反铁磁性物质内的磁性离子之间的交换作用是通过隔在中间的非磁性离子为媒介来实现的, 故称为超交换作用。后来奈尔、安德生等人使这个模型发展完善。

超交换作用模型的机理如图 2.19 所示。 Mn^{2+} 离子的未满电子壳层组态为 $3d^5$, 5 个自旋彼此平行取向; O^{2-} 离子的电子结构为 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$, 其自旋角动量和轨道角动量都是彼此抵消的, 无净自旋磁矩。 O^{2-} 离子 2p 轨道向近邻的 Mn^{2+} 离子 M_1 和 M_2 伸展, 这样 2p 轨道电子云与 Mn^{2+} 离子电子云交叠, 2p 轨道电子有可能迁移到 Mn^{2+} 离子中。假设, 一个 2p 电子转移到 M_1 离子的 3d 轨道。在此情况下, 该电子必须使它的自旋与 Mn^{2+} 的总自旋反平行, 因为 Mn^{2+} 已经有 5 个电子, 按照洪德法则, 其空轨道只能接受一个与 5 个电子自旋反平行的电子。另一方面, 按泡利不相容原理, 2p 轨道上的剩余电子的自旋必须与被转移的电子的自旋反平行。

此时, 由于 O^{2-} 离子与另一个 Mn^{2+} 离子 M_2 的交换作用是负的, 故 O^{2-} 离子 2p 轨道剩余电子与 M_2 离子 3d 电子自旋反平行取向。这样, M_1 的总自旋就与 M_2 的总自旋反平行取向。当夹角 M_1-O-M_2 是 180° 时, 超交换作用最强, 而当角度变小时作用变弱。这就是超交换作用原理。用这个模型可以解释反铁磁性自发磁化的起因。

当然, 上面介绍的超交换作用中, 通过 O^{2-} 离子发生超交换作用的同为 Mn^{2+} 离子, 它们与 O^{2-} 离子作用的交换积分皆为负值, 耦合电子自旋为反平行排列。实际上也存在左右两侧的交换积分皆为正值的情况, 这时同样导致反铁磁性。如果两侧的交换积分分别为一正一负, 就会导致铁磁性。

2.6 亚铁磁性

2.6.1 亚铁磁性简介

亚铁磁性物质存在与铁磁性物质相似的宏观磁性: 居里温度以下, 存在按磁畴分布的自发磁化, 能够被磁化到饱和, 存在磁滞现象; 在居里温度以上, 自发磁化消失, 转变为顺磁性。正是因为同铁磁性物质具有以上相似之处, 所以亚铁磁性是被最晚发现的一类磁性。直到 1948 年, 奈尔才命名了亚铁磁性, 并提出了亚铁磁性理论。

典型的亚铁磁性物质当属铁氧体。铁氧体是一种氧化物, 含有氧化铁和其他铁族或稀土族氧化物等主要成分。铁氧体是一种古老而又年轻的磁性材料。因为 Fe_3O_4 磁铁矿在很久以前就被我们的古人发现, 是最早的铁氧体材料, 可是直到 1933~1945 年间, 铁氧体磁性材料才重新引起人们的重视, 进入商业领域。

表 2.3 元素周期表中第四周期过渡族离子的自旋磁矩

离子		3d 电子数目	自旋磁矩/ μ_B
Sc^{3+}	Ti^{4+}	0	0
Ti^{3+}	V^{4+}	1	1
Ti^{2+}	V^{3+} Cr^{4+}	2	2
	V^{2+} Cr^{3+} Mn^{4+}	3	3
	Cr^{2+} Mn^{3+} Fe^{4+}	4	4
	Mn^{2+} Fe^{3+} Co^{4+}	5	5
	Fe^{2+} Co^{3+} Ni^{4+}	6	4
	Co^{2+} Ni^{3+}	7	3
	Ni^{2+}	8	2
	Cu^{2+}	9	1
	Cu^{+} Zn^{2+}	10	0

铁氧体通常采用陶瓷烧结工艺制备。以镍铁氧体为例, 先将 NiO 和 Fe_2O_3 粉末充分混合, 再压制成所需的形状, 最后在高于 $1200^\circ C$ 的温度下烧结。这样得到的成品通常硬而脆。铁氧体具有很高的电阻率, 一般为金属的 10^6 倍以上。在交流磁场中使用时, 铁氧体不会像金属一样产生大的涡流损耗。因此铁氧体在高频领域是一类理想的磁性材料。

铁氧体是离子化合物, 它的磁性来源于所含离子的磁性。我们考察元素周期表中第四周

期过渡族离子。其最外层为 3d 电子壳层,能够容纳 5 个自旋向上的电子和 5 个自旋向下的电子。前 5 个电子进入壳层自旋向上排列,第 6 个电子进入壳层取自旋向下方向。含有 6 个 3d 电子的离子,比如 Fe^{2+} 离子,自旋磁矩为 $5-1=4\mu_B$ 。其他离子的自旋磁矩在表 2.3 中列出。

将离子磁矩与测得的铁氧体磁矩相比较发现,铁氧体与铁磁性物质存在巨大的差别。同样以 $\text{NiO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 为例,它含有一个 Ni^{2+} ,二个 Fe^{3+} 。如果它们之间的交换作用为正,则一个 $\text{NiO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 分子的总磁矩为 $2+5\times 2=12\mu_B$ 。实际测得,在 0K 温度下一个 $\text{NiO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 分子的饱和磁化强度仅为 $2.3\mu_B$ 。显然在 $\text{NiO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 中,金属离子磁矩不可能为平行取向。

因此奈尔认为铁氧体存在不同于以往所认识的任何一种磁结构。奈尔做出假设,铁氧体中处于不同晶体学位置(比如 A 位和 B 位)的金属离子之间的交换作用为负。A 为金属离子和 B 位金属离子分别沿相反的方向自发磁化,但是 A 位和 B 位之间的磁化强度却不相等。因此,两个相反方向的磁矩不能完全抵消,产生了剩余自发磁化。奈尔用分子场理论建立起一套亚铁磁性理论,并且和实验取得很好的一致性。为了更好地理解磁性离子在 A 位和 B 位的相互作用,在介绍亚铁磁性理论之前,我们先认识一下铁氧体的晶体结构。

2.6.2 几种常见的铁氧体

常见的铁氧体,按晶格类型分为三种:①尖晶石型铁氧体;②石榴石型铁氧体;③磁铅石型铁氧体。

1. 尖晶石型铁氧体

尖晶石铁氧体的晶体结构与天然矿石——镁铝尖晶石(MgAl_2O_4)结构相同,故而得名。尖晶石型铁氧体的化学分子式的通式为 $\text{X}^{2+}\text{Y}_2^{3+}\text{O}_4$ 。其中 X^{2+} 代表二价金属离子,通常是过渡族元素,常见的有 Co, Ni, Fe, Mn, Zn 等;分子式中 Y^{3+} 的代表三价金属离子,通常是 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} 等,也可以被 Fe^{2+} 或 Ti^{4+} 取代一部分。尖晶石铁氧体的晶格结构呈立方对称,一个单位晶胞含有 8 个分子式,一个单胞的分子式为 $\text{X}_8^{2+}\text{Y}_{16}^{3+}\text{O}_{32}^{2-}$ 。所以,一个铁氧体单胞内共有 56 个离子,其中 X^{2+} 离子 8 个, Y^{3+} 离子 16 个, O^{2-} 离子 32 个。三者比较,氧离子的尺寸最大,晶格结构以氧离子作紧密堆积,金属离子填充在氧离子密堆积的间隙内。在 32 个氧离子堆积构成的面心立方晶格中,有两种间隙:①四面体间隙 A;②八面体间隙 B。四面体间隙由 4 个氧离子中心连线构成的 4 个三角形平面包围而成。这样的四面体间隙共有 64 个。四面体间隙较小,只能填充尺寸小的金属离子。八面体间隙由 6 个氧离子中心连线构成的 8 个三角形平面包围而成。这样的八面体间隙共有 32 个。八面体间隙较大,可以填充尺寸较大的金属离子。尖晶石型铁氧体晶体结构如图 2.20 所示。

一个尖晶石单胞,实际上只有 8 个 A 位和 16 个 B 位被金属离子填充。把 X^{2+} 离子填充 A 位, Y^{3+} 离子填充 B 位的分布,定义为“正型”尖晶石铁氧体,即 $(\text{X}^{2+})[\text{Y}_2^{3+}]\text{O}_4$ 。结构式中括号()和[]分别代表被金属离子占有的 A 位和 B 位。如果 X^{2+} 离子不是填充 A 位,而是同 B 位中 8 个 Y_2^{3+} 离子对调位置,这样形成的结构,定义为“反型”铁氧体,即 $(\text{Y}^{3+})[\text{X}^{2+}\text{Y}^{3+}]\text{O}_4$ 。大多数铁氧体以反型结构出现。正型结构的铁氧体只有 ZnFe_2O_4 和 CdFe_2O_4 为正型尖晶石铁氧体。此外还有介于正型和反型之间的混合分布结构铁氧体,即 $(\text{X}_\delta^{2+}\text{Y}_{1-\delta}^{3+})[\text{X}_{1-\delta}^{2+}\text{Y}_{1+\delta}^{3+}]\text{O}_4$, δ 为 X^{2+} 离子占有 A 位的份数。当 $\delta=1$ 时,变成正型结构;当 $\delta=0$ 时,变成反型结构;一般是 $0<\delta<1$ 。

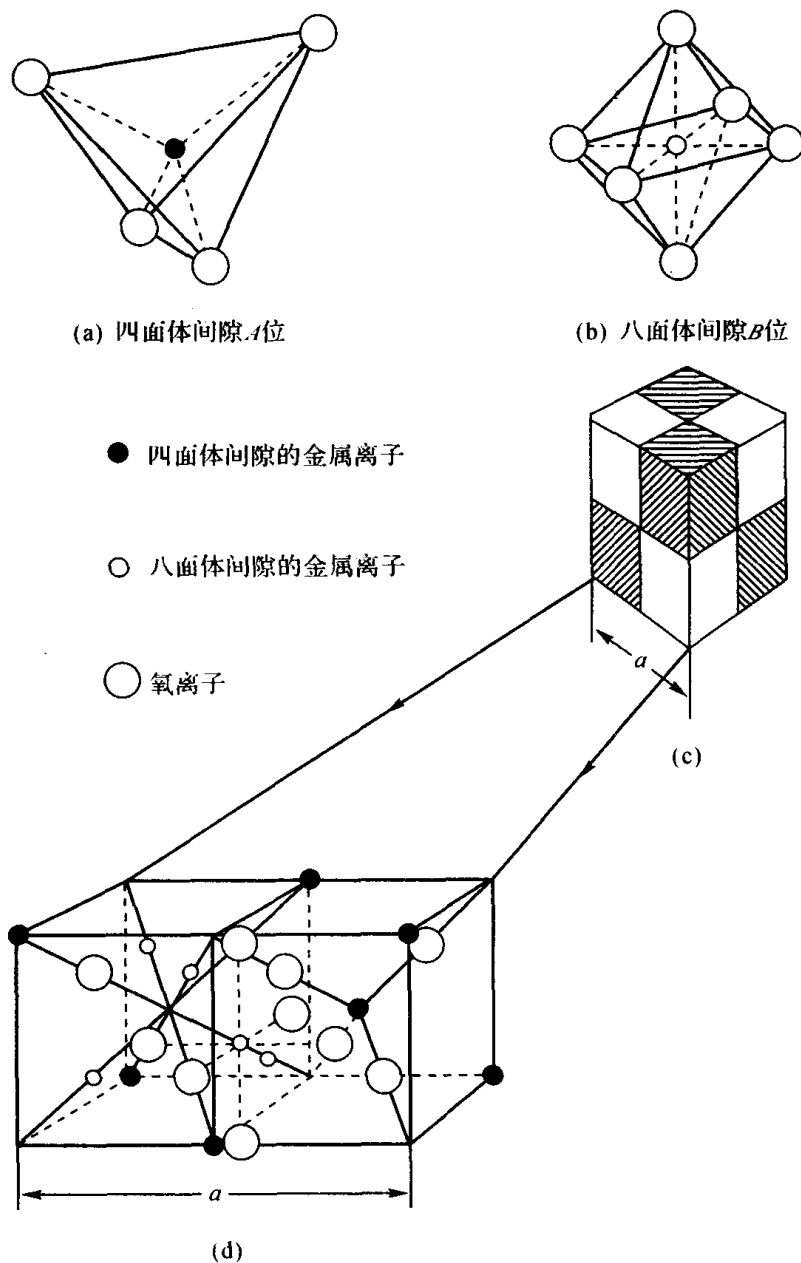


图 2.20 尖晶石型铁氧体晶体结构

尖晶石铁氧体的分子磁矩，为A、B两次晶格中离子的自旋反平行耦合的静磁矩。一般有：

$$|M| = |M_A + M_B|$$

式中， M_B 为B次晶格磁性离子具有的磁矩， M_A 为A次晶格磁性离子具有的磁矩。

对于正型尖晶石铁氧体，它的分子磁矩应为：

$$M_{\text{正型}} = 2M_{Y^{3+}} - M_{X^{2+}}$$

但实际上并不是这样的。具有完全正型分布的尖晶石铁氧体很少，以锌铁氧体—— ZnFe_2O_4 为例说明。 ZnFe_2O_4 中A位 Zn^{2+} 的自旋磁矩等于零，B次晶格中的两个 Fe^{3+} 离子的自旋呈反平行排列。于是：

$$M_{\text{正型}} = M_{\text{Fe}^{3+}} - M_{\text{Fe}^{3+}} = 0$$

对于反型尖晶石铁氧体, 有 $M_A = M_{\text{Y}^{3+}}$, $M_B = M_{\text{Y}^{3+}} + M_{\text{X}^{2+}}$, 于是有:

$$M_{\text{反型}} = M_{\text{Y}^{3+}} + M_{\text{X}^{2+}} - M_{\text{Y}^{3+}} = M_{\text{X}^{2+}}$$

对于一般混合型分布铁氧体, 有 $M_A = \delta M_{\text{X}^{2+}} + (1-\delta)M_{\text{Y}^{3+}}$, $M_B = (1-\delta)M_{\text{X}^{2+}} + (1+\delta)M_{\text{Y}^{3+}}$, 因此有:

$$M_{\text{混合}} = (1-2\delta)M_{\text{X}^{2+}} + 2\delta M_{\text{Y}^{3+}}$$

这样就可以通过调节 δ 值来改变铁氧体的磁化强度。

表 2.4 中列出了几种典型铁氧体中的阳离子分布和分子磁矩。

表 2.4 几种典型铁氧体中的阳离子分布和分子磁矩

物质	结构	四面体间隙 A 位	八面体间隙 B 位	分子磁矩
ZnO·Fe ₂ O ₃	正型	Zn ²⁺ 0	Fe ³⁺ , Fe ³⁺ 5 5 ← →	0
NiO·Fe ₂ O ₃	反型	Fe ³⁺ 5 →	Ni ²⁺ , Fe ³⁺ 2 5 ← ←	2
MgO·Fe ₂ O ₃	混合型	Mg ²⁺ , Fe ³⁺ 0 4.5 →	Mg ²⁺ , Fe ³⁺ 0 5.5 ←	1
0.9NiO·Fe ₂ O ₃ + 0.1ZnO·Fe ₂ O ₃	反型 正型	Fe ³⁺ 4.5 → Zn ²⁺ 0	Ni ²⁺ , Fe ³⁺ 1.8 4.5 ← ← Fe ³⁺ , Fe ³⁺ 0.5 0.5 ← ←	2.8

2. 石榴石型铁氧体

石榴石型铁氧体的通式是 $\text{RE}_3^{3+}\text{Fe}_5^{3+}\text{O}_{12}^{2-}$, 常叫做 RIG (即 rare earth iron garnet 的简称)。其中, RE 代表稀土离子或钇离子, 常见的有 Y、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 或 Lu 等。因为其晶体结构同天然石榴石— $(\text{FeMn})_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 矿相同, 故得名为石榴石型铁氧体。研究最多的石榴石铁氧体有钇铁石榴石 ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, 缩写 YIG)。对于 YIG 来说, 由于 Y^{3+} 为非磁性离子, 所含的磁性离子仅为 S 态的 $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$, 从磁性的角度考虑较单纯, 所以 YIG 成为研究其他 RIG 的基础。

石榴石铁氧体属于立方晶系, 具有体心立方晶格。每个单位晶胞含有 8 个分子式, 金属

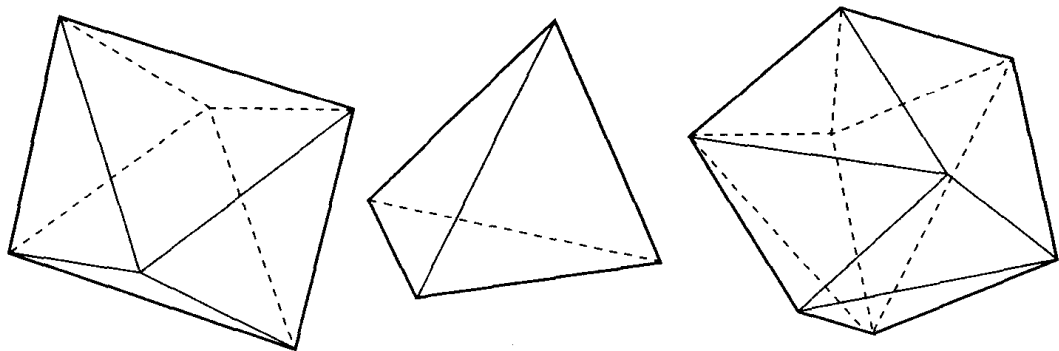
离子填充在氧离子密堆积之间的间隙里。对于单位晶胞而言, 间隙位置可分为以下三种:

① 由 4 个氧离子所包围的四面体位置(d 位)有 24 个(也称 $24d$ 位), 被 Fe^{3+} 离子所占, 如图 2.21 (a) 所示;

② 由 6 个氧离子所包围的八面体位置(a 位)有 16 个(也称 $16a$ 位), 被 Fe^{3+} 离子所占, 如图 2.21 (b);

③ 由 8 个氧离子所包围的十二面体位置(c 位)有 24 个(也称 $24c$ 位), 被较大的 Y^{3+} 或 RE^{3+} 所占, 如图 2.21 (c)。

于是石榴石铁氧体的占位结构式表示为: $\{\text{RE}_3\}[\text{Fe}_2](\text{Fe}_3)\text{O}_{12}$ 。式中, $\{ \}$ 、 $[\]$ 和 $()$ 分别代表 $24c$ 、 $16a$ 和 $24d$ 位置。图 2.21 给出了 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 石榴石 a 、 d 、 c 三种次晶格的相对位置以及离子的占位分布。由于存在 c 、 a 和 d 三种间隙位置, 所以晶体中存在六种类型的超交换相互作用, 即 a - a 、 d - d 、 c - c 、 a - d 、 a - c 以及 c - d 。通过测量不同位置之间的距离和夹角, 发现 a - d 之间的超交换相互作用最强, c - d 次之。由于这两类次晶格磁性离子间的超交换相互作用为负, 所以 a - d 位置上的离子磁矩反向排列, c - d 位置上的离子磁矩也是反向排列, 故而 c 与 a 位置上的离子磁矩同向排列。



(a) 八面体间隙 ($16a$)

(b) 四面体间隙 ($24d$)

(c) 十二面体间隙

图 2.21 钇铁石榴石结构中的三种阳离子间隙

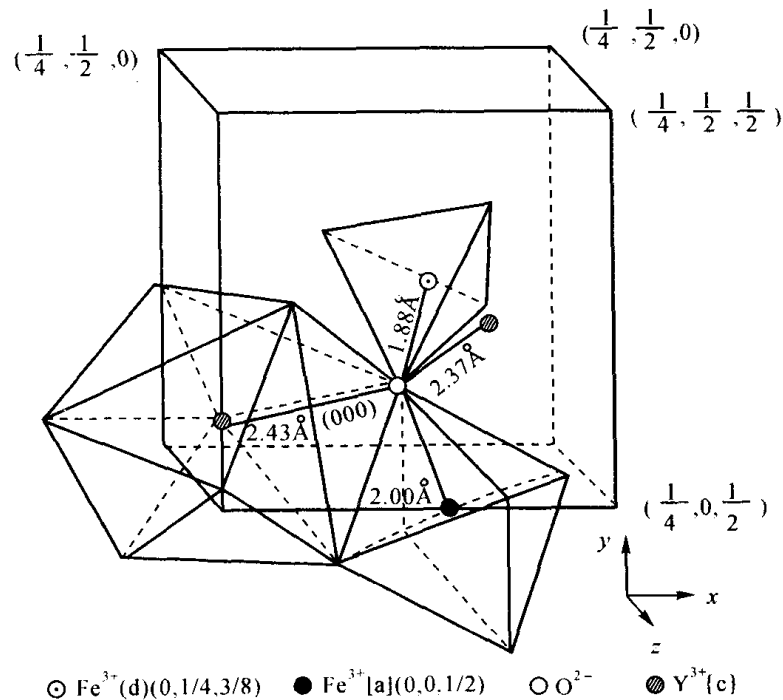


图 2.22 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 石榴石 a 、 d 、 c 三种次晶格的相对位置

于是, 分子式为 $\text{RE}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 的石榴石型铁氧体的分子磁矩可以表示成:

$$M = |M_d - M_a - M_c|$$

$$= |3M_{\text{Fe}^{3+}} - 2M_{\text{Fe}^{3+}} - 3M_{\text{R}^{3+}}| = |M_{\text{Fe}^{3+}} - 3M_{\text{R}^{3+}}|$$

一些石榴石铁氧体的基本参量列于表 2.5 中。

表 2.5 一些石榴石铁氧体的基本参量

石榴石	基本参量					
	分子磁矩 (0K, μ_B)	饱和磁化强度 (300K, $\times 10^5 \text{A} \cdot \text{m}^{-1}$)	居里温度 (K)	补偿温度 (K)	晶格常数 (Å)	密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	5.01	1.34	560	—	12.38	5.17
$\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	5.43	1.27	578	—	12.52	6.24
$\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	2.78	0.88	566	—	12.52	6.28
$\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	16.00	0.04	564	286	12.48	6.44
$\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	18.20	0.15	568	246	12.45	6.53
$\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	16.90	0.32	563	226	12.41	6.65
$\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	15.20	0.68	567	137	12.38	6.76
$\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	10.20	0.62	556	83	12.35	6.86
$\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1.20	0.88	549	—	12.33	6.95
$\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	0	1.19	548	—	12.39	7.06
$\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	5.07	1.19	539	—	12.28	7.14

3. 磁铅石型铁氧体

磁铅石型铁氧体的晶体结构和天然矿石磁铅石 $\text{Pb}(\text{Fe}_{7.5}\text{Mn}_{3.5} \cdot \text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_{19}$ 的结构相似, 属于六角晶系。其化学分子式为: $\text{M}^{2+}\text{B}^{3+}_2\text{O}_{19}^{2-}$, 其中, M^{2+} 是二价阳离子, 常见的有 Ba、Sr 或 Pb; B^{3+} 是三价阳离子, 常见的有 Al、Ga、Cr 或 Fe。 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Pb^{2+} 的离子半径分别是 1.43Å、1.27Å 和 1.32Å, 因而与 O^{2-} 离子半径 (1.32Å) 不相上下。于是取代部分氧离子, 也参与氧离子的堆积; B^{3+} 离子填充到由氧离子组成的四面体、六面体和八面体间隙中。根据参与氧离子替代的大金属离子所在层的结构与层数, 六角氧化物又可分为 M、W、X、Y、Z 和 U 型。

图 2.23 为六角氧化物的三元系组成图, 这里用 Fe_2O_3 、BaO、MeO 来表示成分, 其中 Me 代表 Mg、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Cu 等二价金属离子, 或是 Li^+ 和 Fe^{3+} 的组合。图中, S 点代表 Fe_2O_3 和 MeO 按 1:1 混合的氧化物, 它为普通的立方尖晶石; B 点表示非磁性的钡铁氧体 BaFe_2O_4 ; M 点表示单组分的磁铅石铁氧体 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 。W、X、Y、Z 和 U 型化合物就是通过 M、S 和 B 按一定的比例混合组成。上述几种六角氧化物的组成和晶体结构参数在表 2.6 种列出。

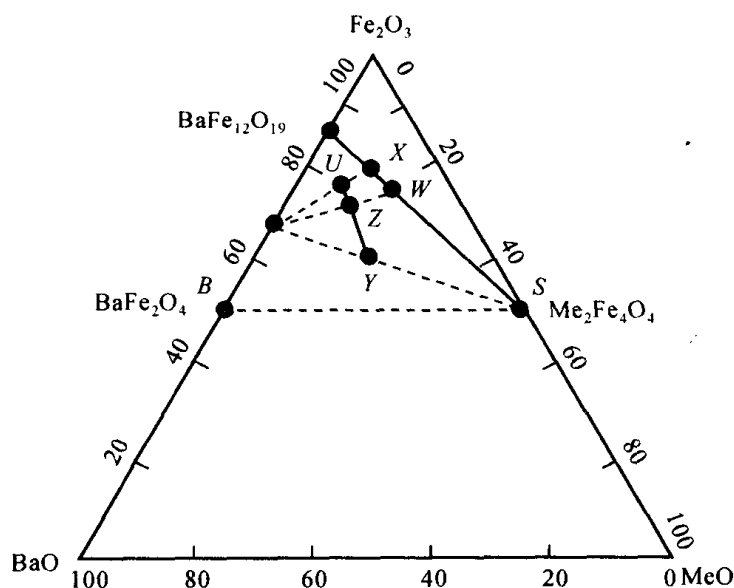


图 2.23 六角氧化物的三元组成图

表 2.6 六角晶系铁氧体的组成、晶体结构与晶格参数

型号	化学组成	结构式	简称	氧离子层数	晶格常数		分子量	X 射线密度 (g/cm ³)
					a(Å)	b(Å)		
M	BaFe ₁₂ O ₁₉	(B ₁ S ₄) ₂	M	5×2	5.88	23.2	1112	5.28
W	BaMe ₂ Fe ₁₆ O ₂₇	(B ₁ S ₆) ₆	Me ₂ W	7×2	5.88	32.8	1575	5.31
X	Ba ₂ Me ₂ Fe ₂₈ O ₄₆	(B ₁ S ₄ B ₁ S ₆) ₃	Me ₂ X	12×3	5.88	84.1	2686	5.29
Y	Ba ₂ Me ₂ Fe ₁₂ O ₂₂	(B ₂ S ₄) ₃	Me ₂ Y	6×3	5.88	43.5	1408	5.39
Z	Ba ₃ Me ₂ Fe ₂₄ O ₄₁	(B ₂ S ₁ B ₁ S ₄) ₂	Me ₂ Z	11×2	5.88	52.3	2520	5.33
U	Ba ₄ Me ₂ Fe ₃₆ O ₆₀	(B ₁ S ₄ B ₁ S ₁ B ₁ S ₄)	Me ₂ U	16	5.88	38.1	3622	5.31

以单组分的磁铅石铁氧体为例, 介绍六角晶型铁氧体。由 X-射线结构分析知道, 一个 M 型晶胞分为 10 个氧离子层, 在 c 轴方向这 10 个氧离子层又可按含有 Ba²⁺层 (用 B₁ 代表) 和相当于尖晶石的“尖晶石块” (用 S₄ 代表) 来划分。由图 2.24 看出, 一个晶胞中含有两个 B₁ 层和两个 S₄ 层。Ba²⁺层是每隔四个氧离子层出现一次, 它含有一个 Ba²⁺, 三个 O²⁻和三个 Fe³⁺。其中, 有两个 Fe³⁺占据 B 位, 一个占据由五个氧离子构成的六面体间隙 (称 E 位), 如图 2.25 所示。一个尖晶石块里有 9 个 Fe³⁺填充在 O²⁻组成的间隙中, 其中 2 个占据 A 位, 7 个占据 B 位。所以, 每个 M 型晶胞中共有 38 个氧离子, 2 个钡离子, 24 个铁离子。铁离子分别分布在 4 个 A 位、18 个 B 位和 2 个 E 位上。

磁铅石氧化物的分子磁矩, 根据磁性离子的分布可以推算出来。以 M 型钡铁氧体为例, 它的结构式是 (B₁S₄)₂, 一个晶胞中含有两个 BaFe₁₂O₁₉ 分子。每一尖晶石块内的 9 个 Fe³⁺离子有 7 个在 B 位, 2 个在 A 位; 含 Ba 离子层内的 3 个 Fe³⁺有 2 个与 A 位离子磁矩平行, 1 个反平行, 所以总的分子磁矩为:

$$\begin{aligned}
 M_{\text{分子}} &= |M_{S_4} + M_{B_1}| \\
 &= 7M_{\text{Fe}^{3+}} - 2M_{\text{Fe}^{3+}} - 2M_{\text{Fe}^{3+}} + M_{\text{Fe}^{3+}} = 4M_{\text{Fe}^{3+}}
 \end{aligned}$$

一个 Fe^{3+} 的离子磁矩为 $5\mu_B$ ，这样计算得出的分子磁矩理论值 ($20\mu_B$) 与实验值 ($19.7\mu_B$) 恰好符合。

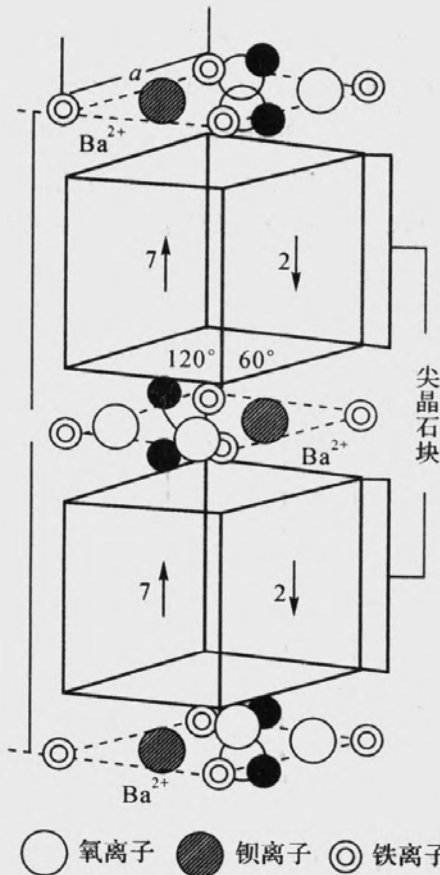


图 2.24 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 铁氧体的晶体结构

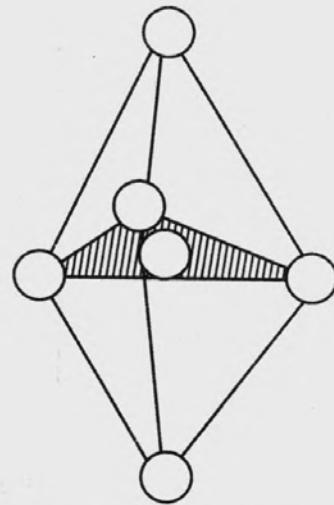


图 2.25 六面体间隙

一些磁铅石铁氧体的基本磁性能在表 2.7 中列出。

表 2.7 一些磁铅石铁氧体的基本磁性能

型 号	分子磁矩 (0K, μ_B)	饱和磁化强度 (300K, kA/m)	居里温度 (K)
Mn_2W	27.4	310	688
Zn_2W	35	424	648
(FeZn) W	30.7	382	703
Zn_2X	50.4	—	705
Co_2X	46	—	740
Ni_2Y	6.3	127	663
Mn_2Y	10.6	167	563
Zn_2Y	18.4	227	403
Co_2Z	29.8	267	675
Zn_2Z	—	310	633
Cu_2Z	27.2	247	713
Zn_2U	60.5	294	673

2.6.3 亚铁磁性的奈尔分子场理论

和反铁磁性物质一样,大多数亚铁磁体的电导率很低,其磁矩限定在特定的磁性离子上。不同的离子被氧离子分割开来,它们通过超交换相互作用耦合。奈尔根据反铁磁性分子场理论,以尖晶石型铁氧体的晶体机构为基础,提出了亚铁磁性分子场理论。奈尔将尖晶石结构抽象成两种次晶格 A 和 B , A 位和 B 位之间的相互作用是主要的相互作用,并且交换相互作用积分为负值。绝对零度时,这种相互作用导致磁矩按如下方式取向: A 位所有离子磁矩都平行排列,其磁化强度为 M_A ; B 位所有离子磁矩都平行排列,其磁化强度为 M_B 。 M_A 与 M_B 取向相反,数量不等,宏观磁化强度为 $|M_A - M_B|$ 。

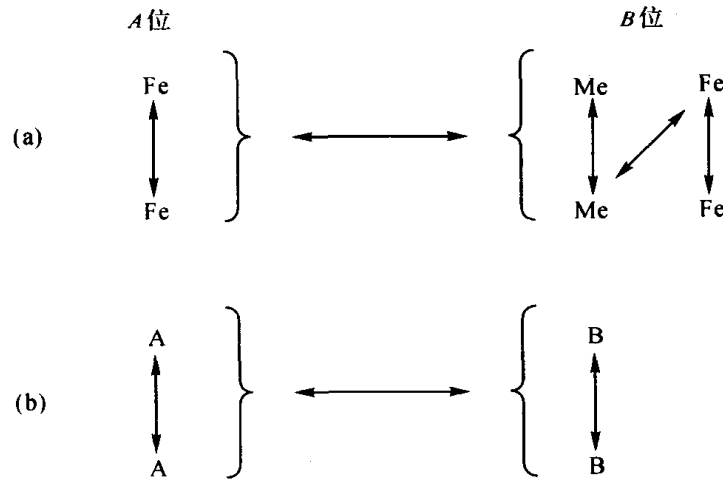


图 2.26 离子间的交换相互作用

图 2.26 (a) 给出了尖晶石型铁氧体 $(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}^{3+}\text{Me}^{2+}]\text{O}_4$ 中的 5 种交换相互作用,分别用箭头表示。为了简化问题,奈尔只考虑 Fe^{3+} 一种磁性离子,假定 Me^{2+} 不具有磁矩。这样,晶体结构就简化为由同种磁性离子构成的 A 、 B 次晶格,磁性离子在不同晶位上的分布不等。晶体中仅存在 3 种交换相互作用,如图 2.26 (b) 所示。

假定单位体积内有 n 个磁性离子按比率 $\lambda:\mu$ 分布在 A 位和 B 位上,且

$$\lambda + \mu = 1 \quad 2.74$$

设 μ_a, μ_b 分别为某一温度下 A 位和 B 位上一个磁性离子在分子场方向的平均磁矩。(尽管 A 位和 B 位为同种磁性离子,但因为这些磁性离子在不同的晶位上,受到的分子场作用也不等,因此 $\mu_a \neq \mu_b$) 则 A 位上的磁化强度 $M_A = \lambda n \mu_a$, B 位上的磁化强度 $M_B = \mu n \mu_b$ 。令 $n \mu_a = M_a$, $n \mu_b = M_b$, 得到:

$$M_A = \lambda M_a$$

$$M_B = \mu M_b$$

于是,整个亚铁磁体的总自发磁化强度为:

$$M_S = |M_A - M_B| = |\lambda M_a - \mu M_b|$$

将分子场理论推广到上述两种不等价的次晶格中,由于结构不等价而存在下面四种不同的分子场:

$$(a) H_{AB} = \gamma_{AB} M_B$$

H_{AB} 是由近邻 B 位上磁性离子产生的,作用在 A 位上的分子场; γ_{AB} 表示 B - A 作用分子场系数,它只表示大小而不计入方向。

$$(b) H_{BB} = \gamma_{BB} M_B$$

H_{BB} 是由近邻 B 位上磁性离子产生的,作用在 B 位上的分子场; γ_{BB} 表示 B - B 作用分子场系数。

$$(c) H_{AA} = \gamma_{AA} M_A$$

H_{AA} 是由近邻 A 位上磁性离子产生的,作用在 A 位上的分子场; γ_{AA} 表示 A - A 作用分子场系数。

$$(d) H_{BA} = \gamma_{BA} M_A$$

H_{BA} 是由近邻 A 位上磁性离子产生的,作用在 B 位上的分子场; γ_{BA} 表示 B - A 作用分子场系数。一般有 $\gamma_{AB} = \gamma_{BA}$ 。

作用在 A 位上的分子场:

$$H_{Am} = \gamma_{AA} M_A - \gamma_{AB} M_B = \gamma_{AA} \lambda M_a - \gamma_{AB} \mu M_b \quad 2.75$$

式中, M_a 、 M_b 分别为磁性离子完全占据 A 位、 B 位时的磁化强度, M_a 和 M_b 的相互取向相反,因此这里取负号。

同样,作用在 B 位上的分子场为:

$$H_{Bm} = -\gamma_{AB} M_A + \gamma_{BB} M_B = -\gamma_{BA} \lambda M_a + \gamma_{BB} \mu M_b \quad 2.76$$

$$\text{令} \quad \alpha = \frac{\gamma_{AA}}{\gamma_{AB}} \quad \beta = \frac{\gamma_{BB}}{\gamma_{BA}} \quad 2.77$$

α 、 β 分别为次晶格内相互作用于次晶格之间相互作用强度之比。令 $\gamma_{AB} = \gamma_{BA} = \gamma$, 并考虑外磁场 H_0 , 则 A 位和 B 位上的有效场分别为:

$$\left. \begin{aligned} H_{Am} &= H_0 + \gamma(\alpha \lambda M_a - \mu M_b) \\ H_{Bm} &= H_0 + \gamma(-\lambda M_a + \beta \mu M_b) \end{aligned} \right\} \quad 2.78$$

同样,可以用顺磁性布里渊函数来描述 M_a , M_b :

$$\left. \begin{aligned} M_a &= N g_S \mu_B B_S(y_a) \\ M_b &= N g_S \mu_B B_S(y_b) \end{aligned} \right\} \quad 2.79$$

式中,

$$\left. \begin{aligned} y_a &= \mu_0 \frac{g_S \mu_B H_{Am}}{kT} \\ y_b &= \mu_0 \frac{g_S \mu_B H_{Bm}}{kT} \end{aligned} \right\} \quad 2.80$$

方程式 (2.79) ~ 式 (2.80) 是讨论亚铁磁性的基本公式。下面根据这些方程, 讨论亚铁磁体的自发磁化和高温顺磁性:

a. 高温顺磁性

当温度高于某一临近温度时, 亚铁磁体的亚铁磁性将消失。在高温下, y_a 远小于 1, 则布里渊函数展开式变成:

$$B_S(y_a) = (S+1)y_a/3S \quad 2.81$$

代入到式 (2.79) 中, 得到次晶格 A 的磁化强度:

$$M_a = \frac{C}{T} [H_0 + \gamma(\alpha\lambda M_a - \mu M_b)] \quad 2.82$$

式中,

$$C = \mu_0 N g_S^2 S(S+1) \mu_B^2 / 3k \quad 2.83$$

同理, 可得到:

$$M_b = \frac{C}{T} [H_0 + \gamma(-\lambda M_a + \beta\mu M_b)] \quad 2.84$$

求解式 (2.82) 和式 (2.84), 得到:

$$\left. \begin{aligned} \frac{M_a}{H_0} &= \frac{\frac{T}{C} - \gamma\mu(\beta+1)}{\left(\frac{T}{C} - \gamma\beta\mu\right)\left(\frac{T}{C} - \gamma\alpha\lambda\right) - \gamma^2\lambda\mu} \\ \frac{M_b}{H_0} &= \frac{\frac{T}{C} - \gamma\lambda(\alpha+1)}{\left(\frac{T}{C} - \gamma\beta\mu\right)\left(\frac{T}{C} - \gamma\alpha\lambda\right) - \gamma^2\lambda\mu} \end{aligned} \right\} \quad 2.85$$

由于外磁场 H_0 的作用, M_a 和 M_b 同取 H_0 方向, 将式 (2.85) 代入式 $\frac{M}{H_0} = \lambda \frac{M_a}{H_0} + \mu \frac{M_b}{H_0}$ 中,

即可求得亚铁磁体在高于居里温度时的顺磁磁化率:

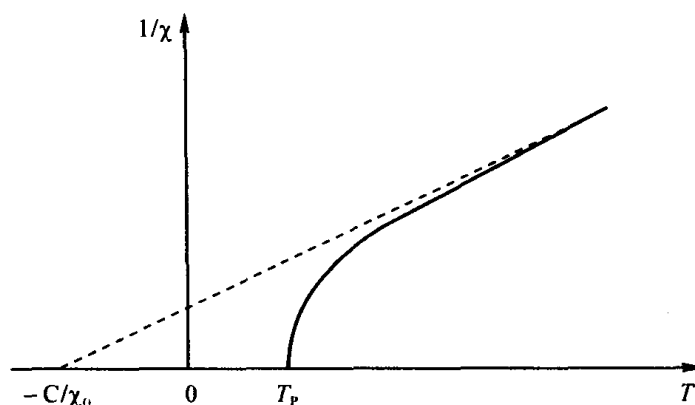
$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\rho}{T - \theta} \quad 2.86$$

$$\frac{1}{\chi_0} = \gamma(2\lambda\mu - \lambda^2\alpha - \mu^2\beta)$$

其中,

$$\rho = C\gamma^2\lambda\mu[\lambda(\alpha+1) - \mu(\beta+1)]^2$$

$$\theta = C\gamma\lambda\mu(\alpha + \beta + 2)$$

图 2.27 里温度以上亚铁磁性的 $(1/\chi) - T$ 理论曲线

式 (2.86) 描述 $1/\chi_m$ 与温度 T 的关系呈近似双曲线关系, 其具有物理意义的部分在图 2.27 中绘出。温度由高温降低时, 式 (2.86) 中的第三项迅速增加, $1/\chi$ 值降低。达到某一温度 $T = T_p$ 时, $1/\chi$ 降到零, 与 T 轴相交, 该温度称为亚铁磁居里温度。亚铁磁居里温度可通过式 (2.86) 来计算, 令式中 $1/\chi = 0$, 解得:

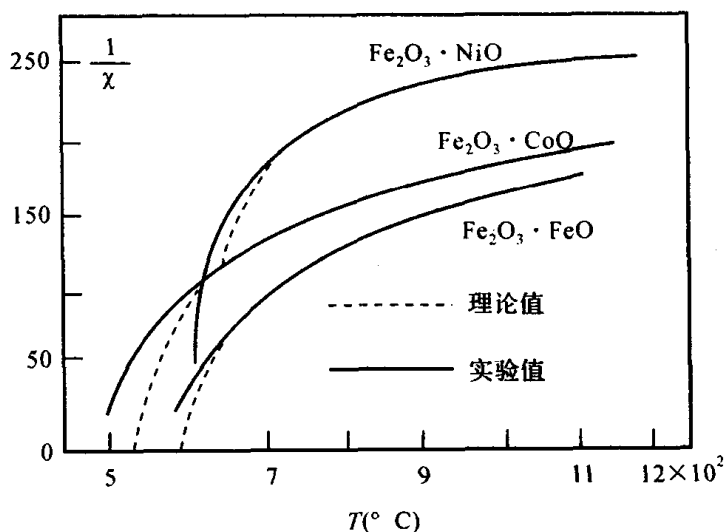
$$T_p = \frac{1}{2} C \gamma \left[(\lambda \alpha + \mu \beta) - \sqrt{(\alpha \lambda - \beta \mu)^2 + 4 \lambda \mu} \right] \quad 2.87$$

当 $T \rightarrow \infty$ 时, 方程右边的第三项消失, 得到:

$$\chi = \frac{C}{T + C/\chi_0} \quad 2.88$$

即为亚铁磁性的居里—外斯定律。

式 (2.86) 表示的曲线在高温区域与实验获得很好的一致性, 但在居里点附近两者却符合得不是很好。图 2.28 给出了几种铁氧体的 $1/\chi$ 对温度 T 的关系曲线。

图 2.28 几种常见铁氧体的 $(1/\chi) - T$ 曲线

b. 自发磁化

温度低于居里温度时, A 、 B 次晶格内均存在自发磁化。亚铁磁体的自发磁化强度可以根据式 (2.79) 和式 (2.81) 在外磁场等于零时求得, 其温度关系曲线有不同的类型。亚铁磁体的 $M_S(T)$ 曲线随参数 λ 、 μ 、 α 和 β 等的相对数值不同而有不同的形状。也就是说, 亚铁磁体的 $M_S(T)$ 曲线的形状依赖于离子在 A 位和 B 位的分布以及 A 位、 B 位的各自磁化强度对温度的依赖性。根据分析和实验观测, $M_S(T)$ 曲线的形状通常有三种类型, 即 P、Q 和 N 型, 如图 2.29 所示:

① P 型 $M_S(T)$ 曲线 绝对零度时, 自发磁化强度对温度的变化率趋近于零, $M_S(T)$ 曲线在 0 K 附近却表现为 $dM_S/dT > 0$, 这是由于两个次晶格内的磁化强度各自对温度的变化率不同,

$$\text{即 } \frac{dM_A}{dT} \neq \frac{dM_B}{dT}。$$

② Q 型 $M_S(T)$ 曲线 从 0K 到 T_N 的温度范围内, M_A 和 M_B 随温度变化的曲线有很大的相似性, 因此亚铁磁体表现出来的宏观 $M_S(T)$ 的形状与正常铁磁性的 $M_S(T)$ 曲线相似。

③ N 型 $M_S(T)$ 曲线 绝对零度时, M_S 为 M_B 的方向, 在 $T_N(K)$ 附近, M_S 为 M_A 的方向, 在其间某一温度 T_{comp} 时, $M_S=0$ 。但它仍具有铁磁性的特点, T_{comp} 和居里温度有本质的差别, 称为补偿温度或补偿点。在 T_{comp} 时, M_A 、 M_B 大小相等, 方向相反, 使总磁矩为零, 但

$$\frac{dM_A}{dT} \neq \frac{dM_B}{dT}, \text{ 同时材料的其他特性在 } T_{\text{comp}} \text{ 处也出现反常值。}$$

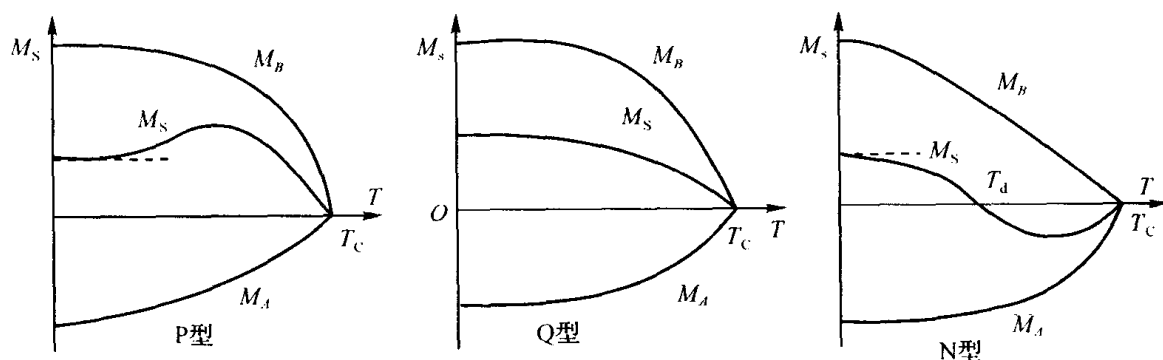


图 2.29 种不同的 $M_S(T)$ 曲线

习题 2

2-1 试解释下列名词:

- (1) 洪德法则;
- (2) 外斯分子场;

2-2 试回答下列问题:

- (1) 物质的抗磁性是怎样产生的? 为什么说抗磁性是普遍存在的?
- (2) 顺磁性朗之万理论的内容是什么? 在量子力学范畴内如何对其修正?
- (3) 铁磁性物质是怎样实现自发磁化的? 为什么通常未经磁化的铁都不具有磁性?
- (4) 试阐述物质铁磁性、反铁磁性和亚铁磁性之间的区别与联系。
- (5) 交换作用模型与超交换作用模型的内容分别是什么?

2-3 铜是一种常见的抗磁性物质, 试计算它的相对抗磁磁化率。已知铜的原子序数为 29,

原子量为 63.54，密度为 $8.94\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，电子平均轨道半径为 0.5\AA ，阿伏加德罗常数为 $6.02\times 10^{23}\text{mol}^{-1}$ ，电子电荷为 $1.60\times 10^{-19}\text{C}$ ，电子质量为 $9.11\times 10^{-31}\text{kg}$ 。

2-4 已知某气体分子 $J=1$ ， $g=2$ ，试计算该理想气体在标准状况下的相对顺磁磁化率。标准状况下 1 摩尔理想气体的体积为 22.4 升，阿伏加德罗常数为 $6.02\times 10^{23}\text{mol}^{-1}$ 。

2-5 试证明式 (2.37) 与式 (2.54) 中的居里常数 C 的表达式是一致的。

2-6 试利用洪德法则计算铁原子的原子磁矩。

2-7 Zn 如何取代镍铁氧体 NiFe_2O_4 中的 Ni？在这个过程中离子化合价和分子磁矩如何变化？给出定量计算结果。

技术磁化

3.1 磁性材料中的基本现象

3.1.1 磁晶各向异性

在测量单晶体的磁化曲线时，发现磁化曲线的形状与单晶体的晶轴方向有关。图 3.1、图 3.2 和图 3.3 分别为铁、镍和钴单晶沿不同晶轴方向的磁化曲线。由图可见，磁化曲线随晶轴方向的不同而有所差别，即磁性随晶轴方向显示各向异性，这种现象称为磁晶各向异性。磁晶各向异性存在于所有铁磁性晶体中。

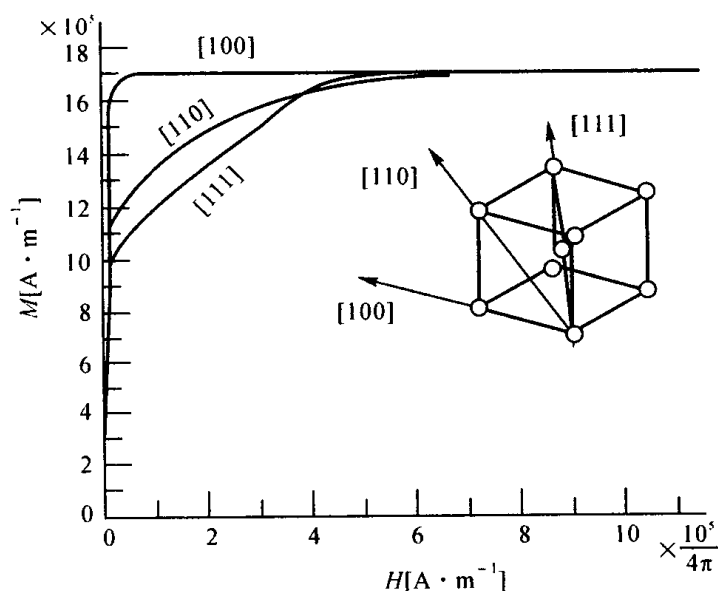


图 3.1 铁单晶的磁化曲线

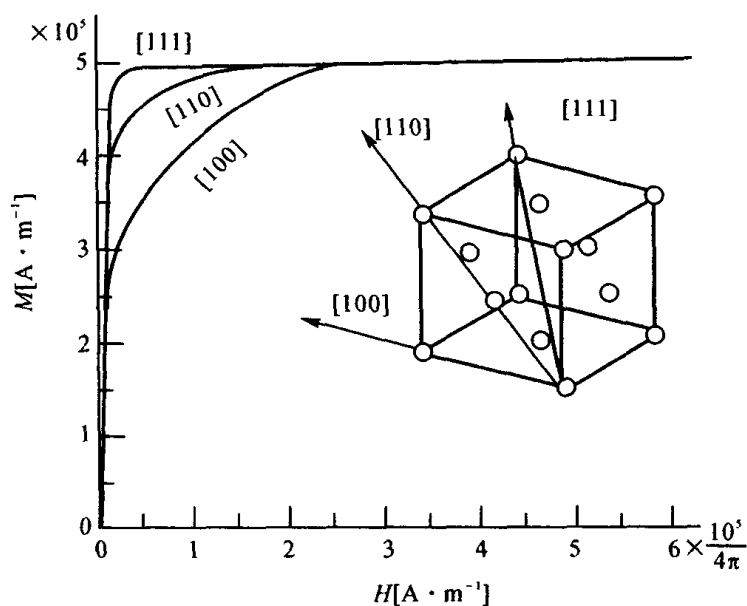


图 3.2 Ni 单晶的磁化曲线

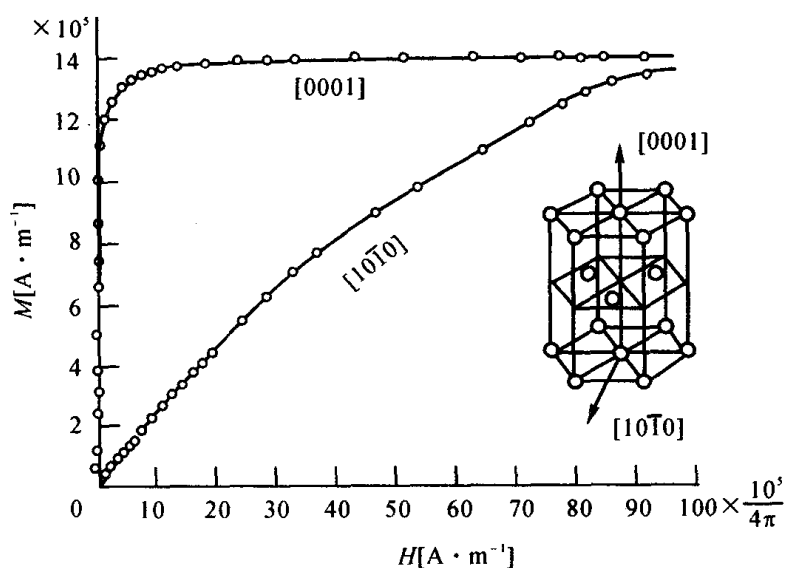


图 3.3 Co 单晶的磁化曲线

在同一单晶体内，由于磁晶各向异性的存在，磁化强度随磁场的变化便会因方向不同而有所差别。也就是说，在某些方向容易磁化，在另一些方向上不容易磁化。把容易磁化的方向称为易磁化方向，或易轴；不容易磁化的方向称为难磁化方向，或难轴。从图中看出，铁单晶的易磁化方向为 $\langle 100 \rangle$ ，难磁化方向为 $\langle 111 \rangle$ ；镍单晶恰好与铁相反，易轴为 $\langle 111 \rangle$ ，难轴为 $\langle 100 \rangle$ ；钴单晶的易磁化方向为 $[0001]$ ，难磁化方向为与易轴垂直的任一方向。

一、磁晶各向异性能

运用能量的概念，可以很好地解释磁晶各向异性，并可将磁晶各向异性现象用数学式子表示出来。铁磁体从退磁状态磁化到饱和，需要付出的磁化功为：

$$\int_0^M \mu_0 H \cdot dM = \int_0^M dE = E(M) - E(0) \quad 3.1$$

上式左端的磁化功的大小, 由磁化曲线与 M 坐标轴间所包围的面积所决定。上式右端为铁磁晶体在磁化过程中所增加的自由能。图 3.1~图 3.3 中不同的磁化曲线形状说明, 沿铁磁晶体不同晶轴方向磁化时所增加的自由能不同。称这种与磁化方向有关的自由能为磁晶各向异性能。显然, 铁磁体沿易磁化轴方向的磁晶各向异性能最小, 沿难磁化轴方向的磁晶各向异性能最大, 而沿不同晶轴方向的磁化功之差表示沿不同晶轴方向的磁晶各向异性能之差。

(1) 立方晶系

对于 Fe 和 Ni 等立方晶系的晶体, 晶体磁各向异性能 E_K 可以用自发磁化与相互正交的晶体学主轴间的方向余弦的函数来表示, 如图 3.4。考虑到晶体对称性, 利用方向余弦的数学关系式, 晶体磁晶各向异性能可表示为:

$$E_K = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 \quad 3.2$$

式中, K_1, K_2 称为立方晶体磁晶各向异性常数。 K_1 和 K_2 的数值大小是表征材料沿不同晶轴方向磁化到饱和状态所需能量的差异, 可以通过实验来测定。

通过对 (3.2) 式求极值, 可以推导出易磁化轴与 K_1 和 K_2 数值的关系。立方晶体中, 沿 [100] 轴磁化时, $\theta_1=0^\circ$, $\theta_2=\theta_3=90^\circ$, 则 $\alpha_1=1$, $\alpha_2=\alpha_3=0$, 由式 (3.2) 求出 $E_K^{[100]}=0$ 。同理求得: $E_K^{[110]}=K_1/4$, $E_K^{[111]}=K_1/3+K_2/27$ 。铁晶体的易磁化轴是 [100] 方向 ([010], [001] 也是易磁化方向), 故 $K_1>0$; 镍晶体的易磁化轴是 [111] 方向, 难磁化轴是 [100] 方向, 故 $K_1<0$ 。表 3.1 列出了立方晶体的 K_1 和 K_2 和难、易磁化轴的关系。

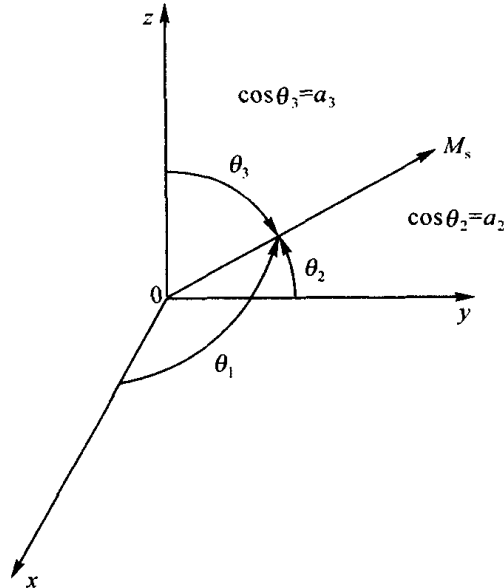


图 3.4 立方晶系中自发磁化的方位角

表 3.1 立方晶体的磁晶各向异性

K_1	+	+	+	-	-	-
K_2	$+\infty \rightarrow$ $-9K_1/4$	$-9K_1/4 \rightarrow$ $-9K_1$	$-9K_1 \rightarrow$ $-\infty$	$-\infty \rightarrow$ $9 K_1 /4$	$9 K_1 /4 \rightarrow$ $9 K_1 $	$9 K_1 \rightarrow$ $+\infty$
易轴	[100]	[100]	[111]	[111]	[110]	[110]
中等	[110]	[111]	[100]	[110]	[111]	[100]
难轴	[111]	[110]	[110]	[100]	[100]	[111]

(2) 六角晶系

对于 Co 等六方点阵晶体来说, 若其自发磁化方向与 c 轴所成的角度为 θ , 如图 3.5, 则晶体磁晶各向异性能 E_K 可表示为:

$$E_K = K_{U1} \sin^2 \theta + K_{U2} \sin^4 \theta + \dots \quad 3.3$$

式中, K_{U1} , K_{U2} 称为单轴磁晶各向异性常数。通常只需考虑 K_{U1} 项和 K_{U2} 项即可。钴晶体为六角晶体结构, 易磁化轴为 $[0001]$ 方向, 因此 K_{U1} , $K_{U2} > 0$ 。

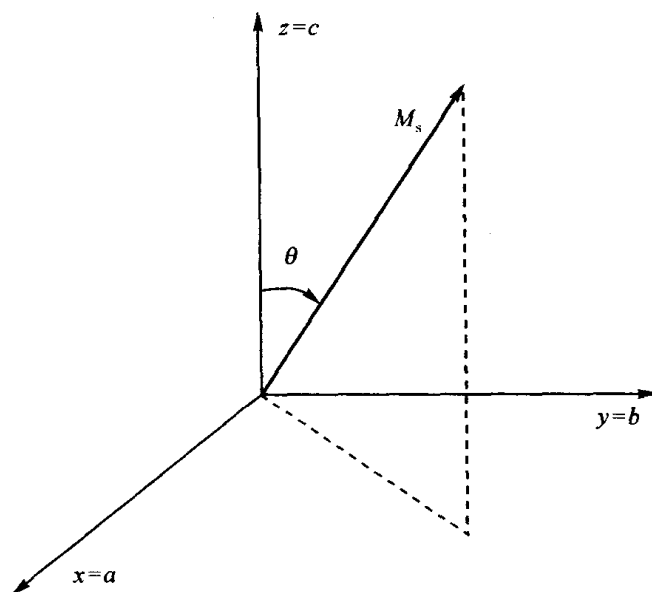


图 3.5 六角晶系中自发磁化的方位角

由于 K_{U1} , K_{U2} 的符号和大小不同, 六角晶体可以出现三种易磁化方向: ①六角晶轴 $[0001]$, 对应于主轴型各向异性; ②垂直于六角晶轴的平面, 对应于平面型各向异性; ③与六角晶轴成一定角度的平面, 对应于锥面型各向异性。通过对式 (3.3) 求极值, 可以推导出易磁化轴与 K_{U1} 和 K_{U2} 数值的关系, 具体见表 3.2。

表 3.2 六角晶体的磁晶各向异性

K_{U1} 和 K_{U2} 的范围	易磁化方向	各向异性类型
$K_{U1} > 0, K_{U1} + K_{U2} > 0$	$\theta = 0^\circ$	主轴型
$K_{U1} > 0, K_{U1} + K_{U2} < 0$ 或 $K_{U1} < 0, K_{U1} + 2K_{U2} < 0$	$\theta = 90^\circ$	平面型
$K_{U1} < 0, K_{U1} + 2K_{U2} > 0$	$\theta = \sin^{-1} \sqrt{\frac{-K_{U1}}{2K_{U2}}}$	锥面型

二、磁晶各向异性等效场

晶体中由于磁晶各向异性的存在, 无外场时磁畴内的磁矩倾向于沿易磁化轴方向取向。就好像在易磁化方向存在一个磁场, 把磁矩拉了过去。它并不是真实存在的磁场, 而是把磁晶各向异性的作用等效为一个磁场作用, 因此这个等效场被称为磁晶各向异性等效场。利用磁体在磁晶各向异性等效场中磁场能与磁晶各向异性等效的关系可以求出晶体中的磁晶

各向异性等效场。

对于主轴型六角晶体，其磁晶各向异性等效场可表示为：

$$H_K = \frac{2K_{U1}}{\mu_0 M_s} \quad 3.4$$

对于立方晶体来说，易磁化轴方向不同，其磁晶各向异性等效场也不同。如果易磁化轴为[100]方向，其磁晶各向异性等效场表示为：

$$H_K = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s} \quad 3.5$$

如果磁化轴为[100]方向，其磁晶各向异性等效场表示为：

$$H_K = -\frac{4}{3} \frac{K_1}{\mu_0 M_s} \quad 3.6$$

三、磁晶各向异性常数

实验室里测量磁晶各向异性常数最常用的方法是转矩磁强计法。该方法的原理是：将片状或球状铁磁性样品放置在合适的强磁场中，使样品磁化到饱和。若易轴接近于磁化强度的方向，则磁晶各向异性使样品旋转以使易轴与磁化强度方向平行，这样就产生了作用于样品上的转矩。测量转矩与磁场绕垂直轴转过的角度之间的关系，就得到转矩曲线。由该曲线，可以求得磁晶各向异性常数。图 3.6 为简单的转矩磁强计模型。

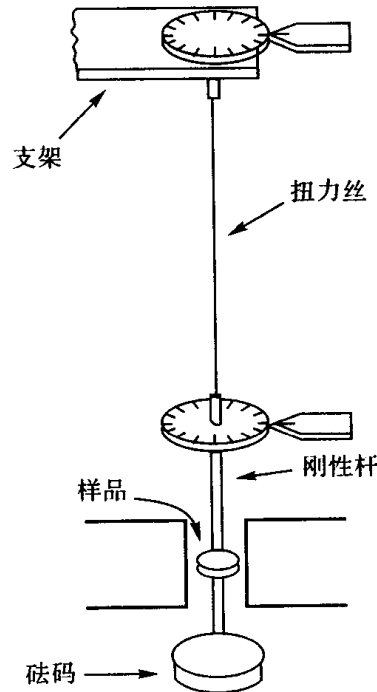


图 3.6 转矩磁强计模型

假设磁场转动 $\partial\theta$ ，磁晶各向异性能增加 $\partial E(\theta)$ 。作用在样品上的转矩所做的功等于磁晶各向异性能的减少，即

$$-L(\theta)\partial\theta = \partial E(\theta) \quad \text{或} \quad L(\theta) = -\frac{\partial E(\theta)}{\partial\theta} \quad 3.7$$

首先考察立方晶体。设单晶为旋转椭球体，其赤道平面为一主晶面，如(100)面，磁场 H 和磁化强度 M_s 均在主晶面内。如果磁场强度足够大，则 M_s 取外磁场 H 方向，磁体磁晶各向异性可表示为：

$$E_K = K_1 \cos^2 \theta \sin^2 \theta \quad 3.8$$

故磁场对于(100)晶面的转矩为：

$$L_{(100)} = -\frac{\partial E_K(\theta)}{\partial\theta} = -\frac{K_1 \sin 4\theta}{2} \quad 3.9$$

图 3.7 给出了在(100)晶面内转矩 L 随角度 θ 的变化曲线，通过曲线直接可求出 K_1 。

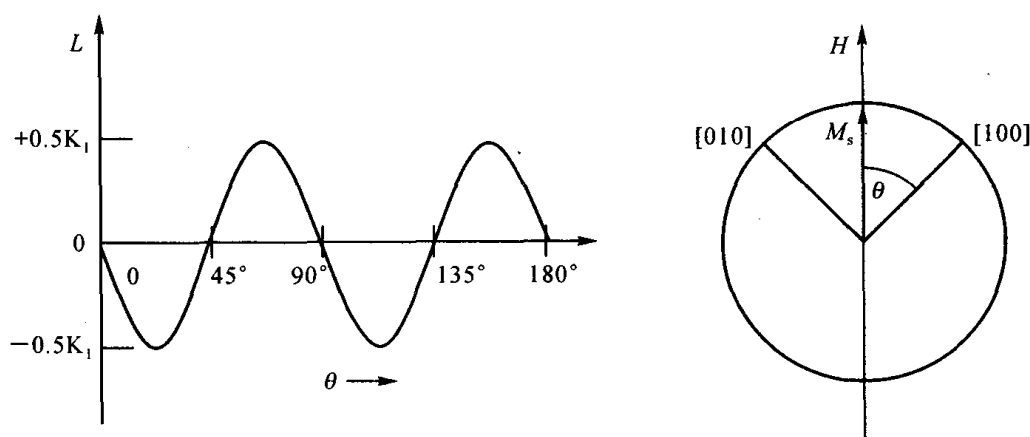


图 3.7 (100) 面内的转矩曲线

如果赤道面为(110)晶面，则磁晶各向异性能为：

$$E_K = \frac{1}{4} K_1 (\sin^4 \theta + \sin^2 2\theta) + \frac{1}{4} K_2 \sin^4 \theta \cos^2 \theta \quad 3.10$$

磁场对于(110)晶面的转矩为：

$$L_{(110)} = -\frac{2 \sin 2\theta + 3 \sin 4\theta}{8} K_1 + \frac{\sin 2\theta - 4 \sin 4\theta - 3 \sin 6\theta}{64} K_2 \quad 3.11$$

图 3.8 给出了(110)晶面内转矩 L 随角度 θ 的变化曲线，由曲线可取求出 K_1 , K_2 的大小。

再来考察易轴平行于 c 轴的六角晶体。设其单晶为片状， c 轴位于盘片内。一扭力丝通过盘片中心将其悬挂起来，因此盘片保持水平状态，并且磁场平行于盘片面。如图 3.9 (a) 所示，忽略 K_{U2} 的影响，晶体的磁晶各向异性能为：

$$E_K = K_{U1} \sin^2 \theta \quad 3.12$$

磁场对盘面的转矩为：

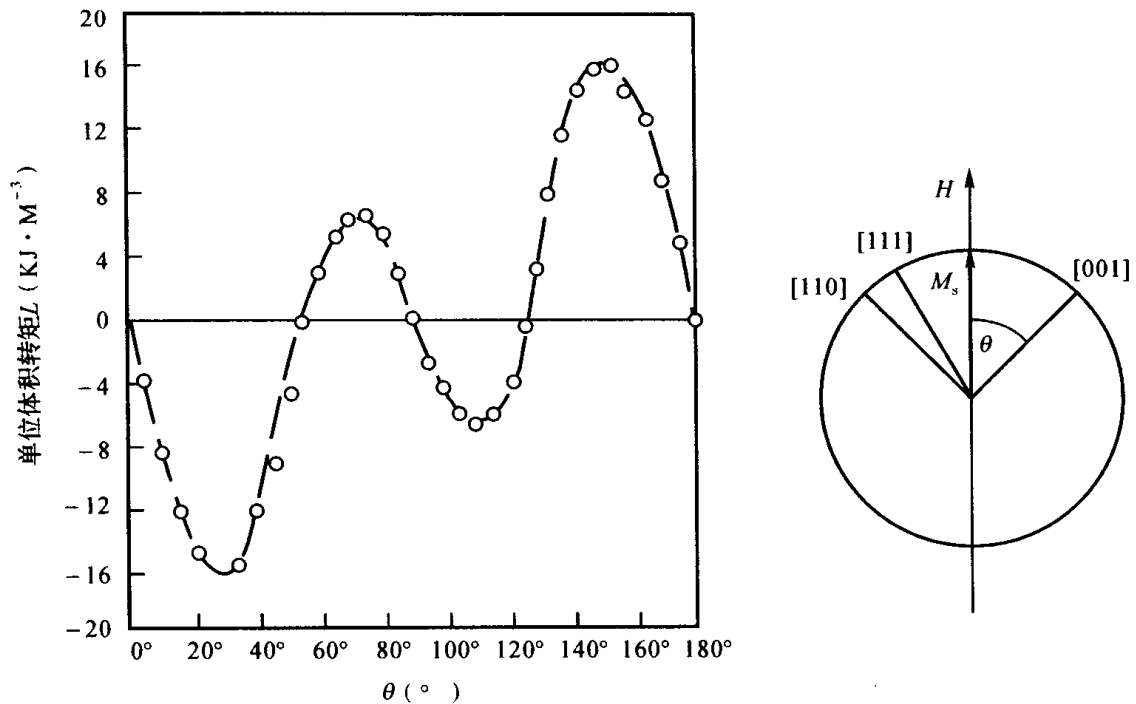


图 3.8 (100) 晶面内的转矩曲线
(样品为 3.85% 硅钢单晶)

$$L = \frac{\partial E_K}{\partial \theta} = -2K_{U1} \sin \theta \cos \theta = -K_{U1} \sin 2\theta \quad 3.13$$

图 3.9 (b) 给出了盘面内磁晶各向异性 E_K 和转矩 L 随角度 θ 的变化曲线，由曲线可以求出 K_{U1} 的大小。

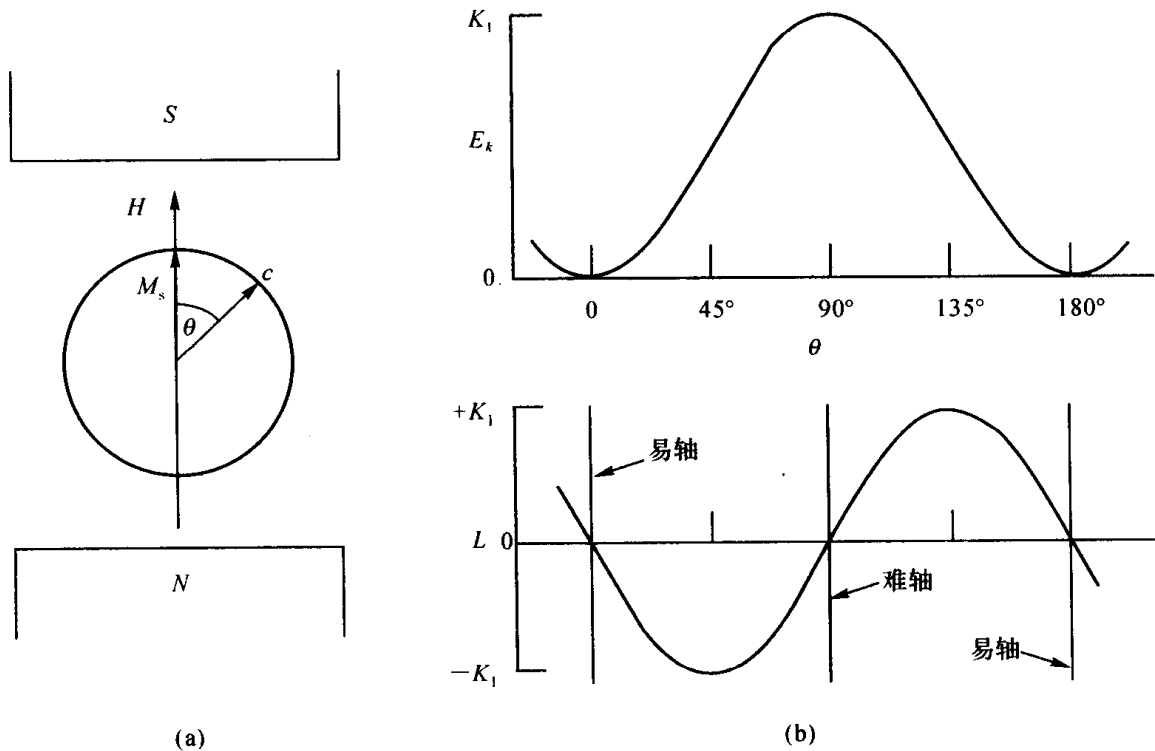


图 3.9 六角晶转矩和磁晶各向异性随角度的变化曲线

表 3.3 列出了室温下一些常见磁性材料的磁晶各向异性常数。

表 3.3 常见磁性材料在常温下的磁晶各向异性常数

材料名称	晶体结构	$K_1 (K_{U1}) / (\times 10^3 \text{J/cm}^3)$	$K_2 (K_{U2}) / (\times 10^3 \text{J/cm}^3)$
Fe	立方	42	15
Ni	立方	-3	5
80%Ni-Fe	立方	-0.35	0.8
Fe_3O_4	立方	-11.8	-28
Co	六角	410	100
$\text{Co}_2\text{BaFe}_{16}\text{O}_{27}$	六角	-186	75
MnBi	六角	910	260
Y_2Co_{17}	六角	-290	3
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	四方	5000	660

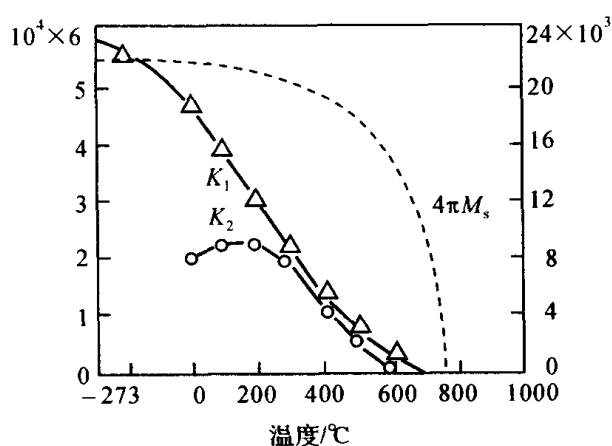


图 3.10 Fe 的 K_1, K_2 随温度的变化

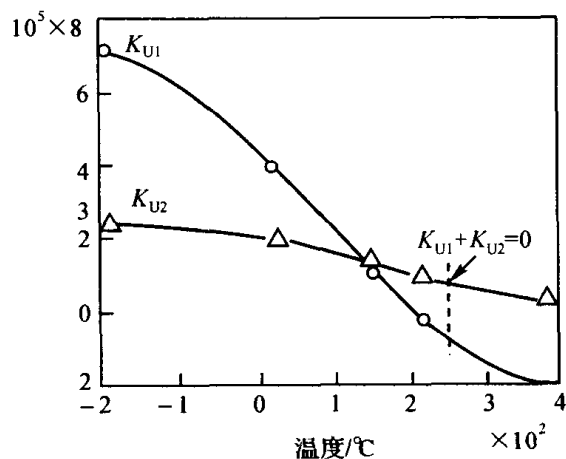


图 3.11 Co 的 K_{U1}, K_{U2} 随温度的变化

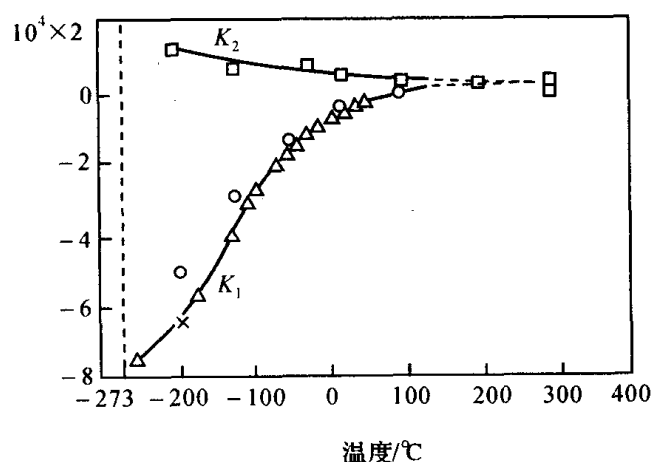


图 3.12 Ni 的 K_1, K_2 随温度的变化

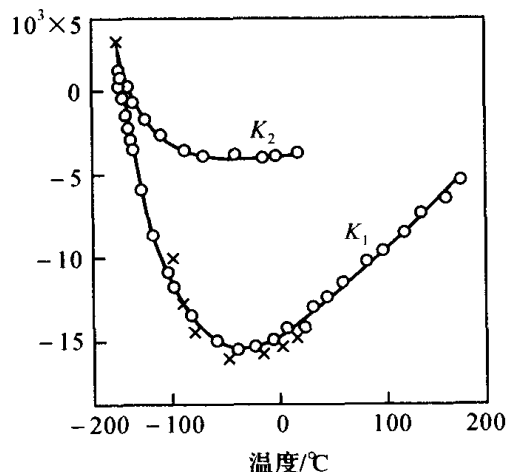


图 3.13 Fe_3O_4 的 K_1, K_2 随温度的变化

材料的磁晶各向异性常数对温度存在着依赖关系。图 3.10~图 3.13 给出了几种磁性材料的磁晶各向异性随温度的变化关系。

四、磁晶各向异性起源

磁晶各向异性是磁性材料因磁化强度方向改变而发生变化的能量。究竟是什么原因导

致了磁体的磁晶各向异性呢？

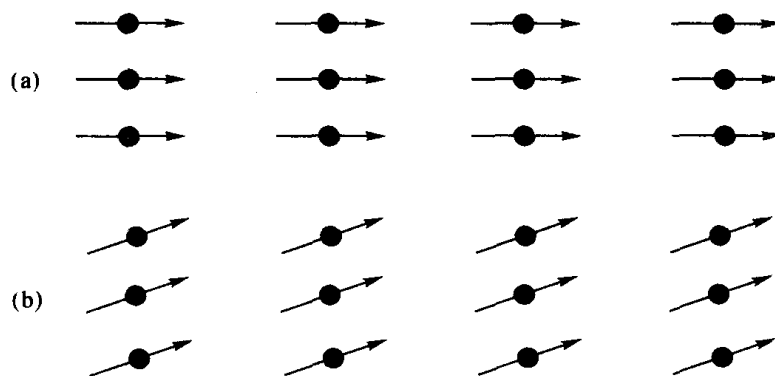


图 3.14 铁磁性材料中的自旋转动

图 3.14 中, 由平行自旋组成的铁磁体的自发磁化强度从一个方向(a)转到另一个方向(b)。自旋间强烈的交换作用使相邻自旋始终保持平行。根据交换作用模型, 两相邻自旋 S_i, S_j 间的交换作用能为:

$$E_{\text{ex}} = -2AS_i \cdot S_j = -2AS^2 \cos \varphi \quad 3.14$$

式中 A 为交换相互作用积分, S 为自旋的大小, φ 为 S_i, S_j 间的夹角。图 3.14 中磁化强度由 (a) 旋转到 (b) 时, 所有自旋都保持平行, $\varphi \equiv 0$, 交换能没有变化。因此, 交换能是各向同性的。

电子的轨道运动和磁性晶体的晶格间存在着强烈的耦合作用。对于一个磁性离子, 其电子要受到邻近离子的核库仑场及电子的作用, 这一作用的平均效果可以等价为晶体场。晶体场的作用引起电子轨道能级分裂, 使轨道简并度部分消除或全部消除, 导致轨道角动量的取向处于“冻结”状态。这就是通常所说的电子轨道角动量猝灭。结果, 电子的轨道运动失去了自由状态下的各向同性, 变成了与晶格有关的各向异性。

2.1 节中提到电子自旋运动和轨道运动存在耦合作用。电子轨道运动随自旋取向发生变化, 由于电子云的分布为各向异性, 因此电子自旋在不同取向时, 电子云的交叠程度与交换作用都不同。这样磁体从晶体不同方向磁化时, 也就需要不同的能量, 这就是磁晶各向异性的起源。其物理模型如图 3.15 所示。(a) 中, 磁体水平磁化时, 原子间电子云交叠少, 相互间交换作用弱; (b) 中, 磁体在垂直方向磁化时, 原子间电子云交叠程度很大, 交换作用强。

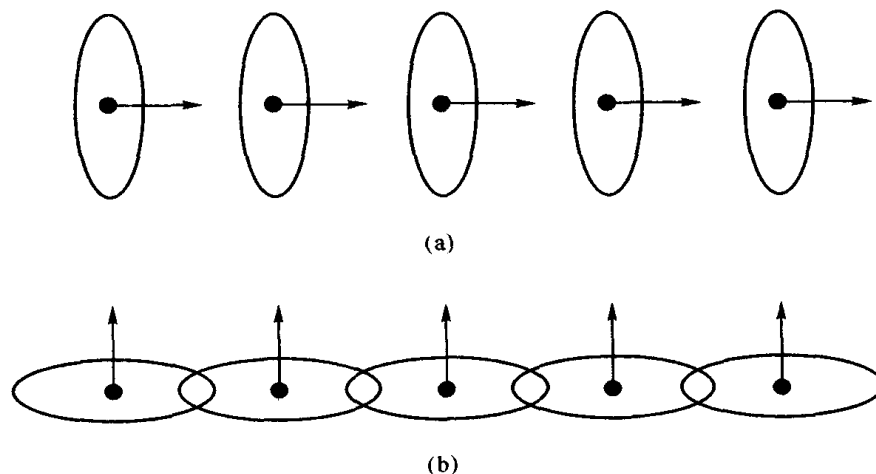


图 3.15 磁晶各向异性来源模型

根据磁体中对磁性有贡献的电子的分布状态,磁晶各向异性理论可以具体分为两类模型:一类是巡游电子模型;另一类是单离子模型。

巡游电子模型适用于 3d 过渡族铁磁金属。它以能带理论为基础,认为表征磁性的 3d 电子是共有化的。用巡游电子模型,可以定性地解释 3d 过渡族铁磁金属的磁晶各向异性的一些问题。

单离子模型是迄今为止对磁晶各向异性解释最成功的模型。该模型不但能说明铁氧体中 3d, 4d, 5d 金属离子的磁晶各向异性,还能说明稀土材料中 4f 离子的磁晶各向异性。在该模型假定的晶体结构中,磁性金属离子被非金属离子所隔离,其对磁性有贡献的电子是局域化的。这样磁性电子自身发生 $S-L$ 耦合,不同磁性离子之间不存在耦合作用,因此称为单离子模型。

3.1.2 磁致伸缩

一、磁致伸缩效应

磁性材料由于磁化状态的改变,其长度和体积都要发生微小的变化,这种现象称为磁致伸缩或磁致伸缩效应。磁致伸缩有三种表现:沿着外磁场方向尺寸的相对变化称为纵向磁致伸缩;垂直于外磁场方向尺寸的相对变化称为横向磁致伸缩;磁体体积的相对变化称为体积磁致伸缩。体积磁致伸缩量很小,小到可以被忽略。纵向和横向磁致伸缩统称为线磁致伸缩。通常讨论的磁致伸缩就是指线性磁致伸缩。

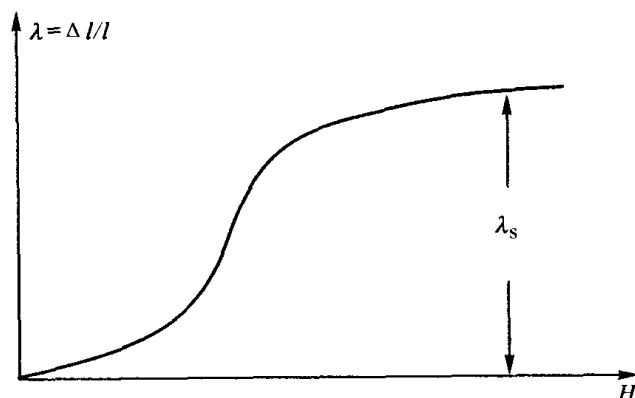


图 3.16 磁致伸缩常数 λ_s 与磁场强度 H 的关系

磁致伸缩效应的大小通常用磁致伸缩系数 λ 来衡量,有

$$\lambda = \Delta l / l \quad 3.15$$

磁致伸缩的大小与外磁场强度的大小有关。图 3.16 为磁性材料的磁致伸缩常数与外磁场强度 H 的关系示意图。外磁场达到饱和磁化场时,纵向磁致伸缩为一确定值,以 λ_s 表示,称为磁性材料的饱和磁致伸缩系数。饱和磁致伸缩系数 λ_s 也是磁性材料的一个磁性参数。

不同材料的饱和磁致伸缩系数 λ_s 是不同的,有的 λ_s 小于零,有的 λ_s 大于零。 $\lambda_s > 0$ 的称为正磁致伸缩,如铁的磁致伸缩就是属于这一类; $\lambda_s < 0$ 的称为负磁致伸缩,镍的磁致伸缩属于这一类。图 3.17 给出了实际测量的几种磁性材料的磁致伸缩系数 λ 与磁场强度 H 的关系。

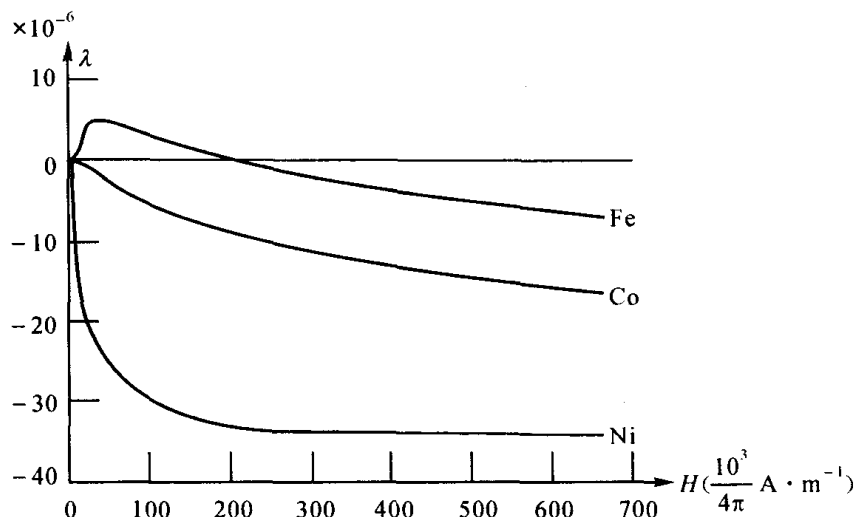


图 3.17 铁、钴、镍的磁致伸缩 λ 与磁场强度 H 的关系

同种单晶体在不同晶轴方向磁化时的磁致伸缩系数也是不相同的，即单晶体的磁致伸缩具有各向异性。设沿 $[100]$ 、 $[111]$ 方向磁化时的饱和磁致伸缩系数分别为 λ_{100} 、 λ_{111} ； α_1 、 α_2 、 α_3 分别为磁化方向相对于单晶晶轴的方向余弦； β_1 、 β_2 、 β_3 为磁致伸缩方向相对于单晶晶轴的方向余弦，则立方系单晶在任意磁化方向的磁致伸缩 λ_s 可表示为：

$$\lambda_s = \frac{3}{2} \lambda_{100} \left(\alpha_1^2 \beta_2^2 + \alpha_1^2 \beta_3^2 + \alpha_2^2 \beta_1^2 - \frac{1}{3} \right) + 3 \lambda_{111} (\alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2 + \alpha_1 \alpha_3 \beta_1 \beta_3 + \alpha_2 \alpha_3 \beta_2 \beta_3) \quad 3.16$$

当磁致伸缩方向和磁化方向相同时， β_1 、 β_2 、 $\beta_3 = \alpha_1$ 、 α_2 、 α_3 ，上式变为：

$$\lambda_s = \lambda_{100} + 3(\lambda_{111} - \lambda_{100})(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) \quad 3.17$$

对于六方晶系，取立方晶系同样的直角坐标系（直角坐标系与六角晶轴坐标系的关系如图 3.18），以易轴平行于 c 轴的状态为基准，其磁致伸缩常数为：

$$\begin{aligned} \lambda_s = & \lambda_A \left[(\alpha_1 \beta_1 + \alpha_2 \beta_2)^2 - (\alpha_1 \beta_1 + \alpha_2 \beta_2) \alpha_3 \beta_3 \right] \\ & + \lambda_B \left[(1 - \alpha_3)^2 (1 - \beta_3)^2 - (\alpha_1 \beta_1 + \alpha_2 \beta_2)^2 \right] \\ & + \lambda_C \left[(1 - \alpha_3)^2 \beta_3^2 - (\alpha_1 \beta_1 + \alpha_2 \beta_2) \alpha_3 \beta_3 \right] \\ & + 4 \lambda_D (\alpha_1 \beta_1 + \alpha_2 \beta_2) \alpha_3 \beta_3 \end{aligned} \quad 3.18$$

式中 λ_A 、 λ_B 、 λ_C 、 λ_D 是与材料有关的常数。

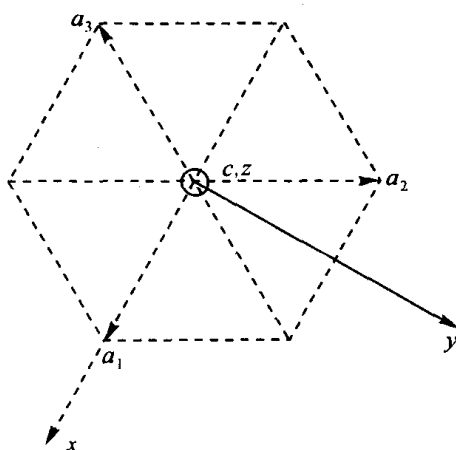


图 3.18 六角晶轴与直角坐标轴的关系

当磁致伸缩方向和磁化方向相同时, $\beta_1, \beta_2, \beta_3 = \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$, 上式变为:

$$\lambda_s = \lambda_A \left[(1 - \alpha_3^2)^2 - (1 - \alpha_3^2) \alpha_3^2 \right] + 4\lambda_D (1 - \alpha_3^2) \alpha_3^2 \quad 3.19$$

式中, $\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 = 1$ 。

铁磁体在外磁场作用下能够导致磁致伸缩, 引起物体的几何尺寸的变化。反过来, 通过对材料施加拉应力或压应力, 能引起材料的磁性能变化, 即所谓的压磁效应, 这是磁致伸缩的逆效应。研究铁磁体的磁致伸缩, 一方面可以了解磁体内部各种相互作用的本质以及磁化过程与物体形变的关系; 另一方面, 可以根据材料的压磁效应原理制成许多有用的器件。

二、磁致伸缩机理

铁磁体的磁致伸缩同磁晶各向异性的来源一样, 是由于原子或离子的自旋与轨道的耦合作用而产生。这种耦合机理在上节中已经详细阐述。图 3.19 中的模型描述了磁致伸缩的产生机理。

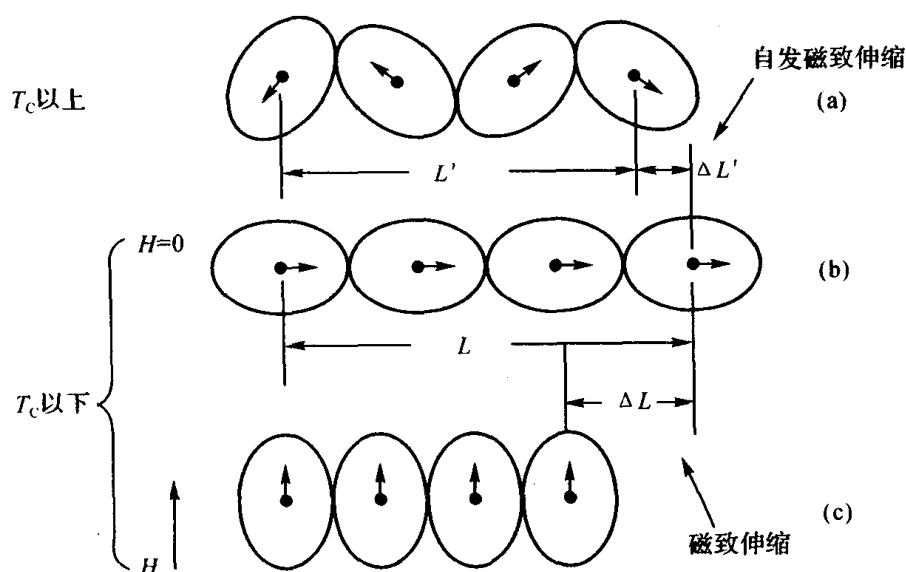


图 3.19 磁致伸缩机理

图 3.19 中, 黑点代表原子核, 箭头代表原子磁矩, 椭圆代表原子核外电子云。(a) 中描述了 T_c 温度以上顺磁状态下的原子排列状况; (b) 中, T_c 温度以下, 出现自发磁化, 原子磁矩定向排列, 出现自发磁致伸缩 $\Delta L'/L'$; (c) 中, 施加垂直方向的磁场, 原子磁矩和电子云旋转 90° 取向排列, 磁致伸缩量为 $\Delta L/L$ 。

3.2 磁畴结构

3.2.1 磁畴的成因

铁磁性物质内不同原子间的电子自旋存在交换相互作用, 当温度低于居里温度时, 近邻原子的磁矩同向取向。理论和实践都证明, 在居里温度以下大块铁磁晶体中会形成磁畴结构。每个磁畴内部自发磁化是均匀一致的, 但不同磁畴之间自发磁化方向不同。因此在未受外磁场作用时, 各磁畴磁矩相互抵消, 宏观上铁磁体并不显示磁性。一个典型的磁畴宽度约为 10^{-3}cm , 体积约为 10^{-9}cm^3 , 内部大约含有 10^{14} 个磁性原子。

那么, 铁磁晶体内为什么会存在磁畴? 磁畴的大小、形状和分布与哪些因素有关呢? 这是由系统的总自由能等于极小值决定的。铁磁体内存在着五种相互作用的能量, 即外磁场能 (E_H)、退磁场能 (E_d)、交换能 (E_{ex})、磁各向异性能 (E_K) 和磁弹性能 (E_σ)。根据热力学原理, 稳定的磁状态一定与铁磁体内总自由能为极小的状态相对应。即

$$E = E_{ex} + E_K + E_H + E_d + E_\sigma \quad 3.20$$

铁磁体内产生磁畴实际上是自发磁化平衡分布要满足能量最低原理的必然结果。

在没有外磁场和外应力的作用下, 铁磁体内的磁状态, 应该由以交换能、磁晶各向异性能和退磁场能共同构成的总自由能为极小值来确定。交换能使近邻原子的自旋磁矩取向相同, 造成自发磁化; 磁晶各向异性能使晶体在易磁化轴方向磁化。当铁磁晶体沿易磁化轴方向磁化到饱和时, 交换能和磁晶各向异性能同取最小值。也就是说, 铁磁体内的交换能和磁晶各向异性能不会导致磁畴的产生。均匀的自发磁化必然在具有一定大小和形状的铁磁体表面上出现自由磁极, 因而产生退磁场。这样就会因为退磁场能的存在使铁磁体内的总能量增加, 上述的自发磁化状态不再稳定。为降低表面退磁场能, 只有改变自发磁化的分布状态。于是, 在铁磁体内出现许多自发磁化区域, 这样的每一个小区域称为磁畴。因此, 退磁场能最小是形成磁畴的主要原因。

图 3.20 是单轴晶体的磁畴形成示意图。(a) 图中整个晶体均匀磁化, 退磁场能最大; 于是, 晶体内形成两个和四个磁化方向相反的磁畴, 退磁场能稍有降低, 如 (b) 和 (c) 图所示; 当晶体内含有的 n 个磁畴时, 如图 (d), 晶体内的退磁场能仅为均匀磁化时的 $1/n$ 。

形成磁畴以后, 两个相邻磁畴之间存在着约为 10^3 原子数量级宽度的过渡层, 其自发磁化强度由一个磁畴的方向改变到另一个磁畴的方向。这种相邻磁畴之间的过渡层称为畴壁, 或畴壁。在畴壁内, 磁矩遵循能量最低原理, 按照一定的规律逐渐改变方向。畴壁内各个磁矩取向不一致, 必然增加交换能和磁晶各向异性能而构成畴壁能量。因此就不能单纯考虑降低退磁场能而在铁磁体内形成无限个磁畴, 而是要综合考虑退磁场能和畴壁能的作用, 由它们共同决定的能量最小值来确定磁畴的数目。因此, 在磁畴形成的过程中, 磁畴的数目和磁畴结构等, 应由退磁场能和畴壁能的平衡条件来决定。

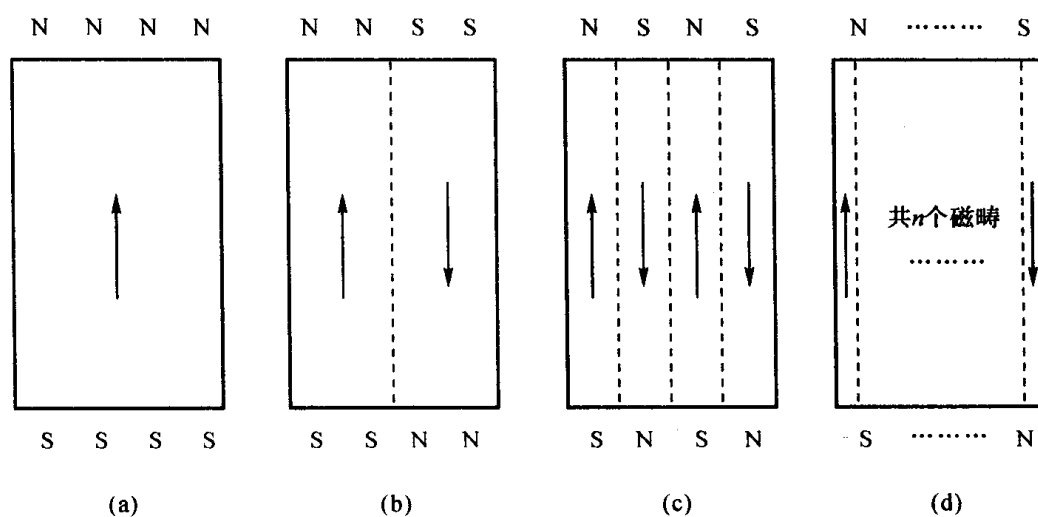


图 3.20 单轴晶体内磁畴的形成示例

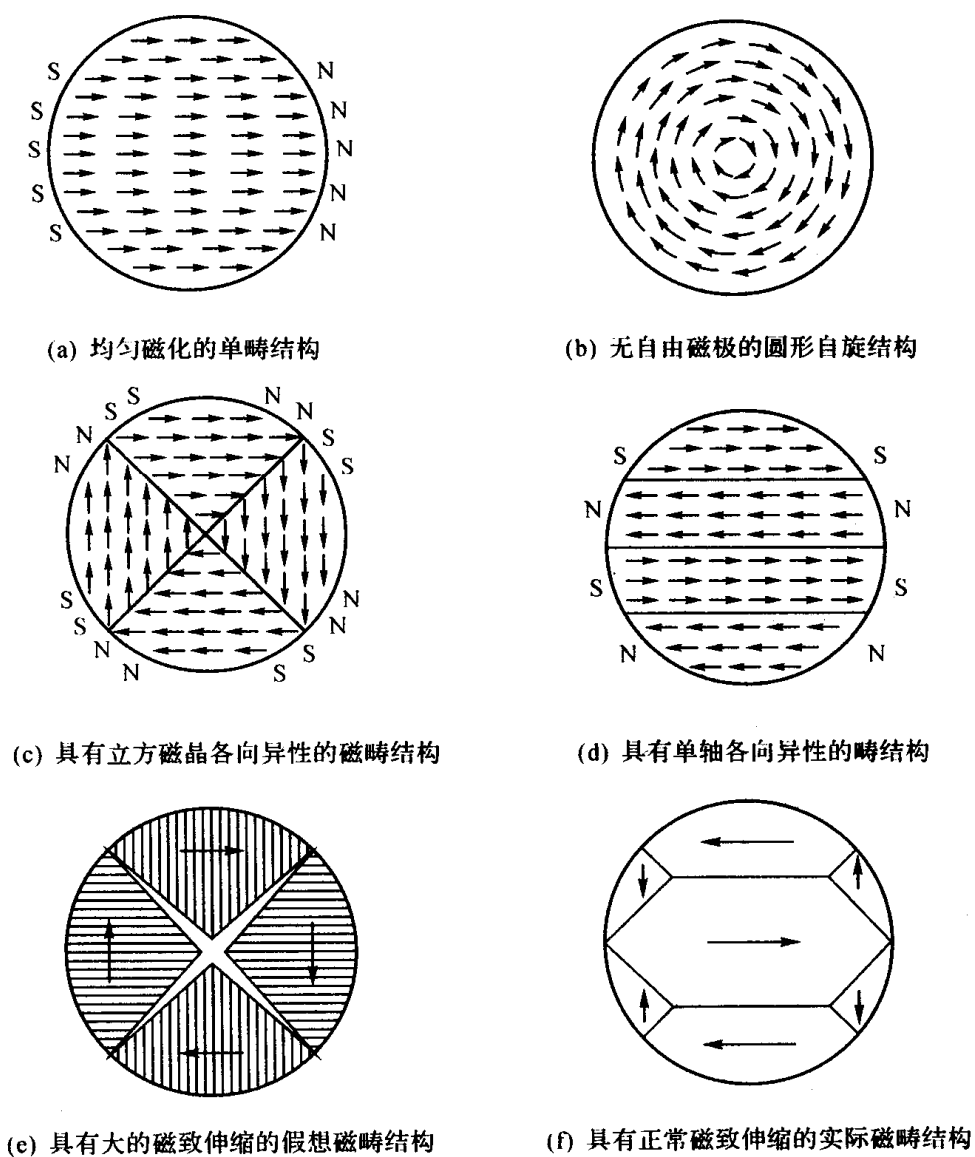


图 3.21 各种因素影响的磁畴结构

磁畴的形成与磁畴结构除了退磁场这个重要的影响因素外,还存在其他一些影响因素。考虑一个圆盘形铁磁体的磁化情况。如图 3.21 (a) 中所示,圆盘沿一个直径方向均匀磁化到饱和,则在圆盘边缘出现自由磁极 N 和 S,产生退磁能。

一种能消除退磁能的可能的自旋分布是如图 (b) 所示的圆形分布。由于磁化强度不发散,所以不出现自由磁极,退磁场能为零。但相邻自旋夹角不为零,产生交换能。在一些非晶膜材中,已经观察到了这种圆形自旋结构。

当铁磁材料磁晶各向异性很大时,自旋被迫平行于易磁化轴取向。于是,具有立方晶体结构的圆盘出现了如图 (c) 所示的磁畴结构,具有单易磁化轴的六角晶结构的圆盘出现了如图 (d) 所示的磁畴结构。伴随着表面磁极和磁畴的出现,圆盘铁磁体中产生了退磁场能和畴壁能。

如果铁磁体具有大的磁致伸缩 ($\lambda > 0$), 则磁畴由于磁致伸缩效应而伸长,于是晶格在畴边界处断开,如图 (e) 所示。当然,这只是假想情况。实际上 λ 通常很小,磁致伸缩效应并不能使晶格断裂,而在晶体中产生弹性能。为了使晶体中弹性能降低,磁化方向平行于某个易磁化轴的主磁畴体积增大,而磁化强度沿其他轴的磁畴体积减小。如图 (f) 所示。

晶体中的总能量是由上述几种能量综合构成,真实的磁畴结构由总能量的极小值来确定。

3.2.2 畴壁结构

磁畴壁是相邻两磁畴之间磁矩按一定规律逐渐改变方向的过渡层。在过渡层中,相邻磁矩既不平行,又离开易磁化方向。磁矩的不平行分布增加了交换能,同时与易磁化轴方向的偏离又导致了磁晶各向异性能的增加。因此畴壁具有一定的畴壁能。

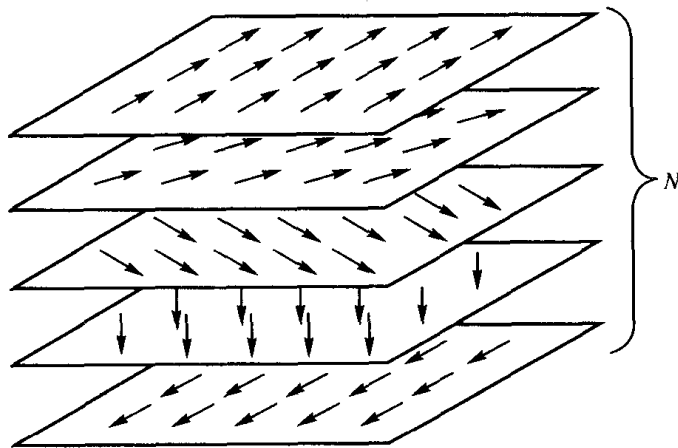


图 3.22 畴壁中自旋转动模型

下面采用一个简化模型来计算畴壁能。如图 3.22 所示,自旋经过 N 个原子层,从 $\theta = 0$ 转到 $\theta = 180^\circ$ 。

相邻两原子之间的交换能可表示为:

$$E_{ex} = -2AS^2 \cos \theta \quad 3.21$$

在磁畴内部相邻两原子的磁矩平行排列, $\theta = 0^\circ$, 其交换能为 $E_{ex} = -2AS^2$ 。取磁畴内部交换能做参考基准时,畴壁中相邻两原子的磁矩间的夹角为 θ 时,则产生交换能为:

$$E_{\text{ex}} = 2AS^2(1 - \cos \theta) = 4AS^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad 3.22$$

θ 很小, 取 $\sin \frac{\theta}{2} \approx \frac{\theta}{2}$, 则式 (3.5) 可简化为:

$$E_{\text{ex}} = AS^2 \theta^2 \quad 3.23$$

假设每层转过相同的角度, 则相邻两层自旋间的夹角 θ 等于 π/N 。对于点阵常数为 a 的简单立方晶格, 每个原子层中单位面积上的原子数为 $1/a^2$, 单位面积畴壁中最近邻自旋对的数目为 N/a^2 , 所以单位面积畴壁中贮存的交换能为:

$$\gamma_{\text{ex}} = \frac{N}{a^2} \cdot AS^2 \left(\frac{\pi}{N}\right)^2 = AS^2 \frac{\pi^2}{Na^2} \quad 3.24$$

式 (3.24) 说明, 畴壁中包括的原子层数越多, 即畴壁越厚, 在畴壁中引起的交换能增量越小。所以, 为了使畴壁中引起的交换能增量小一点, 畴壁中磁矩方向的改变只能采取逐渐过渡的形式, 而不能突变。

另一方面, 畴壁中每个自旋都偏离了易磁化轴方向, 所以在畴壁中将产生各向异性能。晶体的磁晶各向异性能量密度为:

$$E_K = K_1 \sin^2 \theta = \frac{1 - \cos 2\theta}{2} K_1 \quad 3.25$$

同样, 每层原子磁矩转过相等的角度 $\theta = \pi/N$, 则第 i 层原子的磁晶各向异性能增量为:

$$E_K = \frac{1 - \cos \left(\frac{2\pi}{N} i \right)}{2} K_1 \quad 3.26$$

在这个简单模型中, 每个原子层中单位面积畴壁体积为 $(1/a^2) \times a^3 = a$, 则单位面积畴壁中磁晶各向异性能为:

$$\gamma_K = \sum_{i=1}^N a \Delta E_K = \frac{NK_1 a}{2} - \frac{K_1 a}{2} \sum_{i=1}^N \cos \left(\frac{2\pi}{N} i \right) \quad 3.27$$

由于 N 很大, 当 i 由 1 增大到 N 时, θ 由零增大到 2π , 则式 (3.27) 中的第二项近似为零。于是单位面积畴壁中磁晶各向异性能增量可表示为:

$$\gamma_K = \frac{NK_1 a}{2} = \frac{K_1 \delta}{2} \quad 3.28$$

可以看出, 畴壁中的磁晶各向异性能随着畴壁厚度的增加而增加。畴壁越厚, 畴壁中的磁晶各向异性能就越大。

由式 (3.24) 和式 (3.28) 可得, 单位面积畴壁中的总能量为:

$$\gamma_w = \gamma_{\text{ex}} + \gamma_K = AS^2 \frac{\pi^2}{Na^2} + \frac{NK_1 a}{2} \quad 3.29$$

畴壁要具有一个稳定的结构必须满足畴壁中的交换能增量 γ_{ex} 和磁晶各向异性能增量 γ_K 的总和

为极小值的条件, 即 $\partial \gamma_w / \partial N = 0$, 得到:

$$-A \frac{S^2 \pi^2}{N^2 a^2} + \frac{K_1 a}{2} = 0 \quad 3.30$$

解得原子层数 N 为:

$$N = \frac{\pi S}{a} \sqrt{\frac{2A}{K_1 a}}$$

则畴壁厚度为:

$$\delta = \pi S \sqrt{\frac{2A}{K_1 a}} \quad 3.31$$

将式 (3.31) 代入到式 (3.29) 中, 即可求出单位面积的畴壁能量为:

$$\gamma_w = \frac{\sqrt{2}\pi S}{2} \sqrt{\frac{K_1 A}{a}} + \frac{\sqrt{2}\pi S}{2} \sqrt{\frac{K_1 A}{a}} = \sqrt{2}\pi S \sqrt{\frac{K_1 A}{a}} \quad 3.32$$

从式 (3.32) 可以看出, 当 $\gamma_{ex} = \gamma_k$ 时, γ_w 取极小值。图 3.23 中给出了畴壁中的 γ_w , γ_{ex} , γ_k 与畴壁厚度的关系。

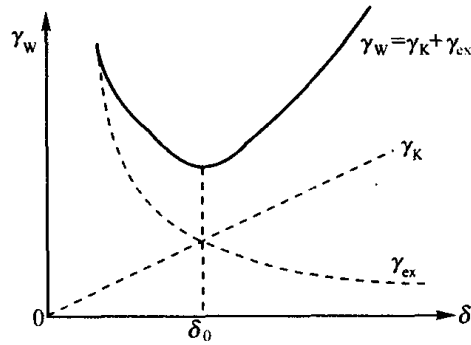


图 3.23 畴壁能量 γ_w 与厚度 δ 的关系

对于铁, $A=2.16 \times 10^{-21} \text{J}$, $S=1$, $K_1=4.2 \times 10^4 \text{J} \cdot \text{m}^{-3}$, $a=2.86 \times 10^{-10}$, 由式 (3.31) 和式 (3.32) 可粗略得估算出铁晶体内畴壁厚度和单位面积的畴壁能:

$$\delta = 3.14 \times \sqrt{\frac{2 \times 2.16 \times 10^{-21}}{4.2 \times 10^4 \times 2.86 \times 10^{-10}}} = 5.95 \times 10^{-8} \text{m}$$

$$\gamma_w = \sqrt{2} \times 3.14 \times \sqrt{\frac{4.2 \times 10^4 \times 2.16 \times 10^{-21}}{2.86 \times 10^{-10}}} = 2.50 \times 10^{-3} \text{J} \cdot \text{m}^{-1}$$

根据畴壁中磁矩的过渡方式, 可将畴壁分为布洛赫壁和奈尔壁两种类型。

大块铁磁晶体内的畴壁属于布洛赫壁。在布洛赫壁中, 磁化矢量从一个畴内的方向过渡到相邻磁畴内的方向时, 磁化始终保持平行于畴壁平面, 因而在畴壁面上无自由磁极出现, 这样就保证了畴壁上不会产生退磁场, 也能保持畴壁能为极小。在晶体的上下表面上却会出

现磁极，由于是大块晶体，表面上的磁极所产生的退磁场能比较小，对晶体内部产生的影响可以忽略不计。布洛赫壁结构如图 3.24 所示。

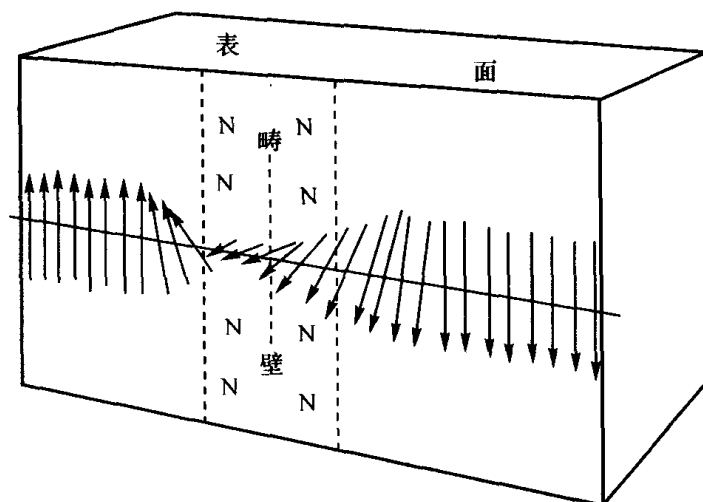


图 3.24 布洛赫壁结构

在极薄的磁性薄膜中，存在不同于布洛赫壁的畴壁模型。在这种畴壁中，磁矩围绕薄膜平面的法线改变方向，并且是平行于薄膜表面逐渐过渡的，而不是像布洛赫壁那样，磁化在畴壁平面内旋转。这种畴壁称为奈尔壁，如图 3.25 所示。这样在奈尔壁两侧表面上会出现磁极而产生退磁场。当奈尔壁的厚度 δ 比薄膜的厚度 L 大很多时，退磁场能会比较小。

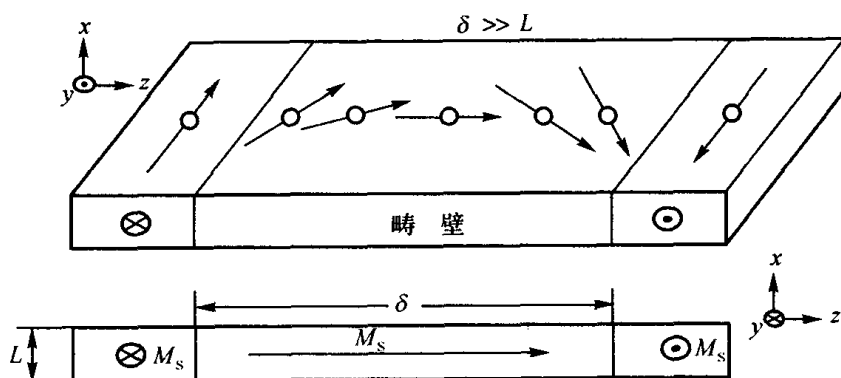


图 3.25 奈尔壁结构

布洛赫壁的畴壁能随着膜厚的减小而增加，奈尔壁的畴壁能随着膜厚的减小而减小。因此，对于较厚的块体铁磁材料，布洛赫壁稳定；而对于较薄的膜材，奈尔壁稳定。对于中间厚度的膜，两种类型畴壁的能量不相上下，将出现如图 3.26 所示的交叉壁，又称十字壁。由于薄膜出现奈尔壁后，样品内部出现了体磁荷，它的散磁场影响到周围原子磁矩的取向，因此在薄膜内部出现了这种特殊的十字壁，以减小奈尔壁上磁荷的影响，使畴壁能最低。

在一些文献和教材中，磁畴壁还有另外一种分类方法。根据畴壁两侧磁畴的自发磁化方向间的关系，将畴壁分为 180° 畴壁和 90° 畴壁。如果畴壁两侧磁畴的自发磁化强度的方向成 180° ，则称之为 180° 畴壁；如果畴壁磁畴的自发磁化强度间的夹角不是 180° ，而是 90° 、 109° 或 71° 等，统称为 90° 畴壁。

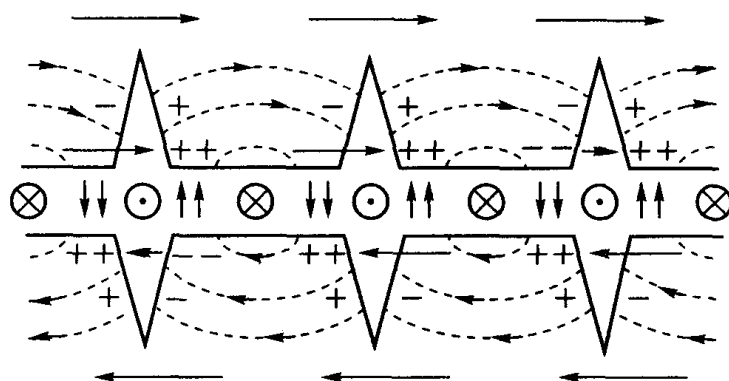


图 3.26 十字壁结构

3.2.3 磁畴结构

在完整理想的铁磁性晶体内部，磁畴结构通常表现为排列整齐，而且均匀地分布在晶体内各个易磁化轴的方向上。均匀铁磁体内部的磁畴结构有：开放型磁畴、闭合型磁畴以及表面树枝状磁畴结构等。另外还有两种特殊的磁畴结构：单畴和磁泡畴。当铁磁性晶体内部存在有空泡、搀杂、内应力、晶粒边界以及合金中的成分起伏等因素的作用时，磁畴的结构将会变得比较复杂。下面对这几种磁畴结构分别加以介绍。

一、均匀铁磁体的磁畴结构

1. 开放型磁畴结构

开放型磁畴结构又称片状磁畴结构，如 3.27 图所示。这种磁畴结构，会在磁体表面形成自由磁极，使磁体具有一定的退磁场能量。由畴壁能和退磁场能构成的总能量取极小值决定了磁体稳定状态下的磁畴结构。

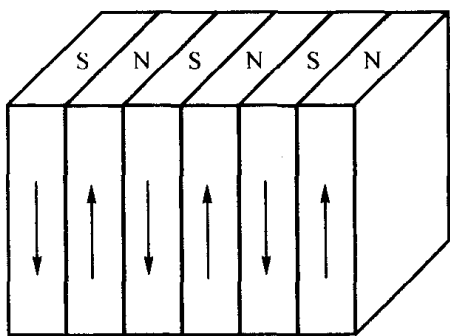


图 3.27 开放型磁畴结构

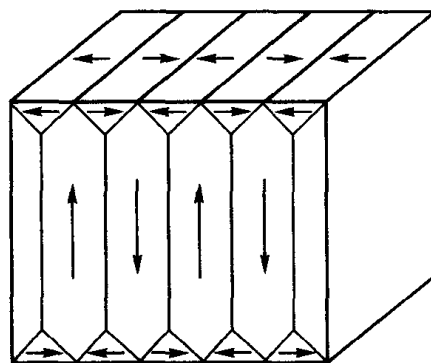


图 3.28 闭合型磁畴结构

2. 闭合型磁畴结构

在铁和镍这样易磁化轴个数多于 1 的立方晶体中，可通过产生磁化强度平行于晶体表面的闭合畴，来避免自由磁极的产生。常见的闭合型磁畴结构，如图 3.28 所示。它的主畴和闭合畴形成闭合磁路，使其上、下表面退磁场能为零。同时为了使主畴与闭合畴之间的畴壁面上不出现自由磁荷，畴壁与其两侧畴内的自发磁化强度 M_s 应成 45° 角度，以保证畴壁面上无退磁场。

3. 表面磁畴结构

当易磁化轴偏离晶体表面的法线方向时，主畴的自发磁化强度与样品表面不平行，表面

将出现自由磁极，于是闭合畴的形状大大改变。图 3.29 是在 FeSi 合金晶体倾斜的 (001) 表面上观察到的闭合畴结构，它呈冷杉树枝状图样。树枝状畴的作用是将晶体表面出现的部分自由磁极，从一个磁畴转移到相邻磁畴。图 3.30 为这种树枝状磁畴结构的图解。

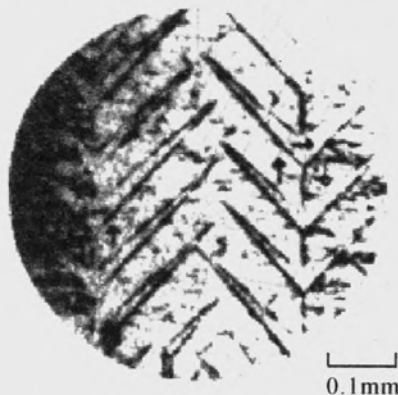


图 3.29 在 Fe+4%Si 晶体的倾斜的 (001) 面上观察到的树枝状磁畴的粉纹图

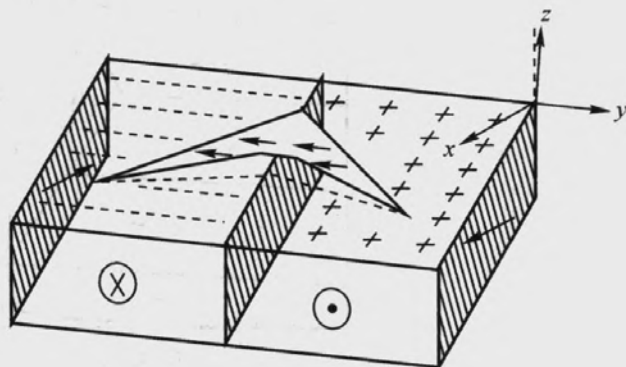


图 3.30 树枝状磁畴结构示意图

对于单易磁化轴晶体，如果形成闭合型磁畴结构，将会引入磁晶各向异性性能，使其晶体内的总能量增加。如在单易磁化轴晶体表面出现圆锥形磁畴结构，则既可降低表面退磁场能，同时又使畴壁能不会太大。图 3.31 为表面垂直于易轴的单轴晶体的表面圆锥形磁畴结构。

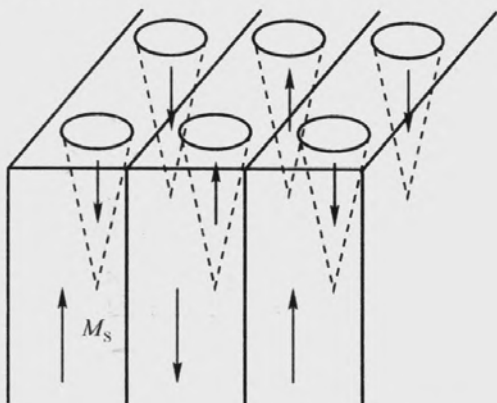


图 3.31 表面圆锥形磁畴结构示意图

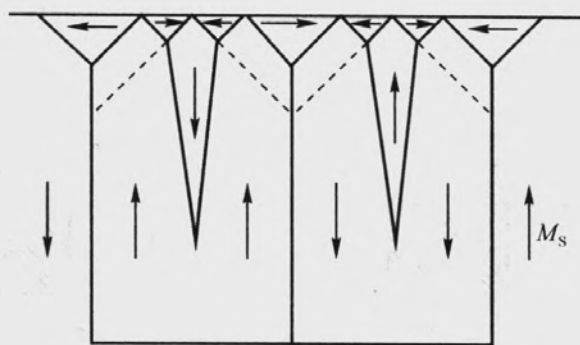


图 3.32 表面匕首封闭畴结构示意图

还有一种情况就是，减小闭合畴的体积，使其表面闭合畴发生分裂，并在晶体内部形成锥形或匕首封闭畴，这样就降低了闭合畴的磁晶各向异性性能。这种情况不仅在单轴各向异性晶体中存在，而且在多易磁化轴晶体中同样会出现。图 3.32 为晶体表面匕首封闭畴结构示意图。

二、非均匀铁磁体的磁畴结构

实际上，理想均匀的铁磁体是很少的。一般的磁性材料是多晶体，而且结构不均匀，有的内部存在杂质和空隙，有的存在一定的内应力，这样就会造成很复杂的磁畴结构。

在多晶体中晶粒的方向是杂乱无章的，而且每个晶粒都有自己的易磁化方向。一般情况下，由于晶界两侧晶粒的取向不同，在晶粒边界面上会出现自由磁极，引起退磁场能的增加。图 3.33 是多晶体中磁畴结构的简单示意图。可以看到，磁化方向通过晶粒边界时虽然转了一个方向，但磁力线仍然是连续的。这样，晶粒边界上的自由磁极被抵消，退磁场能降低，结构稳定。

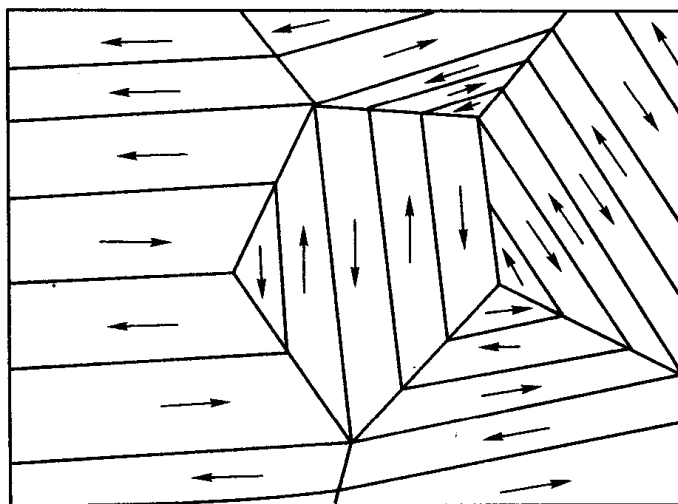


图 3.33 多晶中的磁畴结构

铁磁体内含有非磁性的掺杂物或空隙会使磁畴结构变得比较复杂。当磁性材料内包含有杂物或空隙时，接触面上会有自由磁极出现（如图 3.34 (a) 所示），产生退磁场，如图 (b) 所示。磁极周围的退磁场同原来的磁化方向存在很大的差别，局部地区甚至相差到 90° 。于是退磁场在这些地方产生新的磁化，形成掺杂物或空隙上附着的次级畴，如图 (c) 所示。新磁畴的产生，一定程度上降低了掺杂物或空隙处产生的退磁场能。

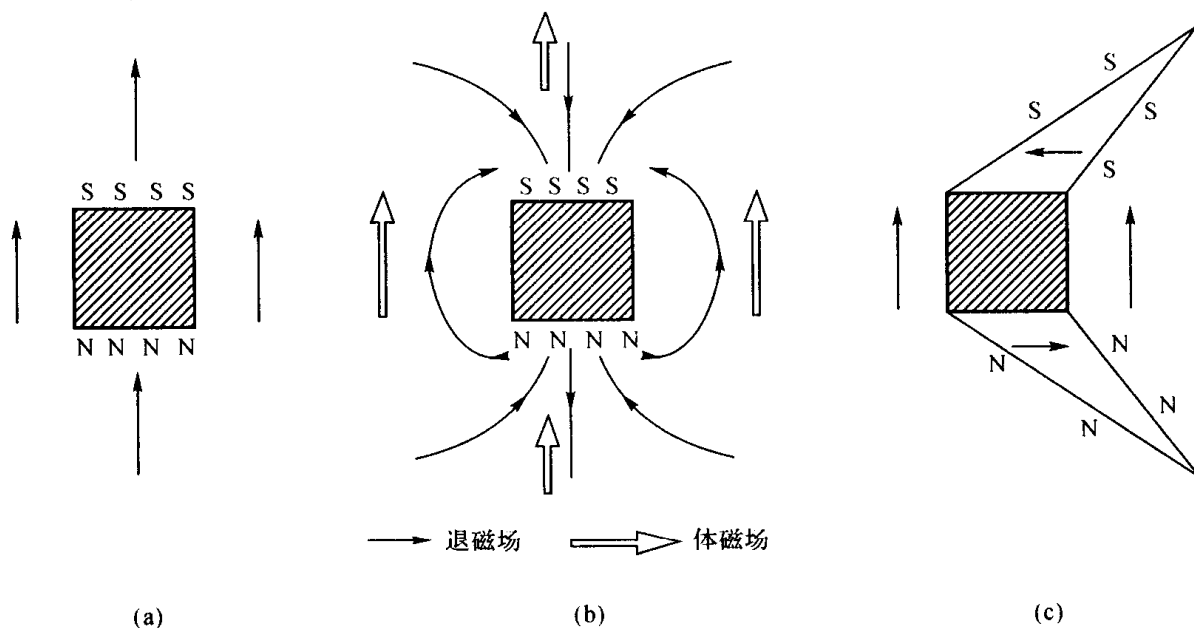


图 3.34 杂质或空隙的磁畴

杂质或空隙对畴壁位置也有很大影响。考察下面两种情况：一种是杂质或空隙位于一个磁畴中，畴壁位于杂质附近如图 3.35 (a) 所示；另一种是畴壁位于杂质或空隙中心处，如图 3.35 (b) 所示。在图 (a) 中，杂质或空隙位于磁畴中，其附近退磁场能很大；在图 (b) 中，畴壁位于杂质中心处，一方面其退磁场能与 (a) 中情况相比，降低了约一半，另一方面由于畴壁面积的减小，畴壁能降低。因此与 (a) 中的情况相比，当畴壁位于 (b) 中所指的杂质或空隙中心处时，总能量最低，结构最稳定。如果要使畴壁从杂质或空隙处离开，就需要外场提供一定的能量，也就是说需要外力做功。通常材料中杂质和空隙越多，畴壁移动

也就越困难。

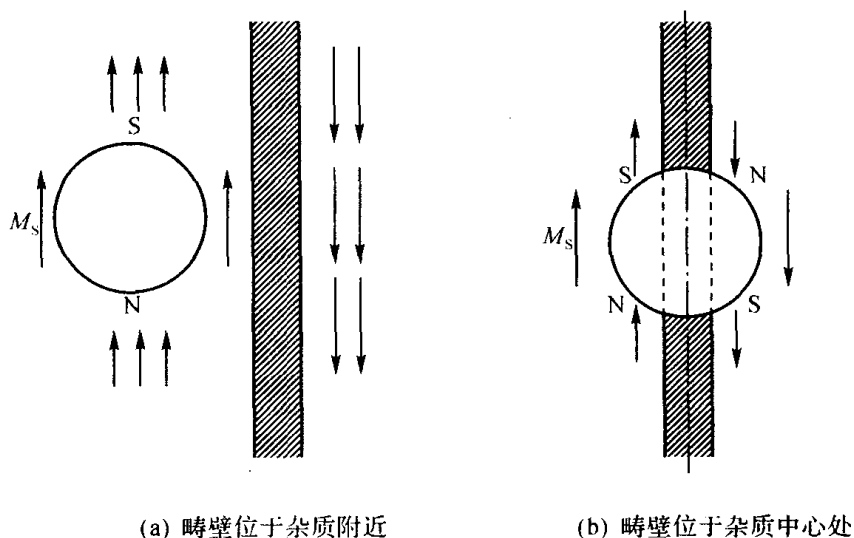


图 3.35 杂质对畴壁位置的影响

磁畴自发磁化强度的取向取决于晶体内总自由能的极小值。当晶体内存在有应力时，磁畴的自发磁化强度取向应取决于晶体内磁晶各向异性能 F_K 和磁弹性能 F_σ 的极小值。这里假设磁弹性能 F_σ 远大于磁晶各向异性能 F_K ，而仅仅考虑磁弹性能 F_σ 的作用。当晶体内存在着均匀作用的拉应力时，受磁弹性能 F_σ 的作用，晶体具有沿张力方向的单轴各向异性，因而在晶体内部 180° 畴壁是稳定的；当晶体内存在均匀作用的压应力时，受磁弹性能 F_σ 的作用，晶体具有垂直压应力方向的单轴各向异性，此时 180° 畴壁也是稳定的。

当晶体内的应力不均匀分布时，晶体内的磁弹性能 F_σ 存在各向异性分布，因而自发磁化强度方向随着磁弹性能 F_σ 变化。因此，当存在不均匀应力分布时，晶体内的磁畴结构变得比较复杂。图 3.36 为晶体中存在两种情况的应力分布时所分别对应的磁畴结构。(a) 中，应力的大小发生变化，磁畴内 M_s 方向与应力平行或反平行，因此在晶体内将形成 180° 畴壁结构；(b) 中，在应力大小变化的同时，应力的方向也发生变化，因此在应力性质变化处存在 90° 畴壁。

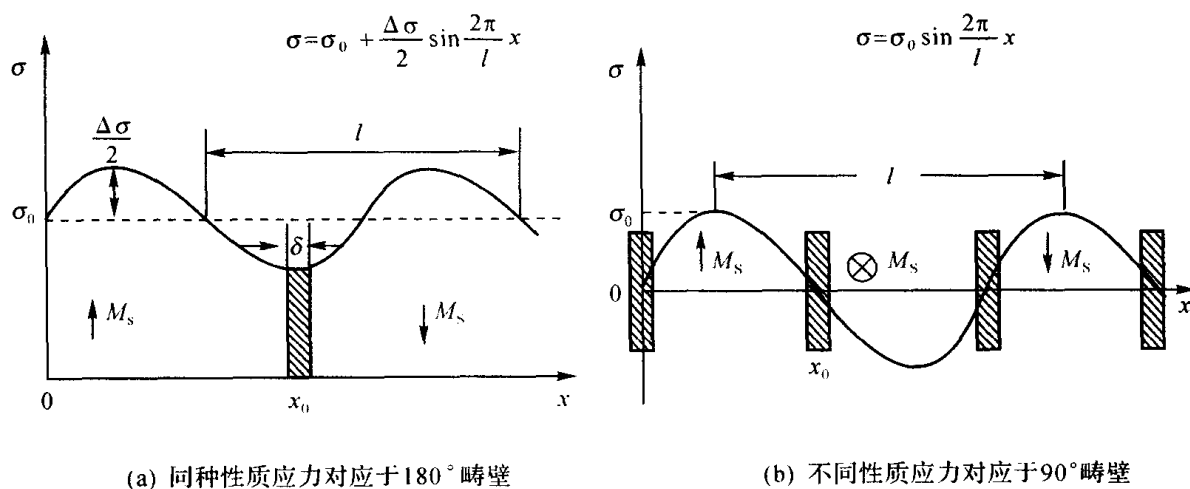


图 3.36 不同应力在晶体中对应不同的磁畴结构

三、单畴

之前已经介绍到, 为了降低退磁场能, 保持总能量最低, 在大块材料中, 以多畴结构最为稳定。多畴的大块材料, 只有在很强的外磁场作用下, 才被磁化至饱和状态, 整块材料内的自发磁化强度基本上取在一个磁化方向上, 近似于一个单畴, 此时磁体内的包含外磁场能在内的总能量最低。铁磁晶体材料的尺寸变小时, 内部包含的磁畴会相应的减少。当铁磁材料的晶体尺寸变得很小, 不再是大块材料时, 其成为多畴时的畴壁能比单畴的退磁场能还要高, 这时材料将不再分畴, 形成单畴结构, 此时铁磁体具有最低的能量。这样的颗粒称为单畴颗粒。

铁磁体颗粒尺寸小于某一尺寸时, 整个晶体成为一个单畴, 能量最低, 结构最稳定。这个尺寸称为单畴的临界尺寸。铁磁体大于临界尺寸时, 具有多畴结构; 小于临界尺寸时, 则为单畴结构。临界尺寸为铁磁体成为单畴结构的最大尺寸。

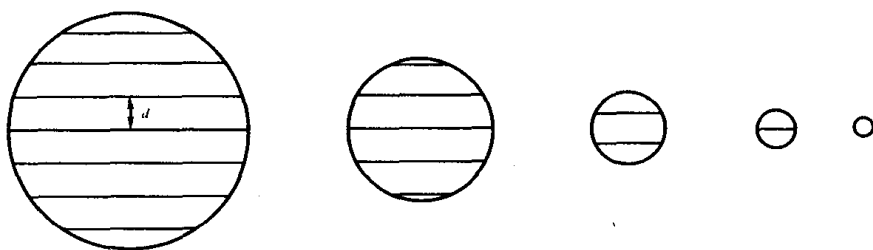


图 3.37 磁畴数目随铁磁性颗粒大小的变化关系

现考虑半径为 r 的球形铁磁性粒子的情况。若这个球被分成多个磁畴, 每个畴的宽度为 d , 如图 3.37 所示, 则总的畴壁能大体为:

$$E_{\gamma} = \gamma \times (\pi r^2) \frac{2r}{d} = \frac{2\pi r^3 \gamma}{d} \quad 3.33$$

其中, γ 为单位面积的畴壁能。磁性粒子的退磁场能可粗略的估计为单畴颗粒退磁场能的 $d/2r$ 倍, 且对于球形颗粒, 退磁因子 $N=1/3$, 则粒子的退磁场能为:

$$E_d = \frac{d}{2r} F_d V = \frac{d}{2r} \cdot \frac{1}{2} \mu_0 N M_s^2 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{1}{9} \pi \mu_0 M_s^2 r^2 d \quad 3.34$$

式中, F_d 为单畴颗粒单位体积的退磁场能。则磁性粒子的总能量为:

$$E = E_d + E_{\gamma} \quad 3.35$$

粒子总能量取极小值时的磁畴结构最稳定, 此时 $\partial E / \partial d = 0$, 即

$$-\frac{2\pi r^3 \gamma}{d^2} + \frac{1}{9} \pi \mu_0 M_s^2 r^2 = 0 \quad 3.36$$

求出:

$$d = \sqrt{\frac{18r\gamma}{\mu_0 M_s^2}} \quad 3.37$$

这时, 磁畴结构最为稳定。由式 (3.37) 看出, 随着粒子半径 r 减小, 磁畴宽度也随 \sqrt{r} 成正

比例减小,所以在球中的磁畴数目也减少,最后在临界半径 r_c 之下变为单畴结构。在临界半径时, $d=2r_c$, 求出:

$$r_c = \frac{9\gamma}{2\mu_0 M_s^2} \quad 3.38$$

上面讨论的是单易磁化轴晶体材料的临界尺寸的求法。对于其他不同的晶体材料,单畴临界尺寸的估算方法是不同的,求出的临界尺寸也不相同。凡是颗粒小于这个临界尺寸的,将成为单畴。

单畴颗粒内不存在畴壁,不会有畴壁位移磁化过程,只有磁畴转动磁化过程,因此磁化和退磁都比较困难。若磁晶各向异性较强时,则用这种颗粒作成永磁材料会具有高的矫顽力,在永磁材料的制备工艺中,通常采用粉末法来提高材料的矫顽力。软磁材料则刚好与永磁材料相反,在制备过程总应避免颗粒太小,以免成为单畴,降低磁导率。

四、磁泡

磁泡是在一些薄膜磁性材料中出现的一种圆柱形磁畴。这种圆柱形磁畴最早在钙钛石型铁氧体中发现,随后在磁性石榴石等一系列材料中也相继发现。在这些磁性材料的薄膜中,退磁状态下可以观察到很多蜿蜒曲折的条状磁畴;在垂直于膜面方向上施加一个外磁场,条状磁畴会收缩,而当外磁场达到一定大小时,就会收缩成圆柱状磁畴。在法拉第效应偏光显微镜下,这些圆柱形磁畴在材料的表面上为圆形,犹如表面上浮着的水泡,故称圆柱形磁畴为磁泡。图 3.38 为这种磁泡畴的示意图。磁泡的直径一般在 $1\sim 100\mu\text{m}$ 的范围,其直径随着材料和外磁场的强弱而变化。

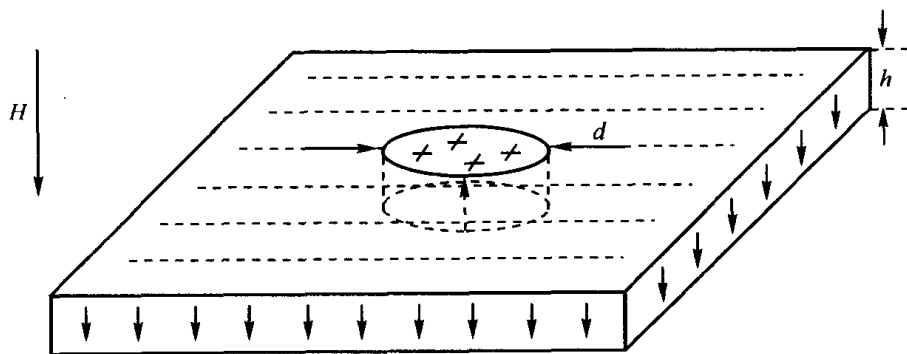
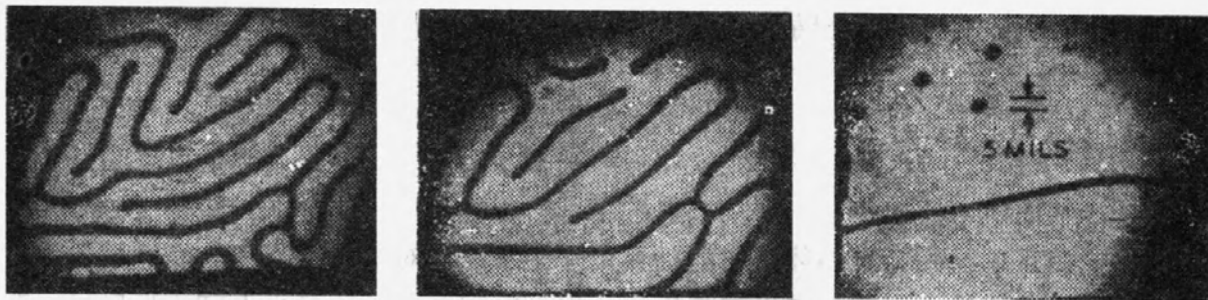


图 3.38 磁泡结构示意图

形成磁泡的首要条件是磁性薄膜具有磁单轴各向异性,其易磁化轴垂直膜面,且等效磁晶各向异性场大于垂直膜面的退磁场。磁泡的形成过程如图 3.39 所示。当外磁场强度 H 为零时,薄膜内自发磁化而形成条状磁畴。当垂直膜面方向施加小的外磁场后,与外磁场方向一致的条状磁畴体积增大,与外磁场反向的条状磁畴体积缩小。当外磁场强度增加到一定大小时,沿外磁场取向的磁畴占据了大部分体积,而那些与外磁场方向相反的磁畴收缩变小为孤立的圆柱形磁畴,即为磁泡。外加磁场继续增大,磁泡直径会随着变小,当外磁场 H 达到某一数值时,磁泡会消失。

形成磁泡的单晶薄膜中,磁化仅存的两种取向都平行于易磁化轴,因此不具有磁晶各向异性。所以,在薄膜材料中与磁泡相关的能量主要有:畴壁能 E_w 、外磁场能 E_H 和退磁场能 E_d 。



(a) 零外加磁场

(b) 小外加磁场

(c) 大外加磁场

图 3.39 磁泡的形成过程

(1) 畴壁能 圆柱形磁畴的高度为 h , 半径为 r , 畴壁能密度为 γ , 则圆柱形磁畴的畴壁能为:

$$E_w = 2\pi r h \gamma \quad 3.39$$

(2) 外磁场能 磁泡内的磁化矢量与外磁场方向, 而基体的磁化方向与外磁场方向相同, 因此形成磁泡所需要的外磁场能密度为:

$$F_H = (-\mu_0 M_s H \cos 180^\circ) - (-\mu_0 M_s H \cos 0^\circ) = 2\mu_0 M_s H \quad 3.40$$

所以, 磁泡的外磁场能为:

$$E_H = 2\mu_0 M_s H \cdot \pi r^2 h = 2\pi r^2 h \mu_0 M_s H \quad 3.41$$

(3) 退磁场能 磁泡的退磁场能的确定比较复杂, 它不仅与圆柱状畴两端的磁极有关, 还与圆柱状磁极周围表面上的磁极有关。这里直接引入 Thiele 对退磁场能的推导结果:

$$\frac{\partial E_d}{\partial r} = -(2\pi h^2)(\mu_0 M_s^2) F\left(\frac{2r}{h}\right) \quad 3.42$$

其中 $F\left(\frac{2r}{h}\right)$ 是以 $\left(\frac{2r}{h}\right)$ 为变量的函数。

因此, 一个圆柱状磁畴的总能量为:

$$E = 2\pi r h \gamma + 2\pi r^2 h \mu_0 M_s H + E_d \quad 3.43$$

在稳定状态下, 磁畴能量取最小值, 应满足:

$$\frac{\partial E}{\partial r} = 2\pi h \gamma + 4\pi r h \mu_0 M_s H - (2\pi h^2)(\mu_0 M_s^2) F\left(\frac{2r}{h}\right) = 0 \quad 3.44$$

将等式两端同除以畴壁面积项 $(-2\pi r h)$, 可得:

$$\frac{1}{2\pi r h} \frac{\partial E}{\partial r} = \frac{1}{r} \gamma + 2\mu_0 M_s H - \frac{h}{r} \mu_0 M_s^2 F\left(\frac{2r}{h}\right) = 0 \quad 3.45$$

上式具有一定的物理意义：等式右边第一项和第二项均为负，代表作用在畴壁上的压缩压强；等式右边第三项为正，代表作用在畴壁上的扩张压强。磁泡稳定时，畴壁两边所受的压强相等， $\frac{1}{2\pi rh} \frac{\partial E}{\partial r} = 0$ 。

为了便于数学处理，将上式除以 $\frac{h}{r} \mu_0 M_s^2$ ，并用泡径 d 代替 $2r$ ，有：

$$\frac{\gamma}{h\mu_0 M_s^2} + \frac{d}{h} \cdot \frac{H}{M_s} - F\left(\frac{d}{h}\right) = 0 \quad 3.46$$

上式中第二项和第三项皆为无量纲量，则第一项也应是无量纲的。令 $l = \frac{\gamma}{\mu_0 M_s^2}$ ，则其与 h 一样具有长度量纲，它代表了与材料性能有关的特征长度。于是上式可简单地表示为：

$$\frac{l}{h} + \frac{d}{h} \cdot \frac{H}{M_s} - F\left(\frac{d}{h}\right) = 0 \quad 3.47$$

当具体薄膜材料确定以后，相应的 l ， h ， M_s 值随之确定。这样就可以通过式 (3.47) 求出不同外磁场 H 下相应的 $\frac{d}{h}$ 值，继而求得稳定状态下的 d 值。根据 Thiele 的推导，函数 $F\left(\frac{d}{h}\right)$ 表示如下：

$$F\left(\frac{d}{h}\right) = \frac{2}{\pi} \left(\frac{d}{h}\right)^2 \left\{ \left(1 + \frac{h^2}{d^2}\right)^{1/2} E\left[\left(1 + \frac{h^2}{d^2}\right)^{-1}\right] - 1 \right\} \quad 3.48$$

式中 E 为第二类完全椭圆积分。

当 $\frac{d}{h} < 1$ 时，函数 $F\left(\frac{d}{h}\right)$ 可展开为级数形式：

$$F\left(\frac{d}{h}\right) = \frac{d}{h} - \frac{2}{\pi} \left(\frac{d}{h}\right)^2 + \frac{1}{4} \left(\frac{d}{h}\right)^3 - \frac{3}{64} \left(\frac{d}{h}\right)^5 + \frac{5}{256} \left(\frac{d}{h}\right)^7 + \dots \quad 3.49$$

当 $\frac{d}{h} > 1$ 时，函数 $F\left(\frac{d}{h}\right)$ 可展开为：

$$F\left(\frac{d}{h}\right) = \frac{1}{\pi} \left\{ \left[\frac{1}{2} + \frac{3}{32} \left(\frac{d}{h}\right)^2 - \frac{3}{64} \left(\frac{d}{h}\right)^4 + \frac{665}{24576} \left(\frac{d}{h}\right)^6 + \dots \right] \right. \\ \left. + \left[1 - \frac{1}{8} \left(\frac{d}{h}\right)^2 + \frac{3}{64} \left(\frac{d}{h}\right)^4 - \frac{25}{1024} \left(\frac{d}{h}\right)^6 + \dots \right] \ln \left| 4 \frac{d}{h} \right| \right\} \quad 3.50$$

鉴于函数 $F\left(\frac{d}{h}\right)$ 的复杂性, 通常采用作图法求解式 (3.47)。取

$$y_1 = \frac{l}{h} + \frac{H}{M_s} \frac{d}{h} \quad 3.51$$

$$y_2 = F\left(\frac{d}{h}\right) \quad 3.52$$

y_1 代表以 $\frac{d}{h}$ 为自变量, 截距为 $\frac{l}{h}$ 、斜率为 $\frac{H}{M_s}$ 的直线; y_2 代表由式 (3.52) 确定的曲线。图

3.40 中表示出 y_1 直线和 y_2 曲线。则式 (3.47) 可改写成下面形式:

$$y_1 - y_2 = 0 \quad 3.53$$

图 3.40 中曲线 y_1 和 y_2 的交点, 即为式 (3.53) 的解。下面我们对图中给出的不同情况下的解进行讨论。

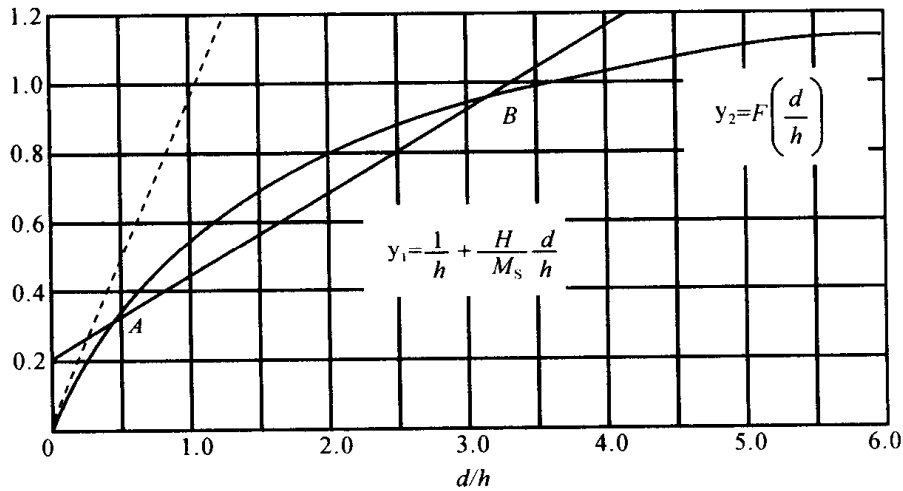


图 3.40 圆柱形磁畴尺寸的图解法

(1) 当外加磁场 H 大于零而小于某一值时, y_1 和 y_2 有两个交点, 在图 3.40 中用 A 和 B 表示。这两点都代表磁泡的畴壁处于平衡状态, 即 y_1 代表的畴壁压缩力等于 y_2 代表的畴壁扩张力。但是, A 、 B 两点并非都是平衡稳定的解。在 A 点, 当 d/h 偏离 A 点稍有增加时, $y_2 > y_1$, 表示畴壁扩张力大于压缩力, 导致 d/h 进一步增大; 当 d/h 偏离 A 点稍有减小时, $y_2 < y_1$, 表示畴壁压缩力大于扩张力, 导致 d/h 进一步减小。因此, A 点代表磁畴处于非稳定状态。对于 B 点做同样的分析, 可以发现 B 点所代表的是磁畴处于稳定状态。由交点 B 所对应的 d/h 值, 可以得到磁泡半径 d 的数值。随着外磁场的增加, 直线 y_1 的斜率变大, B 点所对应的 d/h 值将随之变小。也就是说, 当磁性薄膜确定以后, 磁泡的直径随着外磁场的增加而减小。

(2) 继续增大外磁场, 直线 y_1 的斜率逐渐增大, A 、 B 两点渐渐靠近而合成一点 C , 直线 y_1 和曲线 y_2 相切。在切点两侧, 都是 y_1 大于 y_2 , 即畴壁压缩力大于扩张力, 因此磁泡在该

点处的状态是不稳定的。对于一定的材料而言,磁泡存在一最小临界直径 d_{\min} ,该临界直径与某一最大外磁场 H_{CO} 相对应。

(3) 外磁场 H 继续增大, y_1 直线离开 y_2 曲线,两曲线不再有交点。压缩力大于扩张力,磁泡破灭。

对于一定的材料,其特征长度 $l = \frac{\gamma}{\mu_0 M_s^2}$ 是一定的。因此,磁性薄膜厚度 h 越大, l/h 越

小,对应于 $y_1 y_2$ 相切时的斜率 H/M_s 也就越大,外磁场 H 的上限越高。但是,无论如何, H/M_s 都不会超过一个极限值,即曲线 y_2 的最大斜率。曲线 y_2 在原点处具有最大斜率 1,因此,要形成磁泡,必须满足 $H/M_s < 1$ 。同时,为了形成磁泡,施加的外磁场必须与磁泡的磁化方向相反。因此,能够产生磁泡的外磁场范围为:

$$0 < H < M_s \quad 3.54$$

由于磁泡内的磁化方向与磁泡外基体的磁化方向相反,所以磁泡产生的退磁场 H_d 便与薄片的磁化方向相同,其作用是使磁泡退磁。为了克服这一退磁作用,必须有一数值较大、方向与退磁场 H_d 相反的磁场,才能保证磁泡稳定的存在。该磁场便是材料的单轴各向异性等效

场 H_K 。薄膜中磁泡的退磁场 $H_d = M_s$,单轴各向异性材料的 H_K 为 $H_K = \frac{2K_{U1}}{\mu_0 M_s}$,因此磁泡材

料的 K_{U1} 必须满足要求:

$$K_{U1} > \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 \quad 3.55$$

为了使磁泡能够快速的进行信息传输,还需要考察它的动态特性。定义在单位强度磁场下产生的畴壁运动速度为磁泡的迁移率。对于圆柱形磁泡,在略去畴壁的惯性效应(即略去畴壁的有效质量)、并设在畴壁运动过程中形状不变的情况下,由畴壁运动的能量方程和运动方程可求出畴壁的迁移率为:

$$\mu_w = \frac{2\gamma}{a} \sqrt{\frac{A}{K_{U1}}} \quad 3.56$$

式中, γ 为旋磁比, α 为旋磁阻尼系数, A 为交换能常数, K_{U1} 为磁晶各向异性常数。由上式可得,为了使磁泡运动具有较高的迁移率,要求材料的 K_{U1} 不能太大。

磁泡体积小,并能高速转移,用它作为电子计算机中的存储器或传输和逻辑器件,将会在很大程度上增加存储量,提高计算速度。利用磁泡的移动,可以构成移位存储器。通过控制磁泡的产生和消失,将磁泡的产生和消失作为写“1”和“0”,这样就可以制成磁泡存储器。因此,磁泡理论和技术的研究已成为一个十分引人注目的领域。

3.3 技术磁化

3.3.1 磁化机制

磁性材料的基本特点是存在自发磁化和磁畴。材料处于磁中性状态时,由于不同磁化方

向磁畴的杂乱无规排序,使得在比磁畴尺寸大得多的区域内,其宏观磁化强度为零。磁性材料在受外磁场作用时,向着外磁场方向发生磁畴转动或畴壁位移,原有的磁畴消失,新的磁畴产生。随着磁场的增大,最终所有磁畴都取外磁场方向,磁体被磁化到饱和。这种磁性材料由磁中性状态变到磁饱和状态的过程,称为磁化过程;反之,从磁饱和状态回到退磁状态的过程,称为反磁化过程。铁磁体在外场作用下通过磁畴转动和畴壁位移实现宏观磁化的过程称为技术磁化。本节主要讨论技术磁化过程。

磁性材料的磁化,实质上是材料受外磁场的作用,其内部的磁畴结构发生变化。沿外磁场强度 H 方向上的磁化强度 M_H 可以表示为:

$$M_H = \frac{\sum_i M_s V_i \cos \varphi_i}{V_0} \quad 3.57$$

式中, V_i 为材料内第 i 个磁畴的体积; φ_i 为第 i 个磁畴的自发磁化强度 M_s 与外磁场强度 H 方向间的夹角; V_0 为块体材料的体积。

当外磁场强度 H 改变 ΔH 时,相应的磁化强度的改变为 ΔM_H 。则由式 (3.57) 可得:

$$\Delta M_H = \sum_i \left[\frac{M_s \cos \varphi_i \Delta V_i}{V_0} + \frac{M_s V_i \Delta(\cos \varphi_i)}{V_0} + \frac{V_i \cos \varphi_i \Delta M_s}{V_0} \right] \quad 3.58$$

式中,等式右边第一项表示各个磁畴内的 M_s 的大小和取向 φ_i 都不改变,仅仅磁畴体积发生了改变,从而导致的磁化。在这个过程中,接近于外磁场强度 H 方向的磁畴体长大,而与外磁场强度 H 反向的磁畴体积缩小。磁畴体积发生变化,相当于磁畴间的畴壁发生位移,所以被称为畴壁位移磁化过程。第二项表示各个磁畴内 M_s 的大小和磁畴体积 V_i 均不变,仅仅磁畴中 M_s 与 H 间的夹角 φ_i 发生了改变,即磁畴的 M_s 相对于 H 发生了转动,从而导致了磁化,称为磁畴的转动磁化过程。第三项表示 V_i 和 φ_i 均不变,只有磁畴内本身的自发磁化强度 M_s 的大小发生了改变,从而导致了磁化,称为顺磁磁化过程。顺磁磁化过程对磁化的贡献很小,只能在外磁场强度很强时才会显现出来。它实际上是强外磁场一定程度上克服原子磁矩的热扰动导致磁化强度的增加。于是得出,磁化过程的磁化机制有三种:①磁畴壁的位移磁化过程;②磁畴转动磁化过程;③顺磁磁化过程。上述三种磁化机制对铁磁体的磁化贡献可表示为:

$$\Delta M_H = \Delta M_{\text{位移}} + \Delta M_{\text{转动}} + \Delta M_{\text{顺磁}} \quad 3.59$$

技术磁化过程只包括畴壁位移磁化过程和磁畴转动磁化过程,可表示为:

$$\Delta M_H = \Delta M_{\text{位移}} + \Delta M_{\text{转动}} \quad 3.60$$

根据大多数铁磁体磁化曲线的变化规律,技术磁化过程通常可以分为四个阶段:(1)弱磁场范围内的可逆畴壁位移;(2)中等磁场范围内的不可逆畴壁位移;(3)较强磁场范围内的可逆磁畴转动;(4)强磁场下的不可逆磁畴转动。

对于一种磁性材料而言,其磁化过程以其中一种或几种磁化机制为主,不一定包括全部的四种磁化机制。对于一般软磁材料,其磁化过程以畴壁位移磁化为主,并且如果在畴壁位移磁化过程中已经发生了不可逆畴壁位移,则在材料中将不会出现不可逆磁畴转动。因此,在一般软磁材料中不会发生不可逆畴转磁化过程。对于单畴颗粒材料,仅存在单纯畴转磁化过程,才有条件发生不可逆畴转磁化。

图 3.41 (a) 是一个典型的磁畴结构, 它是从 K_1 值为正的 Si-Fe 晶体的 (001) 面上观察到的, 包含 180° 畴壁和 90° 畴壁。在平行于易磁化轴方向施加外磁场, 磁化方向与磁场方向平行的磁畴体积增大, 反方向磁畴体积减小。外磁场继续增大, 最终阴影区域扩展到整个样品。如图 (b) 所示。上述磁化过程便是磁畴移动过程。

当施加的外磁场平行于 [110] 轴时, 磁化方向与磁场方向最接近的磁畴体积增大, 阴影区面积增加, 最终只剩下磁化强度方向分别平行于 [100] 和 [010] 的两种磁畴。此时, 进一步增大外磁场, 磁畴的磁化强度将偏离易轴, 转动到外磁场方向, 即为磁畴转动磁化过程。如图 (c) 所示。

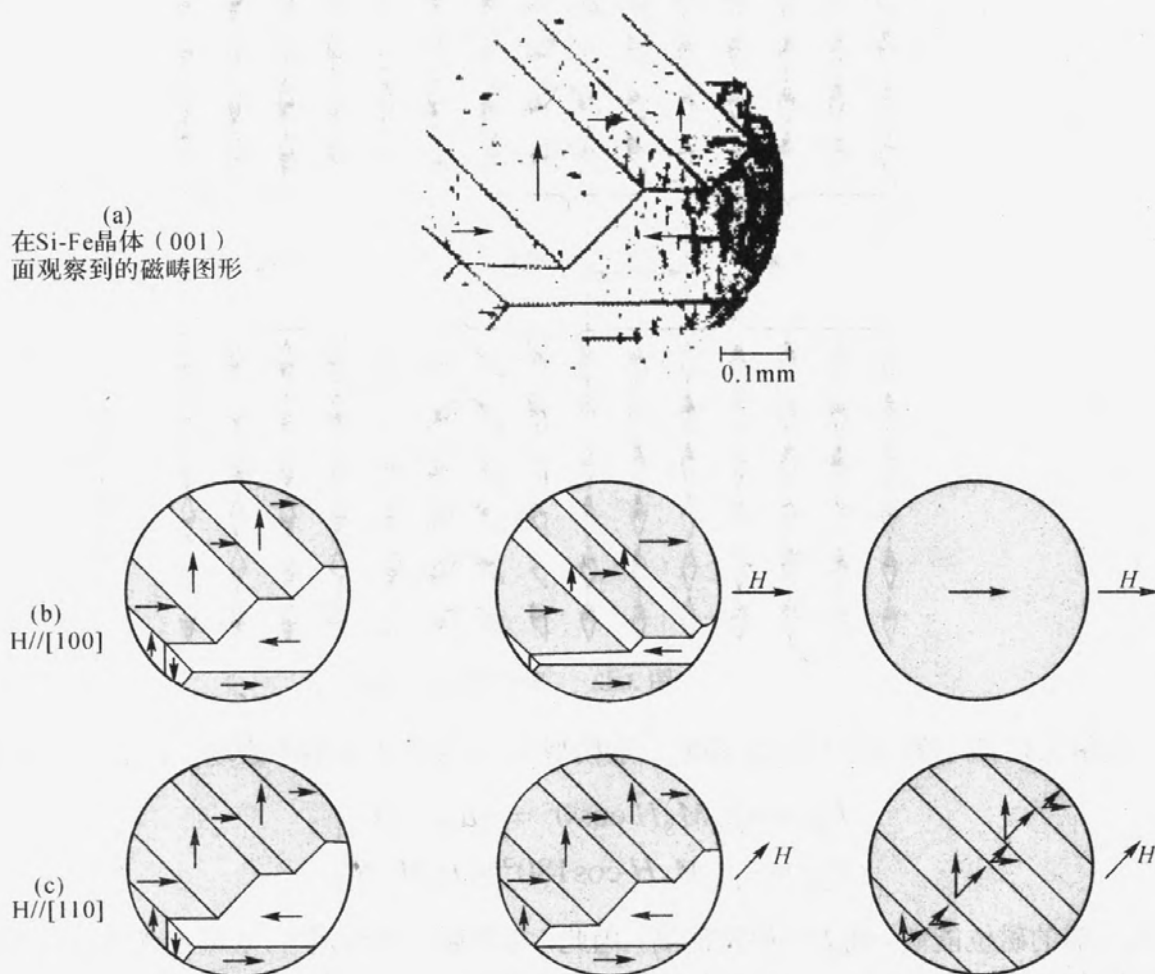


图 3.41 畴壁位移和磁畴转动示意图

3.3.2 可逆畴壁位移磁化过程

设想两个由畴壁分开的两个磁畴, 如图 3.42 (a) 所示。沿其中一个磁化强度方向施加一个磁场 H , 畴壁位移到图 3.42 (b) 所示的位置。磁化强度方向与 H 平行的磁畴的体积增加了, 而磁化强度方向与磁场 H 反平行的磁畴体积减少相等的量。因此, 外磁场方向上的磁化强度增加, 这个过程就是畴壁位移磁化过程。

仍以图 3.42 为例说明畴壁位移磁化机制。图中 i 磁畴内自发磁化强度 M_s 与磁场强度 H 的方向一致, k 畴内 M_s 与 H 方向相反。在外磁场的作用下, i 畴的能量最低, k 畴的能量最高, 根据能量最小原理的要求, k 畴内的磁矩将转变为 i 畴一样的取向。这种转变是通过畴壁来进

行的, 因为畴壁是一个原子磁矩方向逐渐改变的过渡层。假设畴壁厚度不变, 那么 k 畴内靠近畴壁的一层磁矩由原来向下的方向开始转变, 并进入到畴壁过渡层中; 在畴壁内靠近 i 畴的一层磁矩则向上转动而逐渐地脱离畴壁过渡层加入到 i 畴中。这样 i 畴内磁矩数目增多, 畴的体积增大; k 畴内磁矩数目减少, 畴的体积缩小。这就相当于在外磁场作用下, i 畴和 k 畴间的畴壁向 k 畴移动了一段距离。

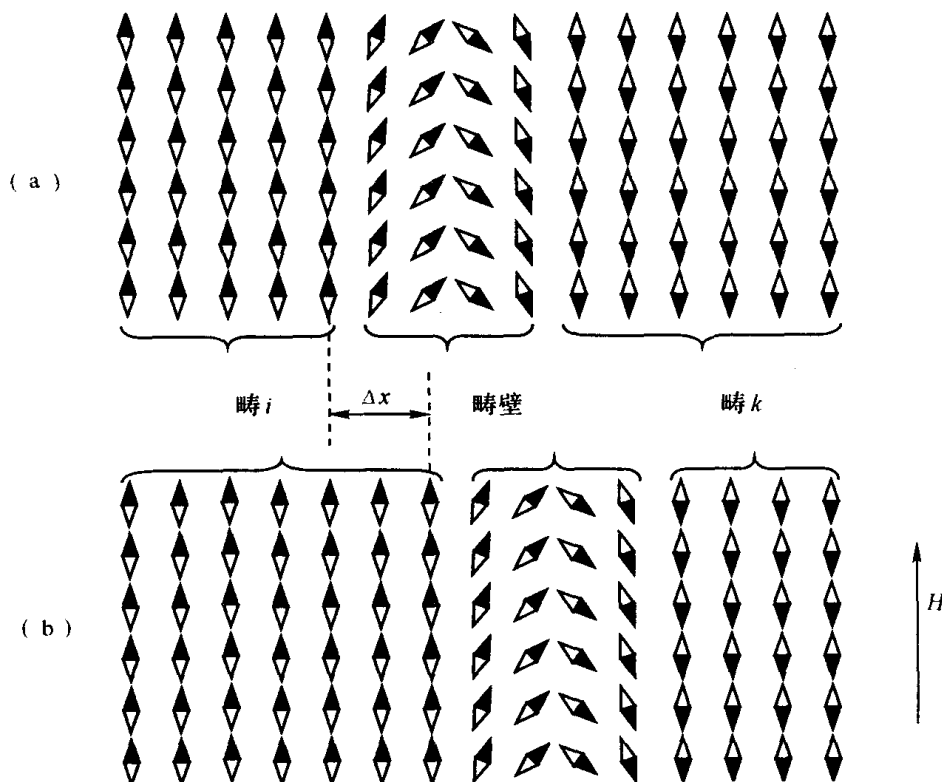


图 3.42 畴壁位移示意图

在图 3.42 所示的 180° 畴壁位移的一维模型中, i 畴和 k 畴的外磁场作用能可分别表示为:

$$\left. \begin{aligned} F_{Hi} &= -\mu_0 M_s H \cos 0^\circ = -\mu_0 M_s H \\ F_{Hk} &= -\mu_0 M_s H \cos 180^\circ = \mu_0 M_s H \end{aligned} \right\} \quad 3.61$$

显然, i 畴的磁位能低, 而 k 畴磁位能高, 因此, 在外磁场的作用下, k 畴必然逐步向 i 畴过渡。设畴壁位移了一段距离 Δx , 畴壁面积为 S , 则伴随这一过程磁位能的变化为:

$$\Delta E_H = (F_{Hi} - F_{Hk}) \cdot \Delta x \cdot S = -2\mu_0 M_s H S \Delta x \quad 3.62$$

可以看出, 当 180° 畴壁位移 Δx 后, 其磁位能降低, 有利于磁矩向着外磁场方向取向, 这意味着, 在水平方向对 180° 畴壁有力的作用。用压强 P 来表示单位面积的畴壁上所受的力, 则该力所作的功应为 $PS \cdot \Delta x$, 于是有:

$$\Delta E_H = -PS \Delta x \quad 3.63$$

得出:

$$P = 2\mu_0 M_s H \quad 3.64$$

由此可见, 外磁场作用是引起畴壁位移磁化的原因及动力。根据式 (3.64), 那么只需较小的

外磁场 H 就可以提供畴壁位移磁化的动力, 使磁畴取向一致, 从而达到饱和磁化。实际上并不是这样的, 在一定的外磁场下, 畴壁位移的距离是有限的。这是因为, 在磁性材料内部存在着阻碍畴壁运动的阻力, 阻力主要来源于铁磁体内部的不均匀性, 这些不均匀性主要是由于铁磁体内部存在有内应力的起伏分布和组分的不均匀分布, 如杂质、气孔和非磁性相等。畴壁位移时, 这些不均匀性引起铁磁体内部能量大小的起伏变化从而导致阻力。铁磁体内部的能量主要包括磁弹性能和畴壁能。

磁弹性能可简单表示为:

$$F_{\sigma} = -\frac{3}{2} \lambda_s \sigma \cos^2 \theta \quad 3.65$$

θ 为内应力与磁畴 M_s 之间的夹角。

畴壁能可简单表示为:

$$E_w = \gamma_w S \quad 3.66$$

其中, γ_w 为畴壁能密度, S 为畴壁面积。随着畴壁的移动, 畴壁能的变化为:

$$\frac{\partial E_w}{\partial x} = S \frac{\partial \gamma_w}{\partial x} + \gamma_w \frac{\partial S}{\partial x} \quad 3.67$$

将上式两边同除以畴壁面积 S , 可以得到单位体积内的畴壁能变化:

$$\delta F_w = \frac{\partial \gamma_w}{\partial x} + \gamma_w \frac{\partial \ln S}{\partial x} \quad 3.68$$

$\frac{\partial \gamma_w}{\partial x}$ 表示畴壁能密度 γ_w 随畴壁位移 x 变化所引起的畴壁能的变化; $\frac{\partial S}{\partial x}$ 表示畴壁面积 S 随畴

壁位移 x 变化而引起畴壁能的变化。

因此, 单位体积铁磁体内的总能量为:

$$F = F_H + F_{\sigma} + F_w \quad 3.69$$

式中, F 为铁磁体内总自由能, F_H 为外磁场能, F_{σ} 为磁弹性能, F_w 为畴壁能。在畴壁位移磁化过程中, 必须满足自由能最小原理, 即:

$$\delta F = \delta F_H + \delta F_{\sigma} + \delta F_w = 0 \quad 3.70$$

或可以表示为:

$$-\delta F_H = \delta F_{\sigma} + \delta F_w \quad 3.71$$

该式为畴壁位移磁化过程中的一般磁化方程式。它的物理意义为: 畴壁位移磁化过程中磁位能的降低与铁磁体内能的增加相等。同时, 还揭示了畴壁位移磁化过程中的平衡条件: 动力(磁场作用力) = 阻力(铁磁体内部的不均匀性)。

根据铁磁体内畴壁位移阻力的不同来源, 可以将畴壁位移磁化过程分为两种理论模型: 内应力模型和含杂模型。下面分别加以讨论。

一、内应力模型

在内应力模型中, 主要考虑内应力的起伏分布对铁磁体内部能量变化的影响, 忽略杂质的影响。一般的金属软磁材料和高磁导率软磁铁氧体适合采用这种模型。

在内应力模型中, 畴壁能密度随着内应力分布不同而起伏变化, 其变化关系可近似表示为:

$$\gamma_w \approx 2\delta \left(K_1 + \frac{3}{2} \lambda_s \sigma \right) \quad 3.72$$

同时, 由于内应力 σ 随着位移 x 的变化而变化, 所以畴壁能密度 γ_w 随着位移 x 的变化而变化, 是位移 x 的函数。

由于不考虑杂质的穿孔作用, 在畴壁位移磁化过程中, 畴壁始终保持一平面而不变形。因此可以认为在畴壁移动过程中, 畴壁面积保持不变。因此式 (3.68) 可以简化为:

$$\delta F_w = \frac{\partial \gamma_w}{\partial x} \quad 3.73$$

铁磁体内存在 180° 畴壁和 90° 畴壁两种畴壁, 因此畴壁位移的应力模型也要分为两种情况讨论。

1. 180° 畴壁位移

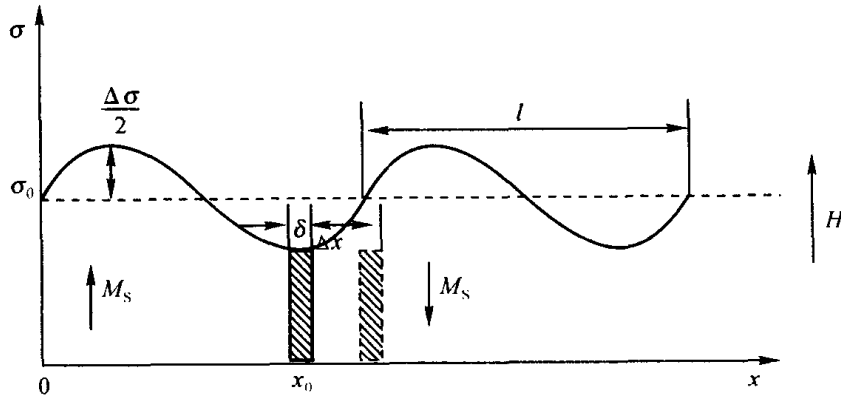


图 3.43 内应力分布与 180° 畴壁位移模型

对于 180° 畴壁, 铁磁体内存在沿畴壁位移方向的内应力分布:

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{\Delta \sigma}{2} \sin \frac{2\pi}{l} x \quad 3.74$$

180° 畴壁位移模型如图 3.43 所示。对于 180° 畴壁而言, 在畴壁两侧磁弹性能没有变化, 因此对畴壁位移并不构成阻力作用。因此, 式 (3.71) 表示的磁化方程可简化为:

$$-\delta F_H = \delta F_w \quad 3.75$$

即得出 180° 畴壁位移平衡方程:

$$2\mu_0 M_s H = \frac{\partial \gamma_w}{\partial x} \quad 3.76$$

无外磁场时, 180° 畴壁的平衡位置应在畴壁能取极小值的位置 x_0 , 故有 $\left(\frac{\partial \gamma_w}{\partial x} \right)_{x=x_0} = 0$ 和

$\left(\frac{\partial^2 \gamma_w}{\partial x^2} \right)_{x=x_0} > 0$ 。施加外磁场后, 畴壁发生位移。设磁场强度增加 ΔH 时, 180° 畴壁移动距

离 Δx , 于是有:

$$2\mu_0 M_s \Delta H = \left(\frac{\partial^2 \gamma_w}{\partial x^2} \right)_{x_0} \Delta x \quad 3.77$$

在单位体积中, 畴壁位移 Δx 所产生的磁化强度变化为:

$$\Delta M(180^\circ) = 2M_s S_{180^\circ} \Delta x \quad 3.78$$

所以, 起始磁化率为:

$$\chi_i(180^\circ) = \frac{\Delta M(180^\circ)}{\Delta H} = \frac{4\mu_0 M_s^2 S_{180^\circ}}{\left(\frac{\partial^2 \gamma_w}{\partial x^2} \right)_{x_0}} \quad 3.79$$

如前式 (3.72):

$$\gamma_w \approx 2\delta \left(K_1 + \frac{3}{2} \lambda_s \sigma \right) \quad 3.80$$

则有

$$\frac{\partial \gamma_w}{\partial x} = 3\delta \lambda_s \frac{\partial \sigma}{\partial x} = 3\delta \lambda_s \Delta \sigma \frac{\pi}{l} \cos \frac{2\pi}{l} x \quad 3.81$$

$$\frac{\partial^2 \gamma_w}{\partial x^2} = 3\delta \lambda_s \frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^2} = -6\delta \lambda_s \Delta \sigma \frac{\pi^2}{l^2} \sin \frac{2\pi}{l} x \quad 3.82$$

由 $\left(\frac{\partial \gamma_w}{\partial x} \right)_{x=x_0} = 0$ 和 $\left(\frac{\partial^2 \gamma_w}{\partial x^2} \right)_{x=x_0} > 0$ 可求出 $x_0 = \left(n + \frac{3}{4} \right) l$, 其中 n 为整数。代入式 (3.79)

可得:

$$\chi_i(180^\circ) = \frac{2\mu_0 M_s^2 l^2 S_{180^\circ}}{3\pi^2 \delta \lambda_s \Delta \sigma} \quad 3.83$$

在 180° 畴壁模型中, 磁畴的宽度为 l , 单位体积包含有 $1/l$ 个磁畴和畴壁, 因此单位体积畴壁面积为 $1/l$ 。但并不是每个自由能极小的位置处都存在畴壁, 引入充实系数 α , 表示晶体中实际存在的 180° 畴壁占据自由能极小位置的份数。于是单位体积包含 180° 畴壁的面积实际为:

$$S_{180^\circ} = \frac{\alpha}{l} \quad 3.84$$

将式 (3.84) 代入式 (3.83) 中, 可得:

$$\chi_i(180^\circ) = \frac{2\mu_0 M_s^2 l \alpha}{3\pi^2 \delta \lambda_s \Delta \sigma} \quad 3.85$$

2. 90° 畴壁位移

对于 90° 畴壁，铁磁体内存在沿畴壁位移方向的内应力分布：

$$\sigma = \sigma_0 \sin \frac{2\pi}{l} x \quad 3.86$$

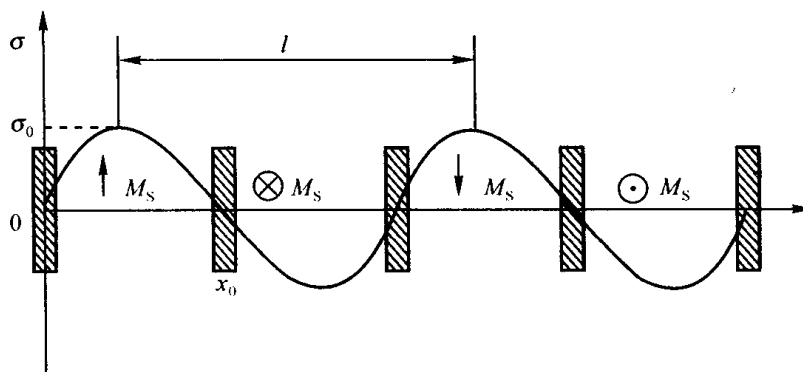


图 3.44 内应力分布与 90° 畴壁模型

90° 畴壁位移模型如图 3.44 所示。由于内应力的起伏分布，在 90° 畴壁位移磁化过程中，磁弹性能和畴壁能密度都发生变化。一般认为，内应力对磁弹性能的影响大于畴壁能密度的影响，因此为了简化计算，略去畴壁能密度的改变。这样，在 90° 畴壁位移磁化过程中存在的能量变化仅为磁位能和磁弹性能。并且有：

$$-\delta F_H = \delta F_\sigma \quad 3.87$$

由式 (3.65) 得，磁弹性能的变化为：

$$\delta F_\sigma = \left(-\frac{3}{2} \lambda_s \sigma \cos^2 90^\circ \right) - \left(-\frac{3}{2} \lambda_s \sigma \cos^2 0^\circ \right) = \frac{3}{2} \lambda_s \sigma \quad 3.88$$

90° 畴壁位移磁化过程中，磁位能的变化为：

$$\delta F_H = \left(-\mu_0 M_s H \cos 90^\circ \right) - \left(-\mu_0 M_s H \cos 0^\circ \right) = \mu_0 M_s H \quad 3.89$$

因此， 90° 畴壁位移磁化方程为：

$$\mu_0 M_s H = \frac{3}{2} \lambda_s \sigma \quad 3.90$$

无外磁场时，畴壁处于内应力为零的位置 x_0 上，由式 (3.86) 得， $x_0 = (n+1/2)l$ ， n 为整数。

施加如图 3.44 所示磁场时，由磁化方程可得：

$$\mu_0 M_s \Delta H = \frac{3}{2} \lambda_s \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x} \right)_{x_0} \Delta x \quad 3.91$$

当 90° 畴壁位移 Δx 距离后，沿外磁场方向单位体积磁化强度改变量为：

$$\Delta M(90^\circ) = M_s S_{90^\circ} \Delta x \quad 3.92$$

所以，起始磁化率为：

$$\chi_i(180^\circ) = \frac{\Delta M(90^\circ)}{\Delta H} = \frac{2\mu_0 M_s^2 S_{90^\circ}}{3\lambda_s \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x} \right)_{x_0}} \quad 3.93$$

由式 (3.93) 得:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial x} \right)_{x_0} = \frac{2\pi}{l} \sigma_0 \cos \frac{2\pi}{l} x \Big|_{x=x_0} = -\frac{2\pi}{l} \sigma_0 \quad 3.94$$

在 90° 畴壁位移模型中, 畴壁宽度为 $l/2$, 单位体积中包含有 $2/l$ 个磁畴和畴壁, 因此单位体积的畴壁面积为 $2/l$ 。于是由 90° 畴壁位移决定的起始磁化率可表示为:

$$\chi_i(180^\circ) = \frac{2\mu_0 M_s^2}{3\pi \lambda_s \sigma_0} \quad 3.95$$

二、含杂模型

含杂模型忽略内应力的影响, 主要考虑由于存在的杂质而引起的铁磁体内能量的变化, 从而对畴壁的移动形成阻力。如果铁磁晶体内包含许多非磁性或弱磁性的杂质、气孔等, 而内应力的变化不大, 则可以采用含杂模型进行分析。

含杂模型中, 畴壁位移时, 畴壁能密度的变化不大, 主要是畴壁面积改变引起的畴壁能的变化。即

$$\delta F_w = \gamma_w \frac{\partial \ln S}{\partial x} \quad 3.96$$

根据自由能极小的原理, 有:

$$\delta F = \delta F_H + \delta F_w = 0 \quad 3.97$$

于是得出含杂模型畴壁位移过程的一般磁化方程:

$$-\delta F_H = \gamma_w \frac{\partial}{\partial x} \ln S \quad 3.98$$

下面以 180° 畴壁为例, 说明含杂模型中的起始磁导率。对于 180° 畴壁, 其位移磁化方程为:

$$2\mu_0 M_s H = \gamma_w \frac{\partial}{\partial x} \ln S \quad 3.99$$

当磁场增加 dH 时, 有:

$$2\mu_0 M_s dH = \gamma_w \left(\frac{\partial^2 \ln S}{\partial x^2} \right) dx \quad 3.100$$

畴壁位移 dx 后, 沿外磁场方向磁化强度的改变量为:

$$dM_{180^\circ} = 2M_s S_{180^\circ} dx \quad 3.101$$

所以畴壁位移决定的磁化率为:

$$\chi_i = \frac{4\mu_0 M_s^2 S_{180^\circ}}{\gamma_w \left(\frac{\partial^2 \ln S}{\partial x^2} \right)} \quad 3.102$$

假设铁磁体内部杂质呈规则的简单立方点阵分布。如图 3.45 所示。杂质直径为 d ，点阵常数为 a ，畴壁厚度为 δ 。

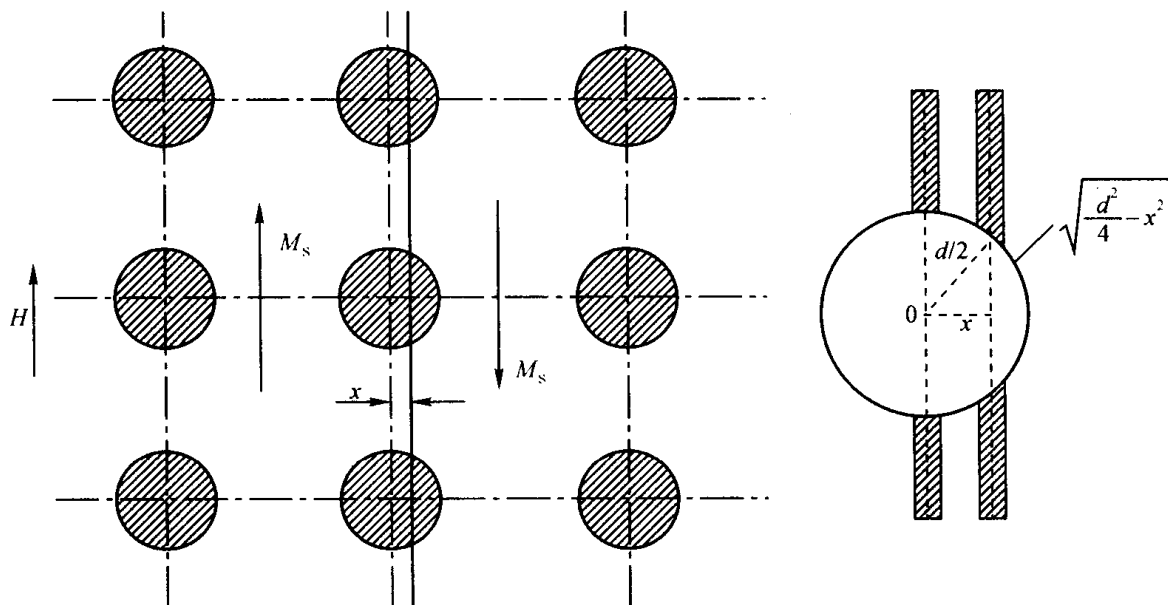


图 3.45 含杂立方点阵模型

当外磁场强度 $H=0$ 时，畴壁应停留在杂质的中心处，因为此时畴壁被杂质穿孔的面积最大，畴壁有效面积最小。施加外磁场 H ，畴壁离开杂质中心位置，畴壁面积增大，畴壁能增加。设畴壁位移后的位置为 x ，则在一个杂质点阵的单胞内，畴壁面积 S 应为：

$$S = a^2 - \pi \left(\frac{d^2}{4} - x^2 \right) \quad 3.103$$

当 $x=0$ ， $a \gg d$ 时，上式中 $S \approx a^2$ 。由上式可得：

$$\frac{\partial \ln S}{\partial x} \approx \frac{1}{a^2} 2\pi x \quad 3.104$$

$$\frac{\partial^2 \ln S}{\partial x^2} \approx \frac{2\pi}{a^2} \quad 3.105$$

实际上，并不是所有的杂质处都有畴壁的出现，同样引入充实因子 α ，则畴壁的宽度 l 应为 $l=a/\alpha$ 。单位体积中畴壁数为 $1/l$ ，所以单位体积的畴壁面积为：

$$S_{180^\circ} = 1 \times 1 \times \frac{1}{l} = \frac{\alpha}{a} \quad 3.106$$

通常采用杂质的体积浓度 β 来表示点阵常数 a ，有：

$$\beta = \frac{\frac{1}{6}\pi d^3}{a^3} = \frac{1}{6}\pi \left(\frac{d}{a}\right)^3 \quad 3.107$$

可以直接求出：

$$a = \frac{d}{\beta^{1/3}} \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} \quad 3.108$$

在含杂模型中，忽略内应力的影响，因此畴壁能密度 $\gamma_w = 2\delta \left(K_1 + \frac{3}{2}\lambda_s\sigma\right)$ 可简单表示

为：

$$\gamma_w \approx 2\delta K_1 \quad 3.109$$

于是式 (3.102) 中的起始磁导率可以表示为：

$$\chi_i = \frac{d}{6^{1/3}\pi^{2/3}\delta} \frac{\mu_0 M_s^2 \alpha}{K_1 \beta^{1/3}} \sim \frac{M_s^2}{K_1 \beta^{1/3}} \quad 3.110$$

上述两种模型是在一定程度对实际磁化过程的近似和假设。实际中材料内部往往同时存在杂质、气泡或内应力分布，这些因素都会对畴壁位移构成阻力。由式 (3.85) (3.95) (3.110) 可以发现，畴壁位移磁化过程中影响起始磁导率的因素有：

- (1) 材料的饱和磁化强度 M_s ， M_s 越大，起始磁导率越高；
- (2) 材料的磁晶各向异性常数 K_1 和磁致伸缩系数 λ_s ， K_1 和 λ_s 越小，起始磁导率越高；
- (3) 材料的内应力 σ ，材料内部的晶体结构越完整均匀，产生的内应力越小，起始磁导率也越高；
- (4) 材料内的杂质浓度 β ，杂质浓度 β 越低，畴壁位移磁化过程决定的起始磁导率越高。

3.3.3 不可逆畴壁位移磁化过程

在施加的磁场强度较低时，材料发生可逆畴壁位移磁化，即撤消外磁场后，材料能够按照原来的磁化路径回到起始磁化状态。材料的磁化场继续增大，如果撤消外磁场后，不能按照磁化路径回到起始磁化状态，即为不可逆磁化过程。

同可逆畴壁位移磁化过程一样，铁磁体内存在应力和杂质以及晶界等结构起伏变化是产生不可逆畴壁位移的根本原因。下面以存在应力起伏分布的 180° 畴壁为例，说明不可逆畴壁位移磁化的机理。

180° 畴壁位移磁化方程为：

$$2\mu_0 M_s H = \frac{\partial \gamma_w}{\partial x}$$

图 3.46 示出畴壁能密度 $\gamma_w(x)$ 的分布规律， $\partial \gamma_w(x)/\partial x$ 则是 180° 畴壁位移时引起的畴壁能密度变化的规律。

当外加磁场强度 $H=0$ 时, 180° 畴壁停留在 $\gamma_w(x)$ 为最小值的 o 点。在这点上 $\left(\frac{\partial \gamma_w}{\partial x}\right)_0 = 0$,

$\left(\frac{\partial^2 \gamma_w}{\partial x^2}\right)_0 > 0$, 所以 180° 畴壁在 o 点处于稳定平衡状态。

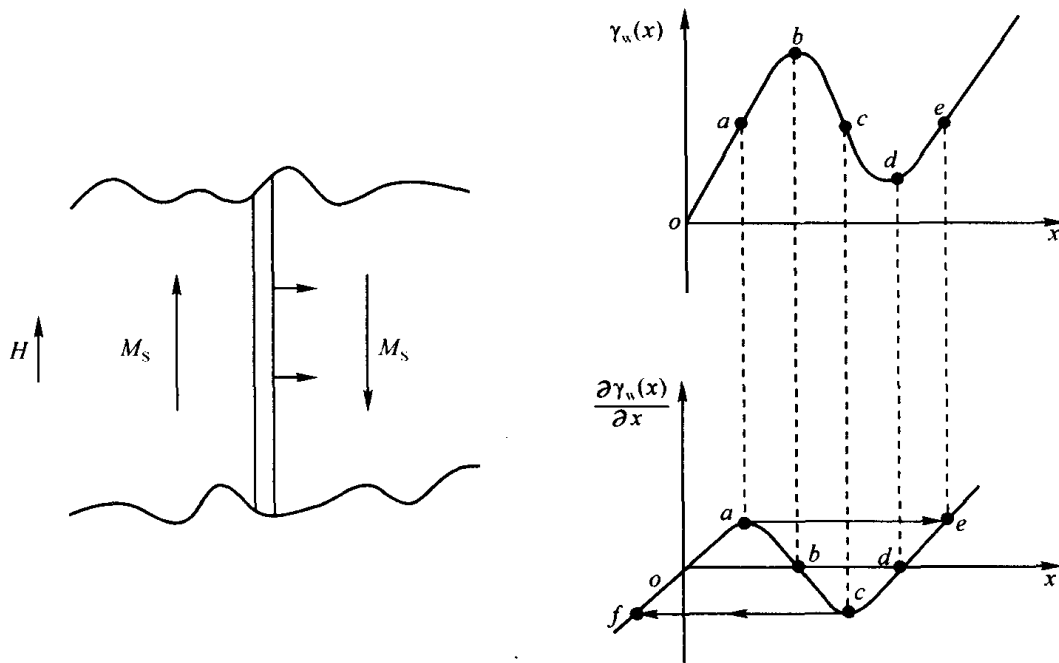


图 3.46 不可逆畴壁位移模型

当 $H>0$ 时, 畴壁开始移动。设单位面积的畴壁位移了一段距离 Δx , 磁场能下降, 畴壁能增加, 两者平衡, 即

$$2\mu_0 M_s \Delta H = \frac{\partial^2 \gamma_w}{\partial x^2} \Delta x \quad 3.111$$

畴壁从 o 点沿 oa 移动的过程中, $\frac{\partial^2 \gamma_w}{\partial x^2} > 0$, 畴壁位移到任一位置均处于平衡稳定磁化状态。

此时若将外磁场减小到零, 畴壁可以按照原来的 oa 路径回到起始位置 o 点, 所以 oa 段的磁化被称为可逆畴壁位移磁化阶段。

畴壁位移到 a 点位置时, $\frac{\partial \gamma_w}{\partial x}$ 具有极大值。稍微加大外磁场, 畴壁就位移通过 a 点。通

过 a 点后 $\frac{\partial^2 \gamma_w}{\partial x^2} < 0$, 畴壁处于不平衡状态, 畴壁将继续移动, 并越过 $\frac{\partial \gamma_w}{\partial x} < \left(\frac{\partial \gamma_w}{\partial x}\right)_a$ 的整个

ae 段, 一直位移到 $\frac{\partial \gamma_w}{\partial x} = \left(\frac{\partial \gamma_w}{\partial x}\right)_e$ 的 e 点才达到平衡。若此时将外磁场 H 减小到零, 畴壁不

再按照原来的路径回到起始位置 o 点, 而是停留在 $\frac{\partial \gamma_w}{\partial x} = 0$ 的 c 点。畴壁由 a 点位移到 e 点的过程称为不可逆畴壁移动过程。

畴壁从 a 点移动到 e 点的过程是个跳跃式的位移过程。这种跳跃式的畴壁位移称为巴克豪生跳跃。如果外磁场继续增大, 畴壁就可能发生几次巴克豪生跳跃, 而且跳跃的步长逐渐增大。图 3.47 给出了巴克豪生跳跃磁化的过程。伴随着巴克豪生跳跃的产生, 材料在这一磁化阶段具有较大的磁导率, 对应于磁化曲线上的陡峭部分, 如图 3.48 所示。

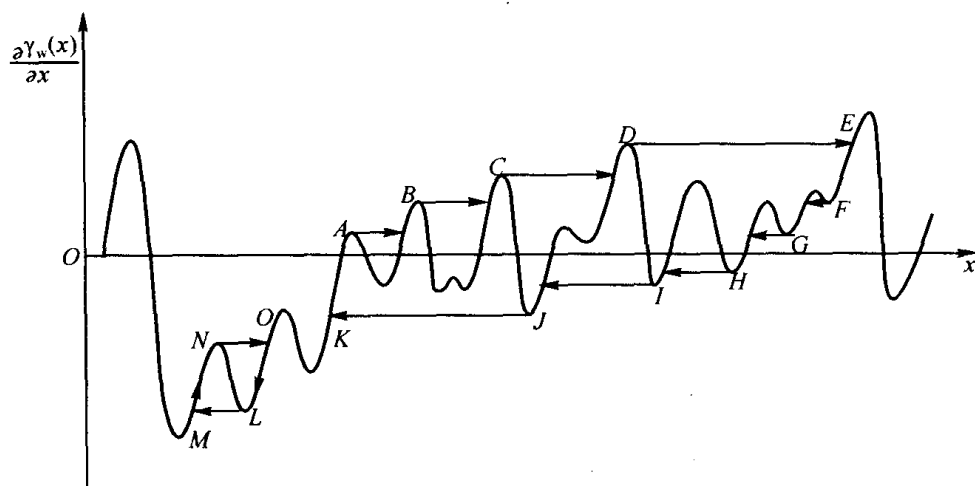


图 3.47 巴克豪生跳跃磁化过程

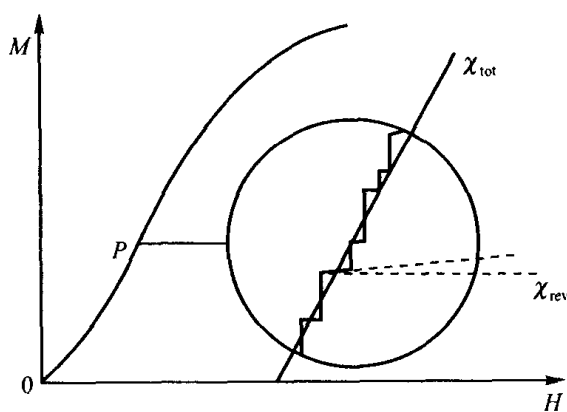


图 3.48 磁化曲线上巴克豪生跳跃磁化部分

图 3.46 中 a 点和图 3.47 中 A 点对应的磁场称为不可逆磁化过程的临界磁场, 用 H_0 表示。超过临界磁场 H_0 时, 材料将发生不可逆磁化。由式 (3.76) 得:

$$2\mu_0 M_s H_0 = \left(\frac{\partial \gamma_w}{\partial x} \right)_{\max} \quad 3.112$$

对于 180° 畴壁的应力分布, 由式 (3.81) 可得:

$$\left(\frac{\partial \gamma_w(x)}{\partial x} \right)_{\max} = 3\pi \delta \lambda_s \frac{\Delta \sigma}{l} \quad 3.113$$

于是可以得出:

$$H_0 = \frac{3\pi\lambda_s\delta\Delta\sigma}{2\mu_0 M_s l} \quad 3.114$$

H_0 为磁化曲线上最大磁化率所对应的磁场。

下面估算不可逆畴壁位移的磁化率。当外磁场 H 增大到 H_0 数量级时, 畴壁位移距离大约为内应力周期 l 的数量级。对于 180° 畴壁位移, 磁化强度的变化为:

$$M = 2M_s l S_{180^\circ} \quad 3.115$$

发生不可逆位移的磁化强度即为临界磁场强度 H_0 , 并且有 $S_{180^\circ} = \alpha/l$, 于是不可逆畴壁位移磁化过程的磁化率 χ_{ir} 为:

$$\chi_{ir} = \frac{M}{H_0} = \frac{4\alpha\mu_0 M_s^2 l}{3\pi\lambda_s\Delta\sigma \delta} \quad 3.116$$

与式 (3.110) 比较发现, 由不可逆畴壁位移决定的磁化率 χ_{ir} 比可逆畴壁位移决定的起始磁化率 χ_i 大很多。并且通过 (3.116) 式, 可以找出提高材料的磁化率 χ_{ir} 的途径。

对于杂质对不可逆位移磁化起主要阻碍作用的材料, 可以采用类似的方法, 讨论其不可逆畴壁位移决定的临界磁场强度 H_0 和不可逆磁化率 χ_{ir} 。

3.3.4 可逆磁畴转动磁化过程

磁畴转动磁化过程是铁磁体在外磁场作用下, 磁畴内所有磁矩一致向着外磁场方向转动的过程, 简称畴转过程。在铁磁体内, 当无外磁场作用时, 各个磁畴都自发取向在它们的各个易磁化轴方向上。这些易磁化轴方向取决于铁磁体内的广义各向异性性能分布的最小值方向。当有外磁场作用时, 铁磁体内总的自由能将会因外磁场能存在而发生变化, 总自由能的最小值方向也将重新分布, 因此磁畴的取向也将会由原来的方向转向到新的能量最小方向上。这个过程就相当于在外磁场作用下, 磁畴向着外磁场方向发生转动。

在外磁场作用下, 铁磁体内存在磁晶各向异性能 F_K 、磁应力能 F_σ 、外磁场能 F_H 和退磁场能 F_d 。磁畴转动过程中, 总的自由能可以表示为:

$$F = F_K + F_\sigma + F_H + F_d \quad 3.117$$

磁畴转动平衡时, 满足能量极小值原理, 即:

$$\frac{\partial F}{\partial \theta} = \frac{\partial F_K}{\partial \theta} + \frac{\partial F_\sigma}{\partial \theta} + \frac{\partial F_H}{\partial \theta} + \frac{\partial F_d}{\partial \theta} = 0 \quad 3.118$$

式中 θ 为转动角。上式又可表示为如下形式:

$$\frac{(\partial F_K + \partial F_\sigma + \partial F_d)}{\partial \theta} = -\frac{\partial F_H}{\partial \theta} \quad 3.119$$

该式即为畴转磁化过程中的平衡方程式。它表明, 在畴转过程中, 当铁磁体内磁位能降低的数值与磁晶各向异性能、磁应力能和退磁场能增加的数值相等时, 畴转磁化处于平衡状态。

在外磁场作用下,磁畴发生偏转,如果撤消外加磁场后,磁畴又回到起始的磁化状态,这个过程则称为可逆磁畴转动磁化过程。为了进一步理解可逆畴转磁化过程,下面对磁晶各向异性和内应力作用的情况分别加以讨论。

一、由磁晶各向异性控制的可逆畴转磁化

以单轴六角晶系为例进行说明。如图 3.49 所示。在垂直于易轴的磁场作用下,磁畴的磁化强度 M_s 偏离[0001]方向,表现为单纯的磁畴转动磁化过程。

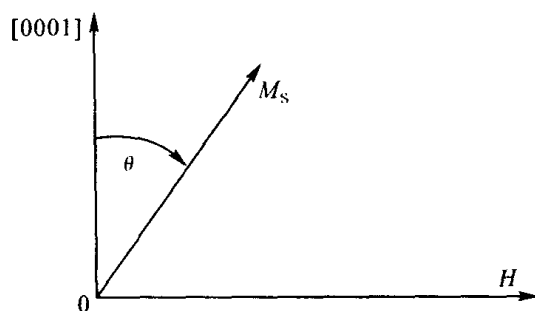


图 3.49 单轴晶体的畴转过程

单轴晶体的磁晶各向异性能为:

$$F_K = K_{U1} \sin^2 \theta \quad 3.120$$

外磁场能为:

$$F_H = -\mu_0 M_s H \sin \theta \quad 3.121$$

根据畴转磁化方程 (3.119) 得:

$$\frac{\partial F_K}{\partial \theta} = -\frac{\partial F_H}{\partial \theta} \quad 3.122$$

于是有:

$$2K_{U1} \sin \theta \cos \theta = \mu_0 M_s H \cos \theta \quad 3.123$$

得出:

$$H = \frac{2K_{U1}}{\mu_0 M_s} \sin \theta \quad 3.124$$

$$\Delta H = \frac{2K_{U1}}{\mu_0 M_s} \cos \theta \Delta \theta \quad 3.125$$

沿磁场方向的磁化强度为:

$$M_H = M_s \sin \theta \quad 3.126$$

则:

$$\Delta M_H = M_s \cos \theta \Delta \theta \quad 3.127$$

于是, 畴转磁化过程的起始磁化率 χ_i 为:

$$\chi_i = \frac{\Delta M_H}{\Delta H} = \frac{\mu_0 M_s^2}{2K_{U1}} \quad 3.128$$

二、由应力控制的可逆畴转磁化

在铁磁体内, 应力分布存在各向异性。当材料的应力各向异性性能很强, 而磁晶各向异性性能很弱时, 就可以忽略磁晶各向异性性能的作用, 而只考虑磁弹性能对畴转过程的影响。

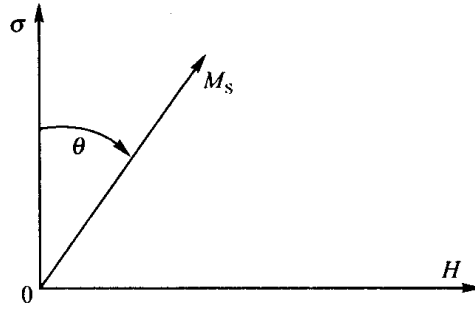


图 3.50 应力作用引起的畴转过程

如图 3.50 所示。在外磁场 $H=0$ 时, 磁畴磁化强度 M_s 在由磁弹性能决定的易磁化方向上。施加与应力方向垂直的外磁场, M_s 偏离应力方向 θ 角, 表现为畴转磁化过程。

铁磁体的磁弹性能为:

$$F_\sigma = -\frac{3}{2} \lambda_s \sigma \cos^2 \theta \quad 3.129$$

外磁场能为:

$$F_H = -\mu_0 M_s H \sin \theta \quad 3.130$$

根据畴转磁化方程 (3.119) 得:

$$\frac{\partial F_\sigma}{\partial \theta} = -\frac{\partial F_H}{\partial \theta} \quad 3.131$$

于是有:

$$3\lambda_s \sigma \cos \theta \sin \theta = \mu_0 M_s H \cos \theta \quad 3.132$$

得出:

$$H = \frac{3\lambda_s \sigma \sin \theta}{\mu_0 M_s} \quad 3.133$$

$$\Delta H = \frac{3\lambda_s \sigma}{\mu_0 M_s} \cos \theta \Delta \theta \quad 3.134$$

沿磁场方向的磁化强度为:

$$M_H = M_s \sin \theta$$

则:

$$\Delta M_H = M_S \cos \theta \Delta \theta$$

于是, 畴转磁化过程的起始磁化率 χ_i 为:

$$\chi_i = \frac{\Delta M_H}{\Delta H} = \frac{\mu_0 M_S^2}{3 \lambda_s \sigma} \quad 3.135$$

上述两种模型是在一定程度对实际畴转磁化过程的近似和假设。实际中材料内部往往同时存在磁晶各向异性能和磁弹性能, 这些因素都会对磁畴转动构成阻力。由式 (3.128) (3.135) 可以发现, 畴壁转动磁化过程中影响起始磁导率的因素有:

- (1) 材料的饱和磁化强度 M_S , M_S 越大, 起始磁导率越高;
- (2) 材料的磁晶各向异性常数 K_1 和磁致伸缩系数 λ_s , K_1 和 λ_s 越小, 起始磁导率越高;
- (3) 材料的内应力 σ , 材料内部的晶体结构越完整均匀, 产生的内应力越小, 起始磁导率也越高;

3.3.5 不可逆磁畴转动磁化过程

畴转磁化过程与畴壁位移磁化过程一样, 也有可逆和不可逆之分。实现不可逆畴转磁化一般需要较强的磁场, 因此通常铁磁体内的不可逆磁化主要是由畴壁位移引起的。但对于不存在畴壁的单畴颗粒来说, 畴转磁化是惟一的磁化机制, 包括可逆畴转磁化和不可逆畴转磁化。导致可逆畴转磁化和不可逆畴转磁化的原因是铁磁体内存在着广义的各向异性能的起伏变化。

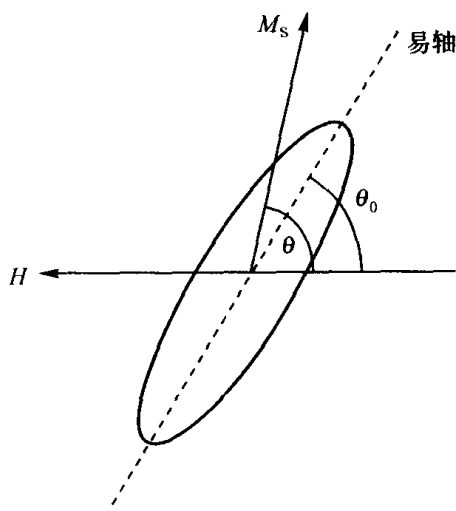


图 3.51 单畴颗粒的不可逆磁畴转动

下面以具有单轴各向异性的晶体为例说明不可逆畴转磁化过程产生的机制。如图 3.51 所示的单畴颗粒, 外磁场强度 H 与易磁化轴夹角为 θ_0 。当外磁场强度 $H=0$ 时, 自发磁化强度 M_S 停留在易磁化轴方向上。 $H>0$ 时, M_S 在外磁场作用下, 偏离原来的易磁化方向而转向外磁场方向, M_S 与 H 间的夹角为 θ 。

在畴转过程中, 需要考虑的能量有磁晶各向异性能 F_K 和外磁场能 F_H 。单轴各向异性的磁晶各向异性能 F_K 可表示为:

$$F_K = K_{U1} \sin^2(\theta - \theta_0) \quad 3.136$$

外磁场能可表示为：

$$F_H = \mu_0 M_S H \cos \theta \quad 3.137$$

总的自由能为：

$$F = F_K + F_H = K_{U1} \sin^2(\theta - \theta_0) + \mu_0 M_S H \cos \theta \quad 3.138$$

根据自由能极小的原理可得：

$$\frac{\partial F}{\partial \theta} = K_{U1} \sin 2(\theta - \theta_0) - \mu_0 M_S H \sin \theta = 0 \quad 3.139$$

式 (3.139) 就是发生畴转磁化的磁化方程。式 (3.139) 中自由能的二阶导数为：

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} = 2K_{U1} \cos 2(\theta - \theta_0) - \mu_0 M_S H_0 \cos \theta \quad 3.140$$

如果畴转磁化过程处于稳定平衡状态，则必须满足条件 $\frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} > 0$ ；如果处于非稳定平衡状态，

则有 $\frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} < 0$ 。磁场 H 由零逐渐增大时，磁化强度 M_S 转动， θ 角增大，然后突然转向 x 轴方

向。所以，畴转过程中磁化强度 M_S 的取向由稳定平衡状态转为不稳定状态的分界点是

$\frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} = 0$ ，对应的磁场就是发生不可逆畴转的临界磁场强度 H_0 。于是有：

$$2K_{U1} \cos 2(\theta - \theta_0) - \mu_0 M_S H_0 \cos \theta = 0 \quad 3.141$$

通过式 (3.48) 和式 (3.49) 可以求出发生不可逆畴转磁化的临界磁场强度 H_0 ，有：

$$\sin 2\theta_0 = \frac{1}{P^2} \left(\frac{4 - P^2}{3} \right)^{3/2} \quad 3.142$$

式中， $P = \frac{\mu_0 M_S H_0}{K_{U1}}$ 。 P 和 θ_0 之间的这种函数关系，示于图 3.52 中。从图中可以发现， H_0

的大小由 θ_0 的数值决定。当外加磁场与易磁化轴之间夹角 $\theta_0 = 45^\circ$ 时，磁化强度 M_S 最容易反转，其临界磁场 H_0 为：

$$H_0 = \frac{K_{U1}}{\mu_0 M_S} \quad 3.143$$

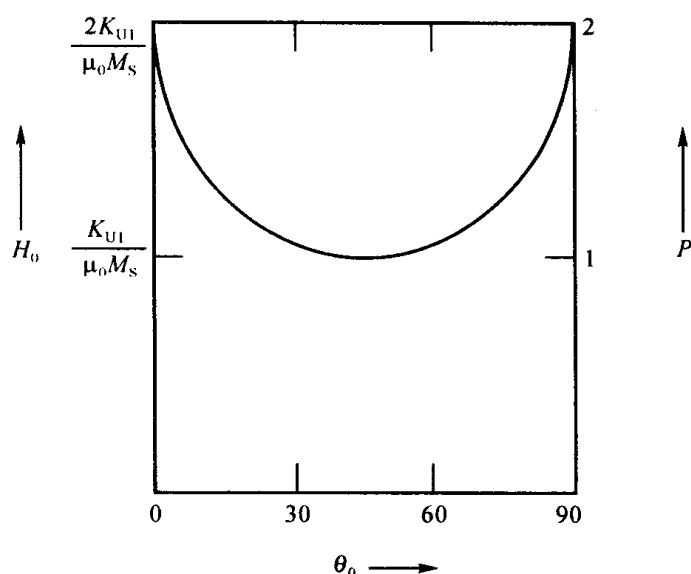


图 3.52 临界磁场 H_0 与外场取向 θ_0 间的关系

随着磁场与易轴间夹角 θ_0 偏离 45° ，临界磁场 H_0 变大。当 θ_0 为 0° 和 90° 时，临界磁场 H_0 为：

$$H_0 = \frac{2K_{U1}}{\mu_0 M_S} \quad 3.144$$

下面简单估算不可逆畴转磁化过程决定的磁化率。考虑上述单轴各向异性晶体 $\theta_0=0$ 时的情况。当外加磁场达到 H_0 时，铁磁体将发生不可逆畴转磁化，磁化强度 M_S 将转向外磁场方向。则沿外磁场方向磁化强度的变化为：

$$\Delta M_H = 2M_S \quad 3.145$$

于是不可逆畴转过程决定的磁化率 χ_i 为：

$$\chi_i = \frac{\Delta M_H}{H_0} = \frac{\mu_0 M_S^2}{K_{U1}} \quad 3.146$$

可以发现，不可逆畴转磁化过程的磁化率也是与 M_S^2 成正比，与 K_{U1} 成反比。

具有单轴各向异性的铁磁体的可逆与不可逆畴转磁化过程可以用图 3.53 说明。图 (a) 中，易轴与磁场方向间夹角 θ_0 小于 90° 。无外加磁场时，磁矩停留在易磁化轴 oa 方向上。施加外加磁场后，磁矩转动 θ 角。这时，将磁场强度减小到零，磁矩又会按照原路径回到易磁化方向上，即为可逆磁畴转动磁化。图 (b) 中，易轴与磁场方向间夹角 θ_0 大于 90° 。如果外加磁场小于 H_0 时，磁矩旋转 θ 角；外加磁场降到零，磁矩回到初始位置。因此，磁化过程同样也是可逆磁畴转动过程。如果施加的外磁场大于 H_0 时，磁矩将跳跃到图 (c) 中所示的位置；外加磁场降为零，磁矩回转到 ob 方向，而不能回到原来的 oa 方向。这个过程为不可逆磁畴转动过程。

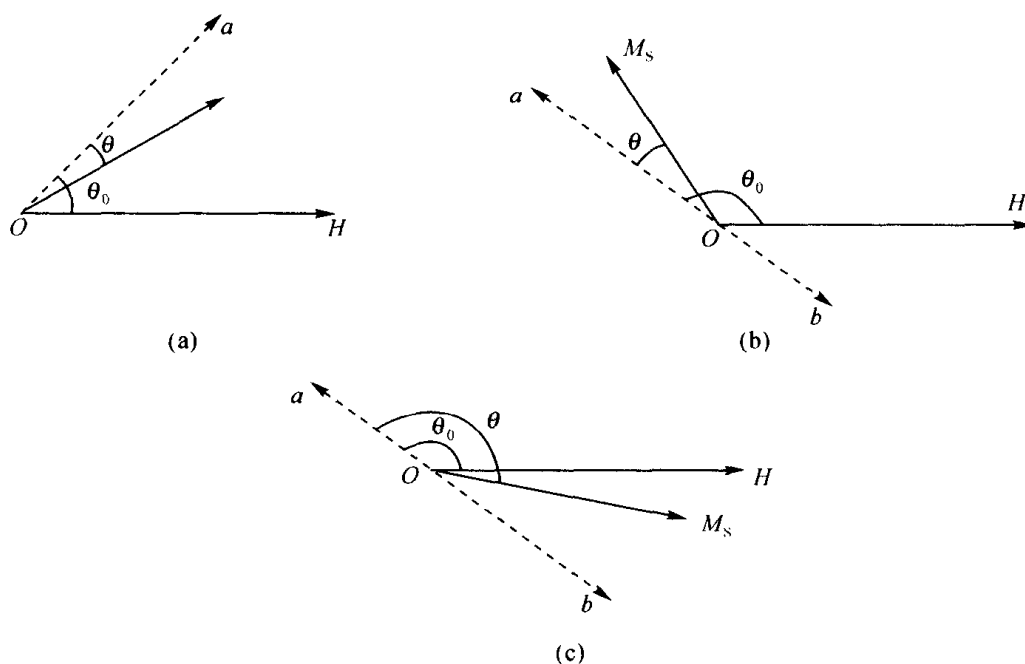


图 3.53 可逆与不可逆畴转磁化

3.4 动态磁化

3.4.1 动态磁化过程

之前讨论的磁化过程，是在磁场恒定的情况下，样品从一个稳定磁化状态转变到新的平衡状态。它不考虑建立新的平衡过程的时间问题，因此可以称之为静态磁化过程。在静态磁化过程中也会因不可逆磁化出现磁滞现象，但其每个磁化状态都处于亚稳定状态，并且磁化状态不随时间改变。许多磁性材料，如硅钢片、坡莫合金、Ni-Zn 铁氧体等，需要在交变磁场中使用，因此需要考虑磁化的时间问题。本节就从动态磁滞回线出发，考察铁磁体的动态磁化过程。

铁磁体在周期性变化的交变磁场中时，其磁化强度也周期性地反复变化，构成动态磁滞回线。动态磁滞回线和静态磁场中的磁滞回线有相似之处，也存在一定的差别。在相同的磁场强度范围内，动态磁滞回线的面积比静态磁滞回线要大一些。这是因为磁滞回线的面积等于磁化一周所损耗的能量。在静态磁场下，材料内的损耗仅为磁滞损耗；而在交变磁场下，材料内除了磁滞损耗以外，还存在涡流损耗和剩余损耗等。

在频率不变的情况下，改变交变磁场的磁化强度大小对磁性材料进行磁化，可以得到一系列不同的动态磁滞回线。这些动态磁滞回线的顶点 (B_m, H_m) 连线称为动态磁化曲线。根据定义，在动态磁化曲线上任一点的磁感应强度 B_m 和磁场强度 H_m 的比值，为振幅磁导率，即： $\mu_a = B_m / \mu_0 H_m$ 。

图 3.54 为在交变磁场下用铁磁示波器测得的铁磁体动态磁滞回线和动态磁化曲线。其中，最大的回线为动态饱和磁滞回线， B_s 和 H_s 则为饱和状态下饱和磁感应强度和相应的磁场强度， B_r 和 H_c 为剩余磁感应强度和矫顽力。

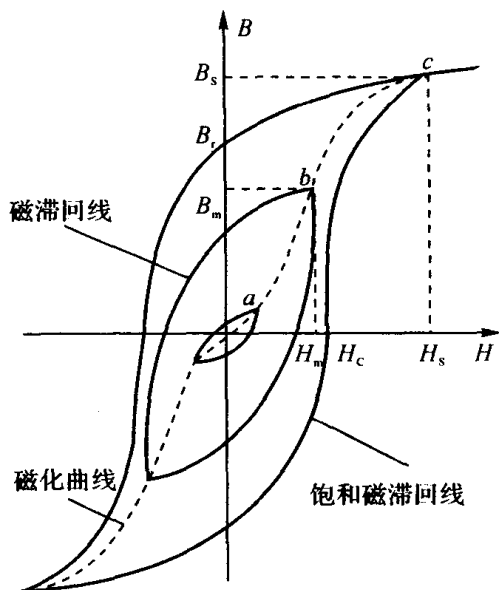


图 3.54 动态磁滞回线和动态磁化曲线

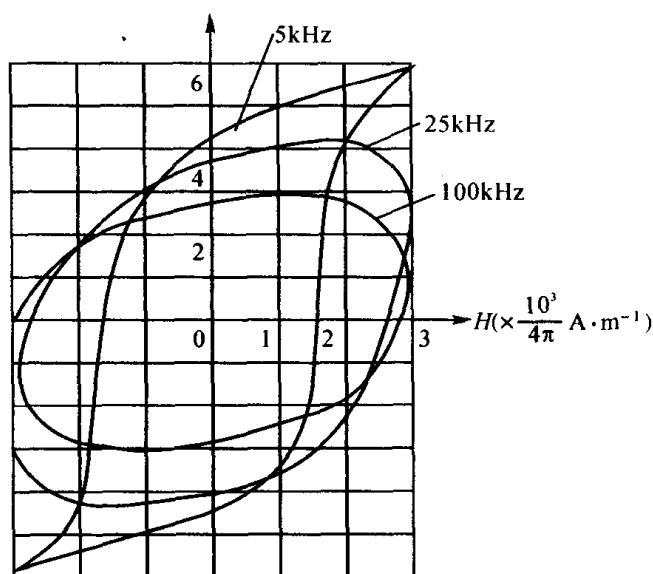
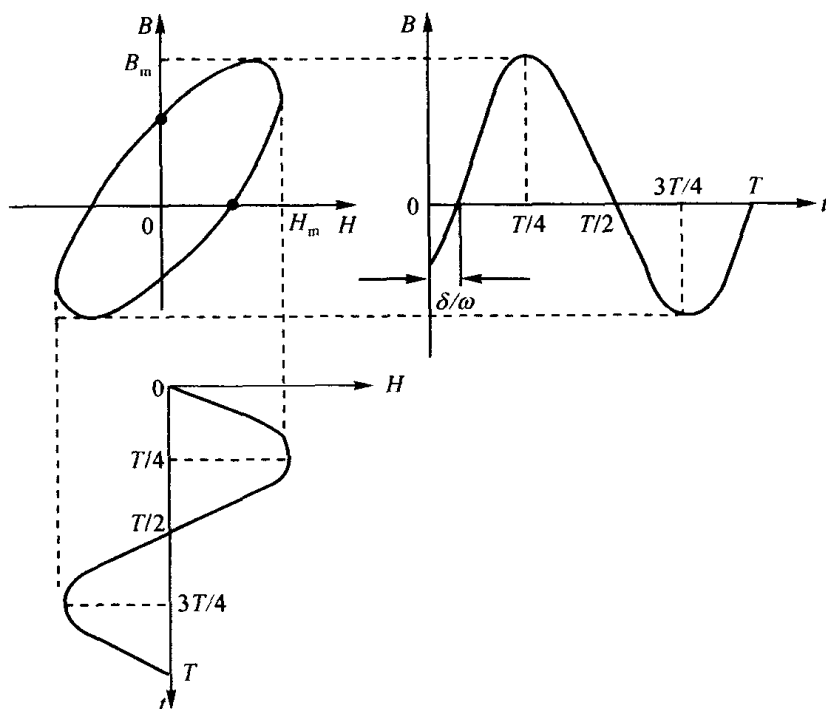


图 3.55 铝—坡莫合金的磁滞回线

图 3.56 椭圆动态磁滞回线和铁磁体中相应 $B-t$ 、 $H-t$ 曲线

动态磁滞回线的形状与交变磁场的峰值 H_m 以及频率有关。实验表明，当交变磁场强度减小或增加交变磁场频率时，动态磁滞回线的形状将逐渐趋近于椭圆。图 3.55 是厚度为 $50\mu\text{m}$ 的铝—坡莫合金片在三种不同频率下的动态磁滞回线。可以看出，随着频率的增大，动态磁滞回线逐渐变为椭圆形状。因此对于通常使用的弱场高频条件，可以采用椭圆形状来近似地表示铁磁材料的动态磁滞回线，如图 3.56 所示。假定交变磁场 H 呈正弦周期性变化，则相应的磁感应强度 B 也呈正弦周期性变化，但在时间上 B 要落后 H 一个相位角 δ 。它们的数学表达式为：

$$H = H_m \sin \omega t$$

$$3.147$$

$$B = B_m \sin(\omega t - \delta) \quad 3.148$$

上述磁化落后磁场变化的现象，称为磁化的时间效应。磁化的时间效应表现为以下几种不同的现象：

1) 磁滞现象 由于不可逆磁化，在静态磁化过程中也存在磁滞现象，但磁化不随时间变化。交变磁场中的磁化是动态过程，有时间效应。

2) 涡流效应 动态磁化过程中，铁磁材料内部会形成涡流。涡流的产生将抵抗磁感应强度的变化，从而使磁化产生时间滞后效应。

3) 磁导率的频散和吸收现象 在交变磁场中，铁磁材料内的畴壁位移或磁畴转动受到各种不同性质的阻尼作用，导致材料的复数磁导率随磁场频率变化，称之为频散和吸收现象。

4) 磁后效 当外加磁场 H 发生突变时，相应的磁感应强度 B 的变化需经过一定的时间才能稳定下来。这种现象是由于磁化过程本身或热起伏的影响，引起材料内部磁结构或晶体结构的变化，称为磁后效。

对铁磁性材料施加 $H=H_1$ 的磁场，对应地材料的磁化强度为 $M=M_1$ 。在 $t=t_1$ 时刻，突然将磁场变化到 $H=H_2$ ，这时磁化强度也随即产生变化 M_2 ，并在一段时间内有个追加的变化 $M_i(t)$ ，如图 3.57 所示。 $M_i(t)$ 可表示为：

$$M_i(t) = M_{i0}(1 - e^{-t/\tau}) \quad 3.149$$

式中 M_{i0} 表示从 $t=0$ 到 $t \rightarrow \infty$ 的磁化强度变化， τ 为单一弛豫时间。

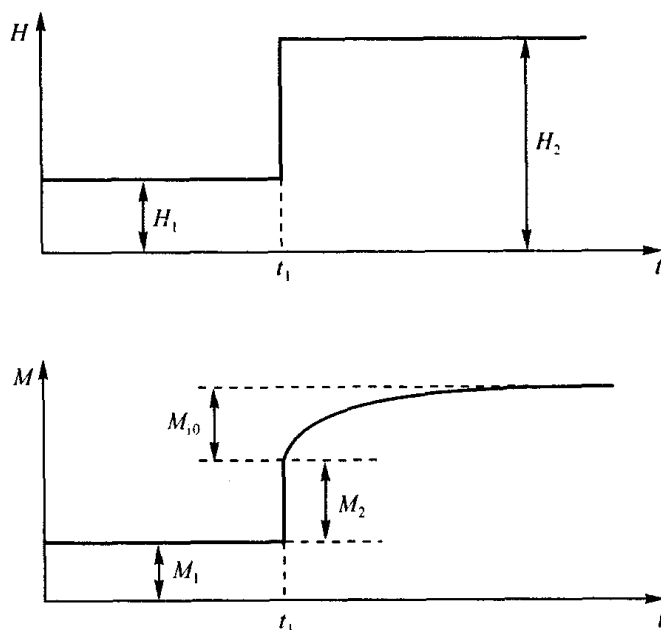


图 3.57 磁场随时间的改变及相应的磁化强度的改变

在交变磁场中，以上四种现象都将引起铁磁材料的能量损耗。

3.4.2 动态磁性参数

下面主要讨论表征动态磁化特性的最重要动态磁性参数：复数磁导率 $\tilde{\mu}$ 、截止频率 f_c 、品

质因数 Q 、损耗因子 $\operatorname{tg} \delta$ 以及 $\mu' Q$ 乘积

1. 复数磁导率 $\tilde{\mu}$

当铁磁体内存在磁场时, 磁体被磁化。对于不同的材料, 其磁化的难易程度不同, 我们通常用磁导率 μ 来表示材料的这种性质。在稳恒磁场中, 材料的磁导率是实数。在交变磁场中, 由于磁感应强度 B 落后于磁场 H 的变化, 即 B 与 H 存在相位差, 所以磁导率要用复数来表示。引入复数磁导率的好处是, 可以同时反映 B 和 H 间的振幅和相位关系。

磁场 H 和磁感应强度 B 用复数表示为:

$$\tilde{H} = H_m e^{i\alpha t} \quad 3.150$$

$$\tilde{B} = B_m e^{i(\alpha t - \delta)} \quad 3.151$$

复数磁导率 $\tilde{\mu}$ 可表示为:

$$\begin{aligned} \tilde{\mu} &= \frac{\tilde{B}}{\mu_0 \tilde{H}} = \frac{B_m e^{i(\alpha t - \delta)}}{\mu_0 H_m e^{i\alpha t}} = \frac{B_m}{\mu_0 H_m} e^{-i\delta} \\ &= \frac{B_m}{\mu_0 H_m} \cos \delta - i \frac{B_m}{\mu_0 H_m} \sin \delta \\ &= \mu_m \cos \delta - i \mu_m \sin \delta \\ &= \mu' - i \mu'' \end{aligned} \quad 3.152$$

其中,

$$\mu' = \frac{B_m}{\mu_0 H_m} \cos \delta = \mu_m \cos \delta \quad 3.153$$

$$\mu'' = \frac{B_m}{\mu_0 H_m} \sin \delta = \mu_m \sin \delta \quad 3.154$$

μ' 是铁磁材料复数磁导率的实数部分, 它代表单位体积铁磁材料中的磁能存储 $\frac{1}{2} \mu_0 \mu' H^2$;

μ'' 是铁磁材料复数磁导率的虚数部分, 它代表单位体积铁磁材料在交变磁场中每磁化一周的

磁能损耗 $\pi \mu_0 \mu'' H_m^2$; δ 为磁感应强度 B 落后于 H 的位相, 称为损耗角。

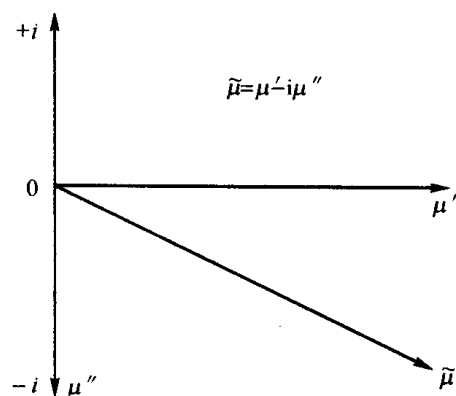


图 3.58 复数磁导率的矢量图解

复数磁导率的矢量图解如图 3.58 所示。由复数磁导率 $\tilde{\mu} = \mu' - i\mu''$ 可得出相应的复数磁化率 $\tilde{\chi} = \chi' - i\chi''$ 。由关系 $\mu = 1 + \chi$ 可推得：

$$\mu' = 1 + \chi' \quad 3.155$$

$$\mu'' = \chi'' \quad 3.156$$

复数磁导率的 μ' 和 μ'' 可以通过交流电桥法进行测量。

如图 3.59 为绕有线圈的环状铁磁样品，样品截面积为 S ，平均周长为 l ，样品上绕有 N 匝线圈。它可以等效由电阻 R 和电感 L 串联而形成的电路，如图 3.60 所示。

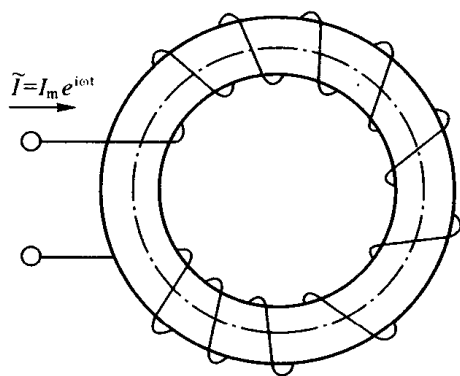


图 3.59 环状铁磁样品

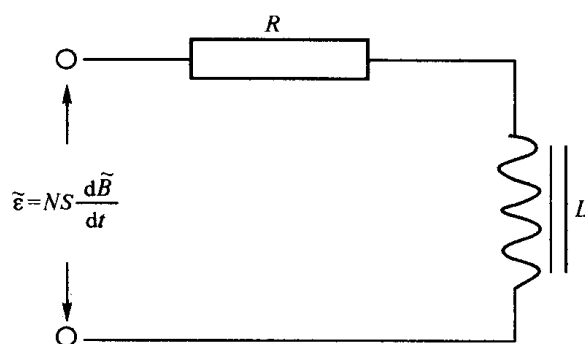


图 3.60 环状样品的等效模拟电路

当有交变电流 $\tilde{I} = I_m e^{i\omega t}$ 通过环状样品绕组时，在样品内产生的磁场强度为：

$$\tilde{H} = \frac{N}{l} \tilde{I} \quad 3.157$$

则，

$$\tilde{B} = \mu_0 \tilde{\mu} \tilde{H} = \mu_0 \tilde{\mu} \frac{N}{l} \tilde{I} \quad 3.158$$

$$\frac{d\tilde{B}}{dt} = \mu_0 \tilde{\mu} \frac{N}{l} \frac{d\tilde{I}}{dt} = \mu_0 \tilde{\mu} \frac{N}{l} i\omega \tilde{I} \quad 3.159$$

交变电流将在线圈上产生感应电动势 $\tilde{\mathcal{E}}$ ，有：

$$\tilde{\mathcal{E}} = NS \frac{d\tilde{B}}{dt} = \frac{N^2 S \mu_0}{l} (\mu'' + i\mu') \omega \tilde{I} \quad 3.160$$

由欧姆定律知，在图 3.60 中的等效电路中 $\tilde{\mathcal{E}} = (R + i\omega L) \tilde{I}$ ，即：

$$\frac{N^2 S \mu_0}{l} (\mu'' + i\mu') \omega \tilde{I} = (R + i\omega L) \tilde{I} \quad 3.161$$

由上式可以得出：

$$\mu' = \frac{L}{L_0} \quad 3.162$$

$$\mu'' = \frac{R}{\omega L_0} \quad 3.163$$

式中， $L_0 = \frac{N^2 S \mu_0}{l}$ 为环形线圈常数。于是，只要测出图 3.60 中等效电路的 R 和 L 值，计算

出环形线圈常数 L_0 ，就可以得到复数磁导率 μ' 和 μ'' 。

2. 磁谱与截止频率 f_r

磁谱是指铁磁体在交变磁场中的复数磁导率的实部 μ' 和虚部 μ'' 随频率变化的关系曲线。

在材料的磁谱曲线上， μ' 下降到初始值的一半或 μ'' 达到极大值时所对应的频率称为该材料的截止频率 f_r 。图 3.61 给出了磁谱曲线的一般形状以及相应的截止频率 f_r 。

材料的截止频率 f_r 给出了磁性材料能够正常工作的频率范围。当 $f < f_r$ 时， μ' 随 f 的增大而减小， μ'' 随 f 的增大而增大，即随着材料的使用频率的增大，其产生的损耗增加；当 $f = f_r$ 时， μ'' 达到最大值 μ''_{\max} ，损耗最大，此时材料无法使用，该材料做成的器件更是不能工作。所以一般软磁铁氧体的工作频率 f 应选择低于它的截止频率 f_r 。

材料的截止频率 f_r 与起始磁导率 μ_i 有密切的关系。一般而言，材料的 μ_i 越低，其 f_r 越高，

使用的工作频率 f 也相应提高。因此, 要提高材料的高频应用范围, 降低材料的起始磁导率 μ_i 是一个有效的手段。

表 3.4 列出了几种软磁材料的起始磁导率 μ_i 、工作频率 f 和截止频率 f_r 值。

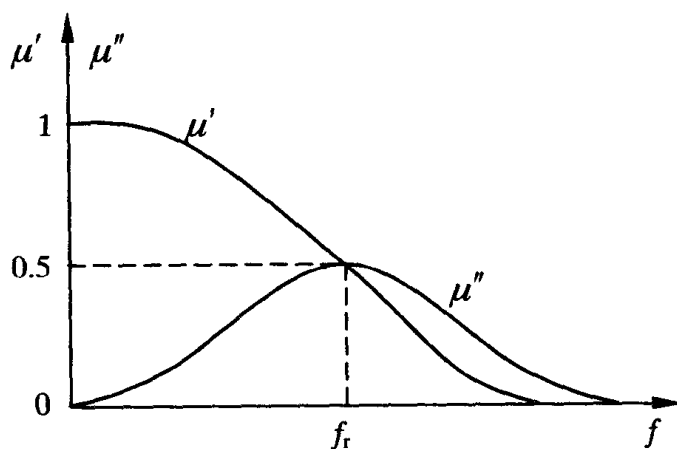


图 3.61 磁谱曲线和截止频率 f_r

表 3.4 几种软磁材料的起始磁导率 μ_i 、工作频率 f 和截止频率 f_r 特性

特性参数	材料种类					
	Zn-2000	MnZn-800	NiZn-400	NiZn-60	NiFe ₂ O ₄	Co ₂ Z
起始磁导率 μ_i	1500~2400	600~1000	300~500	48~72	11	12
工作频率 f (MHz)	0.5	1	2	25	50	300
截止频率 f_r (MHz)	2.5	6	8	150	200	1500

3. 品质因数 Q

Q 值是反映软磁材料在交变磁化时能量的贮存和损耗的性能。下面用图 3.60 中的等效电路来说明 Q 值所表示的物理意义。

忽略线圈自身的电阻, 并设电感 L 为理想的电感元件。电阻 R 在样品交流磁化过程中产生磁损耗, 电感 L 则具有能量存储的作用。当线圈中通过电流 $I = I_m e^{i\omega t}$ 时, 便有能量的损耗和存储。单位时间在电感中贮存的能量为:

$$W_L = \frac{1}{2} f L I_m^2 \quad 3.164$$

单位时间在电阻中能量的损耗为:

$$W_R = \frac{1}{2} R I_m^2 \quad 3.165$$

Q 表示软磁材料在交变磁化时, 能量的贮存和能量的损耗之比。因此有:

$$Q = 2\pi \frac{W_L}{W_R} = \frac{\omega L}{R} \quad 3.166$$

由式 (3.162) 和式 (3.163) 得:

$$\frac{\mu'}{\mu''} = \frac{\omega L}{R} \quad 3.167$$

于是有:

$$Q = \frac{\mu'}{\mu''} \quad 3.168$$

可以看出, 软磁材料的 Q 值是复数磁导率的实部 μ' 和虚部 μ'' 之比。因此 Q 值是表征铁磁样品交变磁性的重要物理量。

软磁材料的 Q 值可以用交流电桥或 Q 表测量得到。

4. 损耗因子 $\tan \delta$

损耗角的正切 $\tan \delta$ 称为材料的损耗因子。由式 (3.153) 和式 (3.154) 直接相除得到损耗因子 $\tan \delta$:

$$\tan \delta = \frac{\mu''}{\mu'} \quad 3.169$$

因此, 损耗因子可以定义为复数磁导率的虚部与实部的比值, 其物理意义为铁磁材料在交变磁化过程中能量的损耗与贮存之比。

比较式 (3.168) 和式 (3.169), 可以发现损耗因子 $\tan \delta$ 与 Q 值互为倒数关系, 即:

$$\tan \delta = \frac{1}{Q} \quad 3.170$$

$\tan \delta$ 是表征材料交变磁性的物理量, 可以通过交流电桥、 Q 表、测量位相差 δ 或测量磁损耗的方法得到。

5. $\mu'Q$ 积

对于软磁材料来说, 总是希望材料的 Q 值越高越好, μ' 值越大越好。因此, 通常用 μ' 和 Q 的乘积 $\mu'Q$ 来表征软磁材料的技术指标。因为 $\tan \delta = 1/Q$, 因此常用比损耗系数 $\tan \delta / \mu'$ 来表征软磁材料相对损耗的大小, 并且有:

$$\frac{\tan \delta}{\mu'} = \frac{1}{\mu' Q} \quad 3.171$$

软磁材料 $\tan \delta / \mu'$ 的大小, 随使用频率的不同而变化。

当材料作为器件使用时, 通常采用开气隙的方法来提高器件的 Q 值。开气隙以后, 器件的 Q 值增加, μ' 值却降低了, 但 $\mu' Q$ 乘积与开气隙前相同, 保持为一个常量, 即:

$$\mu'_{\text{开}} Q_{\text{开}} = \mu'_{\text{材}} Q_{\text{材}} = \text{常数} \quad 3.172$$

式 (3.172) 称为斯诺克公式。

3.4.3 磁损耗

磁性材料在交变磁场中产生能量损耗, 称为磁损耗。磁损耗包括三个方面: 涡流损耗、磁滞损耗和剩余损耗。材料总的磁损耗就等于上述三种损耗之和。现用 W 表示单位体积总的磁损耗, 则:

$$W = W_h + W_e + W_c \quad 3.173$$

式中, W_h 为磁滞损耗; W_e 为涡流损耗; W_c 为残留损耗。

在低频、弱场 ($B < 0.01\text{T}$) 条件下, 铁磁材料的磁损耗由列格公式表示:

$$\frac{R}{\mu_i f L} = \frac{2\pi \tan \delta}{\mu_i} = ef + aB_m + c \quad 3.174$$

式中等号右边第一项代表涡流损耗, e 为涡流损耗系数, 涡流损耗的大小与交变磁场频率 f 成正比; 第二项代表磁滞损耗, a 为磁滞损耗系数, 磁滞损耗的大小与最大磁感应强度 B_m 成正比; 第三项代表剩余损耗, 即由磁后效或频散引起的损耗。在低频弱场条件下, 可认为 c 是不依赖频率的常数。材料的总损耗 W 即决定于材料, 也决定于交变磁场频率 f 和磁感应强度 B_m 。因此, 在讨论磁性材料损耗大小的指标时, 应注明其工作频率 f 和磁感应强度 B_m 。

1. 涡流损耗

涡流是在迅速变化的磁场中的导体内部产生的感生电流, 因其流线呈闭合旋涡状而得名。交变磁场频率越高, 涡流越大。涡流不能像导线中的电流那样输送出去, 仅仅使磁芯发热造成能量损耗, 即涡流损耗。若材料厚度为 d , 电阻率为 ρ , 引入常数 a , 则一个周期内材料的涡流损耗 W_e 可表示为:

$$W_e = afd^2 B_m^2 / \rho \quad 3.175$$

可以看出, 涡流损耗 W_e 与交变磁场频率 f 成正比, 与厚度 d 的平方成正比, 与电阻率 ρ 成反比。

根据式 (3.175), 随着工作频率的增加, 材料的涡流损耗也将增大。因此如何降低涡流损耗成为人们十分关心的问题。通常采用两种方法来降低材料的涡流损耗。降低材料的厚度 d

是减小涡流损耗的一种方法。在工业生产中,通常采用热轧或冷轧的方法将铁磁材料轧成薄片叠起来使用,使涡流损耗大大降低。降低涡流损耗的另外一种方法是提高材料的电阻率 ρ 。对于金属磁性材料来说,电阻率一般都比较低,涡流损耗很大。通常采用添加合金元素的方法提高电阻率,如在铁中加入少量硅,在增加了磁导率、降低矫顽力的同时也提高了材料的电阻率。铁氧体材料具有很高的电阻率,在高频磁场中涡流损耗很小,因此在高频技术领域获得了广泛的应用。

2. 磁滞损耗

交变磁场中对磁性材料进行磁化,由于磁滞现象而产生的功率损耗称为磁滞损耗。如果在磁化过程中只存在磁滞损耗,那么磁滞回线的面积在数值上就等于每磁化一周的磁滞损耗的数值,即:

$$W_a = \oint H dB \quad 3.176$$

降低磁滞损耗的最好方法是减小铁磁材料的矫顽力 H_C 。矫顽力 H_C 降低使磁滞回线变窄,它所围的面积减小,从而降低了磁滞损耗。

3. 剩余损耗

剩余损耗是指除了涡流损耗和磁滞损耗以外的其它所有损耗。在低频弱场中,剩余损耗主要是磁后效损耗。在高频情况下,剩余损耗主要是尺寸共振损耗、畴壁共振损耗和自然共振损耗。尽管引起剩余损耗的因素有很多种,但均可以用磁化弛豫过程解释。金属磁性材料主要应用于低频范围,其剩余损耗主要来自于杂质原子的扩散弛豫过程;在低频中应用的铁氧体材料的损耗主要来自于电子的扩散弛豫过程;在高频范围中应用的铁氧体的损耗机理变得比较复杂,并且其剩余损耗也不再是常数。

有些铁磁样品在经过动态磁中性化后,其起始磁导率 μ_i 随时间而降低,最后达到稳定值。这种现象称为磁导率的减落,它是磁后效的一种表现形式。因此它的产生机理同磁后效一致。材料中的电子、离子或空穴在退磁状态进行扩散,导致起始磁导率的降低,一段时间以后,扩散趋于平衡,起始磁导率也趋于一定值。图 3.62 为在不同温度下,碳钢的起始磁导率 μ_i 随时间的减落曲线。图 3.63 为 $Mn_{0.85}Fe_{2.15}O_4$ 单晶的减落曲线。

为了衡量材料磁导率的减落程度,我们引入减落因子 DF , 其定义为:

$$DF = \frac{\mu_{i1} - \mu_{i2}}{\mu_{i1}^2 \lg \frac{t_2}{t_1}} \quad 3.177$$

其中 μ_{i1} 为铁磁样品退磁后,经过时间 t_1 所测得的起始磁导率; μ_{i2} 为铁磁样品退磁后,经过时间 t_2 所测得的起始磁导率。减落现象严重时,材料在使用过程中容易受环境电磁场的干扰。因此,对于软磁材料,要求其减落系数 DF 越小越好。

为了降低材料的剩余损耗,可以从下面两个方面入手:一、减少扩散离子浓度,从而抑制离子扩散过程;二、控制产品的成分和制备工艺,使之在应用频率和工作温度范围内避开损耗最大值。

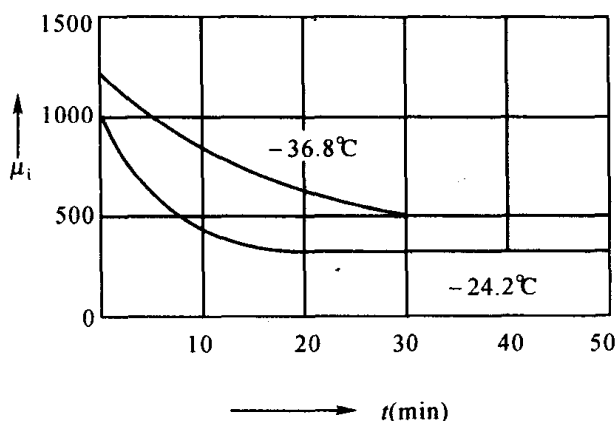
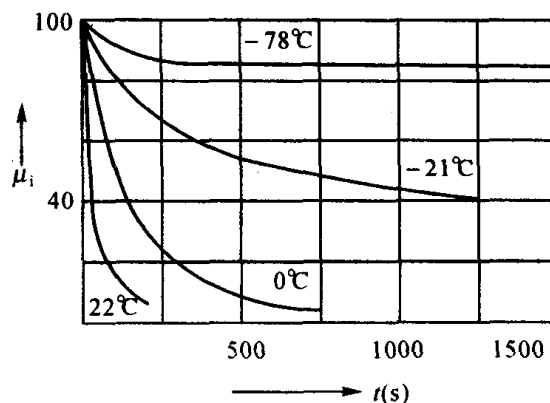


图 3.62 碳钢的减落曲线

图 3.63 $\text{Mn}_{0.85}\text{Fe}_{2.15}\text{O}_4$ 单晶的减落曲线

习题 3

3-1 试解释下列名词:

- (1) 单畴
- (2) 动态磁滞回线
- (3) 截止频率
- (4) 品质因数

3-2 试回答下列问题:

- (1) 什么是磁晶各向异性和磁致伸缩? 它们产生的机理各是什么?
- (2) 材料的磁化机制有几种? 各有什么特点?
- (3) 磁损耗通常包括几类? 各有哪些影响因素?

3-3 已知 Co 的饱和磁化强度 $\mu_0 M_S = 1.79\text{T}$, $K_{U1} = 4.1 \times 10^5 \text{J} \cdot \text{m}^{-3}$, 试计算 Co 中沿 c 轴的等效各向异性场。

3-4 用 λ_{100} 和 λ_{111} 表示立方晶体沿 $\langle 110 \rangle$ 方向的饱和磁致伸缩 λ_S 。

3-5 在 bcc 铁磁晶体中, 计算其平行于 (100) 面的 180° 壁的能量和畴壁厚度。已知该铁磁晶体的自旋 $S=1/2$, 晶格常数 $a=3\text{\AA}$, 交换积分 $A=3.75 \times 10^{-21}\text{J}$, $K_1=6 \times 10^4 \text{J} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

3-6 顺磁性和超顺磁性都表现为宏观上的磁无序, 试论述其差异点。

软磁材料

软磁材料是指，能够迅速响应外磁场的变化，且能低损耗地获得高磁感应强度的材料。它既容易受外加磁场磁化，又容易退磁。对软磁材料的基本要求有：

- a. 初始磁导率 μ_i 和最大磁导率 μ_{\max} 要高；
- b. 矫顽力 H_c 要小；
- c. 饱和磁感应强度 M_s 要高；
- d. 功率损耗 P 要低；
- e. 高的稳定性。

软磁材料是应用广泛、种类最多的一类磁性材料。现在所应用的软磁材料主要有：合金，如硅钢（Fe-Si）、坡莫合金（Fe-Ni）、仙台斯特合金（Fe-Si-Al），用于发电机、变压器、马达等；软磁铁氧体，这方面有：Mn-Zn 系、Ni-Zn 系、Mg-Zn 系等，多用于变压器、线圈、天线、磁头、开关等。另外，非晶态、纳米晶和薄膜也可制成软磁材料，而且还可以根据需要制备有特殊用途的磁性材料，如超晶格。

在铁氧体尚未问世之前，金属软磁材料垄断了电力、电子、通信各领域。金属磁饱和磁化强度远高于铁氧体，因此电力工业中的变压器、电机等至今仍是铁硅合金材料。随着使用频率的增加，金属软磁材料低电阻率的特性导致趋肤效应，涡流损耗限制了其在高频段的应用。

20 世纪 40 年代开始，软磁铁氧体由实验室走向工业生产，金属软磁材料慢慢退出应用市场，仅局限于某些特殊的应用。50 年代至 90 年代，铁氧体在软磁行业中独占鳌头。软磁材料的性能常因应用而异，但通常希望高磁导率、低损耗。根据传统的磁畴理论，对软磁材料除了磁晶各向异性常数和磁致伸缩系数必须尽可能降低外，因矫顽力与晶粒尺寸成反比，因此以往追求的是材料的显微结构尽可能均匀，晶粒尺寸尽可能大。

1970 年，Fe-Ni-B 非晶态合金研制成功，1988 年，Fe-Ni-B-Nb-Cu 纳米微晶软磁材料问世，均发现了非常优异的软磁特性。人们发现，在一定尺寸范围内，矫顽力与晶粒尺寸的六次方成正比。于是软磁材料的研制又朝着另外一个方向发展，要求晶粒尺寸尽可能小，以致达到纳米数量级。90 年代后，非晶与纳米微晶金属软磁材料逐步成为软磁铁氧体的新的竞争对手，在性能上它远优于铁氧体，但在性价比上尚处于劣势，在市场占有率上一时还不会对铁氧体

构成威胁，但在高技术领域的应用中它将大显身手。

4.1 衡量软磁材料的重要指标

一、起始磁导率

磁导率是软磁材料的重要参数，从使用要求看，主要是起始磁导率 μ_i 。其他磁导率如 μ_{\max} 、 μ_{rev} 、 μ_{Δ} 等与 μ_i 存在着内在的联系，因此下面着重讨论起始磁导率 μ_i 。

在 3.3 节中，从应力模型和含杂模型出发，分别讨论了位移磁化和畴转磁化过程，得出了起始磁导率的数学关系式。实际磁化过程中，起始磁导率应是畴转磁化和位移磁化这两个过程的叠加，有：

$$\mu_i \approx \mu_{i\text{转}} + \mu_{i\text{位}} \quad 4.1$$

由前面的讨论可知，不论是畴壁位移磁化机制还是畴转磁化机制，起始磁导率 μ_i 都有一个共同的特点，即与材料的饱和磁化强度 M_s 的平方成正比；与材料的 K_1 和 λ_s 成反比；与材料中的内应力 σ 和杂质浓度 β 成反比。在以上几方面影响因素中， M_s 、 K_1 和 λ_s 是材料的基本磁特性参数，是决定磁导率的主要因素，基本上不随加工条件和应用情况变化。而 σ 和 β 是决定磁导率的次要因素， σ 和 β 的大小及其对磁导率的影响会随加工条件和实际情况而变化。

二、矫顽力 H_c

软磁材料的基本性能要求是，能快速地响应外磁场变化，这就要求材料具有低矫顽力值。图 4.1 为软磁材料典型的磁滞回线示意图。图中所示材料的矫顽力 H_c 很低，在低磁场时就表现出灵敏的响应。

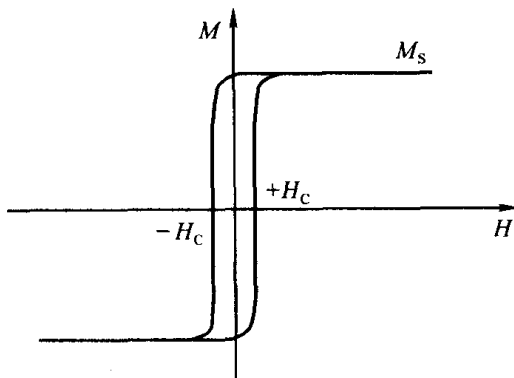


图 4.1 软磁材料磁滞回线示意图

软磁材料的矫顽力通常较低，约为 $10^{-1} \text{A} \cdot \text{m}^{-1} \sim 10^2 \text{A} \cdot \text{m}^{-1}$ 的数量级。软磁材料的反磁化过程主要是通过畴壁位移来实现的，因此材料内部应力起伏和杂质的含量与分布成为影响矫顽力 H_c 的主要因素。对于内应力不易消除的材料，应着重考虑降低 λ_s ；对于杂质含量较多的材料应着重考虑降低 K_1 值。可以发现，软磁材料降低 H_c 的方法与提高 μ_i 的方法相一致。因此，对于软磁材料，在提高 μ_i 的同时可以实现降低 H_c 的目的。

三、饱和磁感应强度 M_s

饱和磁感应强度 M_s 是软磁材料的又一重要磁性参量。软磁材料通常要求其具有高的饱和磁感应强度 M_s ，这样不仅可以获得高的 μ_i 值，还可以节省资源，实现磁性器件的小型化。

在软磁材料中可以通过选择适当的配方成分,来提高材料的 M_S 值。然而,实际情况是,材料的 M_S 值一般不可能有很大的变动。

四、磁损耗

软磁材料多用于交流磁场,因此动态磁化造成的磁损耗不可忽视。如 3.4 节中所述,动态磁化所造成的磁损耗包括 3 个部分:涡流损耗,磁滞损耗和剩余损耗。随着交流磁场频率的增加,软磁材料动态磁化所造成的磁损耗增大。

五、稳定性

高科技特别是高可靠工程技术的发展,要求软磁材料不但要高 μ_i 、低损耗等,更重要的是高稳定性。软磁材料的高稳定性是指磁导率的温度稳定性要高,减落要小,随时间的老化要尽可能地小,以保证其长寿命工作于太空、海底、地下和其他恶劣环境。影响软磁材料稳定工作的因素有低温、潮湿、电磁场、机械负荷、电离辐射等,在这些因素的影响下,软磁材料的基本特性参数发生变化,从而导致性能的变化。

4.2 提高起始磁导率的途径

高起始磁导率是软磁材料的基本特性要求,而高频下的磁损耗是软磁材料能否得以应用的关键。如何降低软磁材料的磁损耗,已经在 3.4 节中有详细的讨论。因此,下面着重讨论提高软磁材料起始磁导率的途径。

理论和实践都证明:提高 M_S 并降低 K_1 、 λ_S 的值,是提高起始磁导率的必要条件;降低杂质浓度,提高密度,增大晶粒尺寸,结构均匀化,消除内应力和气孔的影响,是提高起始磁导率的充分条件。这些都与配方的选择和工艺条件密切相关。

一、提高饱和磁化强度 M_S

由 3.3 节讨论可知: $\mu_i \propto M_S^2$, 即材料的起始磁导率 μ_i 与 M_S 的平方成正比。因此,提高 M_S 的大小有利于获得高 μ_i 值。

选择合适的配方可以提高材料的 M_S 值,但往往变动不大。选择配方时不但要考虑 M_S 对 μ_i 的影响,更要考虑 K_1 、 λ_S 对 μ_i 的作用。例如, CoFe_2O_4 、 Fe_3O_4 的 M_S 虽然较高,但其 K_1 和 λ_S 值太大,因而不宜作为配方的基本成分。

二、降低磁晶各向异性常数 K_1 和磁致伸缩系数 λ_S

提高 M_S 不是提高 μ_i 最有效的方法。提高 μ_i 的最有效方法是从配方和工艺上使 $K_1 \rightarrow 0$, $\lambda_S \rightarrow 0$ 。

在金属软磁材料中, Fe-Ni 合金的 K_1 和 λ_S 值随成分和结构的的不同而变化,而且其大小和符号在很大范围内发生变化。因此,选择适当合金成分和热处理条件可以控制 K_1 和 λ_S 在较低值,甚至可以使 $K_1 \rightarrow 0$, $\lambda_S \rightarrow 0$ 。例如, $\omega_{\text{Ni}} \approx 81\%$ 时, Fe-Ni 合金 $\lambda_S \approx 0$; $\omega_{\text{Ni}} \approx 76\%$ 时, Fe-Ni 合金 $K_1 \approx 0$; $\omega_{\text{Ni}} \approx 78.5\%$ 的 Fe-Ni 合金经过热处理后,起始磁导率 μ_i 可达 10^4 。

对于铁氧体软磁材料,首先从配方上选用 K_1 和 λ_S 很小的铁氧体作为基本成分,如 MnFe_2O_4 、 MgFe_2O_4 、 CuFe_2O_4 和 NiFe_2O_4 等。然后再采用正负 K_1 、 λ_S 补偿或添加非磁性金属离子冲淡磁性离子间的耦合作用。

三、改善材料的显微结构

材料的显微结构是指结晶状态(晶粒大小、完整性、均匀性、织构等)、晶界状态、杂质和气孔的大小与分布等。由 3.2 节中的讨论可知,磁畴结构与畴壁厚度取决于材料内部各种能

量平衡时的最小值。显微结构影响着磁化中的动态平衡，从而影响到 μ_i 。

对于高磁导率材料，杂质、气孔的含量与分布是影响 μ_i 的重要因素。可以通过原材料的选择、烧结温度及热处理条件的选择等措施来降低杂质、气孔的含量。对于铁氧体软磁材料，选择原料纯度高、活性好、适当的烧结温度和时间、适当的热处理条件，可以使烧成的材料结构均匀、杂质和气孔较少。对于金属软磁材料，通过选择成分、原料纯度、控制熔炼过程的温度和时间及热处理条件等，可以得到无气泡、杂质含量低的软磁材料。

平均晶粒尺寸对 μ_i 的影响很大。晶粒尺寸增大，晶界对畴壁位移的阻滞作用减小，起始磁导率 μ_i 升高。同时，随着晶粒尺寸的增大，对 μ_i 做贡献的磁化机制也会产生变化。以 MnZn 铁氧体为例，当其晶粒尺寸在 $5\mu\text{m}$ 以下时，晶粒近似为单畴，对 μ_i 的贡献以畴转磁化为主， μ_i 在 500 左右；当其晶粒尺寸在 $5\mu\text{m}$ 以上时，晶粒不再为单畴，对 μ_i 的贡献转变为以位移磁化为主， μ_i 增大到 3000 以上。

晶粒尺寸的大小，要受到烧结条件的影响。适当地提高烧结温度，可以使晶粒尺寸长大，密度提高， μ_i 增大。但如果烧结温度过高，便会在材料内部形成气孔， μ_i 反而降低。因此，在铁氧体制备过程中，要严格控制烧结过程的工艺条件。

材料的织构化，也是提高 μ_i 的一种方法。它主要是利用 μ_i 的各向异性来改善材料的磁特性，通常有结晶织构和磁畴织构两种方法。结晶织构是将各晶粒易磁化轴排列在同一方向上，若沿该方向磁化，则可获得很高的 μ_i 值。磁畴织构是使磁畴沿磁场方向取向，从而提高 μ_i 值。

四、降低内应力 σ

降低内应力，可以提高软磁材料的起始磁导率。根据内应力的不同来源，可以采用不同的方法：（1）由磁化过程的磁致伸缩引起的内应力，它与 λ_s 成正比，因此可以通过降低 λ_s 来减小此应力。（2）烧结后冷却速度太快，会造成晶格畸变，产生内应力。可以采用低温退火处理来消除应力。（3）气孔、杂质、晶格缺陷等因素在材料内部产生应力。这种应力可以通过原材料的优选以及工艺过程的严格控制来消除。

4.3 金属软磁材料

4.3.1 电工纯铁

电工纯铁是人们最早和最常用的纯金属软磁材料。这里所说的电工纯铁是指纯度在 99.8% 以上的铁，其中不含有任何故意添加的合金化元素。它在平炉中进行冶炼时，首先用氧化渣除去碳、硅、锰等元素，再用还原渣除去磷和硫，并在出钢时在钢包中添加脱氧剂获得。用这种方法获得的电工纯铁，经过退火热处理，起始磁导率 μ_i 为 300~500，最大磁导率 μ_{\max} 为 6000~12000，矫顽力为 39.8~95.5 A/m。

电工纯铁的含碳量是影响磁性能的主要因素。图 4.2 中给出了铁中含有碳时，最大磁导率 μ_{\max} 和矫顽力 H_c 与碳的质量分数 ω_c 之间的关系。随 ω_c 增加， μ_{\max} 减少， H_c 上升。因此，为了提高铁的磁导率，要在高温下用 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、N、O、S 等非金属杂质等都会对软磁性能产生有害影响。

磁性元件在使用过程中，要求其磁性能保持长期不变。但电工纯铁存在着时效现象，高温时铁固溶体内溶解有较多的碳或氮，产品快速冷却到室温时，溶解度减小， Fe_3C 或 Fe_4N 由 α 固溶体中以细微弥散形式析出，从而 H_c 增加， μ_i 降低。为了消除时效现象，一般在保温后，

采用缓慢冷却到 100~300℃的退火措施，这样在 650~300℃之间 Fe₃C 有足够的时间析出、长大为对磁性能影响不大的大颗粒夹杂物。有的磁性元件要求更高，需采用人工时效方法，在 100℃下，保温 100h。

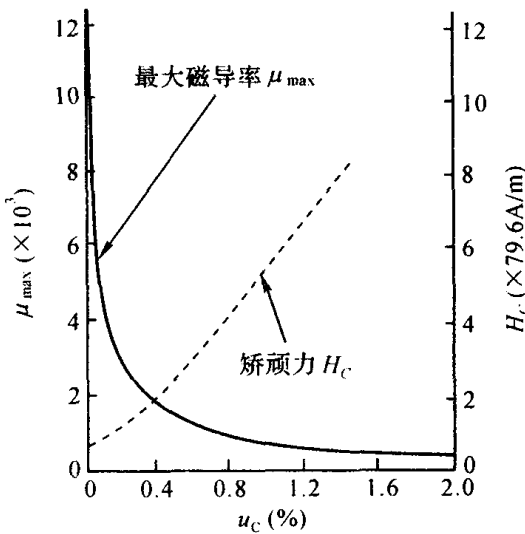


图 4.2 铁的最大磁导率 μ_{\max} 及矫顽力 H_C 与碳的质量分数 ω_C 之间的关系

电工纯铁主要用于制造电磁铁的铁芯和磁极，继电器的磁路和各种零件，感应式和电磁式测量仪表的各种零件，制造扬声器的各种磁路，电话中的振动膜、磁屏蔽，电机中用以导引直流磁通的磁极，冶金原料等。表 4.1 列出了电工软铁各种典型牌号的性能与用途。

表 4.1 我国电工纯铁的磁性和用途

系列	牌号	H_C (A/m) 不大于	μ_{\max}	磁感应强度 B (T)				用途			
			不小于	B_{500}	B_{1000}	B_{2500}	B_{5000}				
原料 纯铁	DT1	—	—	1.4	1.5	1.62	1.71	重熔合金炉料			
	DT2							粉末冶金原料、高纯炉料			
电子 管纯铁	DT7	—	—					电子管阳极和代镍材料			
	DT8							要求气密性的			
	DT8A							电子管零件用材料			
电 磁 纯 铁	DT3	96	6000					不保证磁时效 的一般电磁元件			
	DT3A	72	7000								
	DT4	96	6000						保证无时效的电磁元件		
	DT4A	72	7000								
	DT4E	48	9000								
	DT4C	32	12000								
	DT5 DT5A	同 DT3 系列							不保证磁时效 的一般电磁元件		
DT6 DT6A DT6E DT6C	同 DT4 系列							保证无时效，磁性 范围稳定的电磁元件			

注：①“DT”表示电工纯铁，“DT”后的数字为序号，序号后面的字母表示电磁性能的等级，“A”为高级，“E”为特级，“C”为超级。
② B_{500} 、 B_{1000} 、 B_{2500} 、 B_{5000} 分别表示在磁场强度为 500A/m、1000A/m、2500A/m、5000A/m 时的磁感应强度。

4.3.2 硅钢

电工用纯铁只能在直流磁场下工作，在交变磁场下工作，涡流损耗大。为了克服这一缺点，在纯铁中加入少量硅，形成固溶体，这样提高了合金电阻率，减少了材料的涡流损耗。并且随着纯铁中含硅量的增加，磁滞损耗降低，而在弱磁场和中等磁场磁场下，磁导率增加。

硅钢通常也称硅钢片或电工钢片，是指碳的质量分数 ω_c 在 0.02% 以下，硅的质量分数为 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 系合金随着 Si 含量的增加加工性能变差，因此硅质量百分含量 5% 为一般硅钢制品的上限。

图 4.3 示出了硅钢的一些基本性能随硅含量的变化关系。从图中可以看出，硅钢的饱和磁化强度 B_s 和居里温度 T_c 均随着硅含量的增加而降低，这是添加硅的不足之处。但是，添加硅所带来的益处却大得多。首先，添加硅可以降低硅钢的磁晶各向异性常数 K_1 ，同时随着硅含量的增加，饱和磁致伸缩系数降低。这些对于提高磁导率和降低矫顽力是有利的，因此硅钢是非常优秀的软磁材料。其次，添加硅可以显著的提高合金的电阻率，降低铁损，因此硅钢也是交流电器用的比较理想的材料。

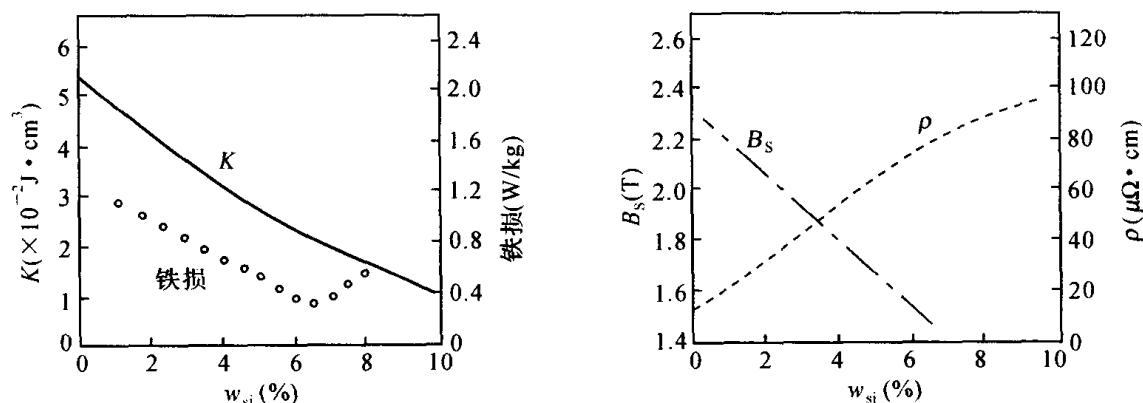


图 4.3 硅钢的磁特性与成分之间的关系

按照材料的生产方法、结晶组织和磁性能，电工用硅钢片可分为：热轧非织构（无取向）的硅钢片、冷轧非织构（无取向）的硅钢片、冷轧高斯织构（单取向）的硅钢片、冷轧立方织构（双取向）的硅钢片。

电工钢片的制造工艺分为热轧和冷轧两种，以在结晶温度为区分点。热轧的温度与锻造温度相近，如钢材的热压温度在 800~1250℃。冷轧一般用于生产带材，其轧速较高。不论热轧和冷轧，在轧制过程中都需要使用润滑剂，其作用是减少摩擦和轧辊的磨损以及温度的控制。现在热轧电工钢片已逐渐被冷轧电工钢片所取代。

高斯织构硅钢片是通过将含 3%~5%Si 的变压器钢采用两次冷轧的方法获得。这种织构用符号 (110) [001] 表示，即晶格 (110) 面与轧制面吻合，易磁化方向 [001] 轴与轧制方向吻合，难磁化方向 [111] 轴与轧制方向成 55°，而中等磁化轴 [110] 与轧制方向成 90°。如图 4.4 所示。

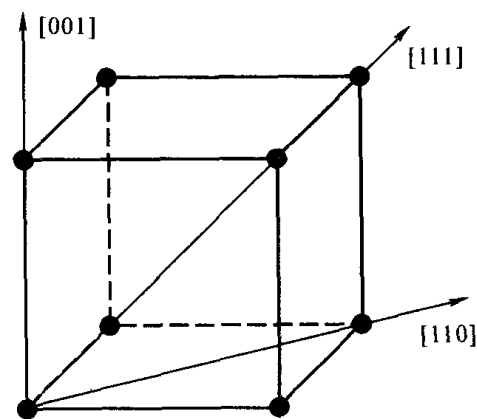


图 4.4 铁的晶体结构和主要晶向

立方织构硅钢片是晶粒按立方体取向，织构符号为 (100) [001]，即立方体的 (100) 面与轧面相吻合，[001] 轴沿轧制方向取向。在立方织构条件下，易磁化方向是在轧制面内平

行和垂直轧制方向取向的。

无取向硅钢片和取向硅钢片的制备工艺流程如图 4.5 所示。取向电工硅钢片是采用二次冷轧法制造，与无取向性硅钢片的制造方法相比，最大的差别在于熔炼时添加了微量的 MnS 或 MnSe 作为抑制剂，促进了二次再结晶晶粒的长大。

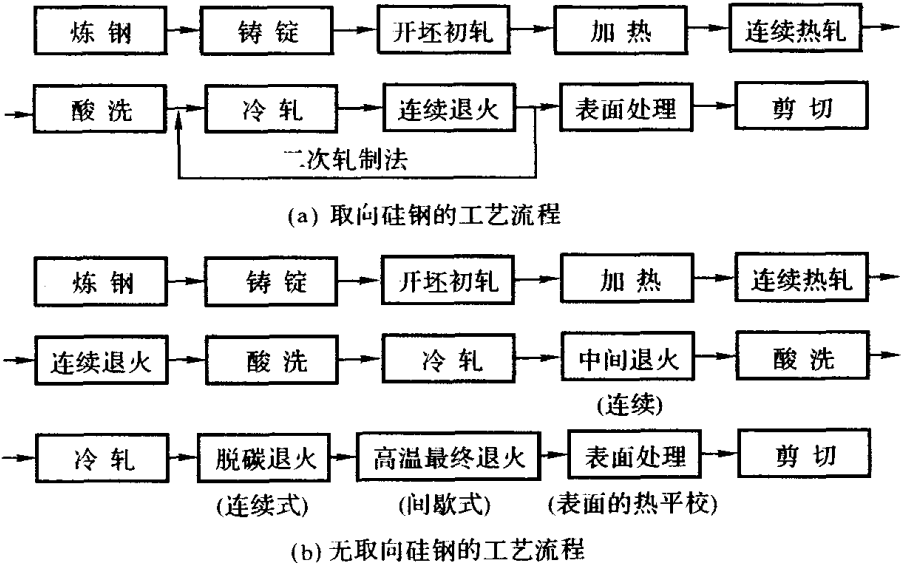


图 4.5 电工钢片制造工序流程示意图

我国生产的电工用硅钢片有热轧（DR530-50、DR440-50）、冷轧无取向（DW270-35、DW310-35）和冷轧取向（DQ122G-30、DQ133G-30）等 3 种。为了满足特殊要求，也生产特殊用途的硅钢片（DG41、DH41、DR41）。表 4.2 列出了部分硅钢片的性能。

表 4.2 部分硅钢片的性能

类别	牌号	厚度 (mm)	最小磁感应强度 (T)			最大铁损 (W/kg)		理论密度 (g/cm ³)
			B_{10}	B_{50}	B_{100}	$P_{15/50}$	$P_{17/50}$	
热轧硅钢	DR530-50	0.50		1.61	1.74	5.30		7.75
	DR440-50	0.50		1.57	1.71	4.40		7.65
	DR360-35	0.35		1.57	1.71	3.60		7.65
	DR280-35	0.35		1.56	1.68	2.80		7.55
冷轧无取向	DW270-35	0.35		1.58		2.70		7.60
	DW310-35	0.35		1.60		3.10		7.65
	DW400-50	0.50		1.61		4.00		7.65
	DW620-50	0.50		1.66		6.20		7.75
	DW800-50	0.50		1.69		8.00		7.80
冷轧取向	DQ122G-30	0.30	1.88				1.22	7.65
	DQ133G-30	0.30	1.88				1.33	7.65
	DQ166-35	0.35	1.74				1.66	7.65
	DQ230-35	0.35	1.63				2.30	7.65

注： $P_{15/50}$ 、 $P_{17/50}$ 表示当用 50Hz 反复磁化和按正弦变化的磁感应强度最大值分别为 1.2T 和 1.7T 时的总单位铁损。

电工用硅钢常轧制成标准尺寸的大张板材或带材使用，俗称硅钢片，广泛用于电动机、发电机、变压器、电磁机构、继电器电子器件及测量仪表中。

4.3.3 坡莫合金

坡莫合金来源于英文单词 permalloy（最初为美国一家公司生产的一种镍铁合金的商品，现已成为磁学的专门名词），是指镍的质量分数为 30%~90% 的镍铁合金。从 1913 年前后坡莫合金被开发出来至今，它已成为使用领域最为广泛的软磁合金。坡莫合金具有很高的磁导率，成分范围宽，而且磁性能可以通过改变成分和热处理工艺等进行调节，因此既可以用作在弱磁场下具有很高的磁导率的铁芯材料和磁屏蔽材料，也可用作要求低剩磁和恒磁导率的脉冲变压器材料，还可用作各种矩磁合金、热磁合金和磁致伸缩合金等。

Fe-Ni 系合金磁性能随成分变化的关系如图 4.6 所示。可以发现， ω_{Ni} 在 81% 附近，坡莫合金的磁致伸缩系数 $\lambda_s = 0$ ， ω_{Ni} 在 76% 附近，坡莫合金的磁各向异性常数 $K=0$ 。坡莫合金在 Ni_3Fe 成分附近，在 490°C 发生有序—无序转变，缓冷时会形成 Ni_3Fe 有序相结构，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°C 左右急冷以抑制有序相的出现，增加无序相结构。急冷的坡莫合金磁导率在 ω_{Ni} 为 80% 附近出现极大值。同时，通过添加第三元素也可有效地抑制上述有序结构相的形成。所以， ω_{Ni} 为 75%~83% 范围内，坡莫合金具有最佳的综合软磁性能。

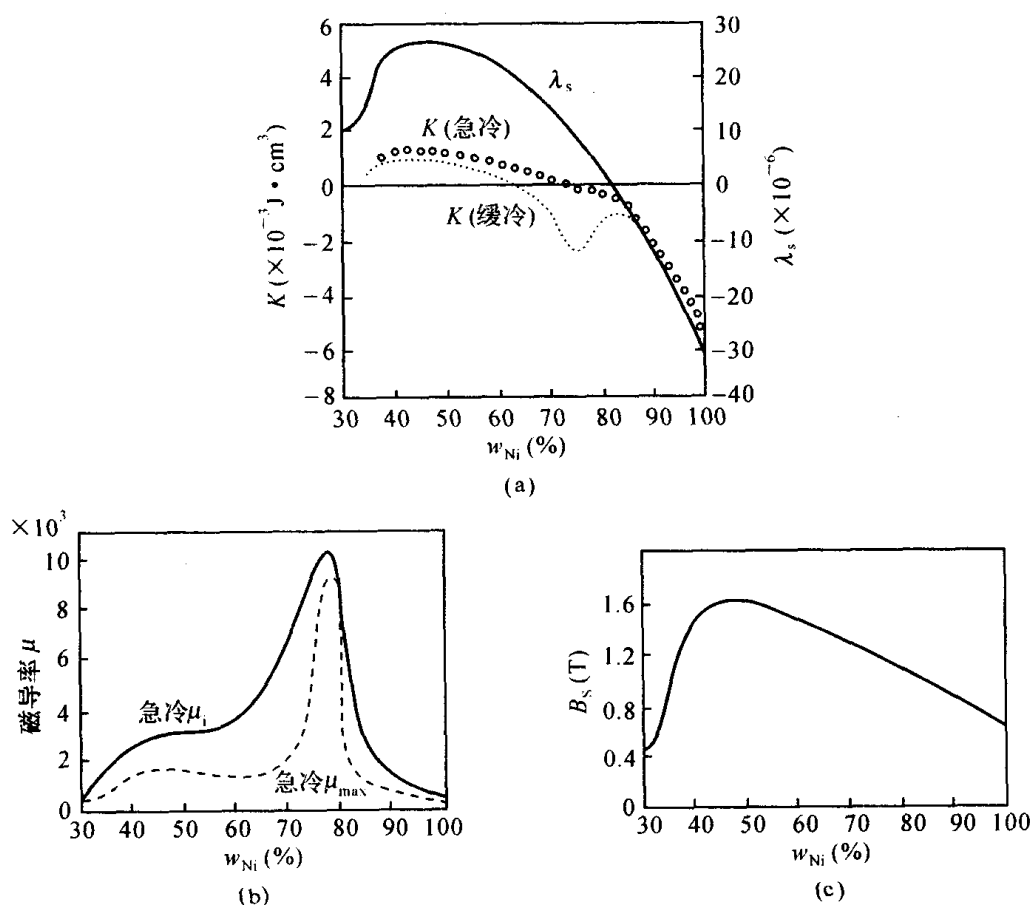


图 4.6 Ni-Fe 合金的磁学特性与合金成分的关系

由图 4.6 中可以看出， ω_{Ni} 为 75%~83% 范围时，合金饱和磁感应强度较低，同时 Ni 又

是高价金属, 所以对于要求高饱和磁感应强度的应用, 可采用 ω_{Ni} 为40%~50%的坡莫合金。

根据坡莫合金的不同特性, 大致可将它们分为以下几类: (1) 高初始磁导率合金; (2) 矩磁合金; (3) 恒磁导率合金; (4) 磁致伸缩、温度补偿等特殊用途合金。目前坡莫合金产品已经标准化, 按照冶金部标准, 相应的牌号与磁性能在表4.3中列出。

表4.3 铁镍软磁合金牌号及磁性能

合金牌号	成品形状	厚度 (mm)	最小 μ_i	最小 μ_{max}	最大 H_c (A/m)	最小 B_s (T)	B_r/B_m
1J46	冷轧带材	0.02~0.04	2000	18000	31.8	1.5	
		0.05~0.09	2300	22000	23.9	1.5	
		0.10~0.19	2800	25000	19.9	1.5	
		0.20~0.34	3200	30000	15.9	1.5	
		0.35~2.50	3600	36000	11.9	1.5	
1J50	冷轧带材	0.02~0.04	2200	2000	23.9	1.5	
		0.05~0.09	2800	28000	19.9	1.5	
		0.10~0.19	3200	32000	14.3	1.5	
		0.20~0.34	3600	40000	11.1	1.5	
		0.35~1.00	4500	50000	9.5	1.5	
1J51	冷轧带材	0.005~0.01		25000	23.9	1.5	0.90
		0.02~0.04		35000	19.9	1.5	0.90
		0.05~0.09		50000	15.9	1.5	0.90
		0.10		60000	14.3	1.5	0.90
1J65	冷轧带材	0.005~0.01		80000	8.0	1.5	0.90
		0.02~0.04		100000	6.4	1.5	0.90
		0.05~0.09		150000	4.8	1.5	0.90
		0.10~		220000	3.2	1.5	0.90
1J76	冷轧带材	0.02~0.04	15000	60000	4.8	0.75	
		0.05~0.09	18000	100000	3.2	0.75	
		0.10~0.19	20000	140000	2.8	0.75	
		0.20~0.50	25000	180000	1.4	0.75	
1J79	冷轧带材	0.01	12000	70000	4.8	0.75	
		0.02~0.04	15000	90000	3.6	0.75	
		0.05~0.09	18000	110000	2.4	0.75	
		0.10~0.19	20000	150000	1.6	0.75	
1J80	冷轧带材	0.005~0.01	14000	60000	4.8	0.65	
		0.02~0.04	18000	75000	4.0	0.65	
		0.05~0.09	20000	90000	3.2	0.65	
		0.10~0.19	22000	120000	2.4	0.65	
1J85	冷轧带材	0.005~0.01	16000	70000	4.8	0.70	
		0.02~0.04	18000	80000	3.6	0.70	
		0.05~0.09	28000	110000	2.4	0.70	
		0.10~0.19	30000	150000	1.6	0.70	

注: 牌号中“1”代表“软磁”; 字母右边的数字代表镍含量的百分数。

坡莫合金被广泛地应用于电讯工业、仪表、电子计算机、控制系统等领域中。根据合金组分的不同,能够用来制作小功率电力变压器、微电机、继电器、互感器和磁调制器等器件。

4.3.4 其他软磁合金

在软磁材料的研究过程中,开发出来许多优秀的合金软磁材料。除上述应用广泛的几种合金材料外,还有一些重要的合金软磁材料,如铁铝合金、仙台斯特合金以及铁钴合金等。

一、铁铝合金

铁铝合金是以铁和铝为主要成分的软磁材料。与铁镍合金相比,它在性能上具有独特的优势,价格较低,所以一直受到人们的重视。研究表明,当铝含量在 16%以下时,可热轧成板材或带材;当铝含量在 5%~6%以上时,合金冷轧是非常困难的。根据冶金部标准 YB669-70,目前我国生产的铁铝合金有 1J16、1J13、1J12 和 1J6 四个牌号,相应牌号的磁学性能在表 4.4 中列出。

同其他金属软磁材料相比,铁铝合金具有独特的优点:通过调解铝的含量,可以获得满足不同要求的软磁材料,例如 1J16 合金有较高的磁导率,1J13 合金具有较高的饱和磁致伸缩系数;合金具有较高的电阻率,例如 1J16 合金的电阻率可达 $150\mu\Omega\cdot\text{cm}$,约为 1J79 铁镍合金电阻率的 2~3 倍,是目前所有金属材料中最高的一种;具有较高的硬度、强度和耐磨性;合金密度低,可以减轻磁性元件的铁芯重量;对应力不敏感,适于在冲击、振动等环境下工作;此外,铁铝合金还具有较好的温度稳定性和抗核辐射性能等优点。

铁铝合金由于价格上的优势,常用来作为铁镍合金的替代品。其主要用于磁屏蔽,小功率变压器,继电器,微电机,讯号放大铁芯,超声波换能器元件,磁头。此外,还用于中等磁场工作的元件,如微电机,音频变压器,脉冲变压器,电感元件等。

表 4.4 铁铝合金的磁性能

合金 牌号	品种	厚度	μ_i	μ_{\max}	H_C (A/m)	B (T)	B_r (T)	λ_s
1J16	热轧薄板	0.35	6000	30000	3.98	0.65 (B_{30})	0.4	
1J13	热轧带材	0.35	360~660	5000~10000	50	1.1 (B_{30})		35×10^{-6}
1J12	热轧带材	0.35	2500	25000	12	1.2 (B_{30})	0.5	
1J6	冷轧带	0.5	2000~5500	15000~50000	48	1.35 (B_{25})	0.3	

二、铁硅铝合金

铁硅铝合金是 1932 年在日本仙台被开发出来的,因此又称为仙台斯特合金,其成分为 Fe-9.6Si-5.4Al 的软磁合金。在该成分时,合金的磁致伸缩系数 λ_s 和磁各向异性常数 K_1 几乎同时趋于零,并且具有高磁导率和低矫顽力。同时,不需要高价的 Co 和 Ni,而且电阻率高、耐磨性好,所以作为磁头磁芯材料比较理想。

为了进一步改善铁硅铝合金的磁性能和加工性能,可以在合金中添加 2%~4%的 Ni,成分为 4%~8%Si, 3%~5%Al, 2%~4%Ni,其余为铁的合金称为超铁硅铝合金。

表 4.5 种列出了典型的铁硅铝合金的磁性能。

表 4.5 铁硅铝合金的磁性能

产品名称	合金成分 (wt%)	μ_i	μ_{\max}	H_C (A/m)	B_s (T)	T_C ($^{\circ}\text{C}$)	ρ ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
铁硅铝合金	9.5Si-5.5Al	3500	120000	1.6	1.0	500	80
超铁硅铝合金	8Si-4Al-3.2Ni	10000	300000	1.6	1.6	670	100

三、铁钴合金

铁钴合金具有高的饱和磁化强度，在 w_{Co} 为 35% 时，最大饱和磁化强度达到 2.45T。在 w_{Co} 为 50% 左右的铁钴合金，具有高的饱和磁化强度，高的初始磁导率和最大磁导率，通常称为 Permendur 合金。但铁钴合金的加工性能较差，为了改善其加工性能，通常加入 V、Cr、Mo、W 和 Ti 等元素。典型的铁钴系合金的磁性能见表 4.6。

铁钴合金通常用作直流电磁铁铁芯、极头材料、航空发电机定子材料以及电话受话器的振动膜片等。此外，由于铁钴合金具有较高的饱和磁致伸缩系数，也是一种很好的磁致伸缩合金。但由于合金电阻率较低，不适合于高频场合的应用。由于合金中含有战略资源钴，因此价格昂贵。

表 4.6 铁钴合金的磁性能

牌号	合金成分	μ_{\max}	H_C (A/m)	B_S (T)	B_r (T)	ρ ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
Hiperco27	Co27-Cr0.5-Fe	2800	200	2.36	1.00	19
Hiperco35	Co35-Cr0.5-Fe	-	200	2.40	-	40
2V-Permendur	V2-Co49-Fe49	8000	400	2.40	1.50	25
Supermendur	V2-Co49-Fe49	92500	16	2.50	2.20	25

注：Supermendur 与 2V-permendur 的区别在于纯度的控制和在最后的磁场处理。

4.4 铁氧体软磁材料

软磁铁氧体是发展最早、应用最广的一类铁氧体材料。最早由荷兰菲利普实验室 Snock 于 1935 年研制成功的，迄今已有 60 多年历史了。软磁铁氧体的磁性来源于亚铁磁性，故饱和磁化强度 M_S 较金属低，但比金属软磁的电阻率 ρ 要高得多，因此具有良好的高频特性。

软磁铁氧体材料的特性要求可以概括为四高：高起始磁导率 μ_i 、高品质因数 Q 、高（时间、温度）稳定性、高截止频率 f_r 。除上述基本要求外，对应不同的应用场合还有不同的特殊要求。例如开关电源及低频、脉冲功率变压器要求高 B_S ；磁记录器件要求材料高密度；电波吸收材料则希望在其工作频率范围内，损耗越大越好。

从材料来看，软磁铁氧体材料主要包括 MnZn, NiZn, MgZn 等尖晶石型铁氧体以及 Co_2Y , Co_2Z 等平面六角型铁氧体。

MnZn 铁氧体是具有尖晶石结构的 $m\text{MnFe}_2\text{O}_4 \cdot n\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 与少量 Fe_3O_4 组成的单相固溶体。在低频段 MnZn 铁氧体应用极广，在 500kHz 频率下较其他铁氧体具有更多的优点，如：磁滞损耗低，在相同高磁导率的情况下居里温度较 NiZn 高，起始磁导率 μ_i 高，最高可达 4×10^4 ，有可能达到 1×10^5 ，且价格低廉。MnZn 铁氧体主要分为高磁导率 μ_i 铁氧体和高频低损耗（高 B_S ）功率铁氧体等。

磁导率是衡量软磁铁氧体材料性能的主要基本参数之一，通常将初始磁导率 $\mu_i > 5000$ 的 MnZn 铁氧体材料称为高磁导率铁氧体。高磁导率铁氧体的主要特点是磁导率特别高，一般均达到 10000 以上，从而可以使体积缩小很多，适应器件向小型化、轻量化发展的需要。理论和实验均证明，为获得高 μ_i 值，必须在配方上满足 λ_s 和 K_1 趋近于零。除配方正确之外，同时需要高纯原料，合适的气氛以及产生高密度、良好结晶结构等工艺过程。高磁导率铁氧体在

电子工业和电子技术中是一种急需和应用广泛的功能材料，可以用作通讯设备、测控仪器、家用电器及新型节能灯具中的宽频带变压器、微型低频变压器、小型环形脉冲变压器和微型电感元件等更新换代的电子产品。表 4.7 给出了高磁导率 MnZn 铁氧体部分产品的性能。

表 4.7 高磁导率铁氧体部分产品的性能

生产厂家及牌号		μ_i	$\tan \delta/\mu_i$ ($\times 10^{-6}$)	B_s (T)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)
TDK	H5C3	15000 \pm 30%	<15(100kHz)	0.36	>105
	H5C4	12000 \pm 25%	<8(10kHz)	0.38	>110
TOKIN	12001H	12000 \pm 30%	<15(15kHz)	0.42	>125
	18000H	18000 \pm 30%	<15(15kHz)	0.39	>110
飞利浦	3E6	12000 \pm 25%	<75(10kHz)	0.40	>130
	3E7	15000 \pm 30%	<75(10kHz)	0.40	>130
西门子	T42	12000 \pm 25%		0.40	>130
	T46	15000 \pm 30%		0.40	>130
美 SPANG	MAT-W	10000 \pm 30%	<7(10kHz)	0.43	>125
	MAT-H	15000 \pm 30%	<15(10kHz)	0.42	>120
涿水磁材厂	R12K	12000 \pm 30%	<15(10kHz)	0.34	>120
898 厂	R10K	10000 \pm 30%	<7(10kHz)	0.40	>150

功率铁氧体的主要特征是在高频（几百 kHz）高磁感应强度的条件下，仍旧保持很低的功耗，而且其功耗随磁芯温度的升高而下降，在 80 $^{\circ}\text{C}$ 左右达到最低点，从而形成良性循环。我国新发布的“软磁铁氧体材料分类”行业标准，把功率铁氧体材料分为 PW1~PW5 五类，其适用工作频率逐步提高。PW1 材料适用频率为 15~100kHz；PW2 材料适用频率为 25~200kHz；PW3 材料适用频率为 100~300kHz；PW4 材料适用频率为 300~1MHz；PW5 材料适用频率为 1~3MHz。功率铁氧体的主要用途是以各种开关电源变压器和彩色回扫变压器为代表的功率型电感器件，用途十分广泛。表 4.8 中列出了国内功率铁氧体部分产品的性能指标。

表 4.8 功率铁氧体部分产品的性能指标

生产厂家及牌号		μ_i	B_s (T)	H_C (A/m)	θ_r ($^{\circ}\text{C}$)	f_{\max} (kHz)	P (mW/cm^{-3})		
							25 $^{\circ}\text{C}$	60 $^{\circ}\text{C}$	100 $^{\circ}\text{C}$
TDK	PC40	2300±25%	0.51	14.3	>215	500	600	450	410
	PC50	1400±25%	0.47	31.0	>240	1000	130	80	80
FDK	H49N	1600±20%	0.50	12.8	>230	100	640	440	410
	H63B	2000±20%	0.50	10.2	>200	300			
TOKIN	2500B3	2500±20%	0.50	15.1	205	500	200		
飞利浦	3C85	2000±20%	0.50		≥200	200	230		165
	3F3	2000±20%	0.50		≥200	500	110		80
日立	SB-9C	2600	0.49	11.9	>200	300	680	450	400
1409 所	R2KDP	2300±20%	0.51	16.0	≥215	500	560	410	450
898 厂	R2KB1	2300±25%	0.51	14.4	230		120	94	83

NiZn 铁氧体软磁材料是另外一类产量大、应用广泛的高频软磁材料。NiZn 铁氧体在 1~100MHz 范围内应用最广。使用频率在 1MHz 以下时,其性能不如 MnZn 铁氧体,而在 1MHz 以上时,由于它具有多孔性及高电阻率,其性能大大优于 MnZn 铁氧体,非常适宜在高频中使用。用 NiZn 铁氧体软磁材料做成的铁氧体宽频带器件,使用频率可以做到很宽,其下限频率可做到几千赫兹,上限频率可达几千兆赫兹,大大扩展了软磁材料的使用频率范围,其主要功能是在宽频带范围内实现射频信号的能量传输和阻抗变换。由于它们具有频带宽、体积小、重量轻等特点而被广泛应用在雷达、电视、通讯、仪器仪表、自动控制、电子对抗等领域。国内镍锌铁氧体起步较晚,仅有少数厂家在开发低噪声滤波器和铁氧体吸收与抑制元件,与国外差距较大,因此尚未系列化、标准化。表 4.9 中列出了 TDK 公司部分镍锌铁氧体的性能指标。

表 4.9 日本 TDK 公司部分 NiZn 铁氧体材料性能指标

型号	μ_i $\pm 20\%$	$\alpha_{\mu i}$ ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	B_s (T)	θ_f ($^{\circ}\text{C}$)	P ($\Omega\cdot\text{cm}$)
HF70	1500	1~3	0.28	>100	10^7
HF60	900	8~14	0.30	>130	10^7
HF55	550	5~35	0.32	>150	10^7
HF50	250	9~15	0.32	>180	10^7
HF40	120	9~18	0.35	>250	10^7
HF30	45	5~15	0.29	>300	10^7

由于镍的价格较高,在频率低于 30MHz 的情况下,可以用价格便宜的镁锌铁氧体来代替,只是性能稍差一些。

由于晶体结构的限制,立方晶系铁氧体的使用频率大体上仅能在数百兆赫之下。到目前为止,几百兆赫以上的高频软磁材料基本上是以平面型六角晶系铁氧体为主。在 μ_i 值相同的情况下,平面型六角晶系铁氧体的截止频率 f_c 较立方晶系高 5~10 倍。例如, Co_2Z 铁氧体的截止频率约为 1500MHz,用 IrO_2 取代 Co_2Z 中的 Fe,截止频率 f_c 被提高到 8000MHz。

铁氧体的制备方法有很多种,如盐类分解法、化学共沉淀法、热压法等,但铁氧体制备中最典型的制备工艺方法为氧化法。该方法以氧化物为原料,经过图 4.7 所示的工艺流程制成铁氧体。此法原料便宜、工艺简单,是目前工业生产中的主要方法。

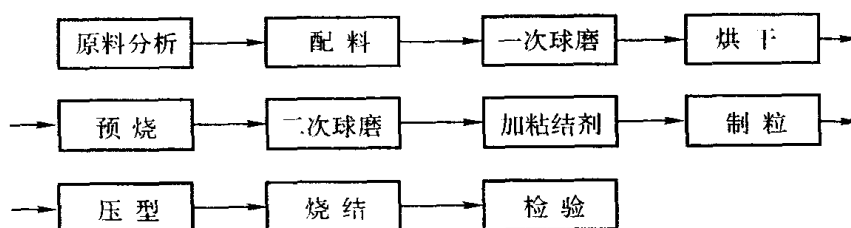


图 4.7 软磁铁氧体制备的工艺流程

从应用的角度上来说,软磁铁氧体大致可分为以下几类:

①高磁导率材料, $\mu_i > 10^4$, 用于宽频带变压器、低频变压器、小型环形脉冲变压器和微型电感器等。

②低损耗、高稳定性材料,高 μQ 值,低 DF , α_{μ} 值。用于中频载波机,高频,甚高频(30~300MHz)调谐电路,扫频电路与集成电路组装的通信用滤波器。

③高频、大磁场用的材料。主要用于质子同步加速器及高频加速器中的调谐磁芯、小型电感器，作为发射机终端的极间耦合变压器，用作跟踪接收机的高功率变压器。

④高饱和磁感应强度低功耗材料（又称功率铁氧体）。用于开关电源、电视机偏转磁芯及U型磁芯。

⑤甚高频六角铁氧体。使用频率高，频带宽，磁导率随磁场变化大。用于宽频带变压器磁芯、电视扫描接收机的扫描磁芯。

⑥其他一些铁氧体材料，如温感、湿感、电波吸收、电极等材料。

以上几类材料中，高磁导率材料和功率铁氧体已成为现代软磁铁氧体材料发展的主要方向。

4.5 纳米晶软磁材料

4.5.1 非晶态软磁材料

非晶态磁性材料是磁性材料发展史上重要的里程碑，它超越了传统晶态磁性材料的范畴。从晶态磁性材料到非晶和纳米微晶磁性材料，大大拓宽了磁性材料研究、生产与应用的领域。

一、非晶态软磁材料的结构与性能

非晶材料是不具有晶态特性的固体。从原子排列上来看，非晶材料为长程无序、短程有序结构。

材料中原子分布通常用径向分布函数 RDF 来描述。原子的径向分布函数 $RDF=4\pi r^2\rho(r)$ ， $\rho(r)$ 为原子的密度分布，是指以其中任一原子为原点， $\rho(r)dr$ 给出在相距为 r 到 $r+dr$ 的球壳内出现一近邻原子的几率，它是表征非晶态与晶态结构间差别的最主要标志。图 4.8 中给出了晶态与非晶态材料的径向分布函数 RDF 示意图。从图中可以看出，晶体与非晶体在第一峰宽上非常接近，因为晶体和非晶体中的短程序在本质上是同样确定的。晶体与非晶体的差别在第二峰与第二峰以后的信息。对晶体而言，晶体的 RDF 可以看到十多个配位层的十分确定的峰，而再往后，配位层靠得太近，难于分辨；对非晶体而言，其 RDF 中第二峰存在分裂，而在第三近邻以后几乎没有可分辨的峰。

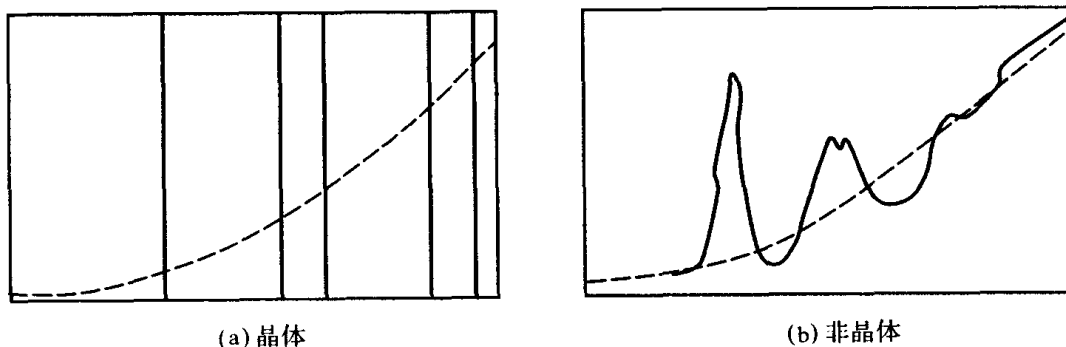


图 4.8 径向分布函数 (RDF) 示意图

非晶态材料除具有上述长程无序、短程有序结构外，还具有以下特征：

- ①不存在位错和晶界，因而作为磁性材料，具有高磁导率和低矫顽力；
- ②电阻率比同种晶态材料高，因此在高频场合使用时材料涡流损耗小；
- ③体系的自由能较高，因而其结构是热力学不稳定的，加热时具有结晶化倾向；

④机械强度较高且硬度较高;

⑤抗化学腐蚀能力强, 抗 γ 射线及中子等辐射能力强。

由于非晶态不具有晶粒结构, 所以在磁学性能上属于各向同性。而且不存在阻碍畴壁移动的晶界、位错等障碍物, 因此其磁带率高, 矫顽力较小。所以非晶态磁性材料具有优良的综合软磁性能。

目前已达到实用化的非晶态软磁材料主要有以下三类:

1) 3d 过渡金属 (T) — 非金属系。其中 T 为 Fe, Co, Ni 等; 非金属为 B, C, Si, P 等, 这类非金属的加入更有利于生成非晶态合金。铁基非晶态合金, 如 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ 等, 具有较高的饱和磁感应强度 B_s (1.56~1.80T); 铁镍基非晶态合金, 如 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, $\text{Fe}_{48}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_8$ 等, 具有较高的磁导率; 钴基非晶态合金, 如 $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5(\text{Si}, \text{B})_{25}$, $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5(\text{Si}, \text{B})_{27}$ 等适宜作为高频开关电源变压器。

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 (RE) 系。其中 T 为 Fe, Co; RE 为 Gd, Tb, Dy, Nd 等。例如, GdTbFe, TbFeCo 等可用作磁光薄膜材料。

二、非晶态软磁材料的制备与应用

非晶态材料是处于结晶化前的中间状态, 这种亚稳态结构在一定条件下可以制得并长久存在。只要冷却速度足够快并且冷至足够低的温度, 以致原子来不及形核结晶便凝固下来, 几乎所有的材料都能制成非晶固体。制备非晶材料的方法通常由三种: 气相沉积法、液相急冷法和高能粒子注入法, 如图 4.9 所示。

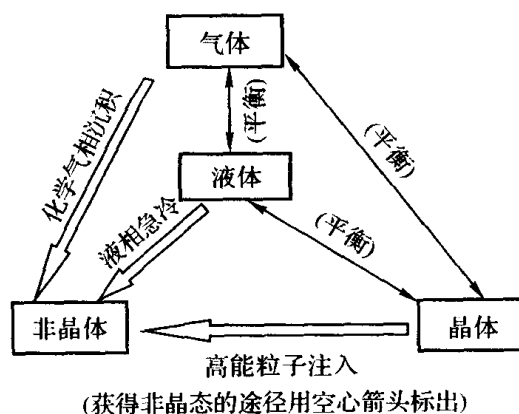


图 4.9 非晶材料的制备

1. 气相沉积法

采用不同工艺使晶态材料的原子离解出来成为气相, 再使气相无规地沉积到低温冷却基体上, 从而形成非晶态。属于此类技术主要有真空蒸发、溅射、辉光放电和化学沉积等。其中蒸发和溅射可达到很高的冷却速度, 因此许多用液相急冷无法实现非晶化的材料, 如纯金属等, 可采用这两种方法。

2. 液相急冷法

熔融合金, 用加压惰性气体 (如氩气) 将液态合金从直径为 $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$ 的石英喷嘴中喷出, 形成均匀的熔融金属细流, 连续喷射到高速旋转 ($2000\sim 10000\text{r/min}$) 的冷却辊表面, 液

态合金以 $10^6 \sim 10^8 \text{K/s}$ 的高速冷却，形成非晶态。非晶态材料的制备大多采用此类方法。工业上批量生产非晶薄带的方法主要有单辊法和双辊法，如图 4.10 所示。单辊法为单面冷却，适用于制备宽而薄的带材；双辊法为双面冷却，适用于制备厚度较大、均匀性较好、硬度较低、尺寸精度较好的带材。

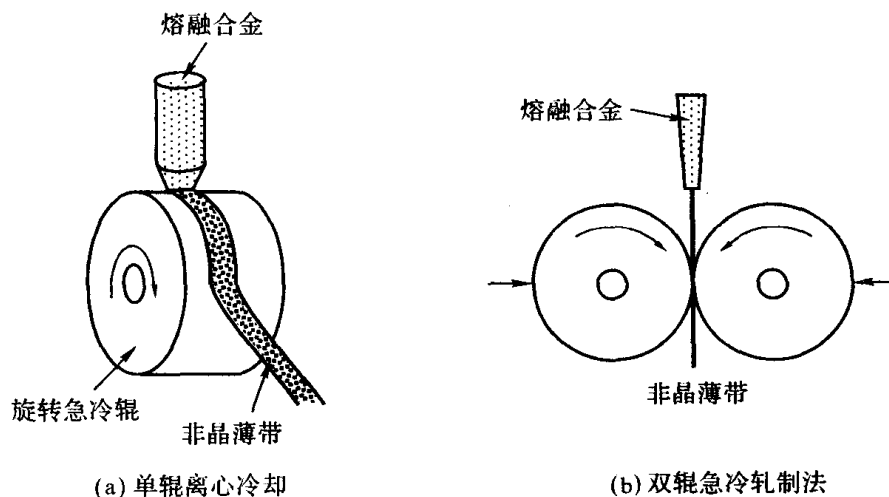


图 4.10 制备非晶材料的液相急冷法

3. 高能粒子注入法

高能粒子注入法，采用大功率高能粒子输入加热晶态材料表面，引起局部熔化并迅速固化成非晶态。高能注入粒子在与被注入材料中的原子核及电子碰撞时，能量损失，因此，注入粒子有一定的射程。所以，高能粒子注入法只能得到一薄层非晶材料，常用于改善表面特性。例如，采用能量密度较高（约 100kW/cm^2 ）的激光或电子束来辐照金属表面时，可使表面局部熔化，并利用自身基体冷却产生 $4 \times 10^4 \sim 5 \times 10^6 \text{K/s}$ 的冷却速度，从而得到约 $400 \mu\text{m}$ 厚度的非晶层。

铁基非晶带的损耗仅为传统 Fe-Si 合金的 $1/3$ ，在电力工业中应用可以显著地降低损耗，但由于成本较高，目前尚难以大量取代传统的材料，但在高功率脉冲变压器、航空变压器、开关电源等方面已获得应用。另外，钴基和铁镍基非晶作为防盗标签在图书馆和超级市场中获得了大量的应用。

4.5.2 纳米晶软磁材料

1988 年，日本日立金属公司的 Yashizawa 等人在非晶合金基础上通过晶化处理开发出纳米晶软磁合金 (Finemet)。图 4.11 为各类软磁材料性能对比。从图中可以看出，此类合金的突出优点在于兼备了铁基非晶合金的高磁感应强度和钴基非晶合金的高磁导率、低损耗，并且是成本低廉的铁基材料。纳米晶合金的发明是软磁材料的一个突破性进展，从而把非晶态合金研究开发又推向一个新高潮。

根据传统的磁畴理论，对软磁材料除了磁晶各向异性常数和磁致伸缩系数必须尽可能降低外，因矫顽力与晶粒尺寸成反比，因此以往追求的材料显微结构是结晶均匀，晶粒尺寸尽可能大。纳米晶软磁材料出现以后，人们发现其矫顽力并没有升高，而是降低了。后来在实验的基础上，才全面地认识到软磁材料的矫顽力与晶粒尺寸的关系，如图 4.12 所示。于是软磁材料的研制又进入另一个极端，要求晶粒尺寸尽可能小，直至纳米量级。

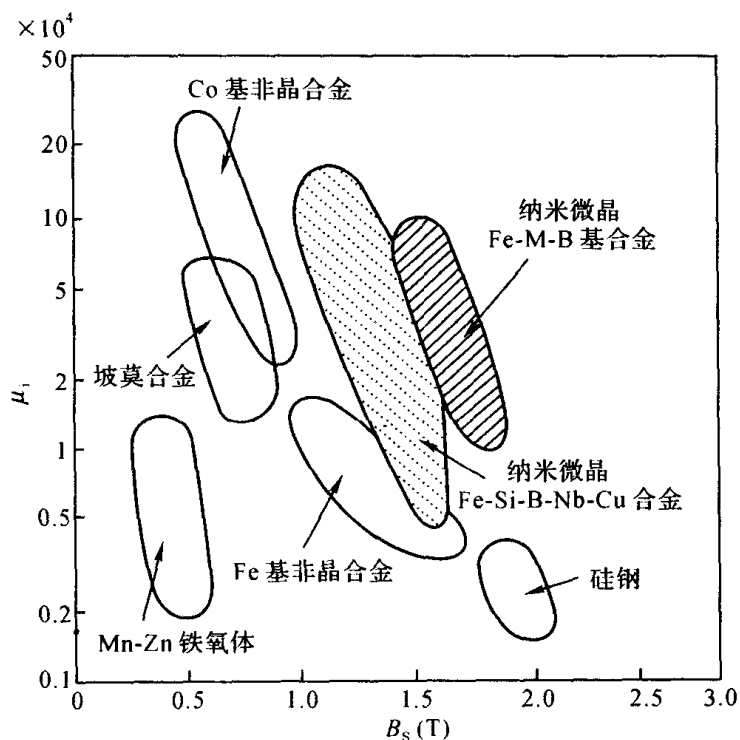


图 4.11 各类软磁材料性能比较

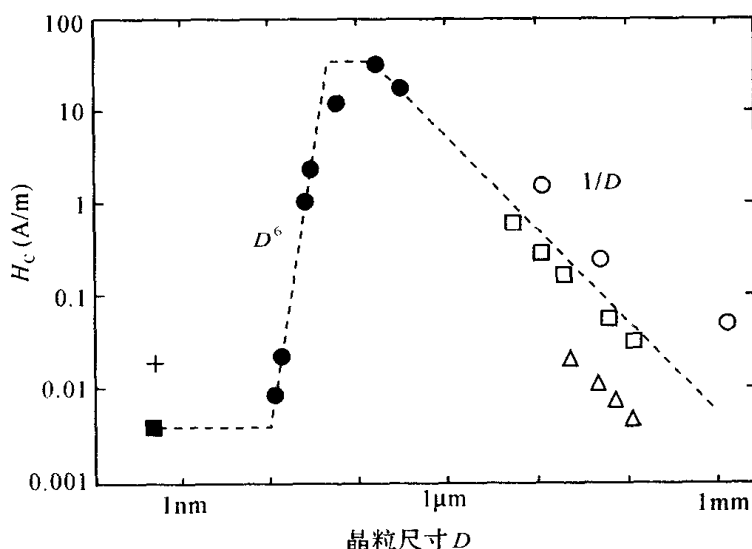


图 4.12 软磁材料矫顽力与晶粒尺寸的关系

[■ (+) 非晶态 Co (Fe) 基; ● 纳米微晶 Fe-Cu_{0~1}Nb₃(SiB)_{22.5}; ○ Fe-Si6.5wt%; □ 50Ni-Fe; △ 坡莫合金]

目前已经开发或正在开发研究的系统有 Fe-Cu-M-Si-B (M 为 Nb, Ta, Mo, W, Zr, Hf 等)、Fe-M-C 和 Fe-M-V (M 为 Ta 等耐热金属) 系等纳米晶软磁材料。其中最著名的为 Finemet 纳米微晶软磁材料, 其组成为 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, 晶粒尺寸约为 10nm, 具有优异的软磁性能。表 4.10 列出了典型的纳米晶、非晶、铁氧体材料的磁性能。由表中可以看出, 除具有高磁导率、低矫顽力等特点外, 纳米晶软磁材料还有很低的铁芯损耗, 表中所列的几种材料中纳米晶软磁材料的综合磁性能最佳。Finemet 居里温度为 570℃, 远高于 MnZn 铁氧体和 Co 基非晶材料, 其饱和磁化强度接近 Fe 基非晶材料, 为 MnZn 铁氧体的 3 倍, 饱和磁致伸缩系

数仅为 Fe 基非晶材料的 1/10, 因此在高频段应用优于 Fe 基非晶态合金。

表 4.10 铁氧体、非晶材料与纳米微晶材料的特性对比

性能		铁氧体	非晶		纳米晶
		MnZn	铁基 (FeMSiB)	钴基 (CoFeMSiB)	FinemetFT-1KM FeCuNbSiB
M	10kHz	5300	4500	90000	≥ 50000
	100kHz	5300	4500	18000	$16000 \pm 30\%$
B_s (T)		0.44	1.56	0.53	1.35
H_c (A/m)		8.0	5.0	0.32	1.3
B_r/B_s		0.23	0.65	0.50	0.60
P_c (kW/m ³)		1200	2200	300	350
λ_s ($\times 10^{-6}$)			27	~ 0	2.3
T_c (°C)		150	415	180	570
ρ ($\Omega \cdot m$)		0.20	1.4×10^{-6}	1.3×10^{-6}	1.1×10^{-6}
d_s ($\times 10^3 kg/m^3$)		4.85	7.18	7.7	7.4

纳米晶合金具有优良和软磁结构与其特殊的组织结构是分不开的。纳米晶合金的晶粒尺寸小于磁交换相互作用长度, 导致平均磁晶各向异性很小。同时, 通过调整合金成分, 可以使其磁致伸缩趋近于零。

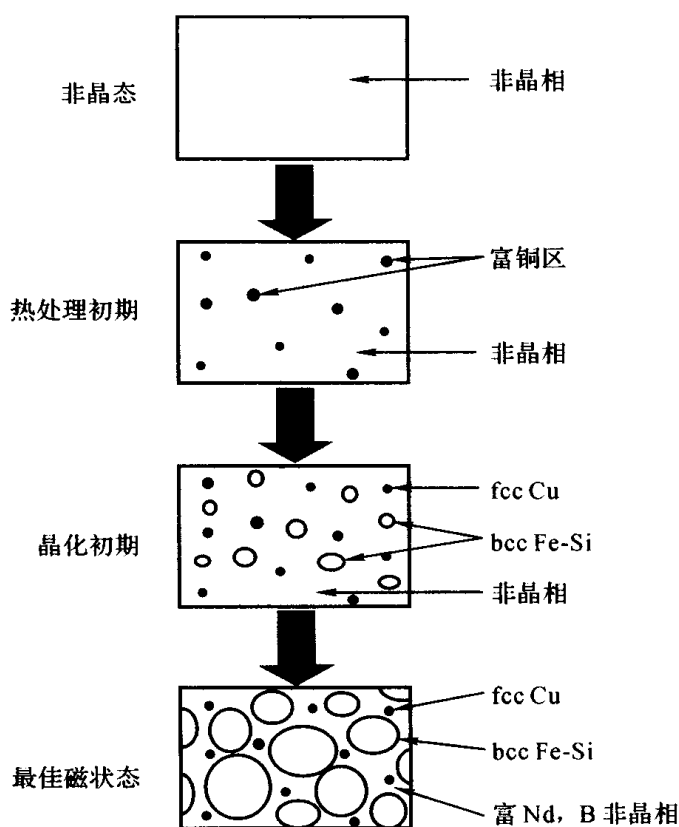


图 4.13 $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ 非晶合金晶化过程示意图

制备纳米晶材料有很多种方法,但纳米晶软磁材料目前主要还是通过非晶晶化法获得。先利用熔体急冷法(RS)获得非晶条带,而后在略高于非晶晶化温度下退火一定时间,使之纳米晶化。图4.13为典型的 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 非晶合金晶化过程。

纳米晶合金可以替代钴基非晶合金、晶态坡莫合金和铁氧体,在高频电力电子和电子信息领域中获得广泛应用,达到减小体积、降低成本等目的。其典型应用有功率变压器、脉冲变压器、高频变压器、可饱和电抗器、互感器、磁感器、磁头、磁开关及传感器等。

习题4

4-1 对软磁材料基本性能的要求有哪些?

4-2 提高软磁材料的起始磁导率的途径有哪些?

4-3 软磁材料可以分为几大类?它们在磁性能和应用场合上有哪些差别?

4-4 常用的金属软磁材料有哪些?它们各有什么特点,分别有哪些应用?

4-5 常用铁氧体软磁材料有哪些?它们各有什么特点,分别有哪些应用?

4-6 与传统晶态材料相比,非晶态软磁材料有哪些优势?如何制备非晶态磁性材料?

4-7 为什么说纳米晶合金的发明是软磁材料的一个突破性进展?纳米晶软磁合金如何制备,有哪些典型应用?

永磁材料

永磁材料是指被外加磁场磁化以后，除去外磁场，仍能保留较强磁性的一类材料。对永磁材料的基本要求有：

- (1) 剩余磁感应强度 B_r 要高；
- (2) 矫顽力 H_c 要高；
- (3) 最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 要高；
- (4) 从实用角度考虑，材料稳定性要高。

永磁材料种类多、用途广。现在所应用的永磁材料主要有：金属永磁材料，主要包括铝镍钴 (Al-Ni-Co) 系和铁铬钴 (Fe-Cr-Co) 系两类永磁合金；铁氧体永磁材料，这是一类以 Fe_2O_3 为主要组元的复合氧化物强磁材料，其电阻率高，特别适合在高频和微波领域应用；稀土系永磁材料，这是一类以稀土族元素和铁族元素为主要成分的金属间化合物，包括 SmCo_5 系、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 系以及 Nd-Fe-B 系永磁材料，其磁能积高，应用领域广阔。

1880 年左右，首先采用碳钢制成了永磁材料，其最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 约为 1.6kJ/m^3 。紧接着，人们又发现了钨钢、钴钢等金属永磁材料。1931 年以来，相继开发出铝镍铁 (MK 钢) 和铝镍钴 (Al-Ni-Co) 系磁钢。最初铝镍钴磁钢的最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 仅为 14.3kJ/m^3 ，人们对合金成分和工艺进行调整后， $(BH)_{\max}$ 跃升到 39.8kJ/m^3 。从此，铝镍钴磁钢在永磁材料中占据了主导地位，一直到 60 年代。

20 世纪 30 年代发现了铁氧体永磁材料，其原材料便宜，工艺简单，磁性能居中， $(BH)_{\max}$ 可达 31.8kJ/m^3 ，价格低廉，因此在 70 年代得到迅速发展，其产量跃居第一位。与此同时，Fe-Cr-Co 永磁合金问世，改善了 Al-Ni-Co 合金机械性能差的缺点，受到广泛重视。

20 世纪 60 年代 Sm-Co 系稀土永磁材料问世，80 年代 Nd-Fe-B 系稀土永磁材料问世，这是永磁材料领域一次革命性的变革。Nd-Fe-B 永磁体磁能积可高达 460kJ/m^3 ，因此有“磁王”的美誉。近年来，稀土永磁材料的发展又出现一些新的动向，交换耦合作用机制的纳米双相永磁材料和 RE (稀土元素)-Fe-N 系永磁体的开发正成为磁性材料领域的热门研究课题。

5.1 衡量永磁材料的重要指标

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。永磁体被磁

化到饱和以后, 如果撤去外加磁场, 在磁铁两个磁极之间的空隙中便产生恒定磁场, 对外界提供有用的磁能。永磁体由外界储存的静磁能 U 可以表示为:

$$U = -\frac{1}{2} \int_{\text{永磁体}} \mathbf{B} \cdot \mathbf{H} dV \quad 5.1$$

式中, dV 为永磁体的体积元。显然, 我们希望 U 越大越好。然而, 与此同时, 磁铁本身将受到一退磁作用, 退磁场的方向和原来外加磁化场的方向是相反的, 因此永磁体的工作点将从剩磁点 B_r 移到磁滞回线的第二象限, 即退磁曲线上的某一点上, 如图 5.1 所示。图中, 永磁体的实际工作点用 D 表示。由此可知, 永磁材料性能的好坏, 应该用退磁曲线上的有关物理量来表征, 它们是剩磁 B_r , 矫顽力 H_C , 最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 等。此外, 永磁材料在使用过程中其性能的稳定性如何, 往往也是实际应用中所要考察的重要指标。

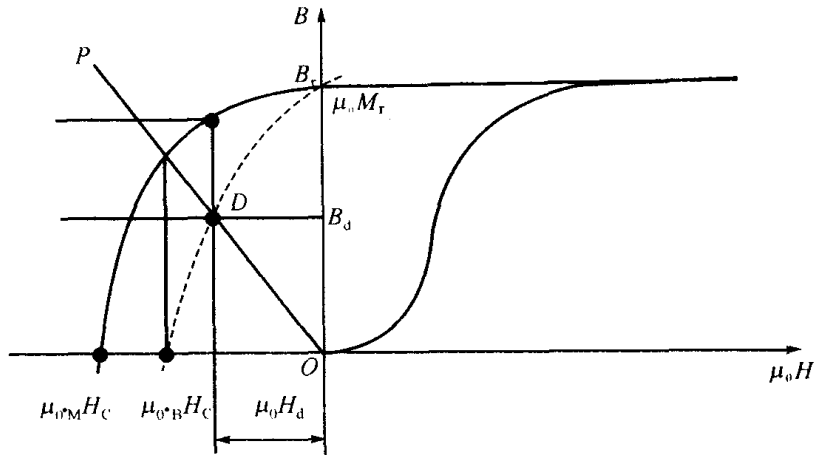


图 5.1 永磁材料的磁化曲线和退磁曲线

一、剩磁 B_r

磁性材料被磁化到饱和以后, 当外磁场降为零时所剩的磁感应强度称为剩余磁感应强度, 简称剩磁, 用 B_r 表示。但是永磁体由于磁路中存在空隙, 因此处于开路应用状态。在这种工作状态下, 永磁体的工作点在退磁场作用下由 B_r 点移到 D 点这时, 永磁体所具有的剩磁已不再等于 B_r , 而是应该等于 B_d 。一般, B_d 称为表观剩磁。

退磁曲线上, 连结永磁体的工作点 D 和坐标原点 O 的连线 OP 称为开路磁导线, OP 的斜率称为磁导系数, 表示为:

$$P = \frac{B_d}{\mu_0 H_d} = 1 - \frac{1}{N} \quad 5.2$$

式中, N 为退磁因子。由于 N 与永磁体的形状有关, 因此 P 值也是一个由永磁体形状所决定的一个量。例如, 对于薄板磁体, 沿厚度方向即使被磁化, 由于 $N \approx 1$, 则 $P \approx 0$, 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, 对于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 较小, 该微小部分依然可以发挥永磁体的功能。

二、矫顽力 H_C

永磁材料的矫顽力 H_C 有两种定义: 一个是使磁感应强度 $B=0$ 所需的磁场值, 常用 ${}_B H_C$ 表示; 一个是使磁化强度 $M=0$ 所需的磁场值, 常用 ${}_M H_C$ 表示。在比较不同永磁材料的磁性能或设计永磁磁路时不能混淆。根据退磁曲线特征和基本关系:

$$B = \mu_0(M + H) \quad 5.3$$

可知，在磁滞回线的第二象限中， B - H 退磁曲线将位于 $\mu_0 M$ - H 退磁曲线下方，即有：

$$|_M H_C| > |_B H_C| \quad 5.4$$

两者之间的差别依赖于退磁曲线的特征。如果 $B_r \gg \mu_0 H_C$ ，两者将极为接近；如果 $B_r \approx \mu_0 H_C$ ，则两者可以相差很大。另外，由式 (5.3) 可知，当 $B=0$ 时， $_B H_C = -M \leq M_r$ ，即 $_B H_C \leq M_r$ ，或 $\mu_0 _B H_C \leq B_r$ 。这就是说， $_B H_C$ 的最高值不可能超过材料的剩磁值。

三、最大磁能积 $(BH)_{\max}$

图 5.2 表示退磁曲线及该曲线对应的 B_d 和 H_d 的乘积曲线。当 $H_d=0$ 时， $B_d H_d=0$ ；同样，在曲线与 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 $(BH)_{\max}$ 。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。这样，就可以根据 $(BH)_{\max}$ 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。 $(BH)_{\max}$ 越高的永磁体，产生同样的磁场所需的体积越小；在相同体积下， $(BH)_{\max}$ 越高的永磁体获得的磁场越强。因此， $(BH)_{\max}$ 是评价永磁体强度的最主要指标。

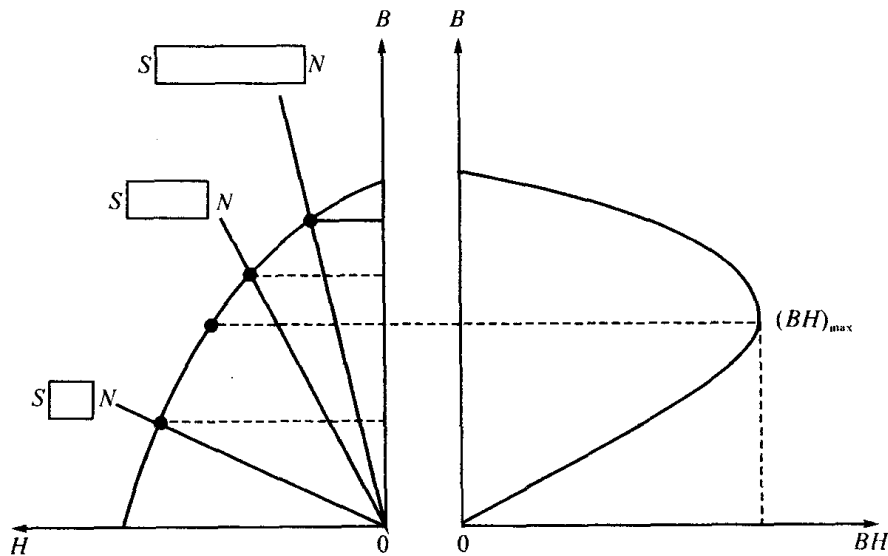


图 5.2 退磁曲线与最大磁能积 $(BH)_{\max}$

在矩形磁滞回线中，若矫顽力 $_M H_C$ 充分大， $(BH)_{\max}$ 在数值上等于 $\mu_0 M_S$ 的 $1/2$ 与其对应的磁场强度的乘积，即

$$(BH)_{\max} = \frac{\mu_0 M_S}{2} \cdot \frac{M_S}{2} = \frac{\mu_S^2 M_S^2}{4} \quad 5.5$$

式 (5.5) 描述的是理想条件下的永磁体，必须满足下面两个条件：

- (a) 剩余磁化强度 $M_r = M_S$ ，也就是说在永磁体内不能有空洞和其他非磁性相存在，而且永磁体的易磁化轴与所加外磁场方向完全一致；
- (b) 内禀矫顽力 $_M H_C \geq M_S/2$ 。

由(5.5)式可知,一种永磁材料只有具备足够高的内禀矫顽力 MH_C 和尽可能高的饱和磁化强度 M_S , 才能使 $(BH)_{\max}$ 最大程度地接近其理论值。

四、稳定性

永磁体的稳定性是指它的有关磁性能在长时间使用过程中或受到温度、外磁场、冲击、振动等外界因素影响时保持不变的能力。材料稳定性的好坏直接关系到永磁体工作的可靠性。设描述永磁体磁性能的某一参数为 Z , 则其稳定性可用它的变化率来 η 表示:

$$\eta = \frac{\Delta Z}{Z} \times 100\%$$

式中, ΔZ 是该参数的变化量。参数 Z 可以代表永磁材料的剩磁 B_r , 或者永磁体实际工作点所对应的表观剩磁 B_d , 还可以代表永磁材料的矫顽力 H_C 。

5.2 提高永磁体性能的途径

永磁体的最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 是表征永磁体性能的最主要指标。为使材料的最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 尽可能大, 要求材料的剩磁 B_r 和矫顽力 H_C 要高。因此下面主要谈谈提高 B_r 和 H_C 的途径。

5.2.1 如何提高材料的剩磁 B_r

要提高材料的剩磁 B_r , 要求材料有高的饱和磁化强度 M_S , 同时矩形比 B_r/B_S 应接近于 1。然而, 饱和磁化强度 M_S 是物质的固有属性, 由材料的成分决定, 要想通过改变成分来大幅度地提高材料的 M_S 是不可能的。因此对于成分基本给定的永磁材料, 如何提高矩形比 B_r/B_S 是提高 B_r 的关键。根据目前永磁体生产的实践来看, 提高 B_r/B_S 的基本途径有:

① 定向结晶

在永磁合金经熔炼进行铸造时, 设法控制铸件的冷却条件, 冷却后可以得到不同的晶粒结构。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。如果控制热流向某一方向流动, 则可以获得沿该方向相反方向结晶长大的柱状晶组织。柱状晶的磁性能往往介于单晶材料和普通等轴晶材料之间。这是由于, 柱状晶晶粒长大方向往往就是它的易磁化方向。

例如, 铝镍钴永磁合金可以通过采用这种方法使合金剩磁提高。

② 塑性变形

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, Fe-Cr-Co 系永磁合金在制作成薄板及细丝状永磁体时, 可以通过塑性加工, 使析出物产生变形织构而诱导磁各向异性。

③ 磁场成型

在永磁体加工成型过程中, 通过施加外部磁场, 使磁性颗粒的易磁化轴沿磁场方向取向, 经高温烧结及回火以后, 可以改善永磁体的矩形比特性, 得到较高的剩磁 B_r 。

④ 磁场处理

将材料放在外部磁场中进行热处理, 可以控制热处理过程中铁磁性相颗粒的析出形态,

并使磁矩沿磁场方向择优取向。

5.2.2 如何提高材料的矫顽力 H_c

永磁体在磁化过程中, 经历可逆的畴壁移动、不可逆的畴壁移动, 经磁化转动最后达到饱和。材料的矫顽力主要由畴壁的不可逆移动和不可逆磁畴转动形成的。永磁材料矫顽力的大小主要由各种因素(如磁各向异性、参杂、晶界等)对畴壁不可逆位移和磁畴不可逆转动的阻滞作用的大小来决定的。那么, 如何提高材料的矫顽力 H_c , 就应该从这两个方面着手。

一、磁畴的不可逆转动

有一些永磁材料是由许多铁磁性的微细颗粒和将这些颗粒彼此分隔开的非磁性或弱磁性基体组成的, 这些铁磁性颗粒是如此之细小, 以至于每一颗粒内部只包含一个磁畴, 这种可以称为单畴颗粒。单畴颗粒得以存在的条件是其半径必须小于某一临界半径 r_c , 对于单一磁化轴晶体, 由式 3.38 知, 其临界半径 r_c 为:

$$r_c = \frac{9\gamma}{2\mu_0 M_s^2} \quad 5.6$$

式中, γ 为材料内的畴壁能密度。

由于单畴颗粒不具有畴壁, 因此磁化机制仅考虑磁畴旋转即可。磁畴内的磁化矢量要从一种取向转动到另一种取向, 必须克服来自各种磁各向异性对转动的阻滞。在永磁合金中, 常见的磁各向异性主要有三种, 即磁晶各向异性、形状各向异性和应力各向异性。如果在由单畴颗粒所组成的大块永磁合金材料中, 各单畴颗粒之间没有任何相互作用, 而且磁畴内磁化矢量的转动属于一致转动, 则材料的总矫顽力可以表示为:

$$H_c \approx a \frac{K_1}{\mu_0 M_s} + b(N_{\perp} - N_{\parallel})M_s + c \frac{\lambda_s \sigma}{\mu_0 M_s} \quad 5.7$$

式中, 右边的三项依次分别为磁晶各向异性、形状各向异性和应力各向异性的贡献, N_{\perp} 和 N_{\parallel} 是具有形状各向异性的颗粒沿短轴和长轴所对应的退磁因子, a, b, c 是和晶体结构颗粒取向分布有关的系数。从该式可以看出, 对于高 M_s 的单畴材料, 最好是通过形状各向异性来提高矫顽力, 这时希望离子的细长比越大越好, 以增大 $(N_{\perp} - N_{\parallel})$ 值。对于具有高 K_1 和 λ_s 的材料, 应该利用磁晶各向异性和应力各向异性来提高矫顽力。在单畴材料中, 各单畴颗粒取向是否一致直接影响着 H_c 的大小, 这一因素反映在系数 a, b, c 中。例如, 当单畴颗粒取向完全一致时, $a=2, c=1$; 而当单畴颗粒的取向呈混乱分布时, $a=0.64$ (对于立方晶体, $K_1>1$) 或 $a=0.96$ (单轴晶体), $c=0.48$ 。由此可知, 在大块单畴材料中, 当所有单畴颗粒的易磁化方向(长轴)完全平行排列时, 材料永磁性能最高。

由于单磁畴微粒子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); 属于晶体磁晶各向异性机制的有 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、钕铁氧体等。

二、畴壁的不可逆位移

永磁材料的反磁化过程如果由畴壁的不可逆位移所控制, 则一般有两种情况: 一种是反磁化时材料内部存在着磁化在反方向的磁畴, 一种是不存在这种反向畴。在永磁材料中, 不

可避免地会有各种晶体缺陷、杂质、晶界等存在,在这些区域内由于内应力或内退磁场的作用,磁化矢量很难改变取向,以至于当晶体中其他部分在外磁场饱和磁化以后,这部分的磁化方向仍沿着相反方向取向,因此,在反磁化时,它们就构成反磁化核。这些反磁化核在反磁场作用下将长大成反磁化畴,为畴壁位移准备了条件。在此情况下,要想得到高矫顽力,关键在于反向磁场必须大于大多数畴壁出现不可逆位移的临界磁场,而临界磁场的大小则依赖于各种因素对畴壁移动的阻滞。如果永磁体在反磁化开始时,根本不存在反磁化核,那么千方百计地阻止反磁化核的出现也是提高矫顽力的重要途径。

在早期发展起来的传统永磁材料中,对畴壁的不可逆位移产生阻滞的因素,主要有内应力起伏、颗粒状或片状掺杂,以及晶界等。为了提高矫顽力,最好是适当增大非磁性掺杂含量并控制其形状(最好是片状掺杂)和弥散度(使掺杂尺寸和畴壁宽度相近),同时应选择高磁晶各向异性的材料;或是增加材料中内应力的起伏,同时选择高磁致伸缩材料。

在新近发展起来的一些高矫顽力永磁合金如钕铁硼合金中,强烈的畴壁钉扎效应是造成高矫顽力的重要原因之一。所谓畴壁钉扎,是指在材料反磁化过程中,当反向磁场低于某一钉扎场时,畴壁基本上固定不动,只有当反向磁场超过钉扎场时,畴壁才能挣脱束缚,开始发生不可逆位移。因此,钉扎场就是畴壁突然离开钉扎位置而发生不可逆位移的反向磁场。晶体中各种点缺陷、位错、晶界、堆垛层错、相界等有关的局域性交换作用和局域各向异性起伏都可以是畴壁钉扎点的重要来源。因此,如何设法使材料中出现有效的钉扎中心,即形成合适的晶体缺陷,是在由畴壁钉扎控制矫顽力的材料中提高矫顽力的重要方向。

5.3 金属永磁材料

金属永磁材料是一大类发展和应用都较早的以铁和铁族元素为重要组元的合金型永磁材料,又称永磁合金。永磁材料区别于其他材料一个重要的特征是矫顽力高。因此,根据形成高矫顽力的机理,可将永磁材料分为以下几类:淬火硬化型磁钢、析出硬化型磁钢、时效硬化型永磁、有序硬化型永磁。

一、淬火硬化型磁钢

这一类磁钢主要包括碳钢、钨钢、铬钢、钴钢和铝钢等。该类磁钢的矫顽力主要是通过高温淬火手段,把已经加工过的零件中的原始奥氏体组织转变为马氏体组织来获得。淬火硬化型磁钢矫顽力和磁能积比较低,其典型磁性能如表 5.1 所示。现在,这类永磁体已很少使用。

表 5.1 淬火硬化型磁钢的典型磁性能

种类	成分 (wt%)	B_r (T)	H_C ($\times 10^4$ A/m)	$(BH)_{\max}$ (kJ/m^3)
碳钢	0.9C, 余 Fe	0.95	0.40	1.59
钨钢	0.7C, 0.3Cr, 6W, 余 Fe	1.05	0.53	2.39
铬钢	0.9C, 3.4Cr, 余 Fe	0.90	0.44	1.99
钴钢	0.7C, 4Cr, 7W, 35Co, 余 Fe	1.20	2.07	7.96
铝钢	2C, 8Al, 余 Fe	0.60	1.60	3.98

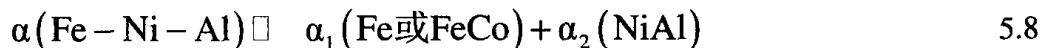
二、析出硬化型磁钢

这类永磁合金大致有以下三类: Fe-Cu 系合金,主要用于铁簧继电器等方面; Fe-Co 系合金,主要用于半固定装置的存储元件;还有一类就是 AlNiCo 系合金。这其中又以铝镍钴永磁合金最为著名,它是金属永磁材料中最主要、应用最广泛的一类,在 20 世纪 70 年代,它几

乎成了永磁体的代名词。

铝镍钴磁钢是在 AlNiFe 系合金的基础上发展起来的, 其主要成分为 Fe、Ni 和 Al, 再加入 Co、Cu 或 Mo、Ti 等元素, 有的经适当的热处理而得到各向同性的永磁合金, 有的经磁场热处理或定向结晶处理而得到各向异性永磁合金。

磁钢中铁磁性析出粒子的形状各向异性, 导致了铝镍钴磁钢具有很高的矫顽力。这种铁磁性析出粒子 α_1 相由下述的 Spinodal 分解相变过程产生:



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。

铝镍钴合金的硬度高, 很难加工因此多以铸造磁钢制品的形式出现。铝镍钴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, 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 1000~1300°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, 再磁感应强度为 0.1T 以上的磁场中, 从 900°C 以 0.1~1.0°C/s 的速度冷却到 800°C。对于铝镍钴 8 来说, 固溶处理后, 从 800~810°C 急冷, 在磁感应强度为 0.1T 以上的磁场中保持 10min 左右。经过上述磁场中的热处理, 如式 (5.8) 所示, 单相 α 固溶体会分解出 α_1 (体心立方铁磁性相) 和 α_2 (体心立方非磁性相)。由于外加磁场的存在, 使直径 400nm, 长 100nm 左右的铁磁性单畴粒子沿磁场方向在非磁性 α_2 相中整齐排列。若再经 600°C, 10h 小时的时效处理, 两相间的化学成分浓度差会进一步增加。图 5.3 为各向异性铝镍钴磁钢制备工艺。

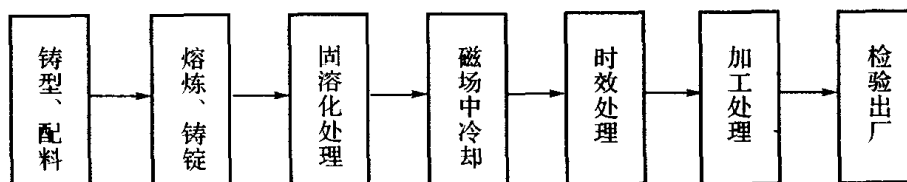


图 5.3 各向异性铝镍钴永磁体的制备工艺简图

铸造铝镍钴合金永磁的磁性能见表 5.2。

表 5.2 铸造铝镍钴合金永磁的磁性能

名称	B_r (T)	H_c ($\times 10^4$ A/m)	$(BH)_{\max}$ (kJ/m^3)	备注
等轴晶 Alnico5	1.25	5.01	39.80	
半柱状晶 Alnico5	1.30	5.41	47.76	
柱状晶 Alnico5	1.30~1.40	5.57~6.37	55.72~63.68	
等轴晶 Alnico8	0.85	11.14	35.82	
柱状晶 Alnico8	1.05~1.10	11.94~12.74	71.64~79.60	
柱状晶 Alnico8	1.10~1.11	11.54~12.90	91.54~95.52	加 Si, 3.5%Cu
柱状晶 Alnico8	1.15	12.14	106.66	用种晶控制冷却
含碳柱状晶 Alnico8	1.14	11.54	90.74	加 0.1%C

三、时效硬化型永磁合金

时效硬化型永磁合金的矫顽力通过淬火、塑性变形和时效硬化的工艺获得。该类合金机

械性能较好, 可以通过冲压、轧制、车削等手段加工成各种带材、片材和板材等。

时效硬化型永磁合金可以分为以下几种:

(1) α -铁基合金, 包括钴钼、铁钨钴和铁钼钴合金, 其磁能积较低, 一般用在电话接收机上。

(2) 铁锰钛和铁钴钒合金。铁锰钛合金的磁性能相当于低钴钢, 但不需要战略资源钴, 经冷轧、回火处理后可进行切削、弯曲和冲压等加工, 主要用于指南针和仪表零件等。

铁钴钒硬磁合金的成分范围为 50%~52%Co, 10%~15%V, 剩余为 Fe, 有时含有少量的 Co。它是时效硬化永磁合金中性能较高的一种, 磁能积大约在 $24\sim 33\text{kJ/m}^3$ 。表 5.3 中列出了铁钴钒永磁合金的磁性能。铁钴钒永磁合金可用于制造微型电机和录音机磁性零件。

表 5.3 铁钴钒永磁合金的磁性能

牌号	丝材			带材		
	B_r (T)	H_c ($\times 10^4\text{A/m}$)	$(BH)_{\max}$ (kJ/m^3)	B_r (T)	H_c ($\times 10^4\text{A/m}$)	$(BH)_{\max}$ (kJ/m^3)
2J13	0.70	3.18	24.0	0.60	2.79	18.3
2J12	0.85	2.79	24.0	0.75	2.39	19.0
2J11	1.00	2.39	24.0	1.00	1.75	19.0

(3) 铜基合金, 主要有铜镍铁 (60%Cu-20%Ni-Fe) 和铜镍钴 (50%Cu-20%Ni-2.5%Co-Fe) 两种。其磁能积约为 $6\sim 15\text{kJ/m}^3$, 可用于测速仪和转速计。

(4) Fe-Cr-Co 系永磁合金, 是 70 年代发展起来的一种永磁材料, 是当今主要应用的另一类金属硬磁合金。其基本成分为: 20%~33%Cr, 3%~25%Co, 其余为铁, 通过改变组分含量、特别是 Co 含量或添加其他元素如 Ti 等, 可改善其永磁性能。通常添加的元素有 Mo、Si、V、Nb、Ti、W 和 Cu 等。

铁铬钴合金的永磁性能类似于中等性能的 Alnico 永磁合金, 但它可以进行锻造, 轧制, 拉拔, 冲压等变形加工, 还可以进行车削, 钻孔, 套扣等机械加工, 从而制成管材、片材或线材等供特殊应用, 这是铸造铝镍钴、永磁铁氧体和稀土永磁合金所不可比拟的。目前, 铁铬钴合金已部分取代铝镍钴、铁镍铜、铁钴钒等合金用于扬声器、电度表、转速表、陀螺仪、空气过滤器和磁显示器等方面。

表 5.4 中列出了不同成分铁铬钴合金的典型磁性能。

表 5.4 铁铬钴合金的磁性能

成分 (wt%, 余为铁)					B_r	H_c	$(BH)_{\max}$	工艺特点
Cr	Co	Mo	Ti	Cu	(T)	($\times 10^4\text{A/m}$)	(kJ/m^3)	
32	3	—	—	—	1.29	3.57	32	磁场处理, 回火
30	5	—	—	—	1.34	4.20	42	磁场处理, 回火
26	10	—	1.5	—	1.44	4.70	54	磁场处理, 回火
33	11.5	—	—	2	1.15	6.05	50	形变时效
22	15	—	1.5	—	1.56	5.09	66	磁场处理, 回火
33	16	—	—	2	1.29	7.00	65	形变时效
24	15	3	1.0	—	1.54	6.68	76	柱状晶, 磁场处理, 回火
33	23	—	—	2	1.30	8.60	78	形变时效

四、有序硬化型永磁合金

这类永磁合金包括银锰铝、钴铂、铁铂、锰铝和锰铝碳合金。这类合金的显著特点是在高温下处于无序状态，经过适当的淬火和回火后，由无序相中析出弥散分布的有序相，从而提高了合金矫顽力。

这类合金一般用来制造磁性弹簧，小型仪表元件和小型磁力马达的磁系统等。另外，铁铂合金具有强烈的耐腐蚀性，因而可用于化学工业的测量及调解腐蚀性液体的仪表中。

表 5.5 中列出了有序硬化型合金的磁性能

表 5.5 有序硬化型合金的磁性能

合金种类	成分 (wt%)	B_r (T)	H_c ($\times 10^4$ A/m)	$(BH)_{\max}$ (kJ/m ³)
钴铂	78.6Pt, 23.2Co	0.63	32.64	71.64
铁铂	77.8Pt, 22.2Fe	0.58	124.97	24.44
银锰铝	86.75Ag, 8.8Mn, 4.45Al	0.06	3.98	0.64
锰铝	72Mn, 28Al	0.43	21.89	27.86
锰铝碳	69.5Mn, 29.95Al, 0.55C	0.28	52.54	62.09

5.4 铁氧体永磁材料

铁氧体永磁材料又称永磁铁氧体，是由铁的氧化物和锶（或钡等）化合物按一定比例混合，经预烧、破碎、制粉、压制成型、烧结和磨加工而成。当前应用的永磁铁氧体主要为六角晶系的磁铅石型铁氧体，其化学式为 $MO \cdot xFe_2O_3$ ，其中 $M = Ba, Sr, Ca$ 或 Pb 等，有时又简称为 M 型铁氧体。在永磁铁氧体中，已达实用化的主要有 $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ ， $SrO \cdot 6Fe_2O_3$ 等。

在永磁材料大家族中，永磁铁氧体的综合磁性能较低，但由于原材料丰富、平均售价低、性价比（性价比是指单位磁能积的成本，国际上通常将其作为比较不同永磁材料价值的基准）高、工艺简便成熟、抗退磁性能优良（其退磁曲线基本上是直线，且回复线基本上与退磁曲线重复），又不存在氧化问题，在很多领域仍是理想的永磁材料，所以世界永磁铁氧体自 50 年代批量生产以来，其发展势头十分迅猛，目前产值约占永磁材料总产值的 40%，在今后较长一段时间内，它仍将是应用广、需求量大的永磁材料。

按制造工艺的差别，永磁铁氧体可分为各向同性永磁和各向异性永磁两类。各向同性铁氧体材料的磁能积一般约为 8 kJ/m^3 。永磁铁氧体材料属于六角晶系，具有单易磁化轴，因此如果在成型时施加外磁场，使颗粒的易磁化轴定向排列，材料的剩磁和磁能积得到大大提高，这样便制成了各向异性永磁铁氧体材料。永磁铁氧体的制备工艺流程如图 5.4 所示。

永磁铁氧体的应用领域大致为：电机（小型电动机等）占 50%，电声（扬声器等）占 20%，测量与控制器件（磁控管等）占 20%，其余（磁辊等）占 10%。随着国内外汽车、家用电器、电动工具、仪器仪表等工业的快速发展，永磁铁氧体的用量还将持续增加。

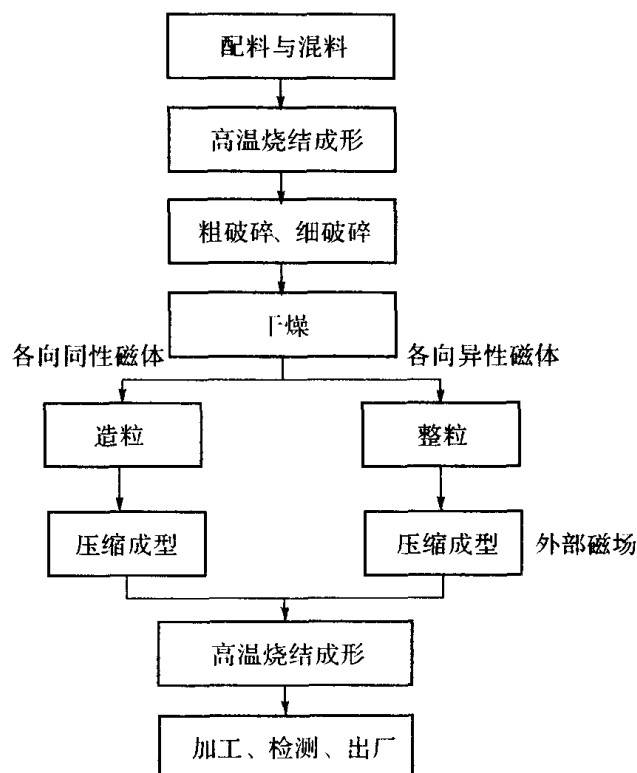


图 5.4 永磁铁氧体的制备工艺流程简图

5.5 稀土永磁材料

5.5.1 稀土永磁材料概述

稀土系永磁材料是稀土元素 RE (Sm, Nd, Pr 等) 与过渡金属 TM (Fe, Co 等) 所形成的一类高性能永磁材料。在元素周期表里, 稀土元素是 15 个镧系元素的总称, 它们依次是镧 (La)、铈 (Ce)、镨 (Pr)、钕 (Nd)、钷 (Pm)、钐 (Sm)、铕 (Eu)、钆 (Gd)、铽 (Tb)、镝 (Dy)、钬 (Ho)、铒 (Er)、铥 (Tm)、镱 (Yb) 和镥 (Lu)。其中, 排列次序位于钆之前的 7 个元素称为轻稀土元素, 其他则称为重稀土元素。需要指出的是, 人们常把第 III 副族元素钪 (Sc, 原子序数 21) 和钇 (Y, 原子序数 39) 也列入稀土元素之中。

稀土元素未满电子壳层为 4f, 由于受到 5s, 5p, 6s 电子层的屏蔽, 受晶体电场的影响小, 其轨道磁矩未被“冻结”, 因而原子磁矩大。由于轨道磁矩的存在, 自旋磁矩与轨道磁矩间的耦合作用很强, 表现在稀土永磁合金的磁晶各向异性能和磁弹性能很大, 即 K 和 λ_s 很大。同时, 稀土永磁合金的晶体结构为六角晶系和四方晶系, 因此具有强烈的单轴各向异性, 这是稀土永磁获得高矫顽力的基础。

对于纯稀土合金, 4f 电子层受到屏蔽, 因此稀土原子间 4f-4f 电子云交换作用较弱, 交换积分常数 A 较小, 故合金居里温度低。纯稀土合金的居里温度大部分在室温以下, 因此很难获得实用的永磁材料。铁钴镍一类过渡族金属在室温下具有很强的铁磁性, 同时具有高居里温度。那么, 稀土族金属和铁、钴等过渡族金属能否组成合金, 从而提高稀土族金属的居里温度, 获得性能优良的磁性材料呢? 于是, 从 50 年代起人们开始对稀土—过渡族合金的磁性进行了一系列深入的研究, 并很快获得突破性进展。

60年代开发的以 SmCo_5 为代表的第一代稀土永磁材料和70年代开发的以 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 为代表的第二代稀土永磁材料都具有良好的永磁性能,其最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 分别达到 147.3kJ/m^3 和 238.8kJ/m^3 ,但是这些磁体都含有金属钴和储量较少的稀土元素钐,存在原材料的供应和价格问题,使其发展受到影响。1983年佐川真人等对 RE-Fe-X 三元合金进行了广泛的实验研究,发现了具有单轴各向异性的金属间化合物 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (四方晶结构),并制成了 $(BH)_{\max}$ 达 446.4kJ/m^3 的高磁能积 Nd-Fe-B 磁体。这种高磁能积的 Nd-Fe-B 磁体被称为第三代稀土永磁材料。与前两代稀土永磁不同, Nd-Fe-B 磁体为铁基稀土永磁,不用昂贵和稀缺的金属钴,而且钕在稀土中含量也比钐丰富 5~10 倍,因而原料丰富,价格相对低廉,更重要的是,它以创记录的磁能积为一系列技术创新开辟了道路。

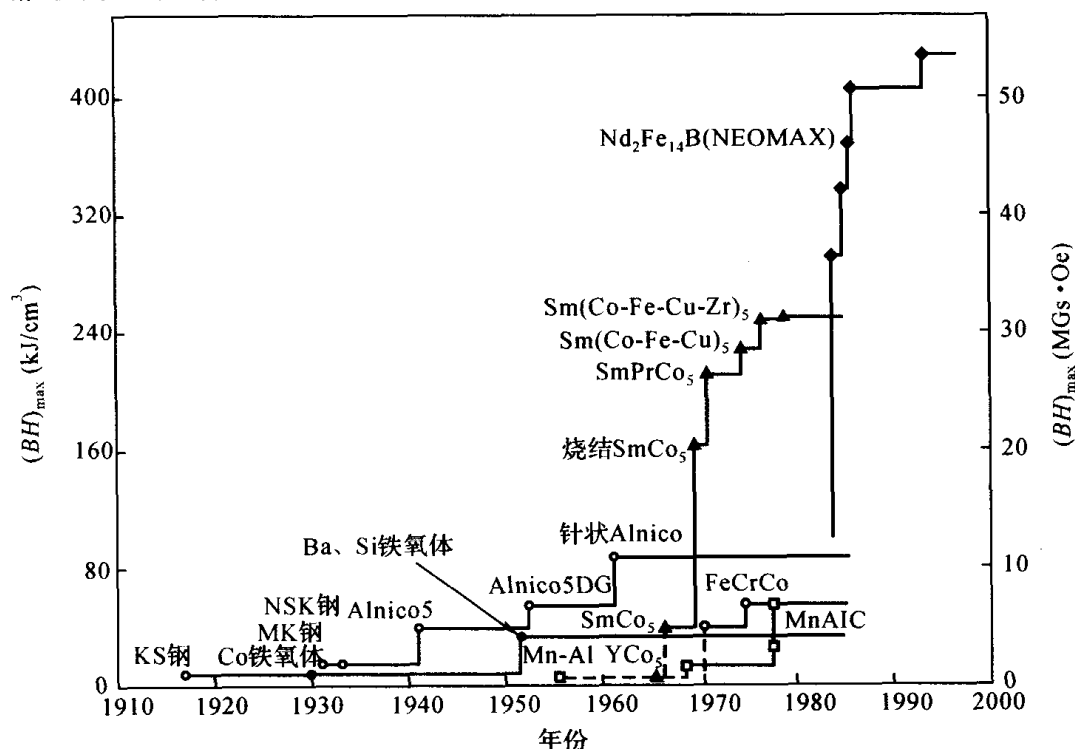


图 5.5 永磁材料的磁能积随年代的变化关系

图 5.5 中列出了永磁材料最大磁能积随时间的进展情况。可以看出稀土系永磁材料的永磁性能与其他材料相比明显高出许多,而稀土永磁材料中又以 Nd-Fe-B 系永磁体为最。 Nd-Fe-B 永磁材料具有如下特点:(1)磁性能高;(2)价格属中下水平;(3)力学性能好;(4)居里点低,温度稳定性较差,化学稳定性也欠佳。第四个特点可以通过调整化学成分和采取其他措施来改善。总之, Nd-Fe-B 是一种性能优异的永磁材料,特别有利于仪器仪表的小型化、轻量化和薄型化。20年来,人们对 Nd-Fe-B 永磁材料的基础研究、产品开发都取得了很大的进展。我国稀土资源十分丰富,稀土储量占世界总储量的 80%,大力开发及应用 Nd-Fe-B 永磁材料具有广阔的前景。

5.5.2 钴基稀土永磁材料

钴基稀土永磁材料包括 Sm-Co 系、 Pr-Co 系和 Ce-Co 系等几种永磁系列。不同的稀土元素构成的钴基化合物永磁材料具有不同的磁性能。其中以 Sm-Co 系稀土永磁材料最具有代表意义,它是永磁材料发展史上的里程碑。

图 5.6 为 Sm-Co 二元合金相图。从相图中可以看出, Sm-Co 可形成一系列金属间化合物。在这一系列稀土钴金属间化合物中,以 SmCo_5 和 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 的饱和磁化强度和居里温度为最高。下面分别介绍作为第一代稀土永磁材料的 SmCo_5 和第二代稀土永磁材料的 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 。

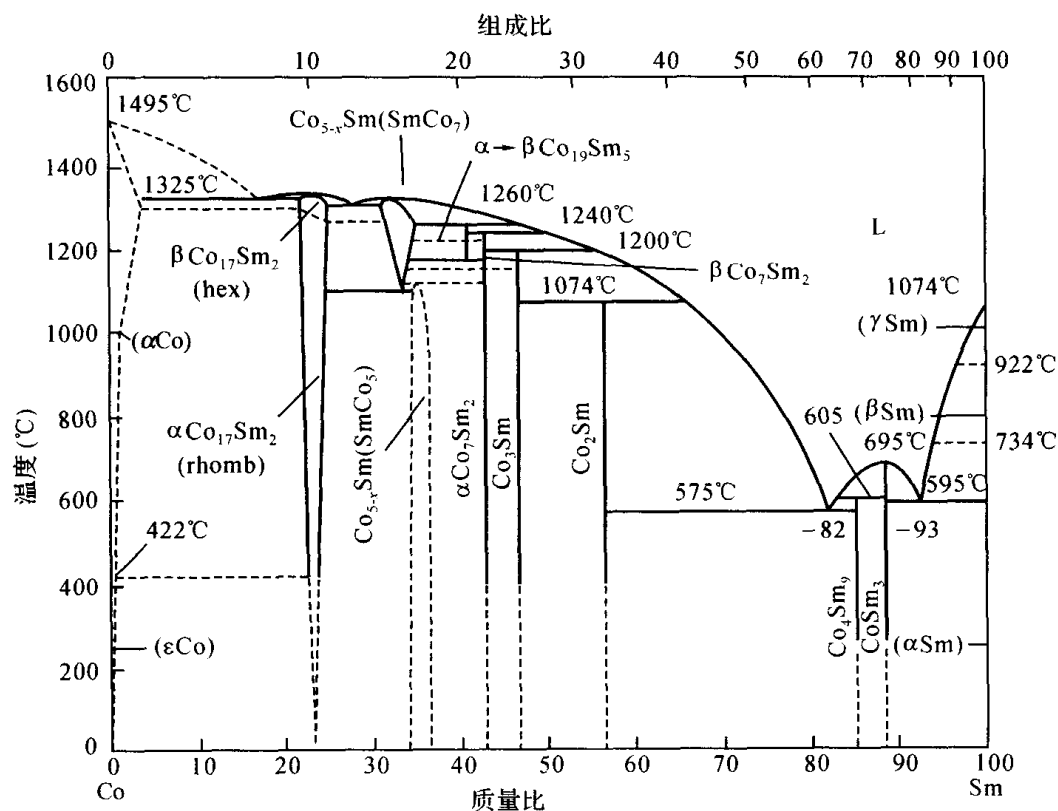


图 5.6 Sm-Co 二元合金相图 (根据 Moffatt)

一、1:5 型 SmCo_5 永磁体——第一代稀土永磁材料

SmCo_5 合金具有 CaCu_5 型晶体结构，这是一种六角结构，如图 5.7 所示。它由两种不同的原子层所组成，一层是呈六角形排列的钴原子，另一层由稀土原子和钴原子以 1:2 的比例排列而成。晶格常数 $a=5.004\text{\AA}$ ， $c=3.971\text{\AA}$ 。这种低对称性的六角结构使 SmCo_5 化合物有较高的磁晶各向异性，沿 c 轴是易磁化方向。

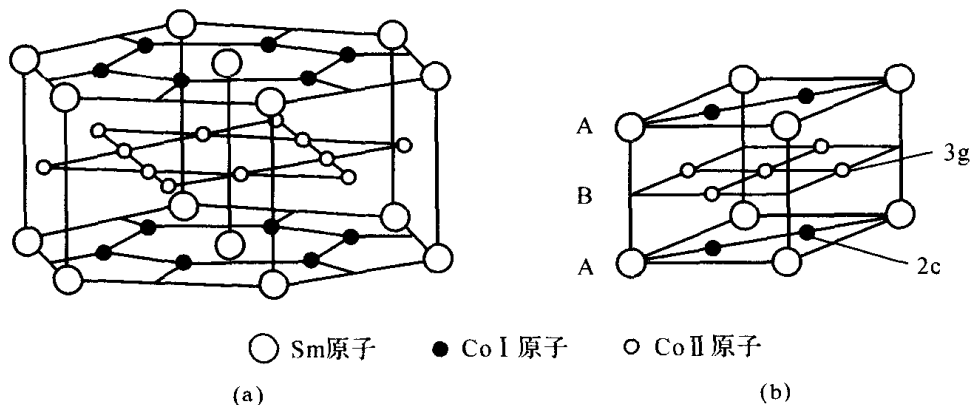


图 5.7 SmCo_5 型晶体结构 (a) 和单位晶胞 (b)

SmCo₅ 化合物具有很高的磁晶各向异性常数, $K_1=15\sim 19\times 10^3\text{kJ/m}^3$, 它的 $M_s=890\text{kA/m}$, 由式 (5.5) 得, 其理论磁能积达 244.9kJ/m^3 。做成磁体以后, SmCo₅ 永磁体的 $B_r=0.8\sim 0.95\text{T}$;

$BH_C = 557.2 \sim 756.2 \text{ kA/m}$; $(BH)_{\max} = 135.3 \sim 159.2 \text{ kJ/m}^3$ 。采用强磁场取向、等静压和低氧工艺, SmCo_5 永磁体的最高磁性能已达到 $B_r = 1.07 \text{ T}$; $BH_C = 851.7 \text{ kA/m}$; $(BH)_{\max} = 227.6 \text{ kJ/m}^3$ 。 SmCo_5 的居里温度为 740°C , 它可在 $-50^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 的温度范围内工作, 是一种较为理想的永磁体, 已在现代科学技术与工业中得到广泛的应用。它的缺点是含有较多的战略金属钴和储藏较少的稀土金属 Sm 。原材料价格昂贵, 其发展前景受到资源和价格的限制。

成分对 SmCo_5 永磁性能有重要的影响。按化合物分子式计算, SmCo_5 的成分为 $16.66 \text{ at}\% \text{ Sm}$, $83.33 \text{ at}\% \text{ Co}$, 或 $33.79 \text{ wt}\% \text{ Sm}$, $66.21 \text{ wt}\% \text{ Co}$ (at% 代表原子百分数, wt% 代表重量百分数)。 Sm 含量低于 $16.33 \text{ at}\%$ (欠计量) 时, SmCo_5 磁体的磁性能很低, 例如当 $16.24 \text{ at}\% \text{ Sm}$ 时, BH_C 只有 191.0 kA/m , $(BH)_{\max}$ 只有 21.49 kJ/m^3 。 Sm 含量在 $16.72 \sim 16.94 \text{ at}\%$ 左右时, 可获得最佳的磁性能。此时, BH_C 介于 $660.6 \sim 676.6 \text{ kA/m}$ 之间, $(BH)_{\max}$ 介于 $148.9 \sim 174.3 \text{ kJ/m}^3$ 之间。说明按化学计量来配制成分, 不可能获得优异的磁性能。 Sm 含量为过计量时, 才可能获得优异的磁性能。

烧结磁体的密度与 SmCo_5 中 Sm 的含量也有密切的关系。当 Sm 含量为 $37.4 \text{ wt}\%$ (过计量) 时, 在 $1105 \pm 5^\circ\text{C}$ 烧结后, SmCo_5 的相对密度可达到 97% 。当 Sm 含量为 $33.25 \text{ wt}\%$ (欠计量) 时, 烧结磁体的收缩量很小, 密度很低。说明只有 Sm 含量为过计量时, 才可能获得致密的 SmCo_5 磁体。

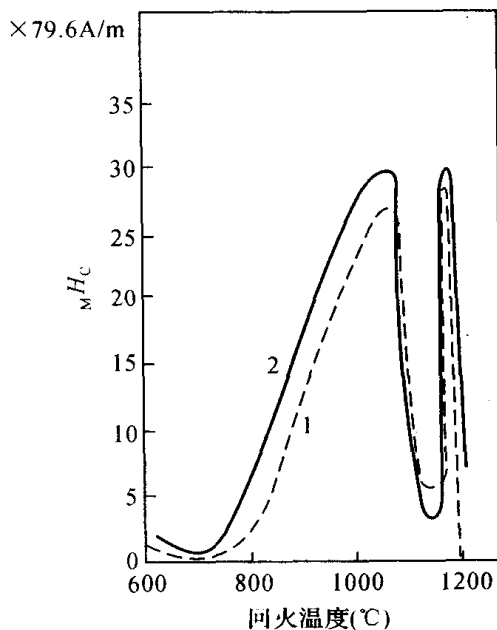


图 5.8 烧结 SmCo_5 合金 MH_C 随回火温度的变化曲线

1— $63 \text{ wt}\% \text{ Co} + 37 \text{ wt}\% \text{ Sm}$ 合金 2— $64 \text{ wt}\% \text{ Co} + 36 \text{ wt}\% \text{ Sm}$ 合金

SmCo_5 永磁体的室温矫顽力 H_C 随回火温度的变化而变化, 如图 5.8 所示。从图中可以看出, 在 750°C 回火后, H_C 出现最低值。这一现象称为“ 750°C 回火效应”。经 $700 \sim 750^\circ\text{C}$ 回火处理的样品再在 $900 \sim 950^\circ\text{C}$ 加热并快冷时, SmCo_5 合金的矫顽力又可部分或全部回复。在 750°C 以上, H_C 随回火温度升高而升高。图 5.8 中成分为 $63 \text{ wt}\% \text{ Co} + 37 \text{ wt}\% \text{ Sm}$ 合金和成分为 $64 \text{ wt}\% \text{ Co} + 36 \text{ wt}\% \text{ Sm}$ 合金的矫顽力随回火温度的变化关系曲线的形状是相同的。在 700°C 附近出现矫顽力的最低值, 在 1080°C 和 1190°C 回火出现两个矫顽力的峰值。根据 Sm-Co 二元合金相图可知, SmCo_3 和 Sm_2Co_7 的包晶反应温度分别为 1075°C 和 1200°C , 这与 SmCo_5 获得

最佳矫顽力的回火温度是一致的。显微组织观察表明,成分为 63wt%Co+37wt%Sm 合金,分别从 1080°C 和 1190°C 淬火的样品有沉淀相。而 1150°C 回火随后淬火的合金则没有观察到沉淀相。X 射线分析也发现经 1080°C 和 1190°C 回火的样品有 SmCo_3 相和 Sm_2Co_7 相存在。这些沉淀相十分弥散地沿晶界分布。它们起到阻碍晶粒长大和钉扎畴壁的作用,因而得到了高矫顽力。

二、2:17 型 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 永磁体——第二代稀土永磁材料

$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 合金在高温下是稳定的 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 型六角结构,在低温下为 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型的菱方结构,这是在三个 SmCo_5 型晶胞基础上用两个钴原子去取代一个稀土原子,并在基面上经滑移而成的。室温下结构的晶格常数为 $a=8.395\text{\AA}$, $c=12.216\text{\AA}$ 。图 5.9 给出了 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 合金高温六角结构与低温菱方结构。

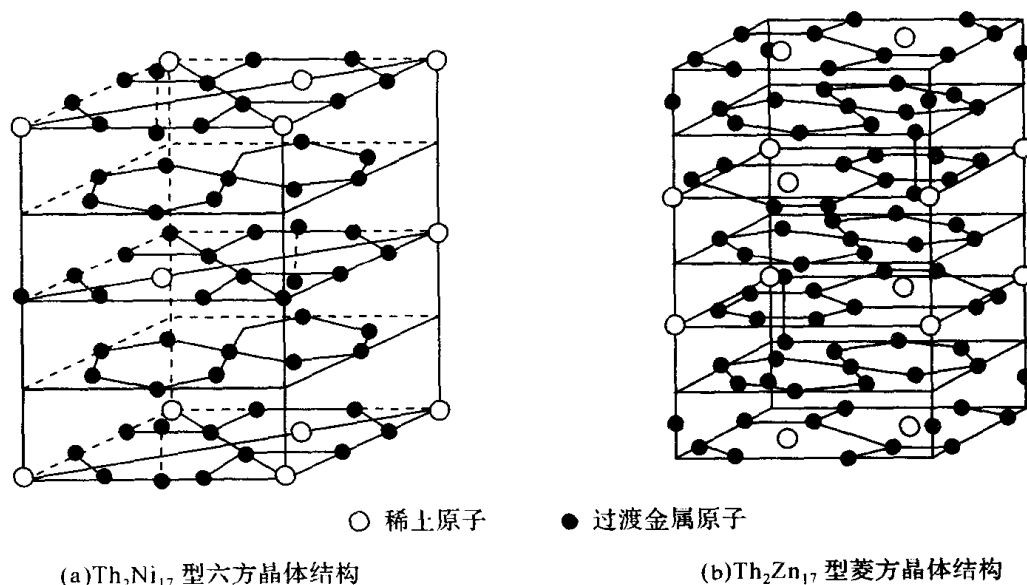


图 5.9 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 合金高温六角结构 (a) 和低温菱方结构 (b)

$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 具有高的内禀饱和磁化强度 $\mu_0 M_s = 1.2\text{T}$, 而且是易 c 轴的, 居里温度 T_C 也很高, $T_C = 926^\circ\text{C}$, 所以是很理想的永磁材料。用 Fe 部分取代 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 化合物中的 Co, 所形成的 $\text{Sm}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$ 合金的内禀饱和磁化强度可进一步提高。当 $x=0.7$ 时, $\text{Sm}_2(\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7})_{17}$ 合金的 $\mu_0 M_s$ 可高达 1.63T , 其理论最大磁能积可高到 525.4kJ/m^3 。

虽然 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 二元化合物是易 c 轴的, 但它的矫顽力还是偏低, 很难成为实用的永磁材料。于是人们从两个方面来发展 2:17 型稀土钴永磁材料。

一方面是在三元的 $\text{Sm}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$ 合金系基础上, 通过添加其他元素而发展高性能的永磁材料, 例如 Nagel 等人通过添加 Mn, Cr 元素而得到两种高性能 2:17 型永磁体。 $\text{Sm}_2(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{0.15})_{17}$ 合金的磁性能为 B_r 等于 1.13T , $M_H C = 1066.6\text{kA/m}$, $(BH)_{\max} = 222.8\text{kJ/m}^3$; 而成分为 $\text{Sm}_2(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.09}\text{Cr}_{0.11})_{17}$ 合金的磁性能为 B_r 等于 1.10T , $M_H C = 579\text{kA/m}$, $(BH)_{\max} = 238.8\text{kJ/m}^3$ 。这两种永磁合金是单相的, 其矫顽力由反磁化畴的形核与长大的临界场来决定。它们的温度稳定性较差, 磁感的可逆温度系数较高, α 约为 $-0.04\% \sim 0.05\% / ^\circ\text{C}$, $M_H C$ 的温度系数也比较大。此外, 制造工艺不易掌握, 重复性较差, 因而这两种永磁合金没有在工业上得到应用。

另一方面是在 Sm-Co-Cu 三元沉淀硬化材料系的基础上发展 2:17 型稀土永磁材料, 共有

三个系列, 即: (1) Sm-Co-Cu 系; (2) Sm-Co-Cu-Fe 系; (3) Sm-Co-Cu-Fe-M 系 ($M=Zr, Ti, Hf, Ni$ 等)。目前在工业上广泛应用的是 Sm-Co-Cu-Fe-M 系 2:17 型永磁体, 即第二代稀土永磁体。在稀土永磁材料中, 2:17 型 $Sm_2(Co, Cu, Fe, M)_{17}$ 永磁材料是磁性稳定性最好的一类。该类永磁体抗氧化能力强, 磁性能随温度变化较小。例如, $Sm_2(CoFeCuZr)_{17}$ 合金在 $25^{\circ}C \sim 400^{\circ}C$ 的很宽的温度范围内, 磁感可逆温度系数也仅有 $-0.034\%/^{\circ}C$, 矫顽力可逆温度系数也相当低, 约为 $0.148\%/^{\circ}C$ 。

$Sm_2(Co, Cu, Fe, M)_{17}$ 型稀土永磁材料, 经固溶处理, 并在 $850^{\circ}C$ 以下时效处理后, 磁体内形成微细菱形胞状组织, 胞内为具有菱方结构的 2:17 相, 胞壁为具有六方结构的 1:5 相。这两相是共格的, 2:17 相中由于 Co 和 Fe 富集而具有铁磁性, 1:5 相中由于 Cu 的富集而成为弱磁性或非磁性。目前普遍认为, $Sm_2(Co, Cu, Fe, M)_{17}$ 型稀土永磁材料的矫顽力是沉淀相对畴壁的钉扎来决定的。

5.5.3 Nd-Fe-B 磁体的制备

按制造方法不同, Nd-Fe-B 永磁体可分为两类: 一类是粘结永磁体, 主要用于电子、电气设备的小型化领域; 另一类是烧结永磁体, 多为块体状, 主要满足高矫顽力、高磁能积的要求。

一、粘结 Nd-Fe-B 磁体的制备

1. 磁粉的制备

磁粉的制备是加工 Nd-Fe-B 磁体的关键工序, 磁粉磁性能的好坏直接影响到磁体的磁性能。制备 Nd-Fe-B 磁粉的方法有机械破碎法、熔体快淬法、HDDR 法、气体喷雾法以及机械合金化法等。

① 熔体快淬法

首先采用真空感应熔炼母合金, 然后在真空快淬设备中, 并用惰性气体作保护, 于石英管中将母合金熔化, 在氩气压力的作用下, 母合金经石英管底部的喷嘴喷射到高速旋转的铜辊的表面上, 以约 $10^5 \sim 10^6 K/s$ 的冷却速度快速凝固。如图 4.10 所示。通过调节旋转辊的表面线速度, 可以调节甩带产物的晶体结构, 使其从非晶到数微米的晶粒尺寸范围内变化。快淬法存在一最佳快淬速度, 在该速度下制备的永磁体具有最佳的磁性能。如图 5.10 所示。这种方法制备的薄带较脆, 将其粉末化以后可到磁粉。由于其原始晶粒较小, 粉末化过程中造成的磁性能劣化并不明显。

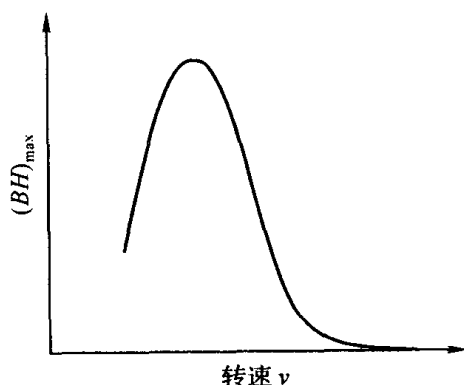


图 5.10 Nd-Fe-B 磁体性能与转速的关系

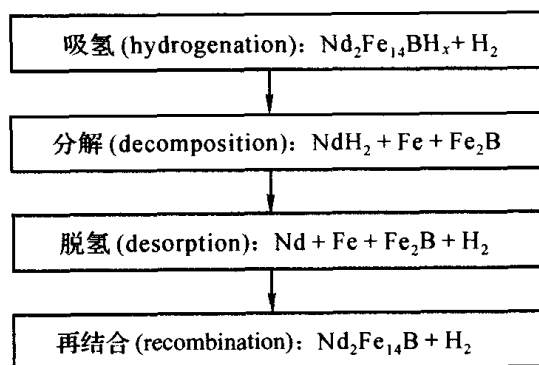


图 5.11 HDD 流程中所伴随的反应

② HDDR 法

HDDR 法是近些年发展起来的,通过氢化(hydrogenation)-分解(decomposition)-脱氢(desorption)-再结合(recombination)的过程制备高性能稀土永磁粉的一种工艺。首先把合金破碎成粗粉,装入真空炉内,在一定温度下晶化处理,合金吸氢并发生歧化反应,然后将氢气抽出,使之再化合成具有细小晶粒的稀土永磁粉末。这种方法可以得到平均粒径为 $0.3\mu\text{m}$ 的细小晶粒,从而获得具有高矫顽力的磁粉。HDDR 流程中所发生的反应如图 5.11 所示。

③ 气体喷雾法

气体喷雾法的工作过程是,当 Nd-Fe-B 溶液流经一个高速喷嘴时,被高压氩气气流雾化成为细小的金属液滴,射向粉碎盘,最终获得极细的非晶和微晶粉末。由于粉末流动性较好,采用注射成形时,可获得填充率较高的粘结 Nd-Fe-B 磁体。

④ 机械合金化法

机械合金化是先将 Nd-Fe-B 合金铸锭破碎成粗粉,然后对粗粉进行长时间的高能球磨,再将产物在适当条件下进行退火处理,这样也可以得到与快淬法相同的微观组织。机械合金化法和快淬法有异曲同工之妙,但其成本较低,也是一种有前途的制备方法。

2. 磁体的制备

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、橡胶等粘结材料相混合,按用户需求直接成型为各种形状的永磁部件。但同时由于粘接剂的加入,永磁体的最大磁能积和磁化强度等出现一定程度的下降。图 5.12 给出了粘结磁体的制备工艺流程。粘结磁体的磁粉通常通过熔体快淬的方法制备。磁粉粒度、粘结剂的添加量、成形压力和固化温度等,都是影响磁体最终性能的重要因素。

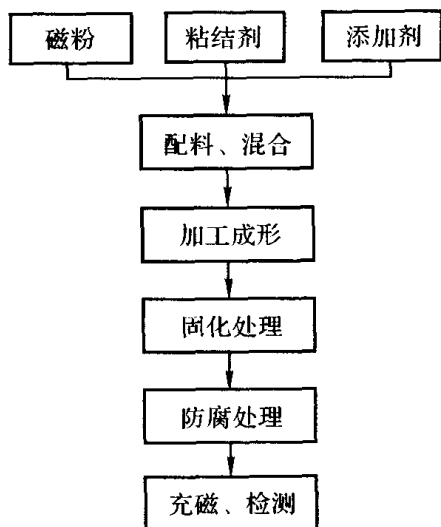


图 5.12 粘结 Nd-Fe-B 磁体的制备工艺

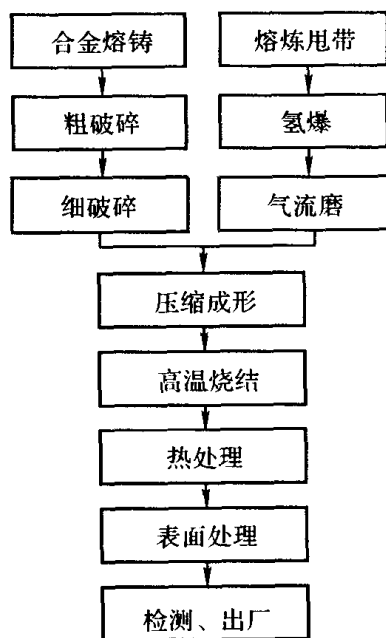


图 5.13 烧结 Nd-Fe-B 磁体的制备工艺

二、烧结 Nd-Fe-B 磁体的制备

图 5.13 给出了烧结磁体的制备工艺流程。制备烧结磁体磁粉的传统方法是采用“合金熔铸→粗破碎→细破碎”工艺。现今烧结磁体磁粉的制备多采用“熔炼甩带→氢爆→气流磨”工艺,制得的磁粉粒度大部分在 $2\sim 5\mu\text{m}$ 之间。与传统制粉工艺相比,现今“熔炼甩带→氢爆

→气流磨”工艺具有含氧低，抗氧化性强，颗粒细，烧结温度低，节约能源，成本低等优点。

5.5.4 Nd-Fe-B 磁体的磁性能

一、Nd₂Fe₁₄B 相结构与内禀磁性

Nd₂Fe₁₄B 相属于四角晶体（或简称四方相），空间群 P4₂/mmn，晶格常数 $a=0.882\text{nm}$ ， $c=1.224\text{nm}$ ，具有单轴各向异性，单胞结构如图 5.14 所示。每个单胞由 4 个 Nd₂Fe₁₄B 分子组成，共 68 个原子，其中有 8 个 Nd 原子，56 个 Fe 原子，4 个 B 原子。这些原子分布在 9 个晶位上：Nd 原子占据 4f、4g 两个晶位，B 原子占据 4g 晶位，Fe 原子占据 6 个不同的晶位，即 16k₁、16k₂、8j₁、8j₂、4e 和 4c 晶位。其中 8j₂ 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 原子数最多，对磁性有很大影响。4e 和 16k₁ 晶位上的 Fe 原子组成三棱柱，如图所示，B 原子正好处于棱柱的中央，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 这 3 种原子组成晶格的框架，具有连接 Nd-B 原子层上下方 Fe 原子的作用。

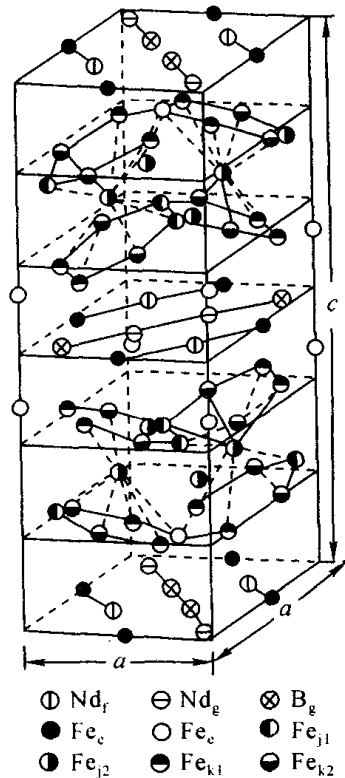


图 5.14 Nd₂Fe₁₄B 单胞结构

Nd₂Fe₁₄B 相结构决定了其内禀磁特性：居里温度 T_C 、各向异性场 H_a 和饱和磁化强度 M_s 。

Nd₂Fe₁₄B 相的居里温度 T_C 由不同晶位上的 Fe-Fe 原子对、Fe-Nd 原子对和 Nd-Nd 原子对间的交换作用确定。Nd 原子的磁矩起源于 4f 态电子。4f 态电子壳层的半径约为 0.03nm，而在 Nd₂Fe₁₄B 相中，Nd-Nd 或 Nd-Fe 原子间距(0.3nm)比 4f 半径大了一个数量级，因此 Nd-Nd 间的相互作用较弱，可以忽略。Fe 原子的磁矩起源于 3d 电子。3d 电子半径约 0.125nm，当 Fe 原子间距大于 0.25nm 时，存在正的交换作用；当 Fe 原子间距小于 0.25nm 时，3d 电子云有重叠，存在负的交换作用。所以 Nd₂Fe₁₄B 相中，Fe-Fe 原子对之间的相互作用是最主要的。不同晶位上的 Fe-Fe 原子对的间距变化范围从 0.239nm(8j₁-16j₂)至 0.282nm(4e-4e)，它们之

间的交换作用有些为正,有些为负。正负相互作用部分抵消,使 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 硬磁性的居里温度较低。

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相在室温条件下具有单轴各向异性, c 轴为易磁化轴。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的各向异性是由 Nd 亚点阵和 Fe 亚点阵所贡献的,两者分别由 4f 和 3d 电子轨道磁矩与晶格场相互作用引起,其中 4f 电子轨道与晶格场相互作用是主要的。在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶体中, Nd 原子所在晶位处的晶格场是不对称的,由于晶格场的不对称性,使 4f 电子云的形状发生不对称性变化,从而产生各向异性。3d 和 4f 电子存在很强的交换作用,因此在较宽的温度区间, 3d 和 4f 的各向异性具有相同的方向。所以说晶体结构的不对称性分布致使 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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是由 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,属于铁磁性耦合,对饱和磁极化强度也有一定的贡献。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒中,不同晶位的 Fe 原子磁矩是不同的,这与不同晶位 Fe 原子所处的局域环境有关。从总体上看 $8j_2$ 晶位上的 Fe 原子磁矩最高,为 $2.80\mu_B$, $4c$ 晶位上的 Fe 原子磁矩较低,为 $1.95\mu_B$,平均为 $2.10\mu_B$ 。

综合以上, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 硬磁性相的内禀磁性参数是:居里温度 $T_C \approx 585\text{K}$; 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:畴壁能量密度 $\gamma = 3.5 \times 10^{-2}\text{J/m}^2$, 畴壁厚度 $\delta_B \approx 5\text{nm}$, 单畴粒子临界尺寸为 $d \approx 0.3\mu\text{m}$ 。

二、Nd-Fe-B 磁体的性能

各类 Nd-Fe-B 磁体主要成分都是硬磁性的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相。除此之外, Nd-Fe-B 磁体还包括富 Nd 相和富 B 相,还有一些 Nd 氧化物和 $\alpha\text{-Fe}$ 、FeB、FeNd 等软磁性相。Nd-Fe-B 磁体的磁性主要是由硬磁性相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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,但降低了饱和磁化强度和剩磁。同时,由配方和制备工艺所导致的微观结构的不同,也在很大程度上决定了永磁体的宏观磁性能。例如, Nd-Fe-B 磁体的矫顽力除取决于主相的各向异性场 H_a 外,还决定于材料的微观结构; Nd-Fe-B 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。

为了增大剩磁 B_r , Nd-Fe-B 永磁材料的成分应与 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 分子式相近。实验结果表明,若按 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 成分配比,虽然可以得到单相的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物,但磁体的永磁性能很低。这是因为,此时液相(富 Nd 相)减少或消失,对磁体产生了两个不利的影响: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,不利于提高 H_C 。实际上只有永磁合金的 Nd 和 B 的含量分别比 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物的 Nd 和 B 的含量多时,才能获得较好的永磁性能。保持 B 的含量不变逐步增加 Nd 的含量时,发现:在 Nd 的含量为 13%~15% 时,磁体获得最高的 B_r 值;继续增大 Nd 含量可以提高磁体的矫顽力,却导致了材料 B_r 的下降。保持 Nd 含量不变逐步增加 B 含量时,发现: B 是促进 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 四方相形成的关键因素,增加 B 的含量有助于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的形成。在 B 的原子分数为 6%~8% 时,磁体的 B_r 和 H_C 都达到最佳值。所以,在 Nd-Fe-B 永磁材料的成分设计时应考虑如下原则:①为获得高矫顽力的 Nd-Fe-B 永磁体,除 B 含量应适当外,可适当提高 Nd 含量。②为获得高磁能积的合金,应尽可能使 B 和 Nd 的含量向 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 四方相的成分靠近,尽可能的提高合金的 Fe 含量。

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,仅为理论值的

1/3~1/5, 这是由于材料的微观结构和缺陷造成的。磁体的微观结构, 包括晶粒尺寸、取向及其分布、晶粒界面缺陷及耦合状况等。根据理论计算, 晶粒间的长程静磁相互作用会使理想定向的晶粒的矫顽力比孤立粒子的矫顽力低 20%; 而偏离定向的晶粒间的短程交换作用会使矫顽力降低到理想成核场的 30%~40%。因此, 在理想状况下, 主相晶粒应被非磁性的晶界相完全分隔开, 隔断晶粒间的磁相互作用。这就要求磁体中要含有足够的富 Nd 相, 其体积分数应超过 20%。磁体中晶粒边界层和表面结构缺陷既是晶粒内部反磁化的成核区域, 又是阻碍畴壁运动的钉扎部位, 所以对磁体的矫顽力有着决定性的影响。

另外, 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。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。这种磁体的磁性能达到理想化的理论值。实际上, 对于采用各种工艺制备的不同成分的所有磁体, 其晶粒的大小、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 $5\sim 10\mu\text{m}$, 在热处理状态下一般呈多畴结构。对于采用快淬工艺制成的粘结磁体, 晶粒一般为各向同性, 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, 并且远非椭球状, 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。这些都会直接影响到磁体的宏观磁性能。

受磁体微观结构、成分配方及制备工艺过程的影响, 磁体的宏观磁性能在下述范围内取值: 本征矫顽力 $\mu_0 H_{\text{CJ}}$ 约为 $1.2\sim 2.5\text{T}$; 剩余磁化强度 B_r 从 0.8T (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 $(BH)_{\text{max}}$ 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 $410\sim 460\text{kJ/m}^3$, 约为理论值的 80%。在 $25^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ 温度范围内剩磁温度系数 α_{B_r} 约为 $0.1\%\sim 0.2\%$, 矫顽力温度系数 β_{H_c} 约为 -0.4% 。

5.5.5 影响 Nd-Fe-B 永磁体性能的因素

我们知道, 近邻原子之间的交换相互作用是物质磁性的来源。因此, 物质结构各层次之间的相互作用与材料磁性能密切相关。稀土 (RE)-过渡族金属 (TM) 化合物中, RE 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。此外, 晶粒之间的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 Nd-Fe-B 中各晶粒之间的相互作用以及 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒中 RE 和 TM 两种亚晶格之间的相互作用的因素都会对 Nd-Fe-B 磁体的性能产生影响。

一、添加元素的影响

添加元素既可以影响主相的内禀特性, 又可以影响磁体的微结构, 因此可望改善磁体的 B_r 、 H_{CJ} 、 T_c 等指标。一般来说, 添加元素可分为两类:

(1) 置换元素

其主要作用是改善主相的内禀特性, 又包括两种:

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

(2) 掺杂元素

其主要作用是调整磁体内部的微观结构, 也包括两种:

① 晶界改进元素 M1(Cu, Al, Ga, Sn, Ge, Zn);

② 难溶元素 M2(Nb, Mo, V, W, Cr, Zr, Ti)。

表 5.6 中给出了各种添加元素所起的作用及其作用机理。表 5.7 给出了各种添加元素对 Nd-Fe-B 磁体内禀磁性的影响。

表 5.6 各种添加元素所起的作用及作用机理

添加元素	正面效果	机理	负面效果	机理
Co 置换 Fe	$T_C \uparrow$ $\alpha_{Br} \downarrow$ 抗蚀性 \uparrow	Co 的 T_C 比 Fe 的高; 新的 Nd_3Co 晶界相替代了原来易腐蚀的富 Nd 相	$B_r \downarrow$ $M_H C \downarrow$	Co 的 M_S 比 Fe 的低; 新的晶界相 Nd_3Co 是软磁性相, 不起磁去耦作用
Dy, Tb 置换 Nd	$M_H C \uparrow$	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 与 Fe 的原子磁矩呈亚铁磁性耦合, 使主相的 M_S 下降
晶界改进元素 M1	$M_H C \uparrow$ 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; 替代原来易腐蚀的富 Nd 相	$B_r \downarrow$ $(BH)_{max} \downarrow$	非磁性元素 M1 局部替代 Fe, 使主相 M_S 下降
难溶元素 M2	$M_H C \uparrow$ 抗蚀性 \uparrow	抑制软磁性 α -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;	$B_r \downarrow$ $(BH)_{max} \downarrow$	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 5.7 添加元素对 T_C , M_S 和 H_a 的影响

元素	择优晶位	ΔT_C	ΔM_S	ΔH_a
Ti		-	-	-
V		-	-	-
Cr	$8j_2$	-	-	-
Mn	$8j_2$	-	-	-
Co	$16k_2$, $8j_1$	+	-	-
Ni	$16k_2$, $8j_2$	+	-	-
Cu		+	-	-
Zr		-	-	-
Nb		-	-	+
Mo		/	-	-
Ru		-	/	-
W		-	/	/
Al	$8j_2$, $16k_2$	-	-	+
Ga	$8j_1$, $4c$, $16k_2$	+	-	+
Si	$4c$ ($16k_2$)	+	-	+

二、磁粉和晶粒度的影响

提高 Nd-Fe-B 磁体矫顽力的一个途径就是, 采用细而且均匀的磁粉, 在烧结后得到细而且均匀的晶粒。

一般说来, 用气流磨可获得粒度分布较窄的磁粉, 其中以 $3\mu m$ 的磁粉占多数, 这种粒径是公认的最佳磁粉粒径。用这种磁粉制作的烧结磁体的平均晶粒直径细化为约 $6\mu m$, 粒度分布也较窄, 位于最佳粒径 ($3\sim 10\mu m$) 范围内。而采用平均粒径同为 $3\mu m$, 但粒度分布较宽的

球磨磁粉制作的烧结磁体, 平均晶粒直径为 $12\mu\text{m}$, 粒度分布也宽 ($5\sim 18\mu\text{m}$)。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_{CJ} 比后者的高约 160kJ/m 。

还有一个控制烧结磁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) 的 $3\mu\text{m}$ 磁粉制作的磁体, 其平均晶粒尺寸分别为 7.5, 7.1, 6.9, $6.2\mu\text{m}$, 呈下降趋势。由此说明, 氧可能在烧结过程中起抑制晶粒长大的作用。

三、定向度的影响

在主相饱和磁化强度 M_{S} 和体积分数一定的情况下, 定向度是影响磁体 B_{r} 的重要因素。如果定向度达到 96% 以上, Nd-Fe-B 磁体的最大磁能积 $(BH)_{\text{max}}$ 可达到 422kJ/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 796kA/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 ($19.6\times 10^7\text{Pa}$) 下成型的定向度高。

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。

四、含氧量的影响

磁体制作过程中不可避免地要带入氧。有报道说, 氧会使 Nd-Fe-B 磁体的 H_{CJ} 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_{CJ} 与氧含量的关系。对于 $0.29\text{Nd}-0.04\text{Dy}-0.05\text{Co}-0.0115(\text{B}, \text{Nb})-\text{Fe}_{\text{bal}}$ (质量分数) 磁体, 当含氧量在 0.0040 (质量分数, 下同) 以下时, H_{CJ} 随含氧量增加而急剧地从 796kA/m 增大到 1417kA/m , 随后缓慢下降。含氧量为 0.0050 的 $0.28\text{Nd}-0.06\text{Dy}-0.011\text{B}-0.025\text{Co}-0.0015\text{Cu}-\text{Fe}_{\text{bal}}$ 磁体的矫顽力温度系数 $\beta_{H_{\text{CJ}}}$ 为 $-0.444\times 10^{-2}/^{\circ}\text{C}$; 而含氧量为 0.0020 的同种磁体的 $\beta_{H_{\text{CJ}}}$ 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_{CJ} 和温度稳定性有利。含氧量为 0.0050 的烧结磁体中, 晶粒变细, 晶界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 (0.0040) 的 $\text{Nd}_{14.5}\text{Fe}_{80.5}\text{B}_6$ 磁体腐蚀失重比含氧量低 (0.0010) 的磁体小很多, 即抗蚀性好。含氧量为 0.0065 时腐蚀失重已降为零。Kim 还研究了含氧量对不含 Co 的 Nd-Dy-Fe-Al-B 磁体 H_{CJ} 的影响。结果与上述含 Co 磁体的相反, H_{CJ} 随含氧量增大而减小。但对不同成分的磁体有差别: $0.305\text{Nd}-0.030\text{Dy}-0.647\text{Fe}-0.005\text{Al}-0.013\text{B}$ (质量分数) 磁体的 H_{CJ} 随含氧量增大 ($0.0033\rightarrow 0.0042$) 而线性下降较少 ($1536\rightarrow 1496\text{kA/m}$);

0.289Nd-0.025Dy-0.671Fe-0.004Al-0.012B 磁体的 H_{CJ} 随含氧量增大(0.0015→0.0044)线性下降较多(1337→740kA/m)。

五、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℃)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 5.8）。住特金公司已开发出可在 240℃ 下工作的 Nd-Fe-B 磁体。

实验发现，在高温(175℃)下较高的 H_{CJ} 对降低不可逆退磁是必要的；而较高的 T_C 则有利于降低可逆温度系数 α_{Br} 。由于 Nd-Fe-B 磁体的 β_{mH_C} 高达 $-(0.5\sim0.6)\times 10^{-2}/^\circ\text{C}$ ，而且必须满足 $mH_C \geq Br/2$ 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 637kA/m，其室温矫顽力必须大于 1989kA/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 5.8 所示，磁体 $\text{Nd}_{12}\text{Dy}_3\text{Fe}_{70}\text{Co}_5\text{Nb}_2\text{B}_8$ 具有优良的高温特性。

表 5.8 一些磁体与温度有关的特性

成分	T_C / $^\circ\text{C}$	Br/T		$mH_C/(\text{kA}\cdot\text{m}^{-1})$		不可逆退 磁/ 10^{-2}	α_{Br}	β_{mH_C}
		25℃	175℃	25℃	175℃		/($10^{-2}/^\circ\text{C}$)	
$\text{Nd}_{12}\text{Dy}_3\text{Fe}_{77.3}\text{Nb}_{0.7}\text{B}_7$	312	1.11	0.93	2093	605	5	-0.130	-0.47
$\text{Nd}_{13}\text{Dy}_2\text{Fe}_{72}\text{Co}_5\text{Nb}_2\text{B}_6$	363	1.04	0.91	>2387	844	2	-0.100	-0.50
$\text{Nd}_{12}\text{Dy}_3\text{Fe}_{70}\text{Co}_5\text{Nb}_2\text{B}_8$	364	1.03	0.85	>2387	1027	5	-0.100	-0.40
$\text{Nd}_{13}\text{Dy}_2\text{Fe}_{69}\text{Co}_5\text{V}_4\text{B}_7$	348	1.04	0.93	1926	525	8	-0.100	-0.48
$\text{Nd}_{12}\text{Dy}_3\text{Fe}_{70}\text{Co}_5\text{Mo}_2\text{B}_8$	355	1.05	0.88	1988	700	3	-0.110	-0.43
$\text{Nd}_{14}\text{Dy}_{1.5}\text{Fe}_{69}\text{Co}_6\text{Ta}_2\text{B}_{7.5}$		1.10	0.93*	1170	223*			
$\text{Nd}_{14}\text{Dy}_{1.5}\text{Fe}_{70}\text{Co}_6\text{Ti}_1\text{B}_{7.5}$		1.17	0.99*	1019	135*			

*表示为 150℃ 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 $900^\circ\text{C}\times 2\text{h}$ 一级退火和 $550^\circ\text{C}\times 1\text{h}$ 二级退火后具有最好的磁性。在 $100\sim 150^\circ\text{C}$ 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 637kA/m；而可逆退磁却是 Ti₁ 磁体的低，在 100°C 时 B_r 仍在 1.0T 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 640kA/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 500kA/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，按使用要求，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，对具体应用来说也似乎无此必要。

5.5.6 双相纳米晶复合永磁材料

硬磁性相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的高磁晶各向异性使得各种烧结 Nd-Fe-B 磁体和单相粘结 Nd-Fe-B 磁体在高退磁场环境中得到了广泛的应用。而 $\alpha\text{-Fe}$ 的低磁晶各向异性、高饱和磁极化强度使其成为一种性能超群的软磁材料。人们自然会想到，能否得到一种磁体，使其既具有硬磁性相的高内禀矫顽力又具有软磁性相的饱和磁化强度高、易充磁的优点。

由 5.1 节可知，一种永磁材料只有具备足够高的内禀矫顽力 $M_H C$ 和尽可能高的饱和磁化强度 M_S ，才能使 $(BH)_{\max}$ 最大程度地接近其理论值。表 5.9 是几种常见的硬磁相和软磁相的各项磁性能。由表可见，硬磁相和软磁相在磁晶各向异性和饱和磁学性质两方面各有所长。硬磁相的 M_S 小于软磁相，但其 K_1 却具有 2~3 个数量级的明显优势。另外，综合性能较好的硬磁相均含有相当数量的稀土元素，如在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相中，Nd 含量为 26.7wt%， SmCo_5 相中 Sm 达到了 33.7wt%。这使得材料的成本上升，化学稳定性不好，易腐蚀。

表 5.9 几种常见的硬磁相和软磁相的磁性能

磁性相		居里温度 ($T_C/^\circ\text{C}$)	磁晶各向异性 ($K_1/10^6\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$)	饱和磁极化强度 ($\mu_0 M_S/\text{T}$)
软磁相	$\alpha\text{-Fe}$	760	0.047	2.13
	Fe_3B	425	0.01	1.70
硬磁相	$\text{BaO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$	450	0.32	0.47
	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	310	9.4	1.57
	SmCo_5	730	11.9	1.05

对于硬磁相和软磁相性能的综合考虑，导致了制备“多相复合磁体”思路的产生。如果在硬磁相基体中均匀分布有软磁相颗粒，则这种“多相复合磁体”就会集硬磁相和软磁相的优点于一身，硬磁相提供足够高的磁晶各向异性，软磁相提供尽可能高的饱和磁化强度。软磁相的存在还会使“多相复合磁体”的整体成本下降，抗腐蚀性提高。正是在这一思路的指引下，双相纳米晶复合永磁材料蓬勃发展起来。

一、双相纳米晶复合永磁材料的理论基础——交换耦合作用

如果复合磁体仅仅是硬磁相颗粒和软磁相颗粒的简单堆积组合，则剩余磁化强度 M_r 和饱和磁化强度 M_S 的关系应满足 Stoner-Wohlfarth 理论。该理论描述了单轴晶系多晶永磁体的磁学性质。假设多晶永磁体内各个晶粒都具有单易磁化轴，且未经过特殊的织构化处理，整个永磁体并不显示出单轴各向异性的特点。各个晶粒的易磁化轴在空间随机均匀分布，如图 5.15 所示。当外加磁场 H 沿磁体的任一方向磁化至饱和状态后，在剩磁状态下，多晶体内的磁极化强度分布在外磁场方向的正半球内，从 0° 到 180° 均匀分布，则剩余磁化强度 M_r 为：

$$M_r = M_S \overline{\cos \theta} = M_S \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} 2\pi \sin \theta \cos \theta d\theta = \frac{M_S}{2} \quad 5.9$$

1988 年，Clemette 在 Nd-Fe-B-Si 系合金中得到了与上述理论不符的结果。成分为 $\text{Nd}_{12.2}\text{Fe}_{81.9}\text{B}_{5.4}\text{Si}_{0.5}$ 的非晶态薄带，在最佳条件下进行晶化处理，其磁性能为： $(BH)_{\max} = 18.8\text{MGOe}$ ，

$B_r=9.25\text{kGs}$, $B_s=15.3\text{kGs}$, $MH_c=11.69\text{kOe}$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相晶粒大小为 19nm , $B_r/B_s=0.6$, 超过了 Stoner-Wohlfarth 理论所预言的 0.5 。这显然不能用 Stoner-Wohlfarth 理论来解释。这一结果虽然是在单相 Nd-Fe-B 永磁材料中得到的, 但对多相复合磁体的发展有着重要的影响。Clemette 以此结果为基础, 提出了一个重要的概念“交换耦合作用”。所谓交换耦合作用, 是指在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒内部, 磁极化强度受各向异性性能的影响平行于易磁化轴, 而在晶粒的边界处有一层“交换耦合区域”, 在该区域内磁极化强度受到周围晶粒的影响偏离了易磁化轴, 呈现磁紊乱状态。在剩磁状态下, 必然会有一些晶粒的易磁化轴与原外加磁场方向一致, 这些晶粒中的磁极化强度会使得周围晶粒中交换耦合区域内的磁极化强度也大致停留在剩磁方向上, 从而使得剩余磁极化强度有了明显的提高。

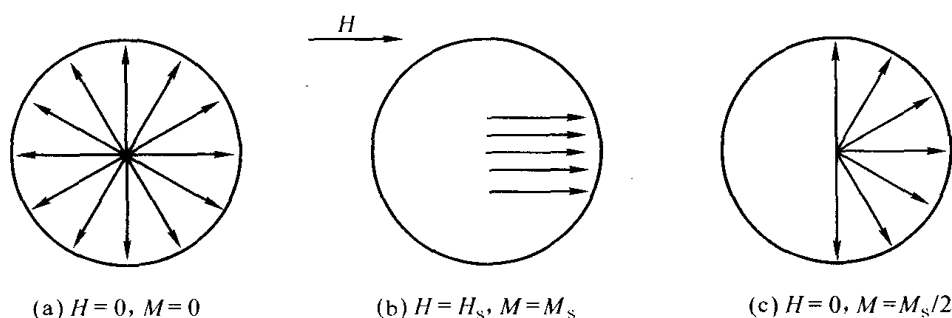


图 5.15 单轴晶系多晶体的剩磁

如果永磁体中晶粒尺寸过大, 则交换耦合区域所占的体积分数太小, 交换耦合作用不甚明显。只有在纳米尺度内, 一般认为小于 30nm , 这种交换耦合作用才能真正起作用。另外, 晶粒边界处不能有过多的界面相, 否则这些界面相会削弱交换耦合作用。

在双相复合磁体中, 有三种交换耦合作用, 即硬磁相与硬磁相之间的作用、硬磁相与软磁相之间的作用和软磁相与软磁相之间的作用。其中, 以硬磁相与软磁相之间的作用最为重要。以 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 $\alpha\text{-Fe}$ 为例, 这种交换耦合作用在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相中的有效范围 L 与 180° 布洛赫壁厚度 δ 相当。而交换耦合作用在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的有效范围约是在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相中的两倍, 即 8.4nm 。在晶界两侧交换耦合区域内, 两相的磁极化强度会逐渐趋于一致。当 $\alpha\text{-Fe}$ 晶粒尺寸在 10nm 以下时, 几乎整个晶粒都受交换耦合作用的影响, 这时就会形成交换磁硬化, $\alpha\text{-Fe}$ 晶粒中的磁极化强度处于周围 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒的平均磁极化强度方向上。在外磁场作用下, $\alpha\text{-Fe}$ 相中的磁极化强度随 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相中的磁极化强度一起转动, 在退磁过程中也表现出与单一硬磁相一样的性质。因为 $\alpha\text{-Fe}$ 的饱和磁极化强度远高于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相, 所以可以推测, 由 $\alpha\text{-Fe}$ 和 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相所组成的复合磁体, 其剩磁会达到前所未有的高水平, 这一点在实验上也得到了充分的验证。剩磁增强效应和光滑的退磁曲线既是复合磁体的两个基本特征, 也是判断交换耦合作用强弱的重要依据。

很多学者运用微磁学理论结合有限元方法分别研究了这种纳米双相复合磁体的一维模型、二维各向同性模型、三维各向同性和各向异性模型。Skomsky 和 Coey 建立的模型假定理想的复合磁体的微观结构满足如下条件: 两相结晶连续, 尺寸在 10nm 左右, 两相之间无非磁性相存在, 且完全耦合。计算表明 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 型复合磁体的 $(BH)_{\max}$ 可达到 662kJ/m^3 。若将 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 和 $\alpha\text{-Fe}$ 制成纳米晶复合磁体, 其 $(BH)_{\max}$ 将达到 880kJ/m^3 。如果将 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 和 $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ 做成交换复合多层膜, 并使 $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ 相的厚度等于硬磁相的畴壁宽度, 则这种纳米相复合多层膜的 $(BH)_{\max}$ 可以高达兆焦耳 (10^6J/m^3), 这就是所谓的“兆焦耳磁体”。

二、纳米复相 Nd-Fe-B 永磁材料的制备工艺

为了使纳米复相 Nd-Fe-B 永磁体具有优异的磁性能, 要求磁体内两相界面处共格, 两相要从同一母相中产生出来。因此 Nd-Fe-B 永磁材料可用快淬法、HDDR 法、机械合金化法或薄膜技术来制造。其中快淬法、HDDR 法和机械合金化法已经在 5.5.3 节中介绍, 这里简要介绍用于薄膜制备的磁控溅射法。

磁控溅射是制备交换耦合 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 多层膜所通常采用的一种方法。近年来交换耦合 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 多层膜技术受到广泛重视, 它可以人为控制软硬磁相膜层的厚度, 如通过调整工艺参数使磁体内相呈取向生长, 则有可能制备出性能极高的各向异性纳米晶复合永磁材料。采用磁控溅射法制备交换耦合多层膜的工艺如下: 分别用纯 Fe 靶和化学计量的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 合金靶作阴极, 用玻璃等材料作基底, 在高压下, 使磁控溅射室内的氩气发生电离, 形成氩离子和电子组成的等离子体, 其中氩离子在高压电场的作用下, 高速轰击 Fe 靶或 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 合金靶, 使靶材溅射到基体上, 形成纳米晶薄膜或非晶薄膜, 然后晶化成纳米晶薄膜。

三、提高纳米复相 Nd-Fe-B 材料永磁性能的方法

如前所述, 真正受交换耦合作用影响的磁极化强度是那些处于晶粒边界交换耦合区域内的磁极化强度。交换耦合区域在整体材料中所占的体积含量越大, 则交换耦合作用越明显, 剩磁增强效应就越突出。基于这一因素考虑, 细化晶粒就成为提高材料磁性能的最直接, 最有效的手段。目前, 提高纳米复相 Nd-Fe-B 材料永磁性能主要有以下几种方法:

1) 添加合金元素

合金化是改善材料的微观结构, 提高材料性能的最常用方法。在快淬 Nd-Fe-B 永磁材料中, 添加元素主要起两种作用: 一是添加元素原子直接进入 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的四方晶体结构, 形成了 $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{M})_{14}\text{B}$ 相, 改变了其内禀磁学性质。二是添加元素起到细化晶粒, 调整晶化相分布形态的作用。

第一类添加元素以 Dy, Co 为代表。在探讨 Dy, Co 的作用以前, 可以先比较一下 $\text{Nd}_2\text{Co}_{14}\text{B}$, $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 三种相的内禀磁学性质, 见表 5.10。仅从内禀磁学性质可以推测, Co 的添加会改善材料的温度稳定性, 而 Dy 的添加会使材料的内禀矫顽力有所提高。Liu 等人对 $\text{Nd}_9(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Ga}_1\text{B}_6$ 快淬薄带的性能进行了研究, 结果发现: Co 的添加对晶粒的大小没有显著的影响, Co 均匀分布于 $\alpha\text{-Fe}$ 和 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒之中。从 $x=0.0$ 到 $x=0.3$ 的成分范围内, 居里温度直线上升, $x=0.3$ 时已达到 600°C 。Gonzalez 等人研究了 Dy 对 $\text{Nd}_{15-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{76}\text{B}_9$ ($x=3, 6, 9, 12, 15$) 快淬合金磁性能的影响。硬磁相的内禀矫顽力在整个成分范围内单调增加。但 Dy 的过多添加会对材料的整体矫顽力 H_C 造成不利影响, 这一方面是由于形成了 $\text{Dy}_3\text{Fe}_{62}\text{B}_{14}$ 软磁相, 另一方面 Dy 的过多添加会促使富 Dy 非晶相的形成。

表 5.10 $\text{Nd}_2\text{Co}_{14}\text{B}$, $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的内禀磁学性质比较

	居里温度 T_C/K	磁晶各向异性 H_a/kOe
$\text{Nd}_2\text{Co}_{14}\text{B}$	1273	
$\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	602	150
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	585	73

第二种添加元素的用量很少, 一般在 5at% 以下, 不会对材料的内禀磁学性质产生太大的影响。Kenekiyo 等人研究了添加元素 Al, Si, Ga, Ag, Au 对快淬 $\text{Nd}_5\text{Fe}_{71.5}\text{Co}_5\text{B}_{18.5}$ 合金的影响。透射电镜观察和磁性能测试表明: 这些添加元素可以显著降低晶粒的大小, 并增加退磁

曲线的方圆形。对于 $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{73}\text{Co}_3\text{Ga}_1\text{B}_{18.5}$ 合金, $J_r=0.86\text{T}$, $MH_C=310\text{kA/m}$, $(BH)_{\max}=66.1\text{kJ/m}^3$ 。

2) 快速退火法

Fang 等人把快速退火法, 即 RTA(Rapidly Thermal Annealing)引入到非晶态材料的晶化处理中。所谓 RTA 法就是用极快的升温速度(一般高于 600°C/min)将非晶薄带升温到硬磁相晶化温度进行短时间保温, 并快速冷却, 让硬磁相和软磁相同时析出。实验结果表明, RTA 法适用于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 型复合磁体, 当 $\alpha\text{-Fe}$ 含量较高时效果尤为显著。RTA 法与传统退火法 CTA(Conventional Thermal Annealing)法相比, 有利于减小 $\alpha\text{-Fe}$ 相的晶粒尺寸, 对于 $\text{Nd}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ 合金, 用 CTA 法时, $J_r=0.99\text{T}$, $MH_C=144\text{kA/m}$, $(BH)_{\max}=62\text{kJ/m}^3$, 而使用 RTA 法时 $J_r=1.14\text{T}$, $MH_C=296\text{kA/m}$, $(BH)_{\max}=77\text{kJ/m}^3$ 。

3) 磁场热处理法

磁场热处理法是近年来出现的一种新型晶化方法。Yang 等人在对 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{73.5}\text{Co}_3(\text{Hf}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{B}_{18.5}$ 非晶态合金的晶化过程中, 施加了 5kOe 的外加磁场。结构分析和性能测试表明, 外加磁场可以细化晶粒, 并使晶化相均匀分布。当 $x=0.5$ 时, 平均晶粒尺寸为 22nm , $M_r=12.5\text{kGs}$, $MH_C=2.83\text{kOe}$, $(BH)_{\max}=15.8\text{MGOe}$ 。

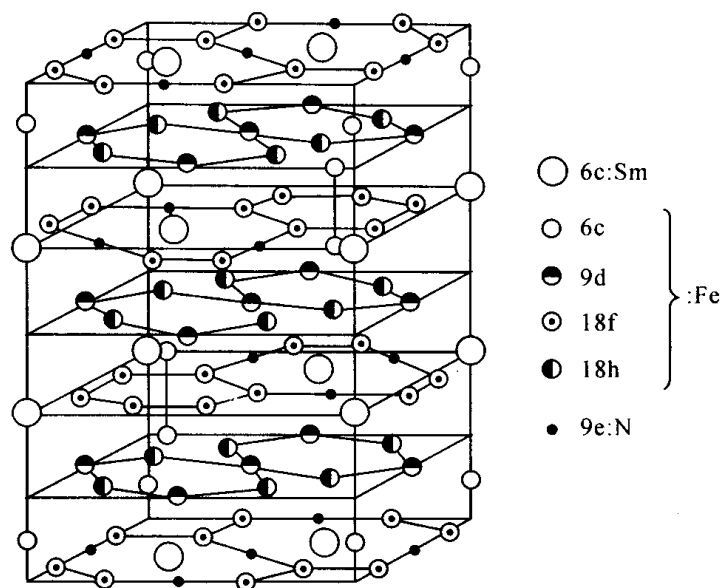
5.5.7 Sm-Fe-N 系永磁材料

稀土-铁-硼系永磁材料由于其磁性能好、价格低廉和资源丰富而受到各国重视并得到了广泛的应用。目前, Nd-Fe-B 永磁已推出各种商品牌号。但是 Nd-Fe-B 永磁有两大缺点: 一是磁性温度稳定性差, 二是抗腐蚀性能差。前者主要是由于作为主相的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的居里温度低(312°C), 各向异性场也较低($H_a=8\text{T}$), 虽然以部分金属钴取代可提高化合物 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的居里温度, 或以重稀土金属 Dy 和 Tb 取代部分铁可提高 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的各向异性场, 同时也改善稳定性, 但增加了磁体的成本, 且消耗了战略资源金属钴; 而腐蚀性则是该三元多相合金的相间电极电位不同的必然结果。因此, 人们在改进它的磁性能及抗腐蚀性能的同时, 继续探索性能更好的富铁稀土永磁材料。

经过几年的努力, 一些专家、学者发现尽管具有了 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 晶体结构的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 的居里温度只有 116°C , 而且是基面各向异性, 但其经氮化所得的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 却变成了单轴各向异性, 其居里温度 T_C 和饱和磁化强度 M_S 都得到了相当大的改善。饱和磁化强度达 1.54T , 这可与 Nd-Fe-B 的 1.6T 相媲美, 而居里温度 470°C (Nd-Fe-B 为 312°C)、各向异性场 14T (Nd-Fe-B 为 8T)都比 Nd-Fe-B 的值高得多。因此, Sm-Fe-N 是一种很有发展前途的永磁材料。

一、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 合金的晶体结构和磁性能

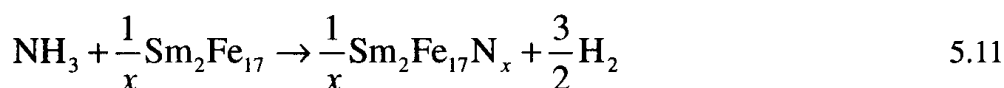
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 合金具有与其母合金 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 相同的菱形的 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型结构, 其晶体结构如图 5.16 所示。其中, Sm 原子占据 $6c$ 晶位, N 原子占据 $9e$ 晶位, 其他晶位被铁原子占据。在 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型结构中存在两个间隙位置, 一个是八面体间隙位置, 即 $9e$ 晶位; 另一个间隙位置是位于沿 C 轴的两个稀土原子间, 即 $3d$ 晶位。H 原子可能占据两个间隙位置, C、N 原子仅占据 $9e$ 晶位。在 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型单胞中存在 3 个八面体晶位, 因此, 一个 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 晶胞中最多可引入 3 个氮原子。但通常情况下, 由于氮化过程进行的不完全, 这 3 个八面体晶位并没有完全被 N 原子占据, 因此, 一般用 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($0 < x \leq 3$) 来表示氮化后的产物。氮化后的产物具有与母合金对称的晶体结构, 所不同的是它们的点阵常数 a 、 c 和晶胞体积 V 发生了变化。这种点阵常数和晶胞体积的变化对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁体的磁性能有很大影响。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 氮化后点阵常数、晶胞体积和磁性能的变化如表 5.11 所示。

图 5.16 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的晶体结构表 5.11 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 氮化后点阵常数、晶胞体积和磁性能的变化

化合物	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$	$T_C(\text{K})$	$J_s(\text{T})$	EMD	$\mu_0 H_a(\text{T})$	$d(\text{g/cm}^3)$
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	8.543	12.433	785.84	413	1.20	ab-plane	-	7.98
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_2$	8.732	12.631	834.10	745	1.47	c-axis	14	7.69

二、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物的氮化过程

Coey 等人发现, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物是 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 与含氮气体发生气相-固相反应而生成的, 含氮气体可以是 N_2 , N_2+H_2 , NH_3 , 或 NH_3+H_2 。以 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 在 N_2 和 NH_3 中氮化为例, 其反应方程式如式 (5.10) 和 (5.11) 所示:



在这个气-固反应中一般可认为发生了以下几个过程:

- (1) N_2 或 NH_3 在气相中扩散并且在金属表面产生物理吸附。
- (2) N_2 或 NH_3 分解出 N 原子和 H 原子, N 原子和 H 原子在金属表面产生化学吸附。
- (3) N 原子和 H 原子进入金属内部。
- (4) N 原子和 H 原子在金属内部扩散。
- (5) 形成氮化相。如果 N 原子的含量处于非平衡状态, 第六个过程就会发生。
- (6) N 原子从氮化相中向 N 原子含量低的相中扩散。

在上述的反应步骤中有两步是最关键的, 它们决定了整个反应的反应速率, 第一个决定反应速率的步骤是(2), N_2 或 NH_3 分解出 N 原子和 H 原子; 第二个决定反应速率的步骤是(6), N 原子从氮化相中向 N 原子含量低的相中扩散。我们知道共价气体分子的分解过程就是气体分子和金属表面发生反应的过程。在这个过程中气体分子与金属表面的电子交换起决定性作用。因此在氮化前保持金属表面洁净就显得十分重要。

随反应温度的提高, 氮化反应的扩散系数随之扩大。但是反应温度的升高会导致氮化产

物的分解,当反应温度升至 600°C ,氮化产物开始部分分解,当反应温度升至 800°C ,氮化产物已经完全分解。为了兼顾反应速度及抑制氮化产物分解,氮化温度一般选择在 500°C 左右。在 500°C 时反应的扩散系数 $D=8\times 10^{-16}\text{m}^2\text{s}^{-1}$,氮化的速度非常的缓慢,因此为了缩短氮化时间,氮化前必须把 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物研磨至 $10\mu\text{m}$ 左右。

氮化时含氮气体成分不会影响氮的扩散系数 D ,但是气体成分对氮原子与金属的反应速率及氮原子在金属内部的溶解度有极大的影响。在 N_2 气氛条件下,氮原子只能占据 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 晶胞中的 9e 晶位,一个 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 晶胞最多容纳 3 个 N 原子。在这种情况下进行的氮化,由于反应进行得很慢,因此氮化大多进行得不完全。在 NH_3 气氛下,氮化反应其反应速率比较大,氮化产物单位晶胞中的氮原子含量一般大于 3 个,氮原子不但占据 9e 晶位还占据 9e 晶位以外的晶位。但位于非 9e 晶位的间隙氮原子对于 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的磁性能是有害的,因此得到的磁体磁性能都很差。如何用短时间内氮化得到高性能的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁体成为困扰人们的一个难题。

三、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁体的制造工艺

前面已经提到 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁体在高于 600°C 时会发生分解:

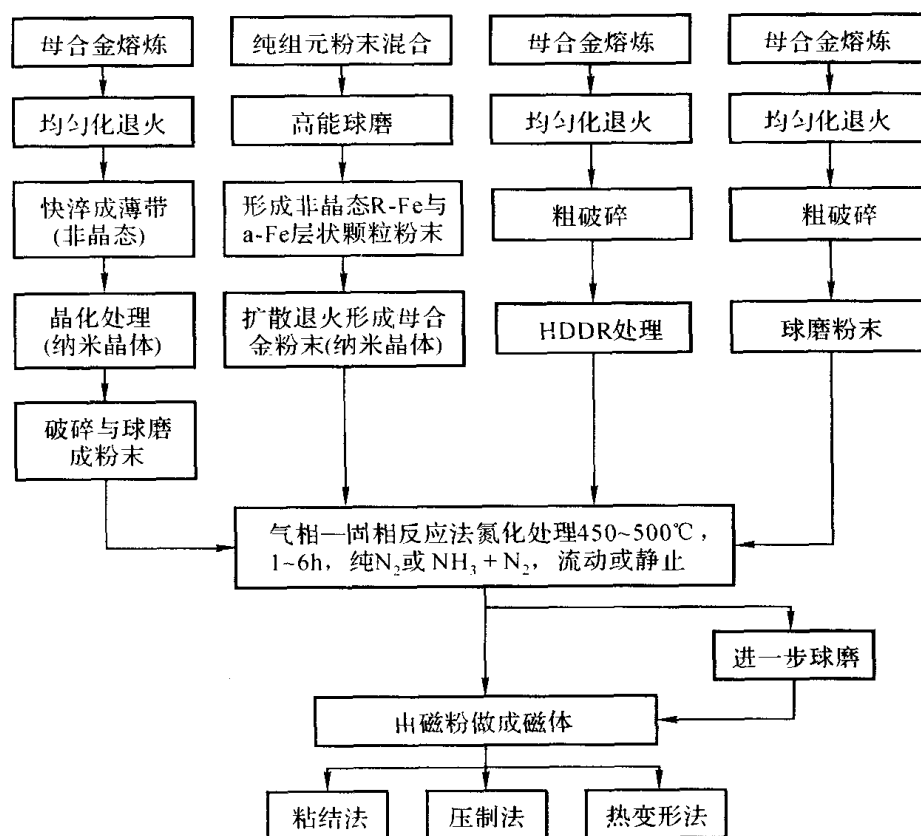
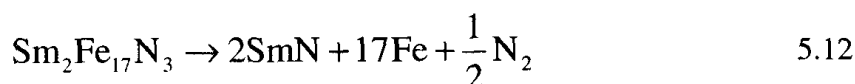


图 5.17 $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{M})_{17}\text{N}_x$ 磁粉与磁体的制造方法

因此, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉只能用于制造粘结永磁体。按照制粉过程的不同, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁体的制造方法大致可以分为四种: 熔体快淬法 (Rapidly Quenched, RQ)、机械合金化法 (Mechanical Alloying, MA)、HDDR 法 (Hydrogenation Disproportionation Desorption Recombination, HDDR) 和粉末冶金法 (Powder Metallurgy, PM)。各种方法的具体过程如图 5.17 所示。

习题 5

- 5-1 对永磁材料的基本性能要求有哪些？
- 5-2 如何提高永磁材料的剩磁 M_r 和矫顽力 H_c ？
- 5-3 永磁材料可以分为几大类？它们在磁性能和应用场合上有哪些差别？
- 5-4 常用的金属永磁材料有几种类型？它们各有什么特点，典型的合金系列有哪些？
- 5-5 铁氧体永磁材料有什么特点，有哪些应用，如何制备？
- 5-6 简述稀土永磁材料的发展历程。你认为哪种材料最有可能成为继 Nd-Fe-B 磁体后的新一代稀土永磁材料，并说明理由。
- 5-7 有两根完全相同的铁棒，一根沿棒长方向磁化，另一根处于退磁状态。身边没有任何仪器可以利用，请问你如何将它们区别开来？

磁记录材料

21 世纪是通信、广播、电子计算机技术三位一体的“信息世纪”。大容量存储技术在信息处理、传递和保存中占据相当重要的地位。就个人计算机而言,信息的处理和保存也从数兆字节上升到数吉字节的数量级,在军事情报、地球物理、银行保险、新闻广播、气象信息等存储方面更有几个数量级的增加。

磁记录技术在信息存储领域具有独特的地位,它的发展已经有 100 多年历史。表 6.1 中按时间顺序列出了与磁记录相关的发明、发现及产业化进展。从表 6.1 中可以看出,自 1898 年丹麦工程师 Poulsen 发明钢丝录音机以来,磁记录材料飞速发展。现今以磁带、软磁盘和硬磁盘为主要形式的磁记录设备更是由于价格低廉、性能优良的特点,占据了计算机外部存储领域的大部分市场。其记录波长也由最初的 $1000\mu\text{m}$ 缩短到目前的亚微米数量级。作为计算机外部存储媒体,磁记录材料至今仍处于记录密度逐年提高的发展态势。

到了 20 世纪 80 年代初期和后期,由于新的存储技术的出现和发展,对磁记录在计算机外存储领域的统治地位构成了一定的威胁,其中主要有光盘[包括 CD-ROM、CD-R、CD-RW、DVD-ROM、DVD-R、DVD-RAM、磁光盘(MO)和相变光盘(PD)]和固态存储器。光记录的主要特点是采用非接触式记录,存储密度高、容量大,近年来随着其性价比的不断提高,已经在计算机外存领域获得应用,占据了一定的市场份额。但由于光记录技术中信息的写入和读出需要精密跟踪伺服的光学头,且光盘驱动器价格较贵,数据传输速度慢等缺点,其应用受到一定的限制。固态存储器的主要特点是没有运动部件,可靠性高,并可以高速随机存储。随着移动存储业的发展,固态存储器中 Flash Memory 器件(如 U 盘等)最近几年发展迅速。它具有不需电池供电,数据为不挥发性的优点,缺点是存储量较小,价格高。

随着新型 GMR 磁头的问世和垂直磁记录技术的应用,磁记录介质的存储密度有了大幅提升。同时由于磁记录具有信息写入和输出速度快,容量大,可擦除重写,并且价格低廉的特点,可以预计在今后相当长的一段时间内,磁记录仍将在计算机外存储领域发挥主导作用。

除了在计算机中的应用外,磁记录的应用领域相当广泛,电视、广播、教育、军事、空间技术、医学、科学研究和日常生活都离不开磁记录。录音技术是磁记录最早应用的领域,磁带录音机早已走进千家万户;录像技术在工业生产、军事、医学以及科研领域成为不可或缺的检测和监视技术;银行卡、餐卡、图书卡、乘车卡以及门卡等更是生活中的必需品。

表 6.1 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诞生 (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问世 (F.Pfleumer, 德国)
1935 年	环形磁头的发明 (Schiiler)
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 (德国)
1947 年	针状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 用于磁带
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
1960 年	外部包覆 Co 膜的 $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 微粒问世
1961 年	CrO_2 微粒子单相制作方法的确立
1967 年	CrO_2 磁带的商品化
1971 年	吸附 Co 的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 问世
1974 年	针状结构金属膜磁介质垂直记录实验 (日本)
1977 年	Co-Cr 溅射垂直磁记录实验 (日本, 岩崎等)
1978 年	高矫顽力 CrO_2 磁带商品化 (美国); 金属磁带商品化 (美国, 日本)
1979 年	小型磁盘试制 (Phillip 公司); 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
1987 年	全球第一套近线存储自动磁带库诞生
1990 年	超微细加工技术 (利用扫描隧道显微镜 STM 进行原子文字记录, IBM 公司)
1991 年	磁电阻效应 (MR) 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
1997 年	GMR 磁头问世
1998 年	量子磁盘制备成功 (美国)
2002 年	虚拟磁带库问世
2004 年	采用垂直磁记录技术的硬盘商品化 (东芝公司)

6.1 磁记录概述

磁记录的功能是将一切能转变为电信号的信息 (如声音、图像、数据和文字等), 通过电磁转换记录和存储在磁记录介质上, 并且该信息可以随时重放。

根据记录信息的形态, 磁记录可以分为模拟式磁记录和数字式磁记录两大类。从记录和再生的质量、变频技术的难易等角度看, 磁记录的总体趋势是从模拟式磁记录向着数字式磁记录的方向发展。根据磁化强度与记录介质的取向, 数字式磁记录又可以分为水平磁化模式和垂直磁化模式两类。从小器件、高密度存储的角度来看, 数字式磁记录的总体趋势是由水

平磁化模式逐渐过渡到垂直磁化模式。

6.1.1 磁记录的基本过程

永磁体在移走磁化场后具有明显的剩磁，并且其剩磁的大小由其磁滞回线决定。磁记录介质实际上就是由具有这种磁化特征的、体积很小的永磁体构成。通过磁头与磁记录介质之间的相对运动，就可以按照记录信号，以相应的磁化矢量的取向把信号记录下来。下面就以家庭生活中常用的磁带录音机的工作过程为例，说明磁记录的基本过程。

图 6.1 (a) 给出了磁带录音机的走带系统简图。由旋转绞盘和压带轮构成的驱动器 E 控制着磁带始终以恒定线速度转动。在 A 与 E 之间，磁带转动要经过三个电磁转换器件 B 、 C 和 D 。 B 是抹音磁头，起消除磁带磁性的作用； C 是录音磁头，它的作用是使磁带沿着带长的方向磁化； D 是放音磁头，其作用是检测磁带中的磁化强度。图 6.1 (b) 为录音磁头的放大图，可以看出它实际上是带有微小气隙的电磁铁，气隙的典型宽度为 $1.5\mu\text{m}$ ，约为磁带表面磁性层厚度的 $1/3$ 。录音磁头通常由坡莫合金片组成，或者为块状铁氧体软磁材料。图 6.1 (c) 中更加清晰地给出了气隙附近磁带的磁化状态。

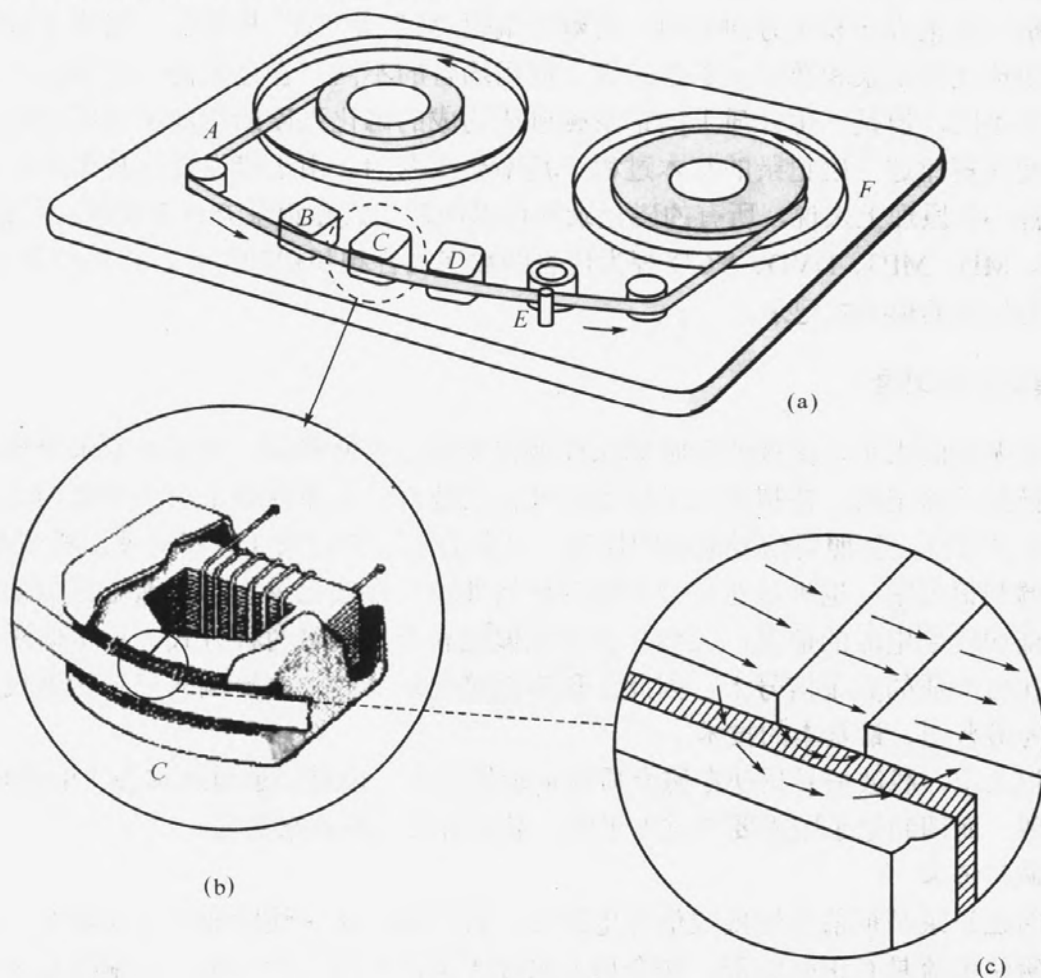


图 6.1 磁带录音机走带系统与内部结构示意图

下面分析信号的记录和重放过程。记录信号时，录音磁头线圈上产生一个信号电流，该电流将电磁铁磁化，在气隙处产生溢出磁场。当磁带转动通过磁头气隙时，气隙处的溢出场将磁带磁化。磁带转动离开气隙后，磁化部分残留剩磁，该剩磁即为记录信号。重放信号时，

依靠放音磁头检测磁带中剩磁产生的磁场。因为磁带与磁头的相对速度保持不变,所以剩磁沿着磁带的长度方向上的变化规律就完全反映了磁化信号电流随时间的变化规律,这便是磁记录信号的基本过程。

将上面记录了信号的磁带以记录信号时相同的速度通过放音磁头,则从介质表面发散的磁通将进入放音磁头磁芯,从而在磁头线圈中产生感应电压,该电压正比于磁通的变化率。虽然线圈中的感应电压不可能是记录信号的精确重复,但是经过适当的电路处理以后,就能重现记录信号。

在记录与重放过程之间,磁带上所记录的信号通常有个存贮过程。在存放过程中,不允许外加的杂散磁场超过用于记录的磁场的强度,否则磁带中所记录的信息将出现错误。当不再需要这些信号时,抹音磁头可以产生一个大于记录磁场强度的磁场,就可以抹除原先记录的信息,抹除之后,记录介质又可准备记录新的信息。

利用磁记录方法可以记录模拟信号,也可以记录数字信号。在音频模拟记录过程中,为了保证良好的线性特性而采用交流偏置磁场。作为偏置用的高频电流与待记录的信号电流同时输入音频磁头线圈中,以便使记录介质工作在线性区间。在数字式磁记录中,磁介质的磁化强度分别沿着正方向和负方向取向,与数字编码“1”和“0”相对应,构成了数字记录信号。虽然模拟式磁记录和数字式磁记录由于应用场合的不同,在记录前和记录后对信号的加工会有很大不同,但是,由介质上的记录磁迹所构成的磁化强度的空间变化所代表的记录信号的时间变化规律这一磁记录的基本过程,是不会改变的。由于错误检出技术及校正电路的进一步完善,从原理上来说,所有的磁记录都可以用数字式磁记录方式来实现。目前以LD、CD、DAT、MD、MP3、DVD、VCD等为代表的数字式音频和视频记录正在取代以盒式磁带、录像带等为代表的模拟式记录。

6.1.2 模拟式磁记录

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。模拟信号是以连续变化的波形信号原样地记录为磁化的强弱。在模拟式磁记录技术中,按照对信号调制的情况,可分为无调制记录(直接记录)和调制记录。

在无调制记录中,也不是对信号不进行任何处理的直接记录,而是通过施加偏磁来实现的。按照施加偏磁电流的情况,又可分为直流偏磁和交流偏磁两种方式。只是偏磁信号本身并不反映在磁介质的记录信号上,因此才称为直接记录。其中交流偏磁记录在现代的录音技术中已成为最普遍、最基本的技术。

调制记录中,载波信号反映在磁介质的记录信号上。偏磁记录通过磁头(电磁转换器件)便可以实现,而调制记录则需要通过电子管、晶体管等调制器来实现。

一、偏磁记录

早期的磁记录是把信号转换成信号电流后,直接送入磁头线圈而记录在磁介质上的。假定输入的磁化电流具有正弦波形,磁介质本来处于消磁后的中性状态,无偏磁记录的工作点就是磁化曲线的原点,磁介质的起始磁化曲线具有图6.2所示的一般波形。按照逐点描迹法,可以得到相应的磁化强度波形。显然,当输入信号较小时,磁化在介质的可逆磁化区域进行,可以具有正弦形的磁化强度波形,但由于可逆磁化不会引起剩磁,这些正弦形信号波形在磁介质一离开磁头缝隙场的作用时就会消失;当输入信号幅度较大时,得到的磁化强度波形就是一种钟形的畸变波形。如果将相应的剩磁波形也用虚线表示在同一图形上,就会出现间断

的小波形, 这表明录放灵敏度不高, 信号失真。此外还会出现磁介质的磁化深度小, 能量转换效率差, 信噪比低等许多缺点。凡输出的信号中不符合原输入信号的成分都属于噪声。

正是无偏磁记录存在许多缺点, 所以人们才经过不断探索而采用偏磁记录。

偏磁记录, 就是在记录磁头的线圈上输入信号电流的同时, 叠加上一个恒定幅值的直流或者交流偏磁电流, 使磁介质中受到的是一种合成磁场的作用。由于它使磁化的工作点发生了偏移, 因此被成为偏移磁化记录, 简称偏磁记录。偏磁记录的目的是使被记录的磁化信号(确切地说应该是剩磁信号)与信号电流之间具有良好的线性关系, 信噪比高。

1. 直流偏磁记录

在铁磁性材料的磁化曲线上, 可以看到曲线的不可逆磁化阶段(即磁场大小在矫顽力 H_C 左右)具有较陡峻的变化率, 形状近似于直线。可以设想, 若信号电流只在此范围变化时, 就可以获得较好的线性关系和较高的记录灵敏度。为此就需要将磁化的工作点从原点搬移到 H_C 处。通过在记录磁头中施加一恒定的直流电流, 经过消磁处理的磁带就会被磁化到矫顽力 H_C 状态, 这样就实现了磁化工作点的迁移。在这种情况下, 如果叠加一个正弦信号, 就会得到没有畸变的正弦波磁化信号了, 如图 6.3 所示。

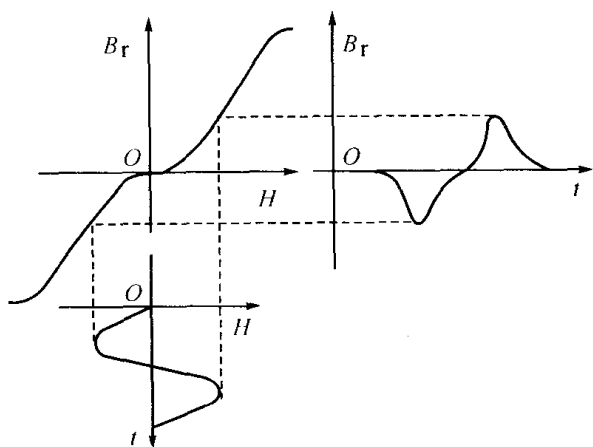


图 6.2 无偏磁记录与非线性失真

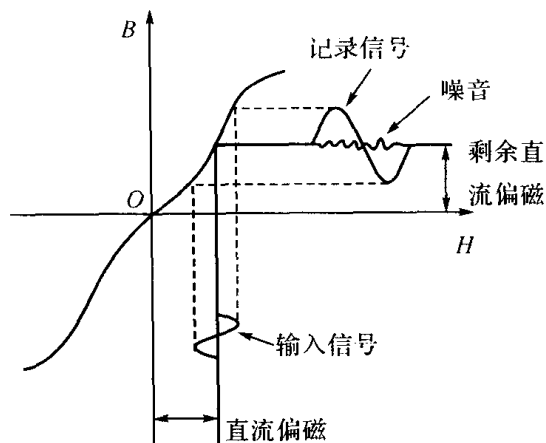


图 6.3 直流偏磁原理示意图

但需要指出的是, 当没有信号时, 在直流偏磁场作用下, 磁介质将产生较大的剩磁, 它就是直流背底噪声。这是因为, 实际的磁介质内部总存在一些不均匀性, 造成工作点的剩磁在磁介质中也将是不均匀的, 它们必然引起不均匀的磁通。在重放过程中, 这种不均匀的磁通就会进入重放磁头, 产生噪声电压。这是直流偏磁记录的最大缺点。其次, 信号的动态变化范围只能在此线性部分, 否则仍将引起波形的畸变, 造成非线性失真。

2. 交流偏磁记录

若在输入信号电流的同时, 叠加上一种交流电流, 其幅值是信号电流幅值的 3~5 倍, 其频率约为信号频率上限的 5~10 倍, 这样就可以得到交流偏磁记录。上述对交流偏磁电流的要求是为了使磁介质能够磁化到饱和, 以便得到较高的剩磁; 同时防止信号与偏磁电流之间产生拍频干扰, 出现不应有的噪声。

交流偏磁与直流偏磁之间的一个根本性的区别是, 当输入信号为零时, 交流偏磁电流对于磁介质作用的最终结果并不引起剩磁, 从而也不会导致交流背底噪声。这里强调的是对磁介质作用的最终结果, 它相当于交流消磁作用, 最终的状态仍是磁中性状态。实践表明, 交流偏磁记录具有很好的线性特性, 信号失真度小, 信噪比高等突出优点, 因此立即获得了普

遍采用。

交流偏磁记录原理如图 6.4 所示。首先, 由于信号电流和交流偏磁电流的叠加, 对磁介质的记录的输入波形可用 $ABC-A'B'C'$ 型波来表示。根据波形的对称性, 其中心应位于磁介质磁化曲线的原点处, 而磁化曲线分别在第 I 和第 III 象限表示, 形成中心对称。其中输入包络线 ABC 的信号对第 I 象限磁化曲线起作用, 包络线 $A'B'C'$ 的信号对第 III 象限起作用, 形成两个工作点, 它们分别在第 I 和第 III 象限得到两种输出的剩磁波形。由于磁化曲线的非线性特征, 这两种剩磁波形显然都具有一定的畸变, 但它们合成的结果, 在磁介质中得到的却是十分好的正弦形剩磁波形 EFG 。当没有信号输入时, 交流偏磁作用的本身虽然也在第 I 和第 III 象限引起磁化, 但由于对称性, 两种剩磁符号相反, 大小相等而相互抵消, 最终对磁介质不引起剩磁。

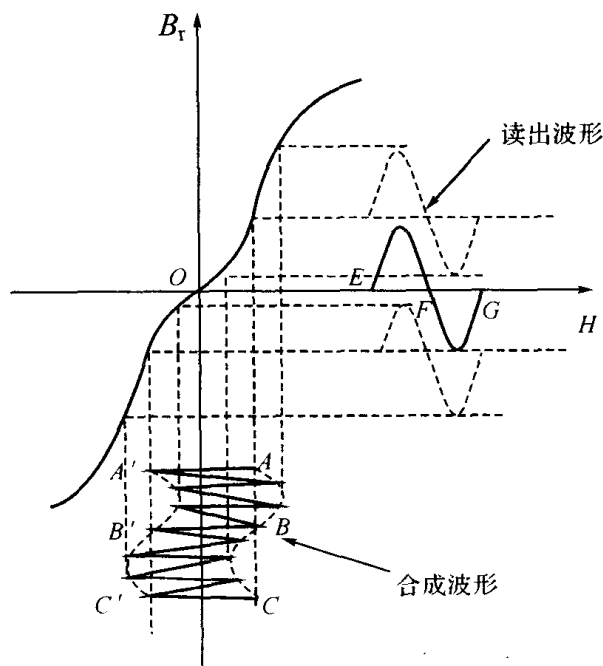


图 6.4 交流偏磁原理示意图

二、调制记录

在记录各种参数的测量值和图像信号时, 由于输入信号随时间的变化范围很宽, 有些是包含这直流成分的超低频信号, 有些可能又是某种瞬态式的信号, 动态范围很宽, 甚至达到 100dB 以上。对于这样的情况, 必须首先对信号进行调制处理, 然后再进行记录。在重放过程中, 这些经调制处理的信号必须解调处理, 才能还原输出。用低频信号去控制高频振荡, 使其具有低频信号特征的过程称为调制。其中低频信号称为调制信号或调制波, 被控制的高频等幅振荡称为被调信号或载波。经过调制后的高频信号称为已调波。调制的目的是要保证在传输过程中具有最小的失真度、合理的带宽、高的信噪比。其中应用较广的有调幅记录和调频记录, 下面分别简单介绍。

以调制信号去控制载波的振幅, 使载波的振幅按调制信号的规律变化, 这种调制称为振幅调制, 简称调幅。这一过程中, 载波、调制波和已调波的波形如图 6.5 所示。由图可见, 连接已调波幅值各点所形成的包络线, 反映了调制波的特点。

假设调制波为:

$$u_c = U_c \sin \omega_c t$$

载波为:

$$u_m = U_m \sin \omega_m t$$

则已调波为:

$$u_0 = (U_c + U_m \sin \omega_m t) \sin \omega_c t$$

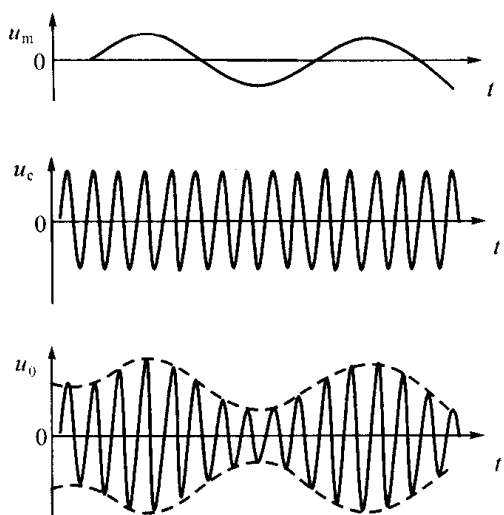


图 6.5 调幅波的形成示意图

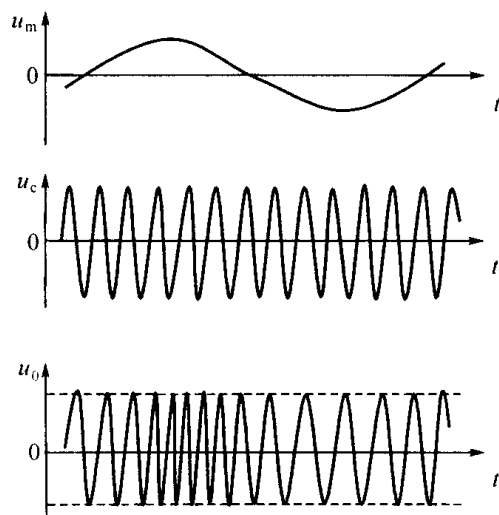


图 6.6 调频波的形成示意图

以调制信号去控制载波的频率,使载波的频率按调制信号的规律变化,则称频率调制,简称调频。调频波的形成过程及调频波的波形如图 6.6 所示。由图可见,调频波(调频信号)的特点是:其频率随调制信号振幅的变化而变化,而它的幅度却始终保持不变。

假设调制波为:

$$u_c = U_c \cos \omega_c t$$

载波为:

$$u_m = U_m \cos \omega_m t$$

则已调波为:

$$u_0 = U_c \cos(\omega_c t + m_f \sin \omega_m t)$$

6.1.3 数字式磁记录

数字式磁记录通过记录介质中微小永磁体单元不同的磁化方向所产生的“有”和“无”这两种有一定时间间隔的脉冲信号,来表示“1”和“0”这两种数值。目前,数字式磁记录方式主要用于计算机各种磁盘数据的存储,另外,音频、视频等领域也正在向数字信号记录的方向发展。

数字信号的记录原理如图 6.7 所示, 可利用磁化方向进行记录, 也可利用磁化反转进行记录。

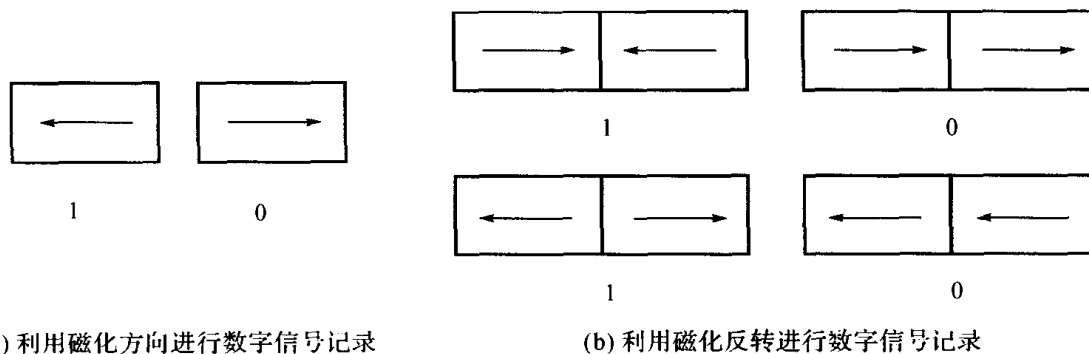


图 6.7 数字信号的记录原理示意图

根据磁化强度与记录介质的取向, 数字式磁记录可以分为水平磁化模式和垂直磁化模式两类。数字式磁记录的总体趋势是由水平磁化模式逐渐过渡到垂直磁化模式。

一、水平磁记录

水平磁记录通常采用环形磁头与具有纵向磁各向异性的记录介质相组合的形式, 记录介质中的剩磁方向平行于介质平面。

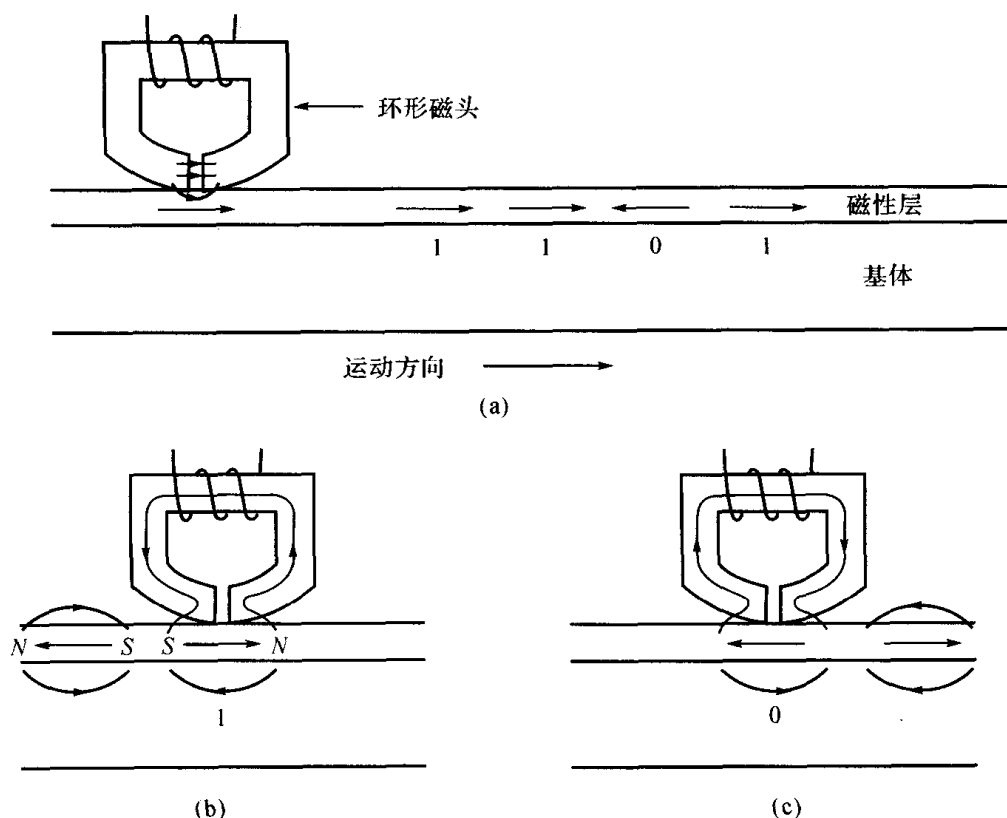


图 6.8 水平磁记录模式的记录和再生原理

下面简要介绍水平磁记录模式中信号的记录和重放原理。记录信号时, 磁头线圈上产生一个脉冲电流, 脉冲电流将磁芯磁化, 在气隙处产生溢出磁场。当磁介质转动通过磁头气隙时, 气隙处的溢出场将介质磁化。磁介质转动离开气隙后, 磁化部分残留剩磁, 该剩磁即为记录信号。如图 6.8 (a) 所示。重放信号时, 依靠磁头检测磁带中剩磁产生的磁场。如图 6.8 (b)

所示,当磁介质中所记录信号为“1”时,该微小永磁体所产生的磁力线从N极出发,绕过低磁导率的气隙,而经由高磁导率的磁芯,回到S极。因此,磁芯中产生的磁通为逆时针方向。如图6.8(c)所示,当磁介质中所记录信号为“0”时,情况刚好相反,电磁铁中的磁通为顺时针方向。因此,当磁介质中所记录信号“1”和“0”先后传动经过磁头气隙时,磁芯中磁通量发生变化,因此在磁头线圈中产生脉冲电压。

随着新技术、新材料的开发和应用,水平磁记录的记录密度不断提高,也因此,水平磁记录的位密度越来越大地受到退磁场引起过渡区展宽限制的影响。如图6.9(a)所示。这一展宽决定于 $M_r \delta H_c$, 这里 M_r 代表介质的剩余磁化强度, δ 代表介质的厚度, H_c 表介质的矫顽力。因此,在过去的十几年中,介质的膜厚从 $0.1\mu\text{m}$ 降到了 $0.02\mu\text{m}$ 以下,矫顽力也由几百个 Oe 增加到了 3kOe 以上。但是,这一趋势很难继续保持下去。因为过小的晶粒尺寸难以长久地保持磁记录的信号,而过高的矫顽力势必使磁头难以写入。所以,随着这一趋势的继续,诸如介质的热稳定性问题、磁头不完全写入的问题,以及介质噪声问题,都会变得相当严重。而对于垂直磁记录而言,记录密度越高退磁场反而越小,介质噪声也会相应减小。因此,当传统的纵向磁记录模式受到越来越多的问题的困扰时,人们把目光投向了具有很大发展潜力的垂直磁记录。

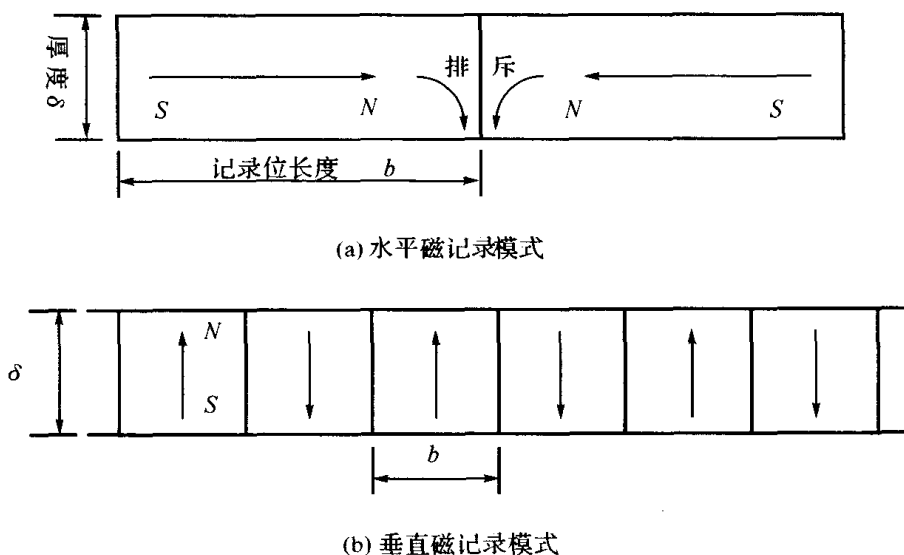


图 6.9 两种不同的磁记录模式

二、垂直磁记录

垂直磁记录通常采用垂直磁头与具有垂直磁各向异性的记录介质相组合的形式,记录介质中的剩磁方向垂直于介质平面。如图6.9(b)所示,垂直磁记录模式克服了水平磁记录模式在高密度记录时不可避免产生的退磁效应,并且随着记录面密度的提高,微小磁化单元产生的退磁场越来越小。因此相比水平磁记录,垂直磁记录大幅度地提高了记录密度。

要实现垂直磁记录,记录介质应具有很强的垂直磁各向异性。在垂直磁记录介质薄膜中,当自发磁化方向与膜面垂直时,由薄膜面上下出现的“自由磁荷”产生的退磁场 $H_{d\perp}$ 为:

$$H_{d\perp} = -\frac{|M_s|}{\mu_0}$$

式中,对于薄膜来说,退磁场因子 N 取 1。由此产生的单位体积的静磁能 U 为:

$$U = \frac{-\frac{1}{2} \int H_{d\perp} M_s dv}{v} = \frac{M_s^2}{2\mu_0}$$

如果, 磁各向异性能比 U 还大, 则自发磁化可以与膜面垂直。也就是说, 材料垂直磁各向异性能 K_{\perp} 应满足:

$$K_{\perp} \geq \frac{M_s^2}{2\mu_0}$$

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, 需要先形成一层软磁层, 构成 2 层结构。它是由软磁材料的水平磁化膜和垂直磁化膜结合而成。用连续制备双层膜的溅射装置, 先在基片上溅射一层 Ni-Fe 合金 (Ni-Fe 合金有平行膜面的易磁化轴), 然后再溅射上一层 Co-Cr 膜。这样就形成了 2 层结构。这种 2 层结构的记录介质的开发, 一直是与垂直磁头的开发同时进行的。

然而, 若不能使磁头产生磁通的直径微小化, 而仅仅是记录信息比特直径的变小, 根本无法提高垂直磁记录模式的记录密度。因此, 垂直磁头与垂直磁记录介质的开发是同时进行的。通过图 6.10 中所示的垂直磁头与 2 层结构垂直磁记录介质相组合的形式, 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, 在软磁层形成水平磁化, 这样 2 层结构磁记录介质便形成了马蹄形磁化模式。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, 能在打底层中诱发马蹄形磁化, 通过磁耦合而达到稳定化。

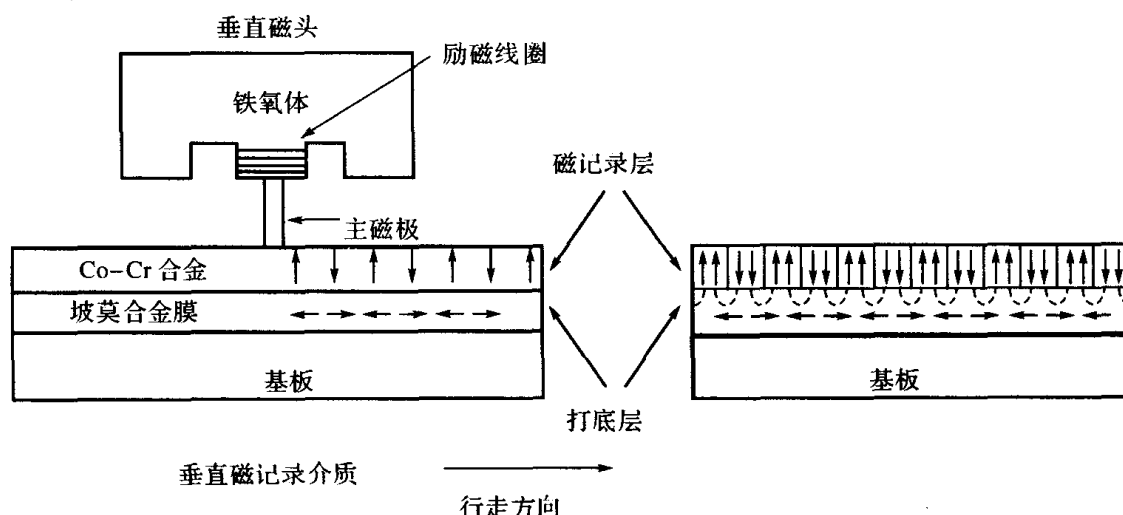


图 6.10 垂直磁头与 2 层结构垂直磁记录介质

6.2 磁头及磁头材料

磁头是磁记录中实现信息记录和再生功能的关键部件。在信号记录时, 正、负脉冲电流通

过磁头,从而在介质中产生 $\pm M_r$ 两种剩磁状态;在读出被记录的信号时,根据记录介质中的剩磁分布,磁头中产生相应的脉冲电流。也就是说,磁头是实现电信号和磁信号之间相互转换的电磁能量转换器件。

6.2.1 磁头的种类

磁头在磁记录发展过程中经历了三个重要的飞跃阶段,即体型磁头—薄膜磁头—磁电阻磁头。

体型磁头是磁记录中沿用很长时间的一种磁电转换元件。它的核心材料是磁头的磁芯。为减小涡流损耗,最初的磁头磁芯由磁性合金叠加而成。磁性合金具有高的磁化强度,不受磁饱和效应制约,从而能产生强的记录磁场。通常使用的磁芯材料是以 Fe-Ni 为基础的软磁合金,如坡莫合金 (Fe-Ni-Mo-Mn)、仙台斯特合金 (Sendust-Fe-Si-Al)、Fe-Al 合金和 Fe-Al-B 合金。这些合金的 H_C 在 1.2A/m~4A/m 之间, B_S 在 0.8T~1.0T 之间。为了提高磁头的高频性能,开发了铁氧体磁头,其材料分两大系列: Mn-Zn 铁氧体和 Ni-Zn 铁氧体。由于它们耐磨性能好,适于制作视频磁头。在铁氧体磁芯间隙中沉积一层软磁合金薄膜,从而提高记录磁场强度,称之为 MIG (metal in gap) 磁头。

薄膜磁头是在薄膜沉积工艺取得进展的基础上发展起来的。薄膜磁头的主要优点是工作缝隙小、磁场分布陡、磁迹宽度窄,故可提高记录速度和读出分辨率。

体型磁头和薄膜磁头都是利用电磁感应原理进行记录和再生。记录时,为了能使记录介质进行有效的磁化,要求磁头磁芯应具有高饱和磁通密度;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,要求磁芯材料具有高磁导率。因此,对体型磁头材料和薄膜磁头材料有如下要求:

- ①高磁导率;
 - ②高饱和磁化强度;
 - ③低矫顽力及低各向异性;
- 另外,一般还要求:
- ④高电阻率;
 - ⑤小型、轻量,耐磨性强;
 - ⑥加工性好;

磁电阻磁头是利用磁电阻效应制成的。磁电阻效应 (magneto-resistance effect, MR 效应) 是指在磁场中介质电阻发生变化的现象。在本书 7.3 节中将详细介绍相关材料磁电阻效应。一般情况下,磁电阻效应的大小与磁化方向有关,称这种现象为各向异性磁电阻效应。MR 磁头就是利用了这种各向异性磁电阻效应。

MR 磁头的基本结构如图 6.11 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上施加外部磁场 H ,则磁化 M 相对于易磁化轴呈 θ 角。MR 磁电阻磁头采用了读写分离的磁头结构,写操作时使用传统的磁感应磁头,读操作则采用 MR 磁头。分离设计可以针对磁头的不同特性分别进行优化,以得到最佳的读写性能。读取时,记录介质磁场使磁头的磁化方向发生改变,从而引起磁头电阻的变化。一般说来, $\theta=0$ 时,电阻取最大值 R_{\max} , $\theta=90^\circ$ 时,电阻取最小值 R_{\min} 。这样,电阻的变化范围为 $\Delta R=R_{\max}-R_{\min}$ 。用这种方法读取的磁头,其检出灵敏度相当高。为了在图 6.12 中的 H - R 曲线上得到直线型响应曲线,一般要施加偏置磁场,使磁头工作在直线响应区间内,这样可以高灵敏度地读出电阻的变化。

MR 磁头现在已经广泛地应用在计算机用大容量硬盘驱动器 (HDD), 微机用 HDD 等方面, 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, 磁电阻效应和磁电阻效应磁头已经成为引人注目的技术领域之一。

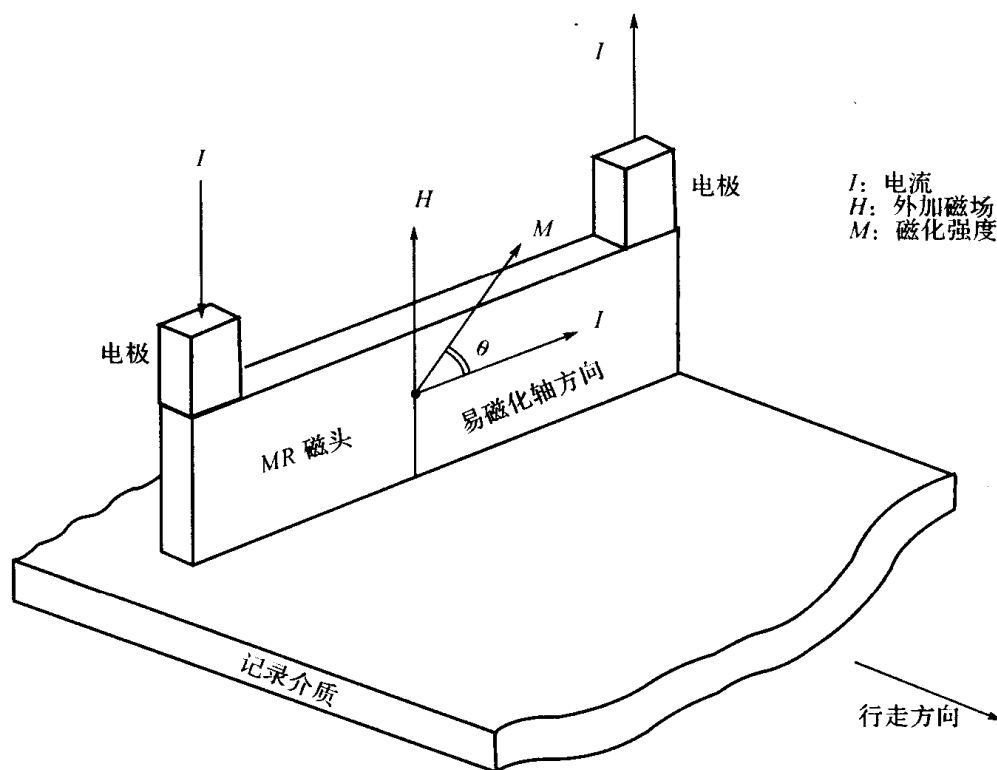


图 6.11 MR 磁头结构示意图

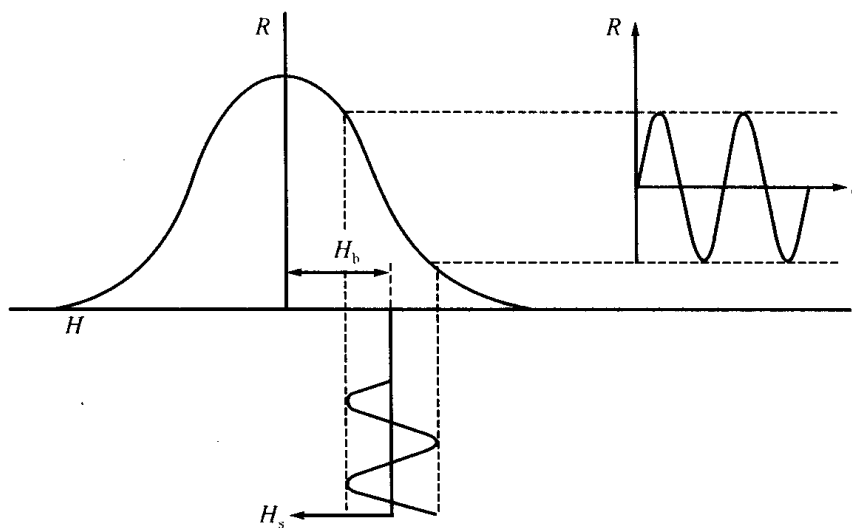


图 6.12 MR 磁头再生原理

6.2.2 磁头材料

一、合金磁头材料

合金系磁头材料具有高磁导率和高饱和磁通密度的优点, 经常使用的是含钼坡莫合金 (典型成分: 4wt%Mo-17wt%Fe-Ni) 和仙台斯特合金 (典型成分: 5.4wt%Al-9.6wt%Si-Fe) 这两种

材料。这两种材料在低频下的磁导率较高,而且矫顽力低。它们的磁致伸缩系数可做得接近于零,它们具有很高的饱和磁感强度,因而具有很好的写入特性。

坡莫合金的电阻率较低,即使在中频下,由涡流造成的磁导率下降也十分显著,因此通常采用薄膜层叠结构。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。目前,坡莫合金是薄膜磁头中主要采用的磁芯材料。

仙台斯特合金的主要优点是硬度高,但正因为硬度高,因此成形较为困难。比较成功的制备仙台斯特合金薄膜的工艺是,用溅射法沉积薄膜,再经过 400℃退火,由此获得优良的软磁特性。

还有许多材料,例如 Alfenlo (16wt%Al-Fe)、Alperm (17wt%Al-Fe) 和 Mumetal (4wt%Mo-5wt%Cu-77wt%Ni-Fe),也已成功地用于磁头。

二、铁氧体磁头材料

铁氧体材料的电阻率比大部分金属磁性材料至少要高 3 个数量级,因此涡流和相应的磁损耗较低。正因为如此,铁氧体材料在高频磁头市场占有重要的位置。铁氧体也是一种硬质材料,当磁头和介质接触时,性能不会变差。只要制作工艺得当,铁氧体可以在很小的公差范围内精密加工而不发生变形,并且加工后的表面抗腐蚀性要比金属好得多。

商业上最令人感兴趣的是两种铁氧体:一种是镍锌 (Ni-Zn) 铁氧体,化学配比为 $(\text{NiO})_x(\text{ZnO})_{1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$;另一种是锰锌 (Mn-Zn) 铁氧体,化学配比为 $(\text{MnO})_x(\text{ZnO})_{1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 。它们都是尖晶石结构。这两种材料的性质受镍与锌和锰与锌之比的影响。

在磁性能方面,铁氧体最严重的缺陷是饱和磁感强度低,因此在提高记录密度方面存在巨大的困难。

为了满足高密度存储对磁介质高矫顽力的要求,现在正在开发非晶态、纳米晶薄膜和多层膜等高饱和磁感应强度的磁芯材料。

三、非晶态磁头材料

非晶态磁性材料具有优良的软磁性能。材料内部原子无序排列,晶体磁各向异性常数等于零;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,明显改善高频特性。因此非晶态磁性材料可以成为优良的磁头材料。

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-(Zr, Hf, Nb, Ta, Ti) 二元系合金薄膜和 Co-Fe-B 类金属非晶态薄膜,由于它们 Co 浓度高,故饱和磁化强度高。适当调节组成成分,又可获得 $\lambda \approx 0$ 的薄膜,如 $\text{Co}_{87}\text{Nb}_5\text{Zr}_8$ ($B_s=1.4\text{T}$)、 $\text{Co}_{85}\text{Nb}_{7.5}\text{Ti}_{7.5}$ ($B_s=1.2\text{T}$) 和 $\text{Co}_{90}\text{Fe}_2\text{Nb}_8$ ($B_s=1.43\text{T}$)。

四、微晶薄膜磁头材料

微晶软磁材料有更大的饱和磁化强度,用其制作的磁头要比非晶材料更适合高矫顽力磁性介质的高密度特性。通常选择 Fe 基合金为微晶软磁材料,主要是因为 Fe 的饱和磁化强度高。典型的体系为 Fe-M(V, Nb, Ta, Hf 等)-X (N, C, B),通过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,降低磁致伸缩。在这种材料系统中,通过添加 (N, C, B) 元素中的任一种,来抑制晶粒生长,与上述 M 元素一起实现热稳定化,从而获得优良的综合软磁特性。

这种材料用于磁头的研究,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感应强度 B_s 高于 1.5~1.6T,磁导率 μ 高于 3000 (1MHz) 的特性。

五、多层膜磁头材料

多层膜是由不同化学组分的数十纳米或以下的超薄膜周期性沉积获得,它具有优良的软

磁特性。与微晶薄膜相比,多层薄膜可进一步抑制晶粒的生长。以 Fe-C/Ni-Fe 多层膜为例,多层膜效应抑制了柱状晶的生长,微晶化实现了低磁致伸缩,因此其 B_s 高达 2T, H_c 也很低,但耐热性差。它在 500℃ 热处理后晶粒长大,软磁性能变坏。

目前典型的多层膜材料举例如下:

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。

六、磁电阻磁头材料

坡莫合金是沿用至今的 MR 磁头用磁性材料。坡莫合金材料的磁各向异性小,这是采用坡莫合金作为磁头材料的关键所在。坡莫合金中 Ni, Fe 组分含量直接影响到材料的磁电阻效应,以及磁致伸缩、磁各向异性和初始磁导率等软磁特性。 $Ni_{90}Fe_{10}$ 具有的磁电阻系数最大, η 可达 5%, 偏离此成分时, η 值变小。但是,实际应用的坡莫合金成分为 $Ni_{85}Fe_{15}$, 那是因为在该成分材料的磁致伸缩为零。

另外, Ni-Co 系磁性材料具有更高的 MR 效应, 其中 $Ni_{80}Co_{20}$ 的磁电阻系数 η 可达 6.5%, 但是由于其各向异性磁场较大, 所以不适合用于 MR 磁头。因此, 目前 MR 磁头用磁性材料还是以坡莫合金为主。

6.3 磁记录介质及介质材料

现实生活中,经常接触到的磁录介质有磁带(ATR、VTR)、磁盘(硬盘、软盘等)和磁卡等,形式多种多样。但仅对磁性记录层而言,磁性记录介质可分为颗粒状涂布介质和薄膜型磁记录介质两大类。由于高密度存储的要求,颗粒状涂布介质正在被薄膜型磁记录介质取代。

6.3.1 磁记录介质应具备的特性

对于磁记录介质而言,总是希望其具有高的记录密度、高出力、高可靠性以及低噪声。那么,怎样才能满足上述要求呢?一般说来,磁记录介质应具备下述条件:

- ① 饱和磁感应强度 (B_s) 大;
- ② 矩形比 (B_r/B_s) 要大;
- ③ 矫顽力 (H_c) 在允许的范围内应尽可能大;
- ④ 作为最小记录单位的微小永磁体应尽可能小,且大小及分布均匀;
- ⑤ 磁学性能分布均匀,随机偏差小;

另外,一般还要求:

- ⑥ 表面平滑,耐磨损、耐环境性能优良;
- 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 不容易导电;

作为磁记录介质材料,要求其饱和磁感应强度高、矫顽力高以及磁滞回线具有良好的矩形性是有必要的。实用中总是采用记录介质与磁头相组合的形式,因此记录介质的性能还要受到磁头性能的制约。对于颗粒状记录介质而言,其矫顽力的上限约为磁头中磁芯材料饱和

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。

记录介质的磁性层的厚度是影响记录密度的因素之一。在磁记录设备中,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音的根源。因此在高密度记录中,应选择尽可能薄的磁性层。但如果磁性层太薄,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,实际上膜厚度可取记录信息波长的 $1/4$ 。特别是对于磁带来讲,带盒直径为固定值,如果增加磁性层厚度,不仅仅提高了成本,同时磁带的总长度变短,从而运行时间变短。

磁记录介质表面的平滑性也很重要。为了保证介质的写入、读出性能,一般要求磁头与介质间的距离应与记录波长不相上下,为了防止磁头与介质之间的破坏性接触,不仅要正确设计磁头飞行动力学和加载力,同时必须对表面进行适当的处理,改善表面平滑度。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,从而耐久性出现问题,因此应选择最佳平滑度。

6.3.2 颗粒状涂布介质

一、对颗粒介质的要求

颗粒状介质最好是单畴的,因此对颗粒的尺寸有一定的要求。一般应在 $0.04 \sim 1\mu\text{m}$ 范围内,这种颗粒一旦磁化,可以保持很长时间。当颗粒远大于 $1\mu\text{m}$ 时,颗粒内就会包含反向磁畴,很小的磁场就能造成畴壁的移动,从而造成磁性的变化,因此很容易受外界磁场的干扰;当颗粒小于 $0.02\mu\text{m}$ 时,晶格热振动已经足以克服颗粒内原子磁矩的有序排列,形成较小的超顺磁性颗粒,这时矫顽力 H_C 和剩磁 M_r 均为零。因此只有单畴颗粒才能用作磁记录材料,颗粒内部没有畴壁,只有当外磁场超过矫顽力 H_C 时才发生磁化反转。

颗粒的形状以针状为最佳。这种形状保证了磁化的择优取向与长轴一致。一般说来,颗粒越小,针状越好,矫顽力也就越高。这是因为,矫顽力来自三个方面的因素:由于颗粒形状各向异性造成的阻力;材料的磁晶各向异性;材料应变状态与磁化之间的相互作用引起的阻力。其中形状和磁晶各向异性是矫顽力的主要影响因素,它们决定了材料矫顽力的大小。因此,颗粒针状越好,说明其形状各向异性能及结晶各向异性能越高,因此矫顽力越大。

颗粒状介质的输出信号电压与单位体积内磁性颗粒数 N 成正比,而噪声与 \sqrt{N} 成正比,因此信噪比与 \sqrt{N} 成正比。从这里看来,应在介质中使用大量的很小的磁性颗粒。但是随着颗粒的平均长度减小,具有超顺磁性的那部分颗粒在分布中的比例也就增大,从而不能用于记录。一般,每立方厘米的磁性颗粒数应控制在 $10^{14} \sim 10^{15}$ 个,太多了会使磁化状态不稳定。

磁性样品的矫顽力是磁性材料样品平均趋势的度量,必须在一个变化的磁场下测量,在这个变化的磁场下,孤立的磁性颗粒使自己的磁化方向发生翻转。较常用的一种方法是开关场分布 (switching field distribution, SFD) 法。如图 6.13 所示。将样品的磁滞回线进行微分,测量微分函数的半高宽,再用矫顽力除半高宽进行归一化 ($\Delta H/H_C$) 处理。显然开关场分布值越小,孤立颗粒自身磁化方向发生翻转所需的磁场分布就越窄。对于定向的颗粒状介质,通常的值为 $0.2 \sim 0.3$ 。

颗粒状介质的居里温度必须比记录介质材料在使用、存贮和运输过程中的环境温度要高。

综上所述,理想的颗粒状材料应由大量、稳定、单畴的颗粒组成,堆积密度越高越好,

开关场分布尽可能窄, 矫顽力在磁头允许的情况下足够高, 同时矫顽力应不受时间、温度、应力等环境条件的影响。饱和磁化强度和剩余磁化强度应尽可能高, 但应与所选择的矫顽力相匹配。居里温度应远高于材料在使用、存贮和运输中的温度。磁层具有一定的导电性, 能够稳定地传导电荷。最后, 磁致伸缩应尽可能接近于零。

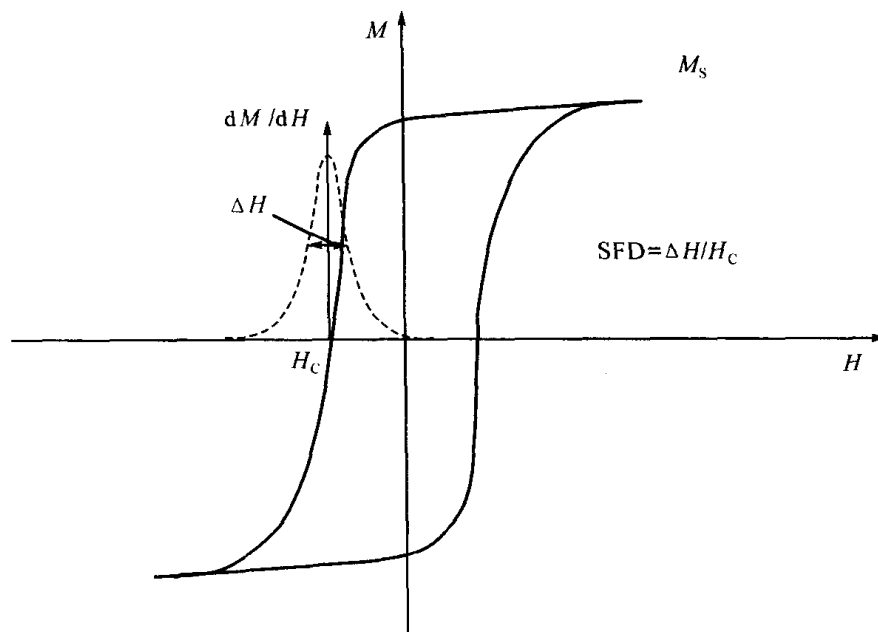


图 6.13 开关场分布

二、颗粒状涂布介质结构

图 6.14 为涂布型磁带结构示意图, 主要由带基和附着其上的磁性涂覆层构成。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先埋附 Al_2O_3 磁粉等, 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, 配入确定比例的颗粒状磁粉、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, 在记录层表面涂覆适当的有机润滑剂。还有一种最近开发出来的多层涂布技术, 就是磁性层、基底层均由多层涂布来完成。另外, 涂布工序在磁场的作用下完成, 这样尽可能保证颗粒状磁粉的长轴方向沿着记录道方向取向排列。

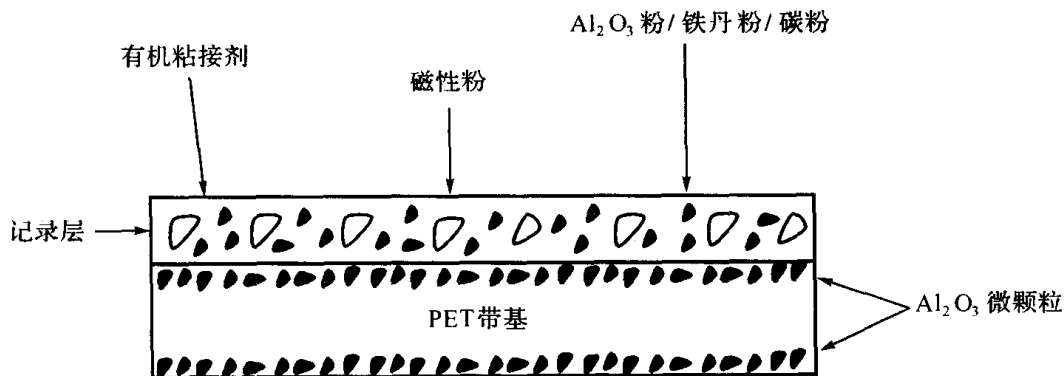


图 6.14 涂布型磁带结构示意图

图 6.15 为涂布型磁盘结构示意图。常用磁盘分硬盘和软盘两大类, 前者是在厚度为 $1\sim 2\text{mm}$ 的铝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。为保证介质

具有足够的耐磨损性能，不需要耐磁头坠落而引起的磨损，涂覆膜中要加入比其厚度略大一些的补强剂。

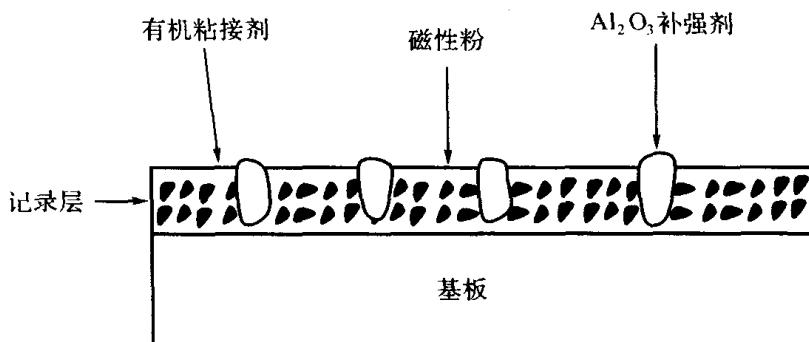


图 6.15 涂布型磁盘结构示例

为了使颗粒状介质能够在涂覆膜中尽可能均匀地分散，有机粘结剂的选择十分关键。理想的粘结剂应由疏水基和亲水基构成，亲水基吸附于微粒上，起锚连作用，疏水基在其外侧构成链状壳层。

三、磁性粉

1. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 是德国于 1934 年发明的，制备工艺如下图所示。

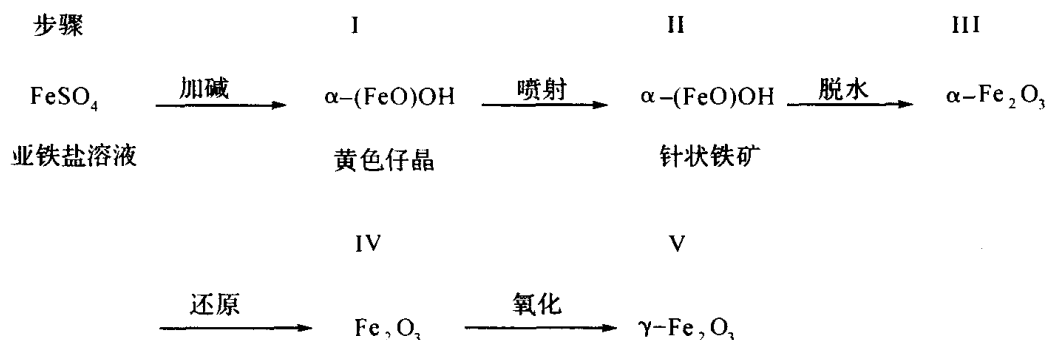


图 6.16 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉的制备工艺

用这种工艺制成的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 是针状的，长度小于 $1\mu\text{m}$ ，长宽比为 5:1。其矫顽力大于 16kA/m ，比天然 Fe_3O_4 （矫顽力小于 8kA/m ）优越得多。因此， $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 至今仍是广泛采用的记录材料。

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为立方晶体结构。居里温度为 588°C ，但这只是理论值，实际上在高于 250°C 左右， $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 就变成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。商业上可提供的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末的矫顽力范围为 $20\sim 32\text{kA/m}$ 。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的矫顽力温度系数仅为 $-1\times 10^{-3}/^\circ\text{C}$ 。

总之， $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 易于制造和分散，价格便宜，并且对温度、应力和时间稳定性好。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 较大的缺点是矫顽力不高。

2. 包覆 Co 的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

在现代的磁记录设备中，随着记录波长或位长度缩短，退磁场变大，因此要求磁介质具有较高的矫顽力。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。但是，有一个难点很难克服，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。纯的 Co 铁氧体中的 Co^{2+} 是稳定的，但是，这种 Co 铁氧体矫顽力太高，不能使用。

为了解决这一难题，人们采用仅在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面包覆 Co 铁氧体，开发出了 Co 包覆型的

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。一种方法是在 CoSO_4 水溶液中分散氧化铁颗粒, 添加 NaOH , 使颗粒上沉积 $\text{Co}(\text{OH})_2$, 然后将颗粒在短时间内加热到 45°C , 离解氧化物, 并使 Co 离子穿透到颗粒内很短距离, 就可形成 Co 铁氧体层。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 $55\sim 70\text{kA/m}$ 高矫顽力的优质录像带已广泛采用此种材料。

3. CrO_2

CrO_2 具有金红石型晶体结构, 其矫顽力明显高于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。这种材料在自然界中不存在, 但可以通过几种方法制备。最常用的方法是, 在一定温度、压力和存在水的情况下, 添加过量的 CrO_3 , 使 Cr_2O_3 氧化:



制备出针状 CrO_2 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, 一段时间内在相当大范围内获得应用。但是, 由于其价格较贵, 并且在制备过程中出现 6 价铬离子这一毒性物质, 必须进行处理, 因此现在已经很少采用。

4. 金属磁粉

使用金属颗粒的主要原因是它具有比氧化物更高的磁化强度和矫顽力, 因此特别适合用作高密度记录介质。目前, 已实用化的金属磁粉是以 Fe 为主体的针状磁粉。纯铁的 $M_s = 1700\text{kA/m}$, 而 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 $M_s = 400\text{kA/m}$ 。

针状金属磁粉代表性的制备方法有下面三种:

(1) 针状粒子还原法: 在 $250\sim 400^\circ\text{C}$ 下使针状氧化物 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 或针铁矿 $\alpha\text{-(FeO)OH}$ 颗粒在 $375\sim 400^\circ\text{C}$ 温度下, 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。

(3) 在 Ar 和 He 气氛中施加磁场的同时, 蒸发磁性金属, 沉积得到金属磁粉。

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。除了磁化强度和矫顽力高以外, 金属颗粒还有另外两个优点是导电性和光吸收性能好。但是, 金属颗粒的化学性质通常比较活泼, 在大气中容易腐蚀, 并且容易与粘结剂发生反应。

5. 氮化铁

铁磁粉的磁矩较大, 但容易与粘结剂反应, 而且难以分散, 因此可能导致噪声增大。 K.Tagawa 等人研究了氮化铁系列, 其中 Fe_8N 磁矩最大, 可惜这种化合物不能通过化学反应获得。但是 Fe_4N 在室温下也具有较大的磁矩, 具有面心立方结构, 居里温度是 500°C , 矫顽力约为 51kA/m , 主要由形状各向异性构成。氮化铁的制备方法是, 在氨和氢的混合物中将铁粉在 400°C 中加热 3 小时获得。

6. 钡铁氧体

钡铁氧体化学式为 $\text{BaO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, 晶体为六方点阵, c 轴为易磁化轴。其在室温显示约 320kJ/m^3 的单轴各向异性, 很容易获得六角盘状微粒子。因此, 具有很高的矫顽力, 一般为 $100\sim 900\text{kA/m}$, 添加 Co 和 Ti 等可对其进行调节。钡铁氧体饱和磁化强度与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 不相上下, 但由于单轴磁各向异性非常强, 且容易获得矫顽力适当的粉末, 因此, 特别适用于作高密度的垂直磁记录介质。

盘状颗粒微粉可通过“玻璃结晶法”制备。具体方法是将 $\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 B_2O_3 混合物熔融

后, 急冷, 压延。氧化硼的作用是提供一个玻璃化矩阵, 钡铁氧体就在矩阵中形成。再加热使颗粒结晶, B_2O_3 和多余的 BaO 用热醋酸除去, 最后得到平均直径为 $0.08\mu m$ 、厚度为 $0.03\mu m$ 的 $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ 颗粒。由这种玻璃晶化法制备的钡铁氧体微粉, 粒度均匀, 容易在有机粘结剂中分散, 是作为磁记录介质的理想原料。

四、颗粒状介质的优缺点

颗粒状涂布介质具有以下优点:

1. 颗粒状涂布介质的磁性能基本上由颗粒本身决定。而颗粒本身的磁性能可在涂布之前进行测量。涂布介质的非磁性能主要由粘结剂和其他非磁性成分决定。因此, 磁性能和非磁性能可以独立地进行改造和控制, 这是一个明显的优点;

2. 颗粒状涂布介质生产速度快, 产量高, 成本低;

3. 可提供或可开发的颗粒选择范围宽, 只是受到磁头材料的限制。

同时, 颗粒状涂布介质也存在许多缺点:

1. 在磁带和软盘中, 磁性颗粒仅占涂层体积的 40%, 而硬盘仅占 20%, 这使得涂层的磁性能和记录性能变差;

2. 当产量高时, 软盘和磁带涂布介质得厚度很难小于 $1\mu m$, 硬盘介质的厚度很难小于 $0.25\mu m$;

3. 磁性颗粒生产过程中容易使独立的颗粒结块, 因此很难生产具有理想记录特性的颗粒。同时, 分散性难以控制, 因为在不打碎颗粒的情况下要打碎结块是很困难的;

4. 在涂布过程中用磁场对颗粒进行定向或打乱定向不是很有效。

6.3.3 薄膜介质

薄膜介质包含 100% 的磁性材料, 因此使用薄膜介质比使用颗粒状介质能得到更高的输出幅度。在实验室里薄膜介质的开发已有 40 余年, 60 年代已开始小规模地用于计算机磁盘驱动器, 从 20 世纪 80 年代初期开始在商业上占据明显的地位。大部分薄膜介质用于硬盘, 个人计算机更是推动薄膜介质发展的主要动力, 它使得在有限的体积内尽可能地提高了存储容量。

剩余磁化强度不是材料本身的固有特性, 而强烈地依赖于微结构、薄膜厚度、薄膜沉积的表面特性以及沉积的工艺条件。改变沉积的工艺条件可使 M_s 变化 5~10%, 但 M_r 值的变化超过 50%。矫顽力也不是材料的固有属性, 它与薄膜内的磁各向异性有关。

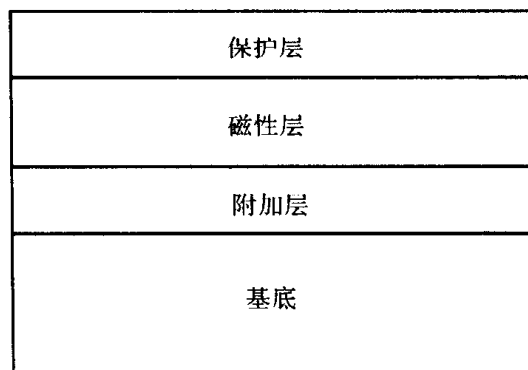


图 6.17 薄膜记录介质的一般结构

图 6.17 表示一般的薄膜记录介质结构, 它由基底、附加层、磁性层和保护层组成。在某

些情况下,为了控制记录层的磁性能,在磁层和附加层之间也可增加一层缓冲层。此外,保护层可以是单层的,也可以是多层的。在保护层上还可以增加一层润滑层。

基底可以是硬的,也可以是软的,这取决于具体情况。硬基底用于高密度、快速直接存取的磁盘,现在无论颗粒状涂布介质还是薄膜介质使用的基底基本上都是铝镁合金。使用薄膜介质时,需要硬的附加层,因为铝镁合金的抗撞击能力较差。磁带和软盘的基底一般使用 PET,其表面经过处理或加粘结层,以保证有机基底和无机磁性层之间有良好的粘结。

大部分实用的磁性薄膜是 Co 基金属合金。蒸发镀膜一般使用单元素金属介质,如 Co, Fe,也可使用合金,但合金元素应有相同的蒸气压,如 Co-Ni。使用 W 一类的抗腐蚀添加剂时需要精确控制沉积速率,因为它们与磁性材料的蒸气压可能有很大差别。射频或直流溅射的合金介质种类很多,用溅射技术可以很容易地改变成分,如 Co、Co-Ni-W、Co-Pt、Co-Re 等。溅射还可以生产非金属磁性薄膜,如 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

为了减轻磁性薄膜的机械擦伤,不能使用像颗粒状介质使用的 Al_2O_3 一类的耐磨颗粒,而是使用一层抗磨损的保护层。同时还必须保证层间有一定的粘结强度,因此有时在保护层和磁性层之间添加一层粘结剂,有时也在基底和附加层之间添加一层粘结剂。

一、基底和附加层

薄膜介质和颗粒状介质对基底的要求相同。由于存贮设备的机械特性要求薄膜之间以及薄膜与基底之间有很强的粘结力,因此必须仔细地保持清洁度和材料的兼容性。由于薄膜记录介质具有多层结构,层与层之间的界面处往往会出现粘结失败的情况,因此比颗粒状介质存在更多的问题。

对于薄膜介质来说,要求基底要有很好的抛光。由于磁头在介质上飞行,因此磁盘表面的微观形貌必须非常均匀。由于在薄膜沉积过程中多次重复基板形貌,因此消除基板上的粗糙突起是至关重要的。基板中的凹陷也会造成沉积薄膜具有凹陷轮廓,使磁头-介质间距变化,表现为信号幅度的调制或信号下降,甚至丢失脉冲。

对于硬盘来说,基板的硬度很重要。虽然磁头在介质上飞行,但磁头在起停时与介质是接触的,而且飞行时也可能与盘片瞬直接触。磁性薄膜本身虽然硬度很高,但毕竟很薄,厚度一般仅为几十纳米到几百纳米,因此不可能从根本上提高磁性层/基底组合的硬度。典型的方法是在磁性膜和基底之间增加一附加层,一般使用 Ni-P 化学镀层,厚度范围为 $15\sim 25\mu\text{m}$ 。它是非晶态的,并且具有明显的磷含量(约 10%),以使它成为非磁性的。

使用附加层的目的,除了提高硬度外,还能有助于减小缺陷为此附加层必须沉积得足够厚,然后再抛光除去几个微米,以消除存在于基板中的凹陷和其他不规则情况。但要求附加层本身是可抛光的,不包含结核,否则又将产生其他缺陷。

二、磁性层

磁性层的制备方法有化学沉积(电镀、化学镀)和物理沉积(真空蒸镀、直流或射频溅射、离子镀等)两种。早期的薄膜介质磁盘都是用化学沉积方法制备的,磁性层以 Ni-Co 或 Co 为主,添加适量的 P,表面再覆以 SiO_2 保护膜。现在经常采用连续倾斜蒸镀或溅射的方法制备性能优良的薄膜介质。

为了获得高矫顽力,要求磁性层材料的各向异性要大,Co 基金属薄膜成为首选。Co 基金属多数由溅射方法制备。直流溅射的 Co-20at%Ni 合金薄膜,矫顽力可达 88kA/m ,但耐腐蚀性差,耐磨擦性能也不好。因此,后来的研究工作重点集中在添加各种元素来改善薄膜介质的磁学和力学性能,如添加 Cr 可使耐磨性提高,添加元素 Ta 能细化晶粒,增大信噪比。后来

发现 CoCr、CoPt 合金有优异的性能。在 CoCrPt 薄膜中加入 B 元素,可提高矫顽力,同时用 B 替代部分 Pt 也降低了成本。

在基底上覆盖一层 Cr 缓冲层,可提高 Co 基合金的磁性能。Co 基合金是六方结构,垂直于膜面的 c 轴为易磁化轴。薄膜生长时,通常的情况下是 (001) 面平行衬底面。体心立方的 Cr 膜以 (110) 面方向沿衬底生长。Co 和 Cr 的晶格常数接近,Co 膜在 Cr 膜上为异质外延生长,生长面为 (101)。生长的 Co 基合金的 c 轴和衬底面成 30° 夹角,提高了面内矫顽力。进一步研究表明,Cr 在生长时,(211) 和 (310) 面也生长,为消除其影响,在缓冲层 Cr 膜中添加 Ti,可抑制晶面的生长。

目前的 CoCrPt 系列薄膜中,CoCrPt/Cr 介质比 CoNiCr/Cr 或 CoCrTa/Cr 的矫顽力高。表 6.2 给出了上述几种 HDD 高密度存储介质的性能价格比较。

Glijer 等人报道,65nmCoCrPt/5nmCoCrTa 多层膜结构的矫顽力可达 300kA/m,矩形比为 0.88,晶粒小于 15nm。多层膜结构用于磁记录介质引起研究者的广泛关注。图 6.18 给出了水平磁记录盘片的结构示意。

表 6.2 高密度存储介质性能和价格比较

记录介质	高矫顽力	高矩形比	低噪声	热稳定性	价格
CoNiCr/Cr	○	○	△	○	○
CoCrTa/Cr	○	○	○	×	○
CoNiPt	○	○	○	○	×
CoCrPt/Cr	★	★	△	○	○
CoCrPtB/Cr	★	★	○	○	○

注: ★—优; ○—好; △—一般; ×—差。

垂直磁记录采用 Co-Cr 薄膜作为磁记录介质。用高频溅射或电子束蒸发的 Co-Cr 薄膜,其柱状微颗粒垂直于衬底面生长,晶粒直径平均在 100nm 以下。Cr 的加入能使薄膜的 $4\pi M_s$ 降低,对获得垂直于膜面的各向异性有利。进一步研究还知道,Cr 在柱状晶表面偏析,形成一顺磁层,使晶粒之间不产生交换相互作用,从而提高矫顽力。偏析是原子堆积过程中的表面扩散,因此在制备 Co-Cr 薄膜时,溅射速率和衬底温度的控制尤为重要。

在 Co-Cr 合金中添加各种元素,如 Mo、Re、V、Ta,发现 Ta 能抑制 Co-Cr 合金的晶粒长大和改善矩形比,并能抑制平面磁化的矫顽力。

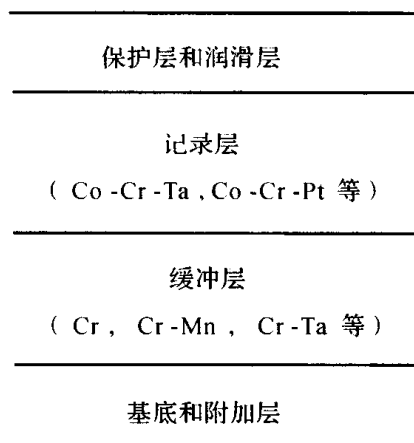


图 6.18 水平磁记录盘片结构示意图

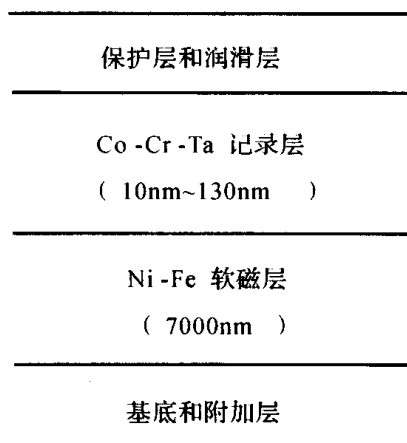


图 6.19 垂直磁记录盘片结构示意图

在基底上溅射一层高导磁率的 FeNi 膜,作用是为记录介质提供回路,从而改变磁场分布,

使记录介质中剩磁垂直分量得到加强。图 6.19 给出了垂直磁记录盘片的结构示意。

三、保护层

对硬盘来说,降低磁头与介质的间距是提高密度的关键,但磁头与介质间距的降低有可能造成磁头和磁盘的磨损,甚至磁头的撞毁,特别在接触起停的过程中,这个问题尤为突出。对软盘来说,在读出和写入过程中,磁头始终与介质连续接触。对颗粒状介质来说,通常是在磁性层中加入耐磨的硬颗粒,如 Al_2O_3 或 SiO_2 ,并且使用润滑剂。

对于薄膜介质来说,主要是使用耐磨的保护层。保护层应尽可能薄、不粗糙、耐磨,同时应不使磁头磨损,保护层与磁头之间没有静摩擦和动摩擦,还应尽可能具有强的抗腐蚀性。因此,保护层应该比较硬的、化学性质不活泼的、能与磁性层很好粘结但与磁头不粘结的材料,同时应有高的抗张强度,并且不易碎裂。

通常使用的保护层材料是硬质碳。采用的成膜方法一般是溅射,但也可以用其他技术,如对碳氢化合物气体进行辉光放电分解等。带有 Cr 增强层的溅射铈薄膜也可以作为保护层。尽管铈是一种耐磨材料,但仍需要在其表面加上润滑剂。 SiO_2 比较容易碎裂,而且表面对湿度比较灵敏,但仍可以比较成功地用作保护层。其方法是用旋转涂布的方法在 Co-Ni-P 镀层上沉积 SiO_2 。已开发的其他一些保护层材料还有 TiC、TiN、SiC、 CrC_3 、 Al_2O_3 等。

6.4 磁光记录材料

6.4.1 磁光效应

一束入射光进入具有固有磁矩的物质内部传输或者在物质界面反射时,光波的传播特性发生变化,这种现象称为磁光效应。

磁光效应包括以下几种类型:

(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。从应用角度看,该领域还有待于开发。

(2) 法拉第效应和科顿—莫顿效应

法拉第效应是光与原子磁矩相互作用而产生的现象。当 YIG 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,透射光将在其偏振面上旋转一定的角度射出,称这种现象为法拉第效应,如图 6.20 所示。

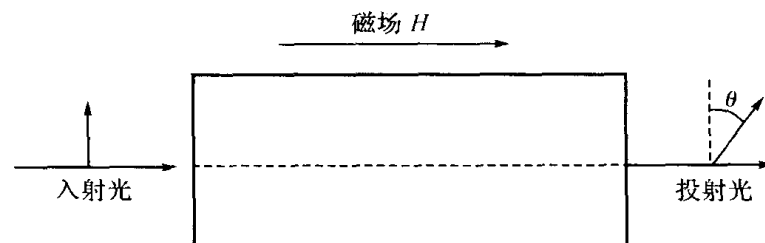


图 6.20 法拉第效应

对铁磁性材料来说,法拉第旋转角 θ_F 由下式表示:

$$\theta_F = FL(M/M_s)$$

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主要是稀土石榴石系物质, 目前在光通信及光学计量等方面, 研究、开发及应用都相当活跃。

若施加与入射光垂直的磁场, 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, 称这种现象为科顿—莫顿效应, 如图 6.21 所示。

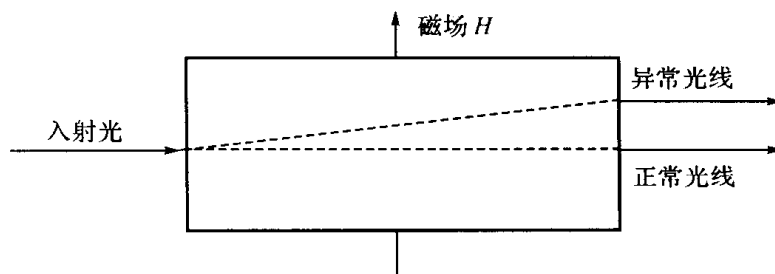


图 6.21 科顿—莫顿效应

(3) 克尔效应

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。

根据磁化强度矢量 M 与光入射面和界面的不同相对取向, 克尔效应可分为三种类型: (i) 极向克尔效应——磁化强度矢量 M 与介质界面垂直时的克尔效应, 如图 6.22 (a) 所示; (ii) 横向克尔效应—— M 与介质表面平行, 但垂直于光的入射面时的克尔效应, 如图 6.22 (b) 所示; (iii) 纵向克尔效应—— M 既平行于介质表面, 又平行于光入射面时的克尔效应, 如图 6.22 (c) 所示。

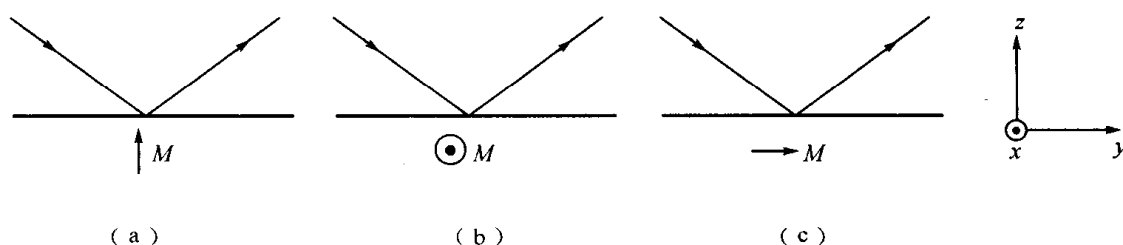


图 6.22 克尔效应

(a) 极向克尔效应; (b) 横向克尔效应; (c) 纵向克尔效应

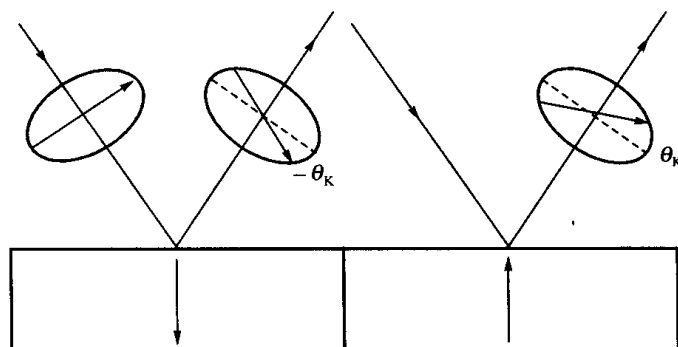


图 6.23 极向克尔效应

极向克尔效应是目前应用最为广泛的一种克尔效应。从图 6.23 中可以看出, 当具有直线

偏振的激光入射到磁记录介质的表面时, 反射光的偏振面因磁性膜的磁化作用而旋转 θ_K 或 $-\theta_K$ 角度。

6.4.2 磁光记录和读出原理

一、磁光记录原理

磁光记录的基本原理是利用热磁效应来改变微小区域的磁化矢量取向。磁光记录介质膜在室温时具有大的矫顽力, 并且磁化矢量垂直于膜面。如图 6.24 所示。记录时, 用聚焦激光局部照射希望记录的部位, 该处温度升高, 矫顽力下降, 与此同时, 在该处施加反向磁场, 使该部位磁化发生翻转, 从而实现磁记录。磁光记录分居里温度 (T_C) 写入和补偿温度 (T_{comp}) 写入两种方式。

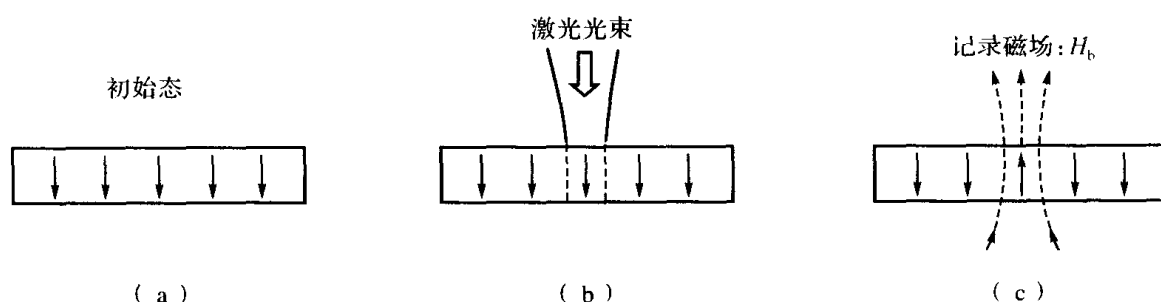


图 6.24 磁光记录原理

利用居里温度写入时, 磁性膜中需要记录的部分被激光照射加热, 温度急剧上升, 超过薄膜居里温度 T_C 后, 该部分自发磁化消失 ($M=0$)。激光停止照射后, 温度下降, 在其冷却过程中, 该部位的磁化矢量方向被感生成与施加的偏磁场 H_b 方向相一致。因为薄膜的矫顽力 H_C 大于 H_b , 所以偏磁场不会改变薄膜其他非记录区域的磁化矢量方向。例如温度达到图 6.25 (a) 中所示的 T_L 时, 若通过线圈或永磁体施加外磁场 $H_b > H_{cl}$, 则可以实现磁化反转。

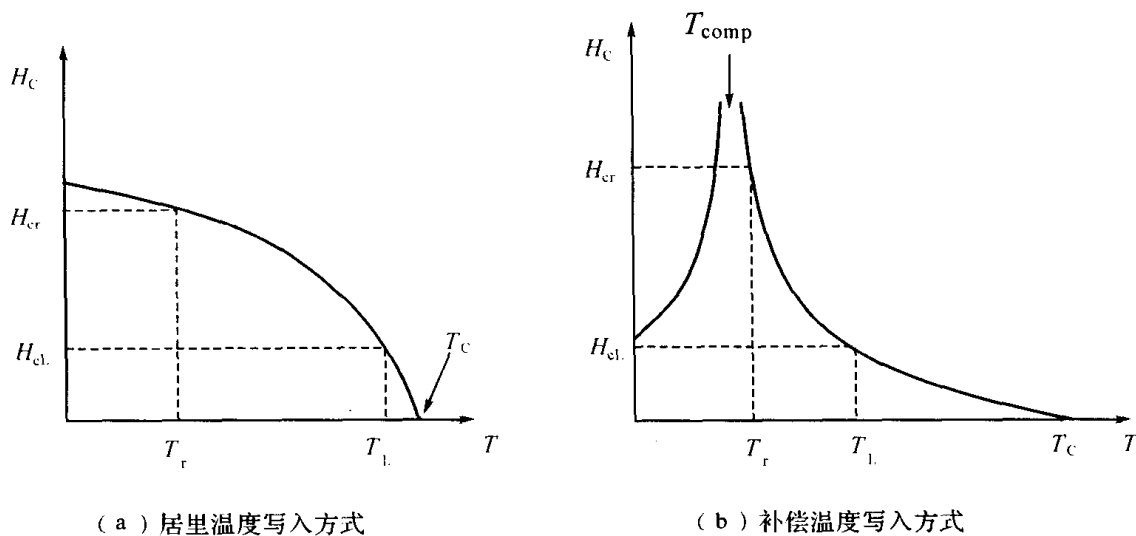


图 6.25 磁光记录中两种不同的写入方式

对于亚铁磁性材料, 又可利用补偿温度方式写入。亚铁磁性材料有一个特征温度 T_{comp} , 在此温度时, 其自发磁化强度为零。如图 6.25 (b) 所示, H_C 在 T_{comp} 附近随温度变化很大。

当存储介质微小区域温度高于 T_{comp} 少许时, H_C 急剧下降, 当符合 $H_C < H_b$ 时, 该部位的磁化矢量就可以实现翻转。同样, 当温度达到图 6.25 (b) 中所示的 T_L 时, 如通过线圈或永磁体施加外磁场 $H_b > H_{CL}$, 则可以实现磁化反转。

铁磁性薄膜只有一个特征温度 T_C , 居里温度写入是惟一的记录方式。为了降低激光功率, 要求材料具有低的居里温度。亚铁磁性薄膜除了居里温度写入方式外, 还可以通过补偿温度写入。补偿温度的高低可以由薄膜组分来调节, 为了使记录后的磁畴稳定存在, 一般 T_{comp} 在室温附近。不管是居里温度写入还是补偿温度写入, 它们都具有共同的特点: 记录温度 T_L 下的矫顽力 H_{CL} 比室温 T_r 下的矫顽力 H_{Cr} 要低得多。

二、磁光记录读出原理

记录的信息利用磁克尔效应或法拉第效应读出。图 6.26 为磁光盘存储信息的再生原理。在磁光盘中, 磁化反转部分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的 2 倍, 为 $2\theta_K$ 。同时, 调制检偏片角度使其与基体的磁克尔旋转方向相垂直, 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相对于基体反射光偏振面旋转 $2\theta_K$ 的偏光。然后由光电二极管进行光电变换, 光信号变为电信号, 这样记录介质中的信号得以读出。读出时激光不能使记录介质过热, 因此其加热功率要比记录时的功率低。

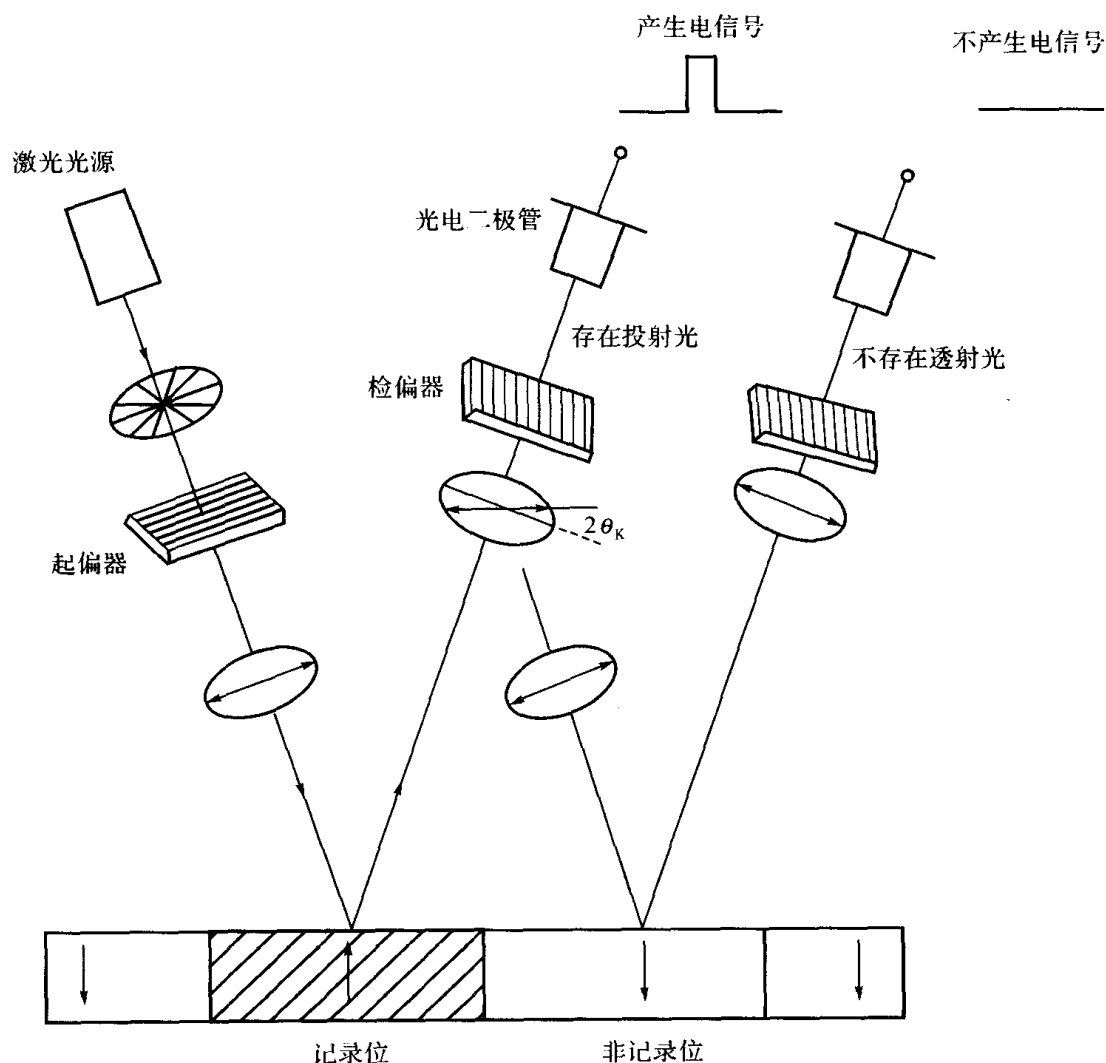


图 6.26 磁光盘记录信息再生原理

提高磁光薄膜的克尔效应和磁光盘的动态特性, 高的 θ_K 为必要条件。现用的磁光记录材料的 θ_K 值并不大, 可利用光学透明介质的光学干涉作用来提高磁光记录介质的克尔效应。典型的光学介质薄膜对磁光层薄膜的干涉效应的周期变化如图 6.27 所示。 θ_K 和反射率 R 随电介质层厚度的周期变化规律相反。光信号存在关系 $I \propto R \sin^2 \theta_K$, 说明提高信号强度, 要有高的反射率 R 和大的克尔角 θ_K , 其中 θ_K 为主要因素, 但如果反射率太低, 依赖反射光强度的光盘道跟踪伺服信号就弱, 伺服电路负担加重。因此, 对实际使用的磁光盘必须进行多层膜结构的优化设计, 即选择合适的电介质层的厚度。多层膜结构磁光盘涉及的主要目的是用多层光学薄膜来适度降低反射率的同时增大磁光克尔效应, 从而提高光盘的动态性能。

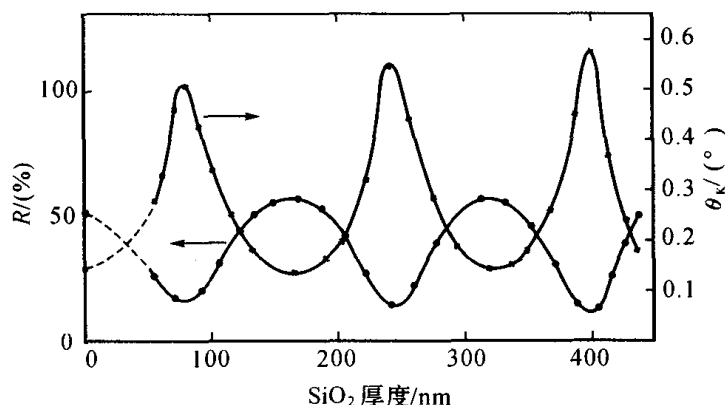


图 6.27 光学介质薄膜厚度对磁光薄膜和反射率 R 的干涉周期变化关系

第一代磁光盘由四层薄膜组成, 其中一层是磁光记录层, 两层为光学介质层, 另一层为 Al 反射层。图 6.28 (a) 是 5.25 英寸双面记录的盘片结构, 由两片盘片对向 (衬底面向外) 粘合成, 外表面用有机保护膜保护。图 6.28 (b) 为单片盘片的膜层结构。光学介质层除了具有防止磁化膜氧化、损伤的作用外, 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、高硬度和折射率高的材料。常用的光学介质材料有 AlN, SiO, Y₂O₃, Si₃N₄, SiO₂-Tb 等。

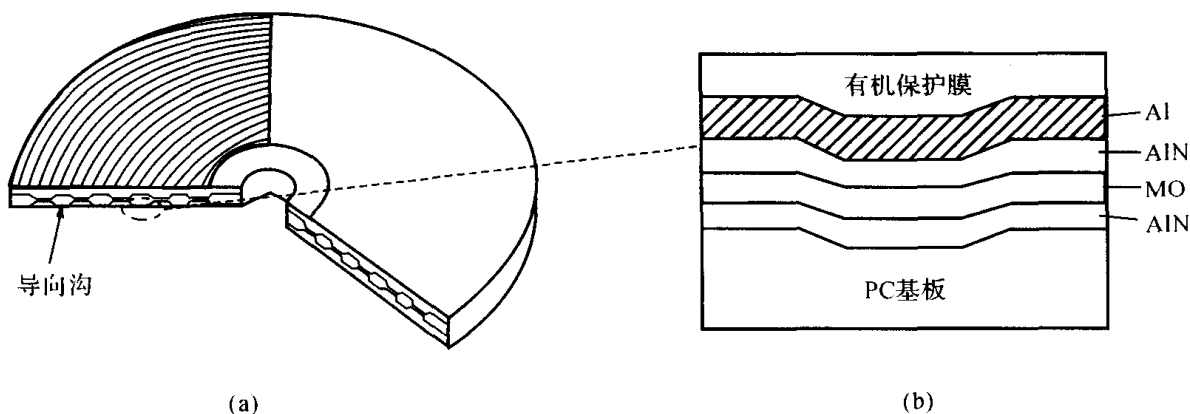


图 6.28 典型磁光盘记录介质的断面结构

6.4.3 磁光记录介质材料

Mn-Bi 合金是最早研究的磁光记录介质, 但后来因其高温相容易向低温相转变, 晶粒噪声大等原因, 被搁置一旁, 进一步研究表明, 其仍有应用的可能。目前, 磁光记录介质的主流是稀土-过渡族元素非晶态薄膜材料。有望作为下一代高记录密度使用的短波长记录材料是目

前研究的热点,包括石榴石氧化物薄膜、Pt/Co 多层膜和 Pt-Co 合金薄膜。

一、磁光记录介质的基本性能要求

理想的磁光记录介质材料需具备下列基本性能:

(1) 为了提高记录密度、增大存储容量,光磁记录采用垂直磁化模式。作为垂直磁化的条件,要求垂直单轴磁各向异性性能 K_{\perp} 应分别满足:

$$K_{\perp} \geq \frac{M_s^2}{2\mu_0}$$

为满足上述条件,材料的饱和磁化强度 M_s 应较小,因此亚铁磁性材料具有明显的优点。

(2) 为了产生良好的记录开关特性,薄膜的磁滞回线应为矩形,因此要求矩形比等于或接近于 1。

(3) 材料的居里温度适中,否则要求记录用半导体激光器的功率必须很大。

(4) 稳定的最小记录位尺寸 d 可粗略地表示为: $d \propto 1/H_c$, 因此要求材料的矫顽力要足够大。亚铁磁性材料的补偿温度 T_{comp} 在室温附近时,其 H_c 很高。

在此基础上,还要满足下列条件:

(5) 磁光盘的信噪比与磁克尔旋转角和动态噪声有关。因此,要求材料应有大的值,成膜后膜面光滑平整,晶粒大小为纳米数量级,尤以非晶薄膜为最佳。

(6) 记录材料要有高的传导率。记录介质受激光作用时,能快速升温 and 冷却。

(7) 热稳定性好。在记录/擦除激光光束反复作用下,材料的结构不发生变化,要求可擦写次数在 100 万次以上。

(8) 抗氧化、抗腐蚀能力强。

(9) 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。

二、Mn-Bi 多晶膜

Mn-Bi 的晶体结构为 NiAs 型六方晶体,具有大的结晶各向异性,曾一度作为永磁材料的研究对象。因为六方晶体 Mn-Bi 的 c 轴垂直于膜面 ($K_0 > 0$), 矫顽力大 (160kA/m~320kA/m), 所以在 50 年代曾作为磁光记录介质加以研究。在 20 世纪 60 年代至 70 年代初出现了研究 Mn-Bi 磁光记录性能的高潮。

Mn-Bi 在晶体结构上有两个相,即低温相和高温淬火相。低温相是通常的 Mn-Bi 相,居里温度较高, $T_c = 360^\circ\text{C}$ 。当低温相加热至居里温度以上时, Mn 原子产生位移,进入晶格的间隙位置,部分转变为顺磁相,从而导致磁矩下降。高温相急冷至室温(淬火)时,晶体将保持高温相的结构。高温相的居里温度低, $T_c = 180^\circ\text{C}$, 对磁光记录有利,但由于 M_s 低,相应的 θ_F 也低,读出信号变小。表 6.3 给出了 Mn-Bi 低温相和高温相的基本磁和磁光性能。

表 6.3 Mn-Bi 低温相和高温相的磁和磁光性能比较

结晶相	晶体结构	居里温度 ($^\circ\text{C}$)	室温磁化强度 (kA/m)	品质因子 (633nm)	相对激光记 录功率	相对读出信号 (633nm)
低温相	NiAs	360	600	3.05	1	1
高温相	无序 NiAs	180	440	1.4	0.2~0.35	0.3~0.5

高温相加热到约 360℃ 后, 慢冷至室温又能形成低温相, 其性能与初始的低温相基本相同。高温相作为记录介质是不稳定的, 因为 Mn-Bi 高温相的居里温度低, 但低的居里温度有利于降低激光记录功率, 所以试图采用掺杂的方法来稳定高温相。用 Ti 替代部分的 Mn 取得了较好的结果: 居里温度 T_C 为 125℃, 在 150℃ 下放置数星期后才发现有相转变, 说明在室温下高温相向低温相的转变要经历几年, 但还没有达到实用化的程度。

降低低温相的居里温度和晶粒尺寸是使 Mn-Bi 薄膜实用化的关键。人们试图通过各种元素替代部分 Mn 原子的方法来改变 Mn-Bi 薄膜的磁和磁光性能, 添加的元素有 Al-Si、重稀土或轻稀土元素 (Ho, Tb, Dy, Ce, Pr, Sm, Nd)。发现 Ce、Pr、Sm、Al-Si 等元素对极向克尔旋转角 θ_K 的提高和晶粒尺寸减小有所贡献, 分别达 2°~2.5° 和 20~40nm, 居里温度在添加元素前后没有变化, 记录温度还是过高。另外, 在制备工艺上 Mn-Bi 很难大面积成膜。因为 Mn 比较容易氧化, Bi 的熔点又低, 流动性大, 得到的 Mn-Bi 光盘很难在有效存储面积内为均匀薄膜, 从而导致磁和磁光性能不一致。对 Mn-Bi 为基的材料尚需深入研究, 研究内容包括物理性能和成膜工艺。

三、稀土-过渡族元素非晶态薄膜

第一代磁光盘选用稀土-过渡族金属 (RE-TM) 非晶态合金薄膜作为存储介质, 发展到今天的 8 倍密度磁光盘 (5.25 英寸双面容量 5.2GB) 记录介质仍使用这种材料, 可见它的魅力非同一般。这主要归结于非晶态合金的特性。从结构上来看, 非晶态合金与液态金属相似, 原子分布是一种无序或短程有序的排列; 从热力学观点看, 非晶态是亚稳定相, 但众多的非晶态合金在室温下是稳定的。非晶态合金的独特优点是其成分连续变化, 而不像晶态合金一样会出现某种特定的相, 从而可获得成分连续变化的均匀合金系。这对磁光记录介质非常重要。这样可以在较大范围内调节磁光记录介质的磁性能, 如饱和磁化强度 M_S 、补偿温度 T_{comp} 和矫顽力 H_C 等, 对设计磁光存储介质的磁和磁光性能十分有利。特别是磁光多层耦合膜的设计, 可通过不同层的磁性膜的磁耦合作用, 制备直接重写和高密度磁光记录盘。

非晶态 RE-TM 合金中 RE 与 TM 磁矩的整体排布, 与晶体的情况相同, RE 为轻稀土类时, 基本上是相互平行的 (铁磁性); RE 为重稀土类时, 为反平行的 (铁磁性)。重稀土-过渡族金属合金, 根据成分不同, 可以使整体磁化强度 M_S 较小, 来源于 4f 轨道矩和晶场作用的磁晶各向异性也很大, 有利于克服薄膜的退磁场并使其磁化矢量垂直膜面。单原子各向异性大的 Tb、Dy 和 Co 感生的非晶薄膜的各向异性也大。相反, 含有单原子各向异性小的轻稀土 Gd 合金薄膜感生的各向异性就小。因此, Tb-Fe-Co 非晶态薄膜成为磁光盘中使用最为普遍的合金成分。作为第一代磁光记录材料中最具有代表性的材料, Tb-Fe-Co 非晶膜具有下列优势:

- (1) 在近红外区 (例如光波长为 800μm) 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℃, 与现在半导体激光功率可良好对应等。

但是, 为了进一步提高记录密度, 在波长比 800nm 更短时, Tb-Fe-Co 非晶膜克尔旋转角 θ_K 会变低, 因此需要进一步开发新的磁光记录材料。

研究 RE-TM 薄膜的 θ_K 与波长的关系发现: 稀土元素在短波长处对 θ_K 贡献大, 而 3d 过渡族金属 Fe、Co 则在长波长处对磁光效应有大的贡献。重稀土元素的 θ_K 符号在短波长区域为负, 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。因此, RE-TM 亚铁磁非

晶态物质在短波长区域内中稀土元素和 Fe、Co 的 θ_K 符号相反,二者相互抵消而变小。而当 RE 为轻稀土类金属时,由于其铁磁性不会相互抵消,而是相互叠加,从而磁光效应随波长变短而增大。因此,短波长磁光记录应采用轻稀土-过渡族金属非晶态薄膜。图 6.29 中给出了 Nd、Ce 轻稀土元素和 Gd、Tb、Y 重稀土元素分别与 Co 组成的非晶态薄膜的 θ_K 与波长的关系。

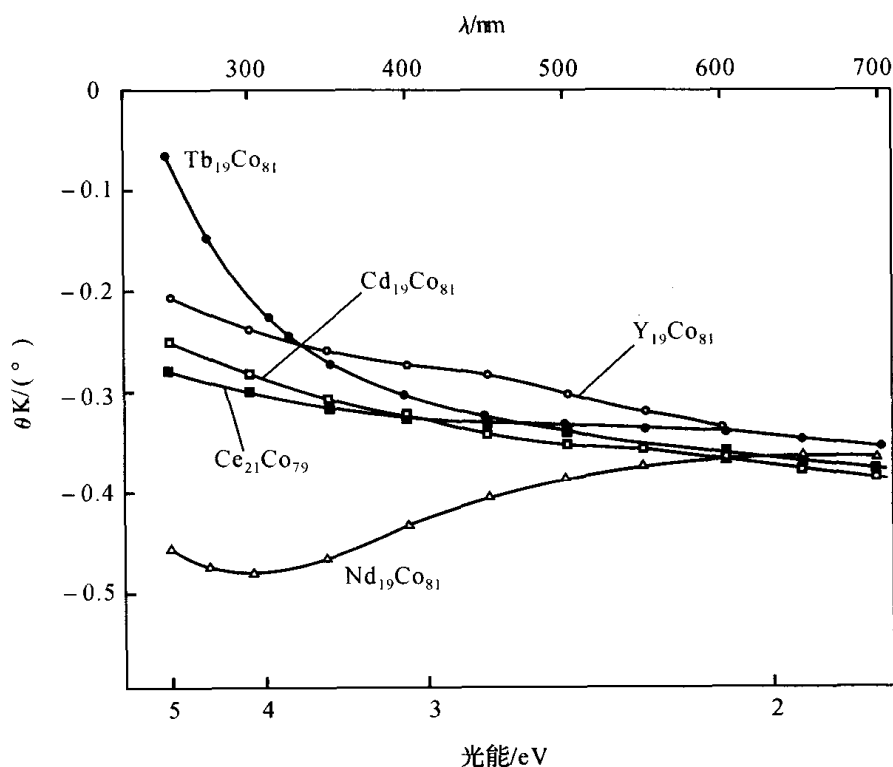


图 6.29 轻 RE (Nd, Ce) -Co 和重 RE (Cd, Tb, Y) -Co 非晶态合金薄膜的 θ_K 与激光波长变化关系的比较

如能结合轻、重稀土元素的上述特性,稀土-过渡族金属非晶态薄膜可应用于高记录密度的磁光盘。可采用以下方法:

- (1) 在 Tb-Fe-Co 合金中适当添加轻稀土,如 Nd、Pr 等;
- (2) 采用耦合膜结构,如轻稀土-过渡族合金非晶态薄膜作为读出层,它的平行于膜面的磁化矢量经重稀土-过渡族合金非晶薄膜的耦合,在读出激光的作用下,记录层的记录磁畴复制到读出层,从而信号增强;
- (3) 采用多层膜结构,如果 NdGd/FeCo 多层膜。

四、石榴石氧化物薄膜

RE-TM 非晶态薄膜虽已成功地应用于第一代磁光盘,但由于以下原因难以在记录密度上有更大的突破:首先,稀土元素抗氧化能力差,对需永久保护的文档资料是一个安全隐患;其次,RE-TM 靶材的制作和回收困难,不利于降低盘片的制作成本。

在开发新材料时,首先想到的是石榴石铁氧体。石榴石氧化物在短波长时有很大的磁光效应,波长为 510nm 时的法拉第效应达 $7.5^\circ/\mu\text{m}$ 。为保持高的信噪比,信号输出要大,因此石榴石铁氧体薄膜存储介质处于十分有利的竞争地位。石榴石铁氧体作为磁光材料起始于 60 年代初。1958 年发现钇铁石榴石 (YIG) 单晶能传递红光和近红外光,且有较大的法拉第旋转

角。1963 年用它的单晶作成磁光调节器。70 年代初, 液相外延石榴石单晶薄膜成功地用于磁泡器件。这是一种不挥发、全固态的存储器, 将在 6.5 节中详细地加以介绍。20 世纪 80 年代初期石榴石薄膜的磁光盘研究成了热门话题。

用于磁光记录的石榴石薄膜要求又高的矫顽力和大的磁光效应, 因此, 主要考虑各向异性常数 K_U 和磁光效应特性。

多晶石榴石薄膜的单轴各向异性的机制归结于应力感生, 各向异性常数由下式给出:

$$K_U = -\frac{3}{2}\lambda_s\sigma$$

式中, λ_s 为多晶石榴石薄膜的磁致伸缩系数, σ 为由薄膜与衬底不同的热膨胀而引起的应力。

薄膜的应力由下式给出:

$$\sigma = \frac{Y}{1-\mu}(\alpha_f - \alpha_s)\Delta T$$

式中, Y 、 μ 分别为薄膜的杨式模量和泊松比, α_f 和 α_s 分别是薄膜和衬底的膨胀系数, ΔT 表示薄膜热处理温度与室温之差。玻璃的热膨胀系数 α_s 一般在 $(4\sim 10)\times 10^{-6}$ 之间, 薄膜的热膨胀系数 α_f 在 10^{-5} 数量级, 因此 $(\alpha_f - \alpha_s) > 0$ 。为使 $K_U > 0$, λ_s 必须是负值。表 6.4 列出经整理后的各类稀土石榴石单晶材料在室温下的 λ_s 值。其中, DyIG 的 λ_s 负值最大, 有利于获得的 $K_U > 0$ 磁光薄膜。

表 6.4 各类稀土石榴石单晶材料的室温磁致伸缩系数

石榴石单晶	YIG	SmIG	EuIG	GdIG	TbIG	DyIG	HbIG	ErIG	TmIG	YbIG
$\lambda_{100} (10^{-6})$	-1.4	21	21	0	-3.3	-12.5	-4.0	2.0	1.4	1.4
$\lambda_{111} (10^{-6})$	-2.4	-8.5	1.8	-3.1	12	-6.9	-3.4	-4.9	-5.2	-4.5
$\lambda_s (10^{-6})$	-2.0	3.1	9.5	-1.8	5.9	-9.1	-3.6	-2.1	-2.6	-2.1

石榴石薄膜的磁光效应主要来自电子自旋-轨道相互作用, 其能量大小由下式给出:

$$H_{LS} = \lambda_{LS}L \cdot S$$

式中, L 、 S 分别为轨道和自旋角动量, λ_{LS} 为自旋-轨道耦合系数。实验证明, λ_{LS} 随原子序数增加而增大, 4d 的 λ_{LS} 比 3d 的大 2.5~3 倍, 5d 的 λ_{LS} 要比 3d 的大 7~10 倍。用 Bi 部分替代 RE^{3+} 离子, 可增大 H_{LS} , 从而增强磁光效应。同时, 在可见光至近红外的光波长范围内吸收几乎不增加, 这样就提高了这一光波长范围内的品质因子, 有利于实际应用。

石榴石氧化物薄膜不同于 RE-TM 合金薄膜, 它对使用的激光波长吸收小, 入射光的反射也小。因此, 在实际应用中必须蒸镀金属反射膜, 主要是提高记录介质的吸收效果, 从而降低激光记录功率, 同时使入射光反射。反射后的磁光效应称为有效法拉第效应, 用 θ' 表示, 等效于 RE-TM 薄膜的克尔效应, 从而可以和 RE-TM 记录介质薄膜兼用测试仪器和驱动器。基于石榴石氧化物薄膜自身的不同厚度会引起光学干涉效应, 因此无需像 RE-TM 薄膜记录介质那样, 要借助电介质薄膜 (如 AlN 等) 来获得克尔效应的增强。

石榴石氧化物记录介质由高频溅射方法制备, 薄膜需经历 600℃ 左右的温度加热 (溅射时衬底加热或成膜后晶化处理)。石榴石氧化物光盘一般采用玻璃作衬底, 也可采用钕镓石榴石-GGG 衬底。生长在钕镓石榴石-GGG 衬底上的磁光盘用石榴石薄膜, 其薄膜表面要比在玻璃

衬底上的表面光滑,从而降低动态噪声,提高信噪比。由于石榴石氧化物记录介质的高度抗氧化性和抗辐照性,可用于特殊用途,如军事、航空、航天等。

四、Pt/Co 超晶格和 Pt-Co 合金薄膜

所谓超晶格,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,有时干脆简称作多层膜。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。

多层膜层状结构可由小角度范围的 X 射线衍射来验证。沿膜面法线方向成分周期变化引起散射因子的周期性变化,因此多层膜结构的调制长度 D (即为两层薄膜的厚度之和)可由布拉格方程 $2D\sin\theta=n\lambda$ 得到。若组成多层膜的两种材料均为非晶态物质交替生长,则只有在小角度范围内出现衍射峰,如两种材料中有结晶物质,或界面已结晶化,那么除了小角衍射峰外,在大角度范围内会出现相应的结晶峰,并在结晶峰两侧出现卫星峰。

贵金属/过渡族元素磁性成分调制膜有望成为短波长高密度磁光记录介质,研究得较多的是 Pt/Co 和 Pd/Co。其中 Pt/Co 的磁和磁光性能已达到实际使用的要求,它的主要特点是在激光波长 400nm 下, $\theta_K > 0.3^\circ$, 另外 Pt/Co 多层膜的反射率也高,所以其磁光品质因子在短波长范围内优于 RE-TM 薄膜,是下一代超高密度的磁光存储介质。

Pt/Co 等多层膜的垂直各向异性的物理机制有待深入研究。初步认为,它的有效单轴各向异性 K_{eff} 由两部分组成,即界面各向异性 K_S 和体积各向异性 K_V , 存在关系:

$$K_{\text{eff}} \cdot t_{\text{TM}} = 2K_S + K_V \cdot t_{\text{TM}}$$

式中, t_{TM} (TM 代表 Co 或 Fe) 为磁性层厚度,常数 2 表示每个磁性层由两个面与非磁性层交界。用 $t_{\text{TM}}K_{\text{eff}}$ 对 t_{TM} 作图,纵轴截距的 1/2 为 K_S ,斜率为 K_V 。图 6.30 给出 Pt/Co 多层膜有效垂直各向异性能和 Co 厚度的关系。 K_V 基本不变, K_S 的大小和衬底是否有 Pt 缓冲层关系很大。Pt 缓冲层能改善 Pt/Co 多层膜的 (111) 取向。它表明 K_S 对晶粒取向的依赖关系很大。

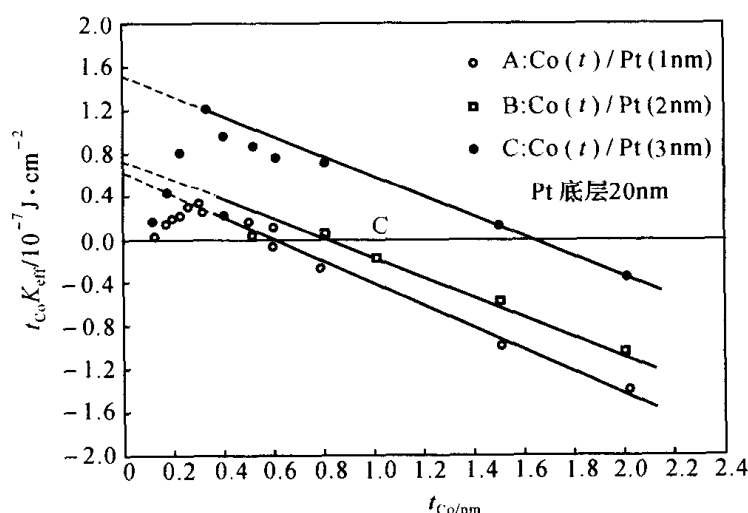


图 6.30 Pt/Co 多层膜的等效垂直各向异性 (K_{eff}) 与 Co 层厚度 (t_{Co}) 的乘积 ($t_{\text{Co}}K_{\text{eff}}$) 随 t_{Co} 的变化

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 。而

一般用 Ar 气氛溅射制备的 Pt/Co 多层膜的矫顽力较小, 通常只有数十 kA/m。Carcia 等人用 Kr 或 Xe 替代 Ar 气溅射, 其矫顽力有大幅度提高, 如在 10^{-2} Torr 压强下, Ar、Kr 和 Xe 溅射的样品其矫顽力 H_C 分别为 21、74、120 kA/m。用扫描隧道显微镜 (STM) 观察薄膜表面, 发现 Ar 气溅射薄膜表面出现平行排列的单原子高度的台阶, 显示晶格的排列比较完整; Kr 溅射薄膜表面有起伏条纹, 其高度大于 0.1~0.3 nm; Xe 溅射的薄膜表面起伏更大, 约 1 nm, 结构也较复杂。这种表面结构的差异主要归因于溅射气体原子质量不同, 从溅射靶上反弹回来的原子撞击到薄膜表面的原子能量也不同。在 Carcia 等人的实验条件下, 撞击到薄膜表面的 Ar 原子能量为 125 eV, Kr 原子约 15 eV, 而 Xe 原子则不到 2 eV。在较高能量 Ar 原子轰击下, 薄膜表面变得较为平整, 而 Xe 原子由于能量小, 对薄膜原子的排列影响不大, 导致 Pt/Co 层膜的表面起伏不平。粗糙界面使矫顽力增大。对 Pt/Co 多层膜进行适当热处理, 也可以调高矫顽力, 如在真空中 200~300℃ 处理 2 h, 磁滞回线的矩形度基本不变, 而矫顽力可提高到 160~300 kA·m⁻¹。图 6.31 示出了实验结果。矫顽力的这种变化可能是界面原子扩散导致界面合金化的结果。X 射线大角度衍射表明, 随热处理温度的升高, CoPt₃ (111) 峰和 (110) 峰都明显增强, 特别是 (110) 峰的出现, 说明有可能界面合金化。少量界面合金的存在在一定条件下作为钉扎中心, 使薄膜的矫顽力增加而不破坏它的垂直各向异性。界面合金化也许能提高 Pt/Co 多层膜的磁光性能的稳定性。

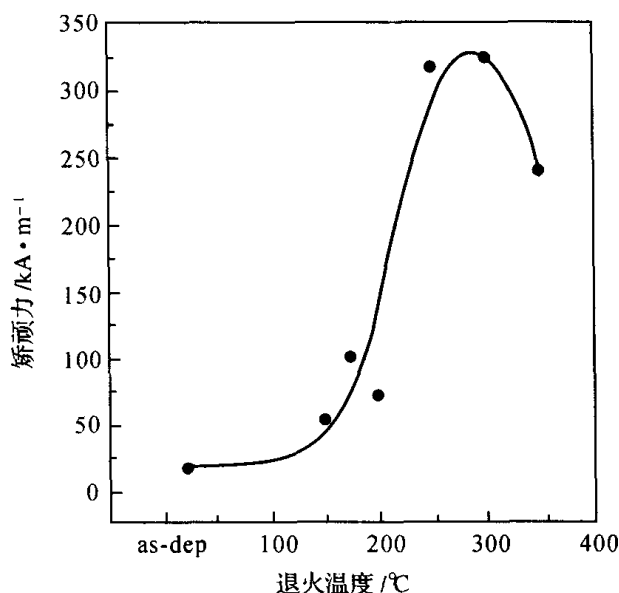


图 6.31 Pt/Co 多层膜矫顽力与真空退火温度的关系

如果制备方法得当, Co_{1-x}Pt_x 合金薄膜也能获得垂直于膜面的各向异性。x 可在 0.8~0.5 范围内变化, 但一般取 0.75 左右。制备方法有电子束两源蒸发 (Co 和 Pt)、双靶共溅射 (Pt 靶和 Co 靶)、分子束外延、复合靶溅射 (Pt 靶上放置 Co 小块) 和合金靶溅射 (CoPt 合金单靶)。无疑, 合金靶溅射是规模生产所必需具备的技术条件。

用复合靶或合金靶溅射 CoPt 合金薄膜的磁和磁光性能基本相同。CoPt 合金的长程有序相合无序相不具有垂直于膜面的各向异性, 但用多种方法制备的 CoPt 合金薄膜都有强的垂直各向异性、高的矫顽力和大的极向克尔旋转, 它是下一代短波长磁光记录的后备材料。因此, 研究它的垂直各向异性物理机制很有意义。由应力感生而引起的物理原因可以排除。Rooney 等人提供的试验数据比较有力地说明了这种各向异性是由于在适当的温度生长过程中, Co-Pt

合金薄膜出现 Co 和 Pt 的富集区呈层状结构, 因此层间表面的 Co-Co 对增多, 对各向异性有贡献。衬底为 400 时生长的薄膜, 其表面迁移率足够大, 有利于 Co-Co 对原子择优排列, 居里温度高, 饱和磁化强度随温度的下降有很大的坡度, 它归结于 Co 的富集, 使各向异性常数 K_U 达最大值。

人们除了积极开发新的磁光效应材料, 还在不断地采用新的技术手段, 以实现高记录密度存储甚至超高记录密度存储。这些技术包括直接重写技术、多层膜结构的超分辨率读出技术和磁畴扩大再生技术等, 具体可参阅相关书籍。

6.5 磁泡及磁泡材料

磁泡就是在磁性薄膜中的圆柱形磁畴, 其产生机理在 3.2 节中已有介绍。利用磁泡的有无与信息的“1”、“0”相对应, 制成信息存储器。磁泡存储器的载体是一磁化矢量垂直于膜面的磁性薄膜, 用光刻的方法将磁性薄膜制作成适当的形状, 在平面磁场的驱动下可使磁泡作发生(记录)、传输、分裂、消灭(擦除)和读出等动作, 以此实现磁泡的记录和检测信息的功能。因为没有机械部件, 完全固体化, 因而可靠性高, 又具非易失性、抗辐照等特点, 作为小型便携式存储系统有得天独厚的长处。但由于在记录密度和存取速度上不如磁盘和以后发展起来的光盘, 它的应用范围只限于军事、航天和电子交换机等方面。

6.5.1 磁泡材料应具备的条件

作为磁泡材料, 关键是能实现垂直磁化, 且磁泡容易反转, 其应具备如下条件:

(1) 作为垂直磁化的条件, 要求垂直单轴磁各向异性能 K_U 应分别满足:

$$K_U \geq \frac{M_s^2}{2\mu_0}$$

(2) 磁泡的直径要小, 磁学特性与温度相关性要小。同时要求材料晶格缺陷要小, 且为透明膜。磁泡直径 d 与外加磁场强度有关, 而其最小直径决定与材料自身的磁学特性, 即与材料的自发磁化 M_s 和畴壁能 σ_w 有关:

$$d = \frac{2\sigma_w}{\pi M_s^2}$$

(3) 磁泡的迁移率要比较大。由式(3.56)知, 为提高磁泡的迁移率, 材料的 K_U 不宜过大。同时, 若材料的 K_U 值过大, 还会导致磁泡直径大, 不利于高密度记录, 因此必须探求最佳磁学特性的范围。

6.5.2 磁泡材料

磁泡材料主要有单晶石榴石外延薄膜和非晶态合金薄膜两种类型, 目前使用的是单晶石榴石外延膜, 其基片是非磁性的 GGG ($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$: 钆镓石榴石)。

最早曾用正铁氧体 (REFe_3 : RE 为 Y 或 La~Lu 的稀土元素, 亚铁磁体) 做磁泡材料, 但由于磁矩很低, 以致泡径大到 $100\mu\text{m}$, 无法达到高密度。另外, 正铁氧体是弱铁磁性材料, 因此, 成分可调范围小, 难以生长无缺陷的大单晶。更不利的是缺乏合适的衬底, 制作正铁

氧体外延膜尤为困难。另外，六角晶系铁氧体虽具有单轴各向异性，但由于畴壁迁移率很低，因而数据传输速率极低，所以不能采用。

直到 1970 年初，博贝克等人发现了石榴石 ($M_3Fe_5O_{12}$) 具有感生单轴各向异性，这为磁泡技术的发展开辟了广阔的前景。几十年来，对石榴石磁泡材料进行了大量的试验和研究，其中包括探讨小泡径材料，以提高存储密度；提高畴壁迁移率，以便提高数据传输速率；同时改善温度系数以满足应用的要求。目前常用的材料有： $(EuEr)_3(FeGa)_5O_{12}$ ， $(EuY)_3(FeGa)_5O_{12}$ ， $(SmY)_3(FeGa)_5O_{12}$ ， $(YSmLuCa)_3(FeGe)_5O_{12}$ 等。通用的磁泡外延膜材料有四个系列，而最通用的是 Ca-Ge 系列，调整组分元素和元素摩尔比，可以获得不同泡径和不同性能的材料。表 6.5 中汇总了以 YIG 为主开发的各种磁性石榴石的泡径、饱和磁感应强度、膜厚等有关数据。图 6.32 中分组表示不同磁泡材料的适用范围。

表 6.5 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 δ / μm
4~6	$(Y_{1.9}Sm_{0.1}Ca_{1.0})(Fe_4Ga_{1.0})O_{12}$	6	139	5.8
	$(Y_1Gd_1Tm_1)(Fe_{4.2}Ga_{0.8})O_{12}$	~6	200	4
	$(Y_{1.2}Eu_{1.6}Yb_{0.2})(Fe_4Al_1)O_{12}$	6	200	—
	$(Ev_2Eu_1)(Fe_{4.3}Ga_{0.7})O_{12}$	5	182	4
		4~5	295	5.6
	$(Y_{1.03}Gd_{1.29}Yb_{0.68})(Fe_{4.3}Al_{0.7})O_{12}$	4~5	175	2.1
1~2	$(Eu_{1.1}Lu_{1.3}La_{0.6})(Fe_{4.4}Ge_{0.6})O_{12}$	2	585	2
	$(Y_{0.67}Sm_{0.52}Lu_{1.04}Ca_{0.77})(Fe_{4.23}Ge_{0.77})O_{12}$	1.8	530	2
	$(Eu_{0.75}Lu_{1.5}Ca_{0.75})(Fe_{4.25}Ge_{0.75})O_{12}$	1.8	554	2
	$(Y_{1.37}Eu_{0.63}Tm_{1.0})(Fe_{4.22}Ga_{0.78})O_{12}$	1.8	527	2
	$(Eu_{0.8}Tm_{2.2})(Fe_{4.5}Ga_{0.5})O_{12}$	1.0	708	1.0
	$(Y_{1.29}Sm_{0.4}Lu_{0.56}Ca_{0.75})(Fe_{4.25}Ge_{0.75})O_{12}$	1.0	475	1.0
0.7~0.8	$(Y_{1.20}Sm_{0.3}Tm_{0.75}Ca_{0.75})(Fe_{4.25}Ge_{0.75})O_{12}$	0.8	504	1.1
	$(La_{0.52}Lu_{2.07}Sm_{0.41})(Fe_{4.41}Ga_{0.59})O_{12}$	0.7	960	0.54
0.4~0.5	$(Eu_1Tm_2)Fe_5O_{12}$	0.4~0.5	1380	(0.48) *
	$(Sm_{0.85}Tm_{2.15})Fe_5O_{12}$		1380	(0.4) *
	$(Sm_{1.2}Lu_{1.8})Fe_5O_{12}$		1450	(0.4) *
	$(Sm_{1.2}Lu_{1.8})(Fe_{4.9}Sc_{0.1})O_{12}$		1970	(0.336) *
基本材料	$Y_3Fe_5O_{12}$	—	1750	—

* 由特征长度 l 换算得到。

1973 年发现了非晶态磁泡材料，泡径约在 $0.08\sim 5\mu\text{m}$ 之间，畴壁迁移率为 $61.5\sim 376.9\text{cm/s}\cdot\text{A/m}$ 。这种材料适合制造高密度，高操作速度的磁泡存贮器。因为是非晶态，所以制作薄膜时无需单晶基片，并省去了单晶生长、切割、研磨、抛光等大量繁琐的工艺，同时降低了成本。然而非晶态磁泡材料有温度性能差的明显缺点，所以很难用此种材料制作磁泡器件。

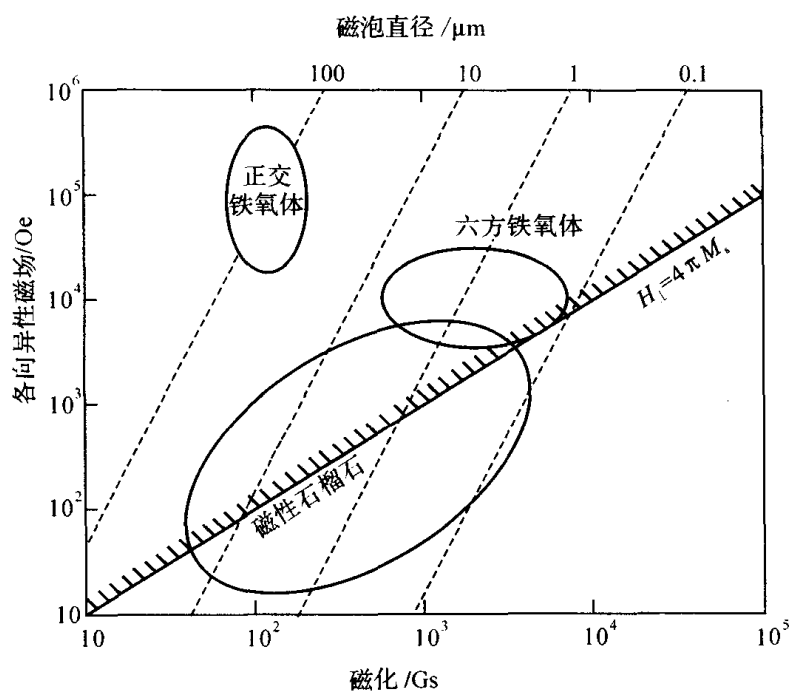


图 6.32 不同磁泡材料的适用范围

6.5.3 磁泡器件的制作

磁泡存储器和半导体集成电路制作工艺类似。制作时先制备基片，在基片上外延生成一层石榴石单晶膜，然后蒸发、光刻磁路和导体做成芯片，进而组装成器件，其工艺流程如图 6.33 所示。下面着重介绍 GGG 单晶的生长、基片的制备以及磁泡外延膜制备技术。

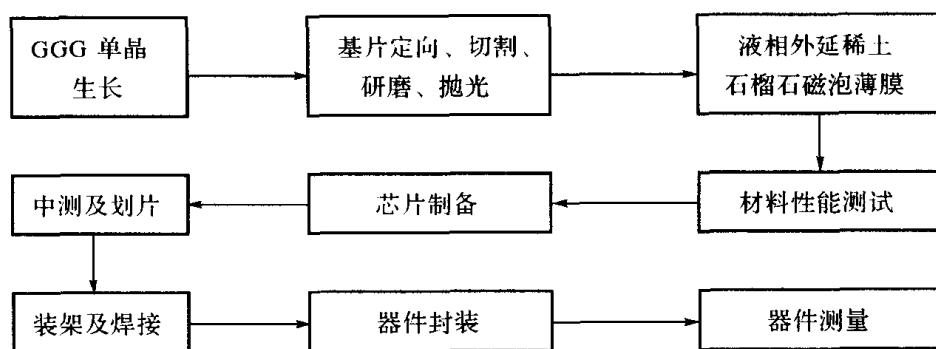


图 6.33 制备磁泡器件的工艺流程

1. GGG 单晶的生长

要获得理想的磁泡器件，必须要有好的 GGG 单晶作磁泡基片材料。一般对它有严格的要求：

- 平均晶格常数 $12.382 \pm 0.001 \text{ \AA}$ ；
- 横切面晶格常数变化 $< 0.0005 \text{ \AA}$ ；
- 无内核；
- 无包杂；
- 位错密度 $< 5 \text{ 个/cm}^2$ ；

直径变化 $<1\%$;

直径一般应不小于 25mm。

为了生长出满足上述要求的 GGG 单晶,最重要的是单晶炉的热稳定性和机械稳定性要好,使得在整个比较长的生长周期内保持最佳的生长条件,生长出的单晶一致性和重复性好。一般采用自动控制方法生长 GGG 单晶。此外,为了获得缺陷密度低的晶体,原料的质量也有一定的要求, Ga_2O_3 的纯度至少应为 99.999%, Gd_2O_3 应为 99.99%,其中二价杂质应在百万分之一至五的范围内,并且单晶生长应在净化房间内进行。

2. GGG 基片制备

要把 GGG 单晶加工成单晶薄片,薄片必须表面高度平整、表面粗糙度小于 $\text{Ra } 0.008 \mu\text{m}$ 、无损伤,还要有合适的厚度(约 0.4mm),否则将会带来不良的影响。如果 GGG 薄片表面上存在划痕,会引起外延膜的不连续,并引入大量的缺陷。表面不平,将使光刻掩膜不能很好地与基片保持平行,造成光刻图形畸变,从而在大面积光刻中严重影响精度,造成套刻失败。基片厚度不合适,会造成工艺上一系列的困难。

GGG 单晶薄片制备工艺基本上与硅单晶片相同,只是化学机械抛光和退火等有所差异。化学机械抛光所用抛光剂一般用硅胶抛光膏,也可以用硅材料生产废液或水玻璃加入适量的盐酸配制。pH 值约 10,抛光盘转速为 $50\sim 100\text{r/min}$,被抛光压强为 $100\sim 300\text{g/cm}^2$,给抛光料速度 1 滴/秒。退火时,将 GGG 单晶片放在铂金舟中,在空气中以 200°C/h 升温至 1200°C ,保温 3h,然后以 200°C/h 降温至 400°C ,然后随炉冷至室温。

3. 磁泡外延膜制备

在获得质量好的基片后,就可以生长磁泡外延膜。图 6.34 和图 6.35 分别给出了化学气相沉积(CVD)外延法和液相外延法(LPE)的示意图。目前多采用 LPE 技术外延制备单晶磁性石榴石膜。在图 6.36 所示 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-YFeO}_3$ 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,从该状态慢慢冷却到晶体生长温度 T_g ,过冷度为 $\Delta T = T_s - T_g$,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水平度,可获得膜厚均匀的石榴石膜。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。

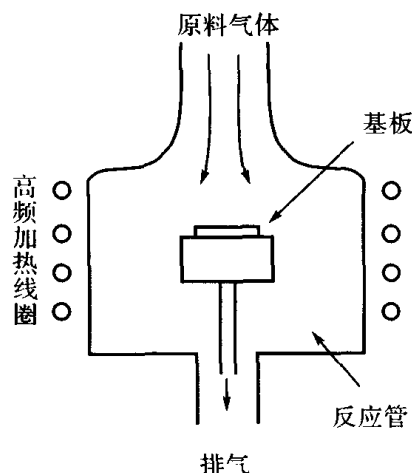


图 6.34 化学气相沉积 (CVD) 外延法

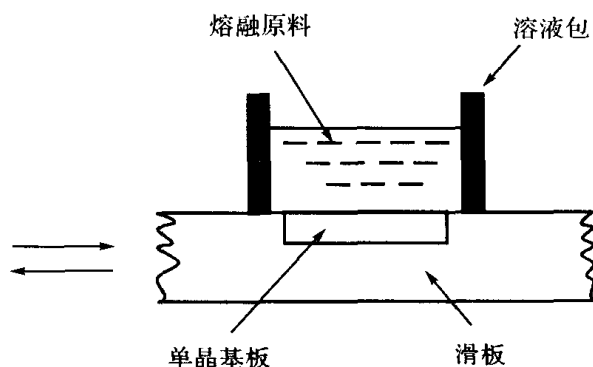
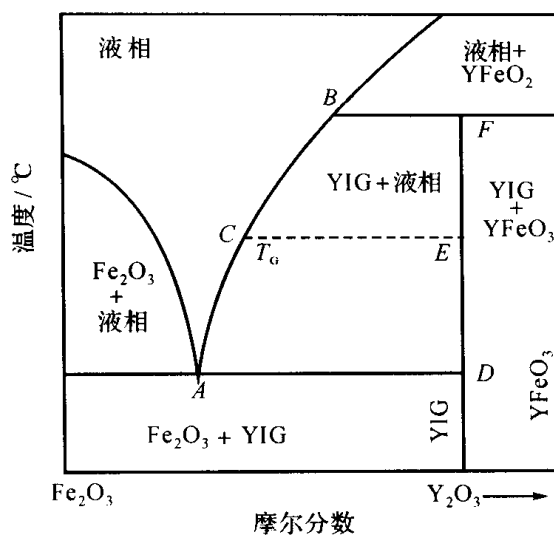


图 6.35 液相外延法

图 6.36 模式化的 $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{YFeO}_3$ 相图

习题 6

6-1 概述磁记录的基本过程。

6-2 模拟式磁记录和数字式磁记录有何差别？

6-3 磁头可分为几种类型？常用的磁头材料有哪些？

6-4 磁记录介质应具备哪些性能？颗粒涂布介质与薄膜介质有何差别？常用的磁记录介质材料有哪些？

6-5 简述磁光记录和读出原理。列举出几种常用的磁光记录介质材料。

6-6 磁泡是怎样产生的？作为磁泡材料，应满足哪些条件？

其他功能磁性材料

磁性材料是利用物质的磁性、各种磁效应以及它的声、光、电、热特性来满足各方面技术要求的材料。本书前面几章已经介绍了几类典型的磁性材料，包括软磁材料、永磁材料和磁记录材料。软磁材料是利用材料能够迅速响应外部磁场变化的特性，永磁材料是利用材料磁性一旦获得便不易失去的特性，磁记录材料是利用材料具有合适剩磁并且能够重放的特性。

将材料的磁性和其它特性相结合，便产生了一些新型功能的磁性材料。将材料的磁性和流动性相结合，可以制得磁性液体，目前这种功能磁性材料已经在许多领域得到广泛的应用。利用材料在磁化状态改变时材料长度和体积产生改变的特性，可以得到磁致伸缩材料，这种材料在伺服机构领域有着良好的应用前景。利用材料在外磁场作用下电阻发生变化的特性，可以获得磁电阻材料，目前已用于磁头和传感器领域。利用材料在磁化和退磁时吸放热的特性，可以得到磁制冷材料，目前这类材料在低温领域已获得广泛应用。

7.1 磁性液体

磁性材料的种类很多，通常是以固态形式存在。随着科学技术的发展，固态形式的磁性材料已经不能满足高技术的特殊要求（如宇航服的转动密封、传感器等）。为此，科学家们研究开发了既具有磁性又具有流动性质的新型磁性材料——磁性液体。

最早的磁性液体称为磁性胶体，是 Z.Bredig 于 1898 年通过电化学反应方法制备的。那时获得的磁性液体只是在磁性材料中增加一个新的品种，并没有明确的应用目标。在以后的半个多世纪中，经过很多科学家的努力，尤其是 W.Ostwald 等人利用化学反应也制取了具有一定磁性能的胶体。不过这种磁性胶体或因为磁性颗粒的直径过大，或因为界面活性剂选择不当等原因，使得磁性胶体极不稳定，很难获得应用，因此也未获得足够的重视。直到 1965 年，为了解决太空人宇航服头盔转动密封问题，才由 S.S.Pappel 开发出了真正意义上的磁性液体。他是将磁铁矿粉、界面活性剂（油酸）和润滑油混合在一起，在球磨机中球磨，再利用离心方法去掉大颗粒而研制成功。随后人们对磁性液体的特殊性能进行了广泛的探索和研究，并把它应用于科学实验和工业装置中。目前，这种新型功能材料已在航天航空、冶金机械、化工环保、仪器仪表、医疗卫生、国防军工等领域获得广泛应用。

磁性液体的发展按纳米级磁性颗粒被利用的时间顺序及特性可以分成 3 个阶段。60 年

代初, 第一代铁氧体磁性液体 (Ferrite Magnetic Fluids) 问世。80 年代第二代金属磁性液体 (Metal Magnetic Fluids) 出现。进入 90 年代日本研制出第三代氮化铁磁性液体 (Iron-nitride Magnetic Fluids)。第一代铁氧体磁性液体问世解决了有无问题, 第二代金属磁性液体的出现把磁性能提得更高 (M_s : 0.17T) 第三代氮化铁磁性液体既具有良好的抗腐蚀性能又具有较高的磁性能。

7.1.1 磁性液体的基本概念

一、什么是磁性液体

磁性液体 (Magnetic Liquids), 又称磁流体 (Magnetic Fluids)、铁磁性流体 (Ferromagnetic Fluids)、磁性胶体 (Magnetic Colloids)。它是由纳米级 (一般小于 10nm) 的磁性颗粒 (Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、Fe、Co、Ni、Fe-Co-Ni 合金、 $\alpha\text{-Fe}_3\text{N}$ 及 $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ 等), 通过界面活性剂 (羧基、胺基、羟基、醛基、巯基等) 高度地分散、悬浮在载液 (水、矿物油、酯类、有机硅油、氟醚油及水银等) 中, 形成稳定的胶体体系。即使在重力、离心力或强磁场的长期作用下, 不仅纳米级的磁性颗粒不发生团聚现象, 保持磁性能稳定, 而且磁性液体的胶体也不被破坏。这种胶体的磁性材料被称为磁性液体。磁性液体既具有一般软磁体的磁性, 又具有液体的流动性。磁性液体中的纳米级磁性颗粒比单畴临界尺寸还要小, 因此它能自发磁化达到饱和。同时由于颗粒尺寸较小, 粒子磁矩受热扰动的影响而混乱分布。在没有外加磁场的作用下, 颗粒磁矩之间无定向排列, 磁液系统总磁矩为零, 并不表现出对磁性物体的吸引力。一旦有外磁场的作用, 颗粒磁矩立刻定向排列, 对外显示磁性。随着外磁场强度的增加, 磁化强度也成正比的增加。达到饱和磁化后, 磁场再增加时, 磁化强度也不再增加。当外加磁场消失后, 磁性颗粒立即退磁, 几乎没有磁滞现象, 其磁滞回线呈对称 “S” 型。如图 7.1 (b) 所示。

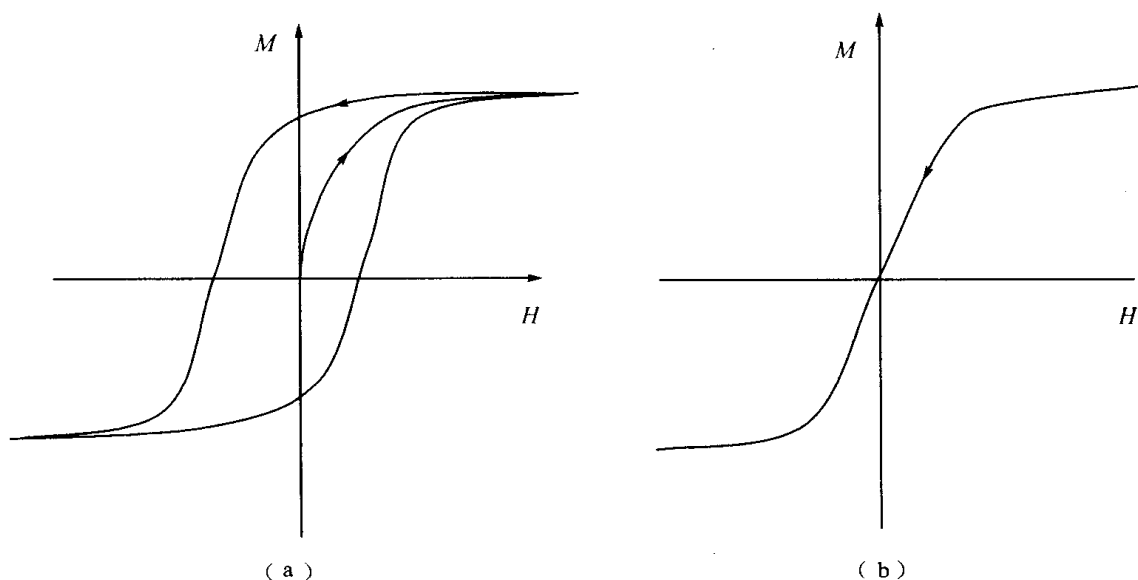


图 7.1 固态磁体 (a) 和磁性液体 (b) 的磁化曲线

二、磁性液体的组成及结构特征

磁性液体的基本结构如图 7.2 所示, 其主要有三个要素构成, 即基液或载液、纳米级的磁性固体颗粒以及包覆在纳米级磁性固体颗粒表面的界面活性剂 (也称表面活性剂或分散剂), 在通常的状态下为胶体体系。为了改善磁性液体的性能常常还加入油性剂、抗氧化剂、防腐

剂及增粘剂等。表 7.1 给出了几种常用的磁性液体载液；表 7.2 列出了与不同载液相适用的界面活性剂；表 7.3 中给出了磁性液体中的不同磁性固体颗粒。

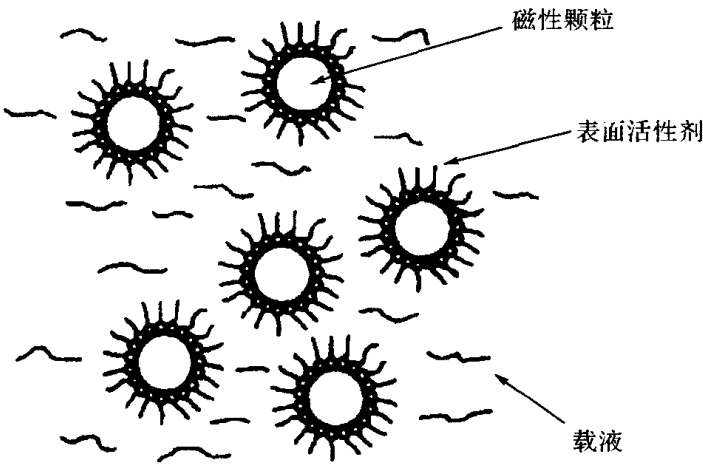


图 7.2 磁性液体的基本结构

表 7.1 磁性液体的载液

载液名称	磁性液体的特征与用途
水	用于医疗、磁性分离、磁显示、磁带及磁泡检测
酯及二酯	用于真空及高速密封、阻尼
硅酸盐酯类	低温密封
碳氢化合物	高速密封、阻尼
氟碳化合物	不溶于其他液体
聚苯基醚	真空及高速密封
水银	高饱和、导热良好的密封

表 7.2 适用的界面活性剂

载液名称	适用的表面活性剂
水	油酸、亚油酸、亚麻酸、以及它们的衍生物、盐类及皂类
酯及二酯	油酸、亚油酸、亚麻酸、磷酸二酯及其他非离子界面活性剂
碳氢基	油酸、亚油酸、亚麻酸、磷酸二酯及其他非离子界面活性剂
氟碳基	氟醚酸、氟醚磺酸以及它们的衍生物、全氟聚异丙醚
硅油基	硅熔偶联剂、羧基聚二甲基硅氧烷、羟基聚二甲基硅氧烷、胺基聚二甲基硅氧烷、羧基聚苯基甲基硅氧烷、胺基聚苯基甲基硅烷
聚苯基醚	苯氧基十二烷酸、磷苯氧基甲酸

表 7.3 磁性固体颗粒

磁性液体名称	磁性固体颗粒物质
铁氧体磁性液体	Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
金属磁性液体	Fe、Co、Ni、Fe-Co-Ni 合金
氮化铁磁性液体	$\alpha\text{-Fe}_3\text{N}$ 及 $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$

磁性液体的成分在胶体的体系中是均匀的。无论是在体系的纵向和横向取样分析其密度及成分几乎无变化。每一部分的性能都能够代表整个体系的性能。

7.1.2 磁性液体的基本特性

磁性液体的特性是磁性颗粒、界面活性剂及载液性能的综合表征。作为一种特殊的胶体体系,磁性液体同时兼有软磁性和流动性,因此它具有特殊的物理特性、化学特性及流体特性。

一、物理特性

1. 磁化特性

磁性液体中的磁性颗粒平均为十几个纳米,比单畴临界尺寸还小,因此它能够自发磁化达到饱和,由于颗粒磁矩在热运动的影响下任意取向,磁性液体系统呈超顺磁性。当磁性液体置于磁场中时,颗粒磁矩整齐排列,系统中各颗粒磁矩之和不再等于零,显示出磁性。

2. 热效应

磁性液体的饱和磁化强度随着温度的提高而减小,直至居里点时消失。利用这一现象,将磁性液体置于适当的温度梯度的磁场下,磁性液体就会产生压力梯度而流动。

3. 声学特性

超声波在磁性液体中的传播速度及衰减量与外加磁场强度有关,且在外磁场作用下方向发生变化,超声波在磁性液体中的传播显示各向异性。

4. 光学特性

由于磁性液体在磁场中的表现像一个单晶体,因此磁性液体在磁场的作用下也会出现二向性现象,并在光的作用下产生双折射。

5. 粘度特性

磁性液体的粘度是一个重要的参数。磁性液体的粘度取决于基液的粘度,与磁性颗粒的含量以及外加磁场有关。无外加磁场,且磁性胶体浓度较低时,磁性液体呈牛顿流体的特性;当施加静态的强磁场时,磁性液体的粘度一般会增加,并呈现非牛顿流体的特性。磁性液体的粘度还受温度的影响,温度升高时,其粘度将会减小。

6. 磁性液体的密度

在载液和表面活性剂固定的情况下,磁性液体的密度主要取决于纳米级磁性颗粒的含量。它是直接影响磁性液体的磁性和粘度的重要参数。

7. 界面现象

在垂直于磁性液体界面的方向施加磁场,由该方向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。如果外加磁场强度较大,上述扩张作用大于流体的表面张力,则表面变得不稳定,磁性液体的表面出现无数的“针形磁花”。“针形磁花”的方向与磁力线的方向相同。“针形磁花”随着磁场强度的增强而长大。当磁场力、磁性液体的表面张力和重力平衡时,“针形磁花”就会保持,不再长大。图 7.3 给出了磁性液体在磁场中显示磁力线分布的图形。

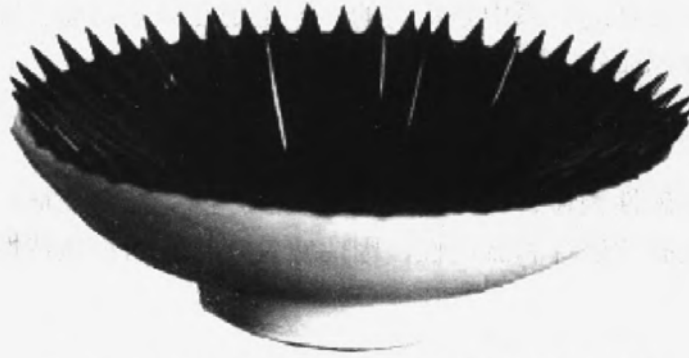


图 7.3 磁性液体在磁场中显示磁力线分布的图形

另外磁性液体还有初始磁化率、表面张力、热传导数等物理特性。

二、化学特性

1. 磁性液体的胶体稳定特性

磁性液体的胶体稳定特性是指在强磁场和重力的长时间作用下不分层，磁性颗粒不析出、不团聚。磁性液体的胶体稳定特性直接影响到它的应用。

2. 磁性液体的抗氧化特性

磁性液体的抗氧化特性，主要是指磁性颗粒的抗氧化性，对于金属磁性液体来说更为重要。因此金属磁性液体的磁性颗粒氧化后不但磁性能会大大下降，而且也会导致磁性液体胶体体系的破坏。

3. 界面活性剂与母液及磁性颗粒的化学匹配特性

界面活性剂是磁性液体的主要成分之一，界面活性剂有阳离子型、阴离子型和两性界面活性剂。界面活性剂有二性机构，既有亲液性、又具有憎液性。界面活性剂的亲液基必须与基液的分子机构或理化特性相近似，才能和基液互溶。界面活性剂的憎液基与磁性颗粒结合，包覆在磁性颗粒的表面并分散在载液中，形成稳定的胶体体系。这里有界面活性剂分子与基液及磁性颗粒之间的物理交互作用，也有它们之间的化学作用。界面活性剂的选择、添加方式、添加量的多少都会影响磁性液体的胶体稳定性。

4. 蒸发特性

磁性液体的寿命主要取决于基液和表面分散剂的蒸发率及饱和蒸气压的大小。为了获得长寿命的磁性液体，就要选择蒸发率低、蒸气压小的基液和表面分散剂。聚苯醚基磁性液体蒸发率低，使用时间长。

三、流体力学特性

磁性液体的流体力学特性可以用修正的伯努力方程来表示：

$$P + \frac{\rho}{2} V^2 + \rho g h - \frac{1}{4\pi} \int_0^H M dH = C \quad 7.1$$

式中 P , V , ρ , h , M , H 分别为磁性液体的压力、流速、密度、离开基准面的高度、磁化强度以及外加磁场强度。表明流动中的磁性液体的压强能、动能、重力能和磁能的 4 项之和为一常数。与常规伯努利方程相比，式 (7.1) 添加了一项磁性能，使磁性液体具有其他流体所没有的、与磁性相关联的新性质，例如磁性液体的表观密度随外磁场强度的增大而增大。

7.1.3 磁性液体的稳定性

磁性液体是一种固液相胶体。一般情况下,密度不同的液体和固体混合后,在静止状态时,由于固体微粒的沉淀会使固液相发生分离。而且磁性液体中的固相微粒是强磁性体,相互的静磁吸引力等也会使微粒凝聚成团而破坏磁性液体的弥散稳定性。所以说,稳定性是磁性液体最为重要的特性。

一、粒子间的磁力吸引

磁性微粒的大小对磁性流体的稳定性至关重要。磁性微粒之所以能在基液中稳定地悬浮,是因为磁性粒子很小,足以使分子的热运动克服粒子间相互聚集的磁性引力。当两个磁矩在同一直线时,两个单一磁区粒子间的磁性引力位能变得最大,可用下式表示:

$$E_M = -\frac{2}{9} \frac{M^2 r^3}{(h+2)^3}$$

式中, E_M 为磁力吸引位能, M 为磁化强度, V 为粒子体积, r 为粒子半径, R 为粒子间的中心距离, $h = \left(\frac{R}{r} - 2 \right)$ 为粒子表面距离与粒子半径之比。

当两个粒子靠得足够近时 ($h=0$), E_M 最大。如果要克服磁性粒子间的相互引力,达到分散稳定,就必须使微粒足够小,使其粒子间的热振动能 (kT) 足以克服磁性引力。也就是说,当两个磁性粒子接触时,为达到分散稳定效果,需满足:

$$kT \geq E_M \text{ 或 } \frac{M^2 r^3}{36} (h=0) \quad 7.2$$

从而求出稳定的磁性流体中的粒径上限。以 Fe_3O_4 作为分散质的磁性流体为例,设 $M=0.35\text{T}$,求得粒径上限为 10nm 。这是其热运动能量足以阻止由颗粒磁性相互作用而发生的团聚。

如果在制备磁流体过程中,选择合适的表面活性剂,使每个磁粉表面包一层表面活性剂使之游离于载液中,那么磁粉的稳定性和磁性能会有明显的好转。

设每个磁粉表面包覆有 2nm 厚的表面活性剂,则当粒子接触时, $R-2r=4\text{nm}$,根据稳定性条件,由式 (7.2) 式计算出粒径的上限接近 12nm 。

可见,使用表面活性剂磁粉粒径的允许值扩大了。

二、范德瓦耳斯引力

当大小不规则的颗粒紧密接触时,由于偶极子与偶极子之间相互作用所产生的范德瓦耳斯引力,也会使颗粒发生聚团。由于范德瓦耳斯引力是分子间瞬间电偶极矩的相互作用力,它是粒子间普遍存在的短程相互作用力,随着分子间的距离加大,便迅速地减弱。当分子间距离为分子本身直径的 $4\sim 5$ 倍时,则该引力便减弱到几乎可以忽略不计。根据理论计算,两个三维振子的相互作用可表述为:

$$E = -\frac{1}{r^6} \frac{3x^2}{4} h\nu_0$$

式中, E 为范德瓦耳斯引力能 (为距离的函数), r 为振子平衡点间的距离, x 为极化系数 (表

征分子极化度), h 为普朗克常数, ν_0 为电荷分布的特征振动频率。

当两个球形粒子表面距离为球的半径时, 它们之间的范德瓦耳斯引力能等于热能。范德瓦耳斯引力与它们距离 6 次方成反比, 当颗粒紧密接触时, 对 r 甚小的颗粒, 范德瓦耳斯作用便显得十分重要。这种互相作用无法用热运动来克服, 在颗粒彼此碰撞过程中, 由于范德瓦耳斯作用颗粒可以凝聚成团, 使聚结稳定性下降, 破坏了磁性流体的特性。为了克服凝聚, 削弱静磁作用, 可以将磁性微粒用表面活性剂处理, 宛如在颗粒上罩上一层单分子层的外衣。表面活性剂的作用在于其极化端被强烈地吸附在颗粒表面, 形成溶剂化膜, 膜的有效厚度在 $1\sim 8\text{nm}$ 。由于导入一种熵或位阻斥力克服颗粒在短距离间的吸引, 使热运动能量将颗粒维持在分散状态。这样可以进一步避免磁性引力和范德瓦耳斯引力, 防止颗粒聚集, 可使磁流体成为稳定的胶态体系。通常要求磁性颗粒直径 D 和溶剂化膜厚度 σ 的比值 $\sigma/D > 0.20$ 。

三、重力场及梯度磁场的影响

重力场的作用是促使磁性流体中的颗粒产生沉淀, 使微粒浓度按高度分布即上稀下浓。由于浓度差又引起微粒由高浓度向低浓度方向扩散, 因此在重力场中微粒的空间分布将处于重力与扩散力动态平衡之中。由此推导得出在重力场中胶体溶液中粒子浓度梯度为:

$$\frac{dn}{dz} = \pi d^3 (\rho - \rho_c) n g / 6kT$$

式中, n 为高度 Z 处单位体积内的胶粒数, d 为胶粒直径, ρ 为胶粒密度, ρ_c 为基液密度, g 为重力加速度。

当磁性流体置于磁场梯度为 dH/dZ 的非均匀磁场中时, 可用 MdH/dZ 代替 $(\rho - \rho_c)g$, 于是得到:

$$\frac{dn}{dz} = \pi d^3 M \frac{dH}{dZ} n / 6kT$$

显然微粒直径越小, 流体梯度就越低。

当磁性流体在梯度磁场的作用下, 被吸向高磁场一侧, 若磁性流体中有非磁性体存在, 就会受到指向低磁场强度方向的浮力。因此磁性流体中的非磁性体与阿基米德的浮力一样受到磁浮力。该浮力根据磁场强度和磁流体的磁化的不同有很大区别。其浮力 F 的大小可用下式表示:

$$F = V \left[(\rho - \rho') g - \overline{M} \Delta H / 4\pi \right]$$

式中, V 为非磁性体体积, ρ 为非磁性体密度, g 为重力加速度, ΔH 为磁场梯度, ρ' 为磁流体的密度, \overline{M} 为磁流体的平均磁化强度。不难看出, 当 $F > 0$ 时, 非磁性体下沉; 当 $F < 0$ 时, 非磁性体上浮; 当 $F = 0$ 时, 则在磁性流体中浮动。

四、磁性流体粘度与外磁场的相互作用

磁性流体通常都具有粘滞性, 其粘度服从牛顿的内摩擦定律, 它与流体中的颗粒数量和外磁场大小及方向有密切关系。Rosensweig 等用因次分析研究了以 Fe_3O_4 作微粒的磁性体, 在有外磁场的作用下粘度的变化。他认为可以根据 $V\eta_0/MH$ (M 为微粒的磁化强度, H 为磁场强度, V 为剪切强度, η_0 为表面活性剂的粘度) 来确定粘度。

实验证明,在有外加磁场时,磁流体的粘度可增加4倍,液体流动方向与外加磁场方向平行时的粘度比垂直时大。液体粘度随外加磁场的增加而增大,这是因为在磁场作用下悬浮粒子流动阻力增大所致。在无磁场的情况下,悬浮粒子的运动方向与磁性流体流动方向一致,但是当磁场靠近磁流体时,磁粒子便向磁力线方向运动。磁粒子的这种运动会增大对流体流动的阻力,从而导致粘度增大。另外,从流变特性分析,磁流体的粘度,从低到高可根据磁场的强弱加以控制。同时随着外磁场的引入或去除,磁流体的粘度变化是非瞬时的,而且是发生在一定时间内的。

五、磁性流体密度对磁化强度的影响

在一定的磁场中,若不考虑粒子间的相互作用,磁性流体的磁化可以认为是固体微粒的磁化总和。因此,如果将磁性流体的密度作为变量,磁性流体的磁化强度 σ (指单位质量的磁化强度)可以近似地用下式来表示:

$$\sigma = \rho_2 \cdot \left(\frac{\sigma_s}{\rho} \right) \cdot \left(\frac{\rho - \rho_1}{\rho_2 - \rho_1} \right)$$

式中, σ 为磁流体的磁化强度, σ_s 为分散微粒的磁化强度, ρ 为磁流体密度, ρ_1 为溶剂的密度, ρ_2 为分散微粒的密度。

如四氧化三铁胶体在磁场强度为0.88T、温度20℃磁化时,磁性流体的密度对磁化强度影响很大。实验证明,这个公式和实测值符合得很好。

六、超顺磁性粒子的磁化过程服从朗之万函数

磁性流体的粒子在10nm左右,属于超顺磁性的研究范围,而超顺磁性粒子的磁化过程服从朗之万函数关系。这是因为超顺磁性所研究的最小的磁性单元是铁磁性的单畴颗粒,它的 M_s (饱和磁化强度)比一般顺磁物质要大许多。超顺磁性铁磁颗粒的磁化曲线是这样的:具有磁矩 $\mu = VM_s$ 的铁磁单畴颗粒在磁场 H 中的位能 E_H , $E_H = -VM_s H \cos \psi$,其中 V 为颗粒的体积, M_s 为饱和磁化强度, ψ 为磁化强度和磁场之间的夹角。当各向异性小($KV \ll kT$, K 为各向异性常数, k 为波耳兹曼常数, T 为绝对温度),一组小颗粒平衡时, ψ 角按波耳兹曼分布。颗粒组合的磁化曲线由朗之万函数表达为:

$$\tilde{M} / \tilde{M}_s = \coth \alpha - \frac{1}{\alpha} = L(\alpha) \quad 7.3$$

$$\alpha = \mu H / kT = VM_s H / kT$$

当 $\alpha \ll 1$ (弱磁场)时,式(7.3)可近似表示为:

$$\tilde{M} / \tilde{M}_s \approx VM_s H / 3kT$$

当 $\alpha \gg 1$ (强磁场)时,式(7.3)可近似表示为:

$$\tilde{M} / \tilde{M}_s \approx 1 - kT / VM_s H$$

可见,具有超顺磁尺寸粒子的磁性流体在不加磁场时不呈现磁性。当加一小磁场并增至

约为 0.05T 时, 则以恒定磁化率磁化, 在高场时磁性很强, 比一般顺磁性物质强得多。

七、磁性流体遵从修正的伯努利方程

当磁场施加在磁性流体时, 在液体内部产生一个体积力。磁性流体的体积力是由于磁场和每一个胶态微粒所形成的磁偶极矩相互作用而产生的。Rosensweig 对磁性流体在外加均匀磁场的情况下作出了物理过程的描述, 提出了磁性流体的伯努力方程:

$$P + \frac{\rho}{2} V^2 + \rho gh = C$$

修正为磁性流体动力学方程为:

$$P + \frac{\rho}{2} V^2 + \rho gh - \frac{1}{4\pi} \int_0^H M dH = C$$

式中, P 为压力, h 为磁流体的相对高度, ρ 为磁流体密度, M 为磁流体各点的磁化强度, V 为磁流体流速, H 为外加磁场强度, g 为重力加速度, C 为常数。

管内流动的磁性流体的能量平衡满足并遵从修正的伯努力方程。与一般的伯努力方程相比, 它附加一项负的磁能来表示 $\left(\frac{1}{4\pi} \int_0^H M dH \right)$ 。磁能项 $\frac{1}{4\pi} \int_0^H M dH$ 与其他每一项组合, 就

产生新的流体现象。从修正的伯努力方程式还可看出, 磁性流体在磁场中增加了一项与磁化强度、磁场有关的静压力, 从而使压力变大。把一个比重大于磁性流体的非磁性物体放在磁性流体内, 当把它们放进磁场时, 原先沉在底部的物体会“漂浮”到表面上来。这就是说, 磁场对磁性流体的压力、密度、离心力等施加影响, 并可使其增加或减少。另外, 在经受非均匀磁场作用下的磁性流体中, 颗粒移动和结构形成是依赖于时间的过程, 强烈地受到载液粘度、颗粒浓度和空间分布的影响。

综上所述, 在磁性流体中, 存在着粒子间的磁力吸引、范德瓦耳斯引力、重力场及梯度磁场对磁流体的影响以及磁性流体粘度与外磁场的相互作用等。这些相互作用与影响, 导致磁性微粒存在着永久性的聚集作用。因此, 在实际应用中很难制成长期稳定的磁性流体。尽管已有许多理论探讨评价这方面的问题, 但是目前尚未找到对聚集体进行定量分析的好方法和消除聚集体的有效措施。今后, 探求能保持长期稳定的磁性流体结构模型和理论分析, 仍是摆在我们面前的重要任务。

7.1.4 磁性液体的分类

磁性液体的种类较多, 分类的方法也不相同。按磁性颗粒的种类, 磁性液体一般分为三类。

一、铁氧体磁性液体

铁氧体磁性液体是纳米级的铁氧体磁性颗粒 (Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 通过界面活性剂分散在载液中形成的胶体体系。

二、金属磁性液体

金属磁性液体是纳米级的金属磁性颗粒 (Fe 、 Co 、 Ni 或 Fe-Ni 、 Fe-Co-Ni 等合金) 通过界面活性剂分散在载液中形成的胶体体系。

三、氮化铁磁性液体

氮化铁磁性液体是纳米级的氮化铁磁性颗粒 ($\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ 、 $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ 及 Fe_8N) 通过界面活性剂分散在载液中形成的胶体体系。

7.1.5 磁性液体的制备方法

磁性液体的制备方法很多, 现将具有一定工业规模的方法介绍如下:

一、铁氧体磁性液体的制备方法

1. 化学共沉降法

该方法是将二价的铁盐 (FeCl_2) 溶液和三价的铁盐 (FeCl_3) 溶液按一定的比例混合, 加入沉淀剂 (NaOH 或 KOH) 反应后, 获得粒度小于 10nm 的 Fe_3O_4 磁性颗粒, 经脱水干燥后, 添加一定量的表面活性剂剂母液, 充分搅拌混合后获得铁氧体磁性液体。铁氧体磁性液体的饱和磁化强度一般为 0.05T 。该方法能够获得粒度均匀的纳米级颗粒, 且成本低, 适合工业化生产。

2. 机械研磨法

(1) 球磨法 将 Fe_3O_4 粉末与煤油及油酸按一定比例混合在一起, 装入球磨机进行研磨, 大约需要 $5\sim 20$ 个星期, 以保证 Fe_3O_4 粒子达到胶体尺寸, 直径为 $2.5\sim 15\text{nm}$ 之间, 然后用高速离心机除去直径大于 25nm 的粗大粒子。该法虽然简单, 但耗时较长, 效率低, 费用高, 不适合大批量生产。后来有人选用非磁性的方铁矿为原料, 研磨制成胶体溶液, 然后再使其变为铁磁性, 这样可以缩短约 95% 的研磨时间。

(2) 轴承废渣再加工法 把抛光滚珠用过的废液加热到 240°C , 用煤油稀释后加热到沸点 180°C , 然后冷却至室温, 用过滤或离心的方法, 除去各种杂质得到胶体状的磁性液体。

二、金属磁性液体的制备方法

金属磁性材料 (Fe 、 Co 、 Ni 及其合金) 的饱和磁化强度远远高于铁氧体, 利用它们制备金属磁性液体, 其饱和磁化强度较高, 在应用上优于铁氧体磁性液体。但金属、合金以及包覆的复合纳米级粉末极易氧化是金属磁性液体的致命缺点。金属磁性液体有以下几种制备方法。

1. 金属羰基化合物热分解法

在含有表面活性剂的载液中添加羰基金属化合物 [$\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 或它们的混合物], 置于带有加热装置的密闭容器内, 经热分解制成纳米级 Fe 、 Co 、 Ni 或其合金颗粒, 这些颗粒经表面活性剂包覆后均匀、稳定地分散在载液中成为金属磁性液体。再有, 将含有表面活性剂的载液放入热解炉内用 N_2 或 Ar 将有机金属络合物载入混合罐内, 稀释后导入热解炉内, 经热分解制成纳米级 Fe 、 Co 、 Ni 或其合金颗粒, 这些颗粒经表面活性剂包覆后, 均匀、稳定地分散在载液中成为金属磁性液体。该法工艺简单、能耗低, 可制备高饱和磁化强度的磁性液体。

2. 等离子 CVD 法

在反应容器底部旋转溶入表面活性剂的载液, 并使容器保持在 0.133Pa 的低压状态。把能气化分解后获得铁磁性金属颗粒的有机金属化合物作为原料, 并使之气化, 与 H_2 、 N_2 或 Ar 或者它们的混合气体混合后导入到反应容器内, 在直流电场、高频电场、微波或激光的作用下产生低温等离子体。在该等离子体的作用下使气化的有机金属化合物分解生成金属原子或者金属原子团, 它们在向容器底部流动的过程中碰撞长大成纳米级金属颗粒, 经搅拌后, 这些金属颗粒被表面活性剂包覆后分散在载液中成为金属磁性液体。例如, 用含 NH_3 的混合气体可制备氮化铁磁性液体, 采用含 O_2 的混合气体可制备金属氧化物磁性液体。该法制备的磁

性颗粒粒径分布较宽, 制备装置复杂。

3. 蒸发冷凝法

在旋转的真空滚筒的底部放入含有表面活性剂的载液, 随着滚筒的旋转, 在其内表面上形成一液体膜。将置于滚筒中心部位的铁磁性金属加入, 使之蒸发。冷凝后的粒径在 2~10nm 的铁磁性颗粒被液体膜捕捉, 随着滚筒的旋转进入载液内。滚筒继续旋转, 由底部提供新的液体膜, 如此反复制备成金属磁性液体。

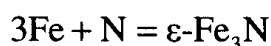
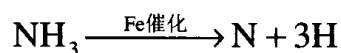
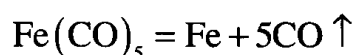
另外, 还有电解沉积法、气相还原法、水溶液还原法等可以用来制备金属磁性液体。

三、氮化铁磁性液体的制备方法

在 Fe-N 系化合物中, 随着 Fe 元素与 N 元素的比例不同, 可生成一系列的铁氮化合物。如 FeN、Fe₂N、ε-Fe₃N、γ-Fe₄N、Fe₁₆N₂ 等。Fe-N 系化合物在常温下为稳定相。作为近些年来发展起来的磁性材料, 有着广泛的应用前景, 在磁记录介质制造、磁性液体、微波吸收材料等方面具有实际应用价值。它的高饱和磁化强度、高矫顽力和比金属磁粉更好的稳定性是非常难得的。利用纳米级 ε-Fe₃N 颗粒制备的氮化铁磁性液体不但具有优良的磁性能, 而且还具有稳定的化学性能。氮化铁磁性液体是当前研究的热门课题。

1. 热分解法

其制备工艺和制取金属磁性液体大体相同。在制取磁性液体时通入适量的 NH₃, 使之与 Fe(CO)₅ 反应生成不稳定的中间化合物或在 Fe(CO)₅ 受热分解后生成的纳米级铁粉的催化作用下使 NH₃ 裂解产生原子氮。其反应如下:



生成的 ε-Fe₃N 化合物, 按着气相结晶的热力学条件进行形核、长大, 形成相应的纳米级颗粒。这些氮化铁颗粒经表面活性剂包覆后均匀分散在载液中成为氮化铁磁性液体。该方法可以制备高饱和磁化强度的磁性液体。

2. 等离子 CVD 法

该方法是从作为电极的导气管往旋转反应容器内导入由 N₂、Ar、Fe(CO)₅ 蒸气组成的混合气体。往电极加高频电压 (13.56MHz) 产生等离子, 使 Fe(CO)₅ 分解生成纳米级氮化铁颗粒。这些颗粒被容器内表面上的液体膜捕捉并均匀分散到容器底部的载液中, 形成含有氮化铁颗粒的磁性液体。

7.1.6 磁性液体的应用

磁性液体最显著的特点是把液体特性与磁性特性有机结合起来。正是由于磁性液体具有独到的特性, 人们将这种特性开发到应用上。磁性液体在应用上的工作原理如下:

- (1) 通过磁场检测或利用磁性液体的物性变化;
- (2) 随着不同磁场或分布的形成, 把一定量的磁性液体保持在任意位置或者使物体悬浮;
- (3) 通过磁场控制磁性液体的运动。

由于各个工作原理相互关联,所以应用时很少单独运用上述工作原理。以各自工作原理为主分类,其应用范围见表7.4。

表 7.4 磁性液体的基本工作原理和应用范围

基本工作原理	被利用的性质	功能	应用
物性变化	磁性	由温度引起的磁变化	温度的计量和控制
		确认位置	液面计;测厚仪
		页面变形	水平仪;电流表
		内压变化	压力传感器;流量传感器
	磁光效应	光变化	磁力传感器;光学快门(相机)
保持作用	磁力	密封	轴、管密封;压力传感器
		可视化	β 法磁畴检测;磁盘、磁带检测;探伤
	热传导	散热	扬声器;驱动器
	粘性、磁力	润滑	轴承
		阻尼	旋转阻尼;阻尼测量器;扬声器
		负载保持	加速度计;阻尼器;研磨;比重计;选矿;轴承等
流体运动	磁力、流动性	制导	油水分离;造影剂;治癌剂
	磁力	流体驱动	泵;液压变速装置
		液滴变形	传感器;传动器
	磁力、热传导	热交换	能量变换;热泵;热导管;变压器;磁制冷;MHD发电
	流动性	位置控制	显示器
		薄膜变形	界面层控制装置

一、磁液密封

磁性液体密封是近年来出现的非接触性密封新技术。如图7.4所示,该密封是由两个环形磁极和夹于磁极之间的环形永磁体及旋转轴组成。在磁极和旋转轴之间的间隙内注入磁性液体。由永磁铁、磁极和旋转轴构成的磁路使磁性液体被牢牢地吸在间隙中,形成一磁性液体“O”型环,将间隙堵住,起到防尘密封作用或阻止介质由高压侧向低压侧泄漏而达到密封。它可以封气、封水、封油、封尘、封烟雾等,是防止污染物通过的有效屏障。

磁液密封兼有接触式和非接触式密封的特点:在允许的压差范围内,能实现完全无泄漏,对易燃、易爆、剧毒和剧腐蚀性介质的密封尤其有效,在真空密封中,真空度可达 $1.33 \times 10^{-6} \text{Pa}$;适用转速范围广,轴的旋转速度从静止到低速、高速,都具有相同的密封效果,轴的最高转速可达 120000r/min ,最高线速度达 30m/s ;属于非接触式密封,无摩擦、磨损等问题,对轴的跳动、偏心和表面光洁度要求不严,整个密封结构寿命长,易于维护;磁液密封无方向性,瞬间过压,在压力回复时,磁液可自动复位;磁液密封结构的控制和辅助系统简单,磁液密封的同时又有润滑作用,因此无需外加润滑系统。

由于磁性液体本身具有独特密封结构与性能,因而能广泛地应用于多种领域。磁液密封技术在动态密封方面,主要用于半导体加工业、光纤器件、X射线仪、激光管、质谱仪、高温真空冶金炉、晶体生长设备和宇航电子设备等。在隔绝密封方面,主要用于保护精密机械、仪器、仪表,以免受环境污染。

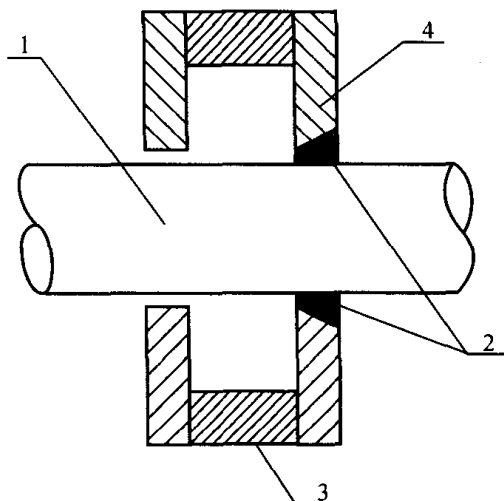


图 7.4 磁性液体轴向密封示意图

1—导磁性旋转轴；2—磁液；3—圆筒形永磁铁；4—磁极

与机械密封相比较，磁液密封有许多优点，但也有一定的适用范围。被密封介质应是气、液态或粉尘等。若介质为固态或固液混合态，均会破坏 O 形环，使密封失效。磁液的工作温度范围以 $-20^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 为宜。温度过低，磁液可能凝固；温度太高，永久磁铁磁性减弱甚至于消失，磁液迅速挥发，破坏其稳定性。

二、磁性液体研磨

随着精密机械的高性能化，对于构成精密机械的零件及电子零件、光学零件的几何精度要求越来越高。另外对于各种超硬材料的精细加工也提出很高的要求。近年来采用磁性液体研磨对上述各种零件进行精加工达到了比较理想的地步，对高技术发展有着重要的意义。

该方法是在水或者油基磁性液体中混入粒度为数微米到数百微米的磨料，通过磁力作用使磨料强制研磨加工件的表面。由于加工件在研磨过程中自身可以旋转，不管加工面是平面还是曲面均能同时研磨。与通常的加工法相比，其效率提高 15 倍。

在磁性液体中加入 Cr_2O_3 （粒度 $3\mu\text{m}$ ）磨料，研磨 $\Phi 19 \times 26$ 的热等静压 Si_3N_4 滚柱，获得 $0.005\mu\text{mRa}$ 的最小表面粗糙度，可用于精密滚柱轴承。如加入粒度为 $55\mu\text{m}$ 的 SiC 磨料及采用不锈钢锥形工具研磨内径 $< 20\text{mm}$ 的长管内表面，可获得 $0.28\mu\text{m}/\text{min}$ 的最大去除速率。用粒度为 $1\mu\text{m}$ 的 SiC 磨料和 PVA 锥形工具，可获得 $0.04\mu\text{mRa}$ 的最小表面粗糙度。为了研磨细的弯管的内表面，用旋转球获得 $20\mu\text{m}/\text{min}$ 的去除速率。用振动球能达到足够的去除率。

三、磁性液体在扬声器上的应用

由于近代音响向高品质、高性能、数字化、微型化等方向发展，要求提高扬声器的动态范围和最大声压水平，以满足音响系统高水平的需要，为此必须提高扬声器的输入功率。由于输入功率的增大，使音圈的温度相应上升，当超过允许值时音圈产生热破坏。

在扬声器空气隙内的音圈周围注入磁性液体可以改善音圈的散热条件。还可使音圈自动定位，提高扬声器的承受功率，改善频率响应，减少失真等。

采用注入磁性液体的高音扬声器、低音扬声器均已商品化。目前正研制专业音响中的超低音扬声器和汽车音响用扬声器。

四、磁性液体在潜艇推进器上的应用

螺旋桨是潜艇噪声中最主要的噪声源。各国潜艇设计者千方百计改进螺旋桨的结构设计，

来延缓和控制螺旋桨在高速推进时产生的空化噪声,但收效甚微。用磁性液体推进器代替螺旋桨推进器能大幅度降低潜艇噪声,即使在高速推进时也能保持安静地航行。推进器的外套由钛合金制成,内壁装有具有高弹性及高韧性的橡胶套,在橡胶套内充有高饱和磁化强度的磁性液体,并在橡胶套外装有一组环形激磁线圈。当电流通过激磁线圈形成脉冲电磁场,磁性液体在脉冲场作用下产生行进波,使橡胶套内壁不断“蠕动”,迫使海水从套筒前端吸入且得到加速,并以高速从后端喷出。

另外,用磁性液体和光滑的弹性胶层组成仿生的降阻降噪覆盖层包覆在潜艇表面,可使边界层中流体内的扰动衰减,它能延缓和抑制湍流的产生,使潜艇周围的海水保持层流运动。当舰尾安装磁性液体推进器,整个艇表面覆盖仿生阻尼器时,在舰首部位分开的海水则在舰尾部会合,使整个艇的边界层厚度可达1m。它能大大降低推进阻力,且使水动力噪声大为减弱,使潜艇航行达到超安静级水平。

五、磁性液体在生物医学方面的应用

磁性液体在生物医学方面的应用曾进行过两种尝试。一是将药物混在磁性液体中制成乳剂注入到血管中。在外加磁场的作用下将该乳剂移送到病灶部位进行治疗。二是用磁性液体做胃肠的X射线造影时的造影剂,然后在外加磁场的作用下进行胃肠的检查。

新近开发了一种除掉血液中特殊细胞的处理技术。对血液做化学处理使生物细胞粘覆超微磁性颗粒,从而使红血球磁化。然后,在强磁场梯度的作用下分离出红血球而将特殊细胞(肿瘤、白血病及冒名疟疾菌的细胞)除掉。该技术在人体骨髓移植方面将具有广阔的应用前景。

六、磁性液体在分离技术方面的应用

目前采用磁性液体已成功地用于比重法分离。其原理是把两种密度不同的需要分离的非磁性材料放入磁性液体中。然后在外加磁场的作用下使磁性液体的密度为上述两种物质密度的平均值时,一种物质下沉,而另一种浮起,达到分离回收的目的。

7.2 磁致伸缩材料

磁致伸缩效应及机理在3.1节中已经详细地介绍,本节主要介绍磁致伸缩材料及相关应用。

7.2.1 磁致伸缩材料概述

磁性材料由于磁化状态的改变,其长度和体积都要发生微小的变化,这种现象称为磁致伸缩。磁致伸缩的产生是由于铁磁或亚铁磁材料在居里点温度以下发生自发磁化,形成大量磁畴。在每个磁畴内,晶格发生形变,其磁化强度的方向是自发行变的一个主轴。在未加外磁场时,磁畴的磁化方向是随机取向的,不显示宏观效应。在外磁场中,大量磁畴的磁化方向转向外场,如果畴内磁化强度方向是自发行变的长轴,则材料在外场方向伸长,即正磁致伸缩;如是短轴,则材料在外场方向将缩短,即负磁致伸缩。长度为 L 的磁性体,外加磁场 H 时,相对伸缩的值 $\lambda = \Delta L/L$,即为磁致伸缩系数。

大部分材料的磁致伸缩系数只有 10^{-6} 数量级,仅相当于热膨胀系数,所以一直难以实用化。直到1940年,Ni和Co的多晶材料出现后,磁致伸缩材料才得到实用化。其中Ni的饱和磁致伸缩系数约为 40×10^{-6} ,主要应用于超声波换能器。1950年,发现了Alfer Fe-13%Al合

金, 它的磁致伸缩值达到 1×10^{-4} , 磁致伸缩材料的研究获得了一定进展。

20 世纪 60 年代, Clark 等人致力于稀土类磁致伸缩材料的研究, 并取得较大进展。通过对重稀土金属铽 (Tb) 和镝 (Dy) 与磁性过渡族金属铁、钴、镍的合金化, 提高材料的居里温度, 使在极低温度下才能发生的磁致伸缩在室温下也能发生, 并发现了具有立方 Laves 相结构的 TbFe_2 , DyFe_2 等二元稀土铁化合物, 其室温下表现出的磁致伸缩值达 2600×10^{-6} 以上。该类材料的磁致伸缩值比传统材料磁致伸缩值要大上百倍, 因此称为超磁致伸缩材料。

随后, 研究人员进一步开发出三元稀土化合物, 即 REFe_2 类合金, 其中 RE 是 Tb、Dy、Ho 等二元或多元稀土元素。具有 MgCu_2 型 Laves 相结构的二元 REFe_2 合金具有较大的室温磁致伸缩值, 但是该类材料的磁晶各向异性性能很高, 各向异性常数达到 10^6J/m^3 数量级。后来, 研究人员发现 REFe_2 的各向异性常数具有正负号, 于是利用符号相反的 REFe_2 相互补偿来获取较低磁晶各向异性性能的磁致伸缩材料。1974 年, Clark 等人成功地发现了三元稀土过渡族金属间化合物 $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_2$ 合金, 它具有磁致伸缩值高、居里温度高、磁晶各向异性性能小等优点, 目前 Terfenol-D 牌号的超磁致伸缩材料 ($\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_2$) 已经商品化应用。

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, 在伺服机构等领域中应用前景看好。从实用角度来看, 磁致伸缩材料应具备以下特性:

- (1) 变位量及产生的应力要大;
- (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。

7.2.2 超磁致伸缩材料

一、超磁致伸缩材料种类

到目前为止, 已发现的超磁致伸缩材料主要有以下几类:

(1) 稀土金属 稀土金属、特别是重稀土金属在低温下具有很大的磁致伸缩, 在 0K 和 77K 下达 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ 的量级。由于稀土原子的电子云呈各向异性的椭球状, 当施加外磁场时, 随自旋磁矩的转动, 轨道磁矩也要发生转动, 它的转动使稀土金属产生较大的磁致伸缩。但稀土金属的居里温度较低, 在室温下不能直接应用。近年来, 由于低温工程的发展, 使这种材料的应用成为可能, 人们对其又产生了新的兴趣。几种稀土金属的磁致伸缩和居里温度如表 7.5 所示。

表 7.5 几种稀土金属的磁致伸缩和居里温度

稀土金属	结构	λ_s ($\times 10^{-6}$)	测量温度 (K)	T_C (K)	轴向压力 (MPa)
Tb	Hcp	1230	78	219.5	—
Dy	Hcp	1400	78	89.5	—
Tb _{0.5} Dy _{0.5}	Hcp	5300 (单晶 b-轴)	77	—	4.89
Tb _{0.6} Dy _{0.4}	Hcp	6400 (单晶 b-轴)	77	—	7.4
		6300 (单晶 b-轴)	77	—	4.4
Tb _{0.67} Dy _{0.33}	Hcp	5750 (单晶 b-轴)	77	—	8.1

(2) 稀土—过渡金属间化合物 为了解决稀土金属居里温度低的问题, 1969 年, Callen 根据过渡金属电子云的特征, 提出稀土—过渡金属形成的化合物将具有较高的居里温度。这一想法在 1971 年得到了验证。之后, 人们发现具有 1:1、1:2、1:3、6:23、2:17 型的许多化合物具有超磁致伸缩现象, 如表 7.6 所示。

表 7.6 稀土-过渡族金属化合物的磁致伸缩系数和居里温度

化合物	结构	λ_s ($\times 10^{-6}$)	测量温度 (K)	T_C (K)
TbZn	CsCl	5400 (单晶 λ_{100})	77	210
		2000 (多晶)	77	—
SmFe ₂	MgCu ₂	-1560	室温	676~700
PrFe ₂ (含杂相)	MgCu ₂	1000	室温	500
TbFe ₂	MgCu ₂	1753	室温	696~700
TbNi _{0.4} Fe _{1.6}	MgCu ₂	1151	室温	—
TbCo _{0.4} Fe _{1.6}	MgCu ₂	1487	室温	—
DyFe ₂	MgCu ₂	433	室温	633~638
ErFe ₂	MgCu ₂	299	室温	590~595
SmFe ₃	PuNi ₃	-211	室温	650~651
TbFe ₃	PuNi ₃	693	室温	648~655
DyFe ₃	PuNi ₃	352	室温	600~612
Tb ₆ Fe ₂₃	Th ₆ Mn ₂₃	840	室温	—
Dy ₆ Fe ₂₃	Th ₆ Mn ₂₃	330	室温	545
Pr ₂ Co ₁₇	Th ₂ Zn ₁₇	336	室温	1160~1200
PrAl ₂	MgCu ₂	2500	4.2	—
SmAl ₂	MgCu ₂	>500	4.2	—

(3) 非晶薄膜合金 近年来, 许多研究者采用溅射方法制备了稀土-过渡金属非晶薄膜, 并对薄膜的结构和磁致伸缩进行了研究。发现非晶薄膜具有良好的软磁性能, 其在低磁场下的磁致伸缩显著提高, 这对于磁致伸缩材料的实际应用具有重要意义。目前, 磁致伸缩非晶薄膜材料的研究已成为热点课题。

(4) 稀土氧化物 发现稀土金属具有巨大的磁致伸缩以后, 使人们想到稀土金属的氧化

物也可以产生类似的磁致伸缩效应。研究表明, 一些稀土氧化物在低温下具有很大的磁致伸缩, 如 $\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 在 4.2K 时, 磁致伸缩 (λ_{111}) 为 2460×10^{-6} , 在 78K 时, 为 560×10^{-6} 。

(5) 钢系金属化合物 具有立方和六角结构的钢系元素与铁及其他元素形成的化合物在低温下也具有较大的磁致伸缩, 有的甚至超过了稀土化合物。但这些化合物的居里温度只有 100K 左右, 难以在工程中实际应用。

二、Tb-Dy-Fe 系超磁致伸缩材料

1. Tb-Dy-Fe 系合金的磁致伸缩特性

在所有发现的超磁致伸缩材料中, 稀土-过渡金属系是最具有应用前景的化合物系。而其中, REFe_2 系立方 Laves 相的化合物不仅磁致伸缩应变大, 而且居里温度也较高, 是最主要的合金系。但是 REFe_2 合金的磁晶各向异性性能很高, 各向异性常数达到 10^6J/m^3 数量级, 使用时需要强磁场及大型电磁铁, 因此实际应用存在一定的困难。为了能在低磁场下达到超磁致伸缩效果, 人们将不同的 REFe_2 合金相混合, 开发出实用的超磁致伸缩合金。 REFe_2 的各向异性常数有正有负, 于是利用符号相反的 REFe_2 相互补偿, 可以获取较低磁晶各向异性性能的磁致伸缩材料。表 7.7 中给出了几种 REFe_2 合金的磁晶各向异性常数和磁致伸缩系数的正负性。

表 7.7 几种 REFe_2 合金的磁晶各向异性常数和磁致伸缩系数的正负性

	TbFe_2	DyFe_2	HoFe_2
λ_s	+	+	+
K_1	-	+	+
K_2	+	-	-

据表, 如能将 Tb、Dy、Ho 适当地组合起来, 就能制成磁致伸缩系数为正, 磁晶各向异性常数接近于零的合金。就这样, 人们开发出了在较低磁场下也能获得大的磁致伸缩的多元合金。研究表明: 有最佳磁致伸缩特性和实用价值的是被称为 Terfenol-D 的 Tb-Dy-Fe 系合金。在该系列中有许多新的超磁致伸缩合金品种, 如日本 TOSHIBA 研制的 $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}(\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y)_2$ 系, 用反铁磁性的 Mn 部分取代 Fe 后, 显示出优异的磁致伸缩特性。Terfenol-D 和其他磁或电致伸缩材料的比较见表 7.8。

表 7.8 几种磁或电致伸缩材料的特性

材料名称	弹性模量 ($10^{10} \text{N}\cdot\text{m}$)	声速 ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	居里温度 (K)	磁(电)致伸缩 10^{-6}	机电耦合因子 (k_{33})	能量密度 ($\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$)
Terfenol-D	2.65	1690	387	1500~2000	0.72	14000~25000
纯镍	20.6	4900	354	33	0.16~0.25	
Hiperco	20.6	4720	1115	40	0.17	
压电陶瓷 1 号	11.3	4150	125	80	0.45	960
压电陶瓷 2 号	11	3100	300	400	0.68	960

机电耦合系数 k_{33} : 它是表征磁致伸缩材料或器件把电磁能转换成机械贮存能的效率的量度。

由表可知: Terfenol-D 的应变值很大, 比镍的大 40~60 倍, 比压电陶瓷的大 5~8 倍; 能量密度高, 比镍的大 400~500 倍, 比压电陶瓷的大 10~14 倍; 机电耦合系数数大; 声速低,

约为镍的 $1/3$ ，压电陶瓷的 $1/2$ ；居里点温度高，工作性能稳定。对大功率而言，即使瞬间过热都将导致压电陶瓷的永久性极化完全消失，而 Terfenol-D 工作到居里点温度以上只会使其磁致伸缩特性暂时消失，冷却到居里点温度以下时，其磁致伸缩特性又可完全恢复。这种材料制成的换能器，适合在远程声纳和其他低频水声系统中应用。由于这些特性，这种材料在高新技术领域引起了人们的广泛重视。

2. 磁致伸缩与合金组成的关系

$\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}$ 合金中，室温下的磁致伸缩随稀土组元和铁组元浓度的变化而变化。对于 $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_{2-y}$ 合金，在 $y=0.15$ 和 $y=0.025$ 处各出现一个磁致伸缩峰值，对于 $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_2$ 合金，当 $x=0.7$ 时，磁致伸缩也出现一个峰值，表明该成分的合金具有很低的磁各向异性。对于四元系合金，第四组元 Mn 对合金磁致伸缩性能也有影响，在 Mn 含量约为 0.125 时出现峰值。

3. 磁致伸缩与温度的关系

稀土-铁化合物随着成分、组元的变化及温度的改变，会产生自旋再取向，易磁化轴方向也会发生变化。一些文献报道了 $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_y$ 合金的磁致伸缩与温度、磁场的关系，低温下由于磁矩再取向，使 $\langle 111 \rangle$ 方向上的 λ_{111} 降低。高温下，随温度升高，磁致伸缩基本是直线下降。

4. 磁致伸缩与预应力的关系

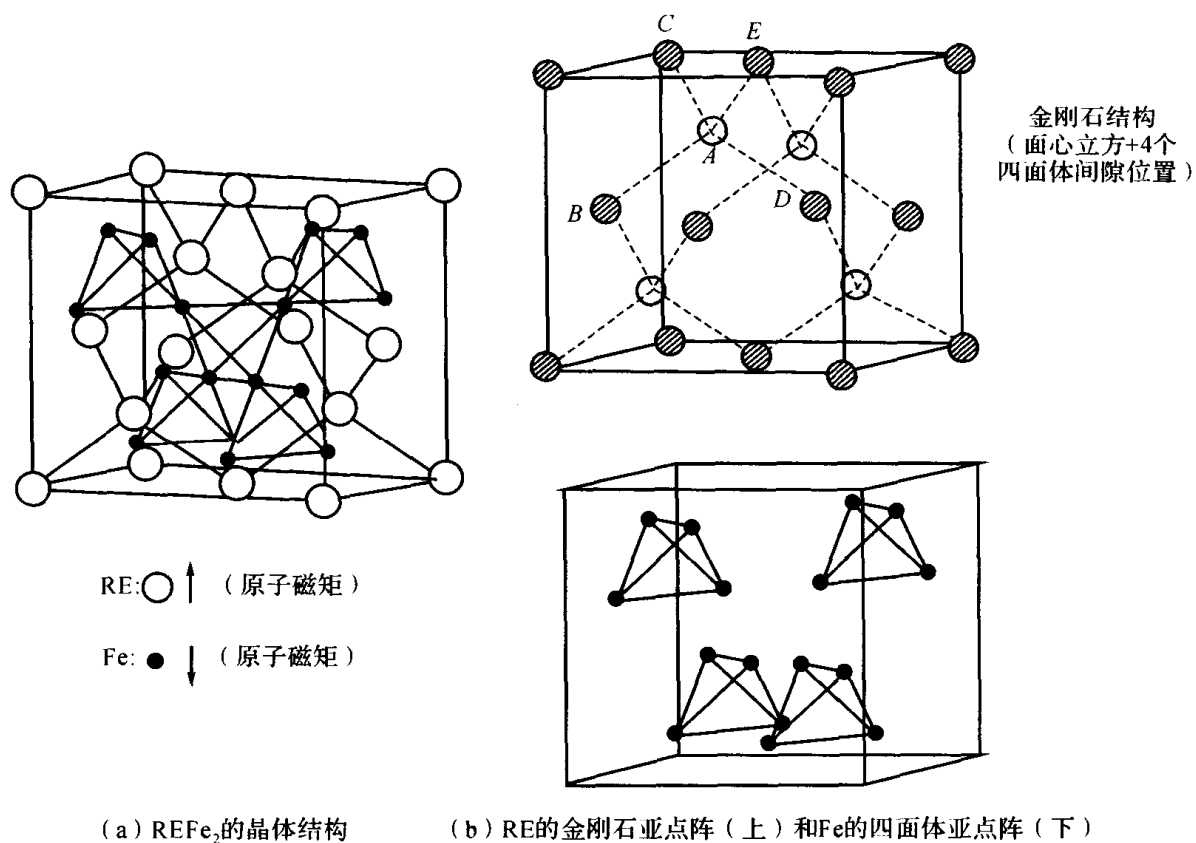
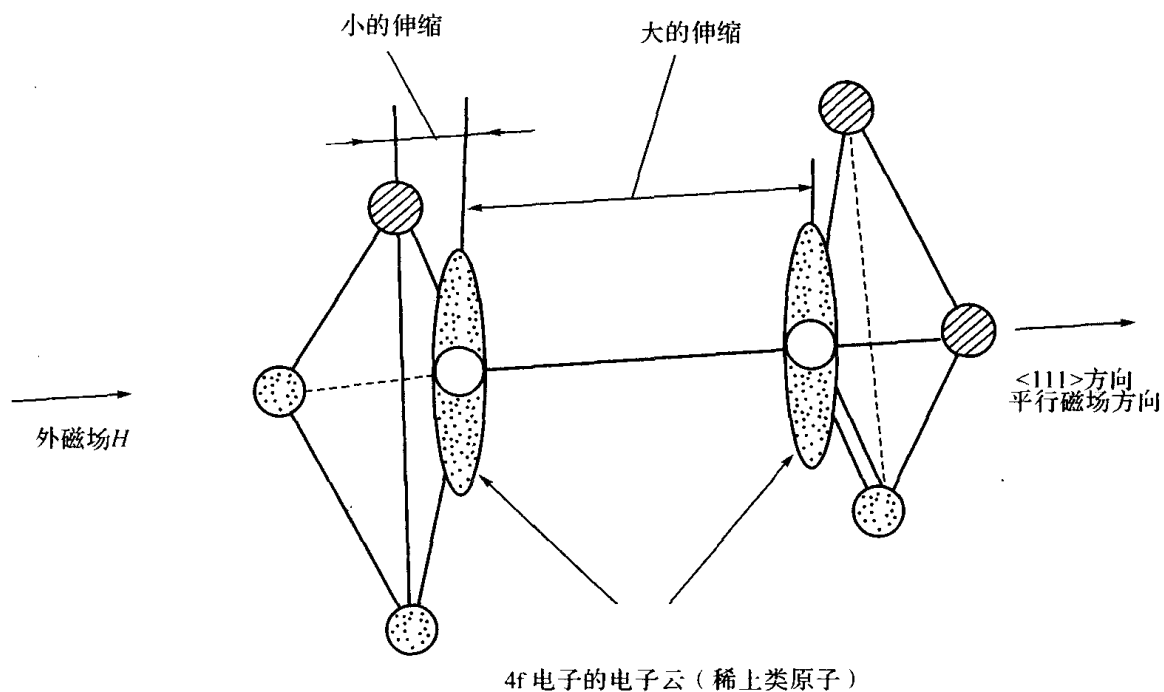
稀土-铁合金外加预应力时，磁性体会发生变形，磁化和磁各向异性发生变化，可获得更理想的磁畴排列，从而提高磁致伸缩特性。在磁场作用下，会产生磁致伸缩的跃变效应。跃变效应与合金取向度有关，取向度高（如单晶）最易发生跃变效应。磁致伸缩跃变效应的机理是：无外磁场时，磁畴在外压力作用下，沿 $\langle 111 \rangle$ 优先排列，当有外磁场时，磁畴发生大部分的突然转向，产生强制的磁致伸缩跃变。

7.2.3 超磁致伸缩的产生机理

目前普遍认为，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。下面以稀土元素与铁的金属间化合物 REFe_2 为例，简述超磁致伸缩产生的机理。

铁与稀土元素的金属间化合物 REFe_2 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），而 TbFe_2 和 DyFe_2 属于 MgCu_2 结构。图 7.5 为稀土-铁化合物 MgCu_2 型结构的一个晶胞，稀土原子占据 Mg 的位置，具有四面体对称，铁原子占据 Cu 的位置。稀土原子构成金刚石结构，其在面心立方结构的基础上还有 4 个稀土原子占据 8 个小立方单元中的 4 个，如图 7.5 (b) 上图所示，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；Fe 原子以四面体为单元填入金刚石结构的另外 4 个小立方单元中，构成图 7.5 (a) 所示的 REFe_2 结构。

在同一晶胞中，稀土原子的自旋磁矩与相邻的稀土原子平行而与相邻的铁原子的自旋磁矩反平行。铁亚晶格的各向异性比稀土亚晶格的各向异性小得多，因而常常把它忽略或作为微扰来处理。因此，稀土-铁化合物室温下的超磁致伸缩和磁各向异性都来源于稀土原子。稀土原子复杂的 4f 电子自旋结构及其较大的自旋轨道耦合使得稀土原子拥有较大的原子磁矩 ($9 \sim 10\mu_B$) 和巨大的磁各向异性，这正是产生超磁致伸缩的内禀条件。

图 7.5 REFe_2 构成的 Laves 相中 MgCu_2 结构图 7.6 Laves 相型 REFe_2 的超磁致伸缩模型

在 Laves 相中, 不同的晶体学方向原子的排列不同。图 7.6 中所示的 $\langle 111 \rangle$ 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。我们知道, 稀土元素之所以显示磁性是基于其 4f 电子, 其 4f 电子的电子云为一扁平区域。如果从外部施加磁场, 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。

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 7.7 所示的伸长。因此,对于实际应用来说, $\langle 111 \rangle$ 方向效果最好。

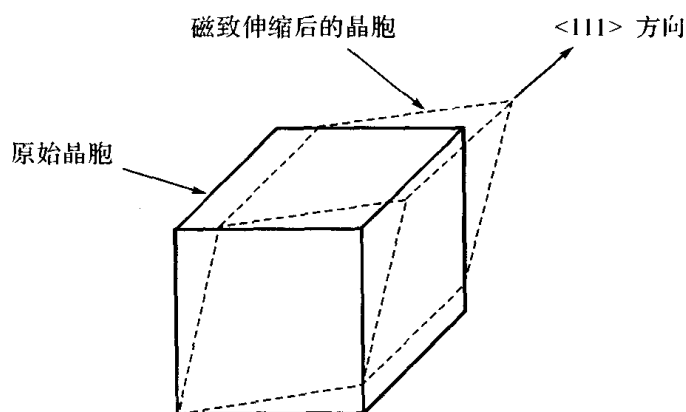


图 7.7 REFe_2 晶胞发生 $\langle 111 \rangle$ 方向磁致伸缩后的变形

7.2.4 超磁致伸缩合金的制备

一、合金棒材、定向晶及单晶的制备

1. 棒材制备的主要方法

(1) 压力差法

将已配制熔炼好的母合金放于坩埚内,坩埚置于可抽真空和加压的容器里。容器上部通过密封环插入可移动的带石英管的杆。抽真空,熔化合金并保温一定时间。将石英管插入熔体中,充氩加压将熔体压入石英管中,冷却后即成棒材。

(2) 合金熔体顺序凝固法

坩埚底部有一孔,用于浇注。用氧化铝热电偶保护管从上方插入注孔作为注塞棒。坩埚孔下部安装铸模,铸模底部安装水冷铜盘。加热熔化坩埚中的合金并保温一定时间,然后提起注塞棒,使合金充满铸模并自下而上定向凝固,可制备具有晶粒取向的合金棒材。

2. 定向晶及单晶制备的主要方法

(1) Bridgman 法

一般将预先熔炼的母合金放于适当的坩埚中,用电阻丝或高频感应加热熔化合金,然后以一定的速度使坩埚下降或使热源上移,进行单向凝固以得到定向晶或单晶。晶体取向为 $\langle 112 \rangle$ 方向。

(2) 区熔法

该法分为垂直悬浮区熔法和水平区熔法。先将合金熔炼成棒材,然后用感应加热进行区域熔化,以得到定向晶或单晶。晶体取向为 $\langle 112 \rangle$ 方向。

(3) 提拉法

将预先制备的合金置于坩埚中,用电阻丝、高频感应或电弧加热熔化合金,用籽晶以一定速度向上提拉,熔体逐渐固化而生长出定向晶或单晶。所提拉的晶体也具有 $\langle 112 \rangle$ 取向。

常用的 Terfenol-D 合金的产业化制备方法主要是区熔技术和改进的 Bridgman 技术,前者获得直径 3~7mm 的孪生单晶,性能较高。后者得到直径 8~50mm 的定向晶,性能稍低。

二、粉末冶金制备

1. 合金粉末直接烧结法

该法又分固相烧结法和液相烧结法。先将组成元素稀土金属和铁用电弧炉或感应炉熔炼成合金,于 1000℃ 均匀化处理。破碎并球磨成几十微米的颗粒,经丙酮清洗并真空干燥后,将粉末装入橡皮管中,等静压成型,压制出的样品用钽箔包好,放入真空炉中于一定温度下烧结若干时间即成产品。产品质量与工艺过程有关,可得到 97% 的理论密度的烧结体。

2. 磁场热处理烧结法

原始合金也用熔炼方法先配制,并经均匀化处理。合金球磨成粉末后,用丙酮清洗并真空干燥。将粉末装入一定尺寸的橡皮管中,在橡皮管两端加上一个直流磁场,并叠加交流磁场,使粉末产生振动,以便更容易使粉末定向。也可将交流磁场换为脉冲磁场。在磁场中机械加压压实粉末。压实体用钽箔包裹,置于真空炉中加热到一定温度,烧结若干时间。这样得到的样品具有较高的密度。经过磁场处理烧结的合金,往往具有 $\langle 111 \rangle$ 易磁化轴的取向。

3. 其他粉末冶金方法

用真空感应炉熔炼合金,熔体以 102~103℃/s 的冷速急冷成小于 15μm 的非晶态,再进行晶化热处理,得到的结晶态微粒,然后用粉末烧结方法制成样品。

粉末冶金方法的优点是:①由于超磁致伸缩合金是金属间化合物,相当脆,不能用常规方法制备、成型及加工。而粉末冶金法却可以制备出具有复杂形状及各种尺寸的产品,在商业上具有吸引力;②通过对合金原料预先磁场定向处理,可以生产出具有晶体取向的合金材料,而其成本低于一般的区熔技术。

粉末冶金方法的缺点是:①粉末冶金过程导致不理想的显微组织;②粉末冶金过程中会掺入氧,损害合金性能,导致产品的磁致伸缩特性一般低于铸造法产品的性能。

总之,制备工艺的不同,将影响合金显微组织结构和纯度,从而影响其磁学性质。稀土金属性质活泼,高温下氧化反应剧烈,在冶炼温度 1100℃~1800℃ 下,稀土金属的蒸气压已达 1~1013Pa,因此稀土-铁超磁致伸缩材料的冶炼过程不能在高真空和过高温条件下进行,而必须适当控制温度及在高惰性气体保护下操作,其工艺的复杂性使人们积极开展对其冶炼工艺的研究。采用粉末烧结、粉末粘结、快淬法、气相沉积法等制备的产品,超磁致伸缩性能目前低于熔炼法制备的材料。

7.2.5 磁致伸缩材料的应用

一、磁致伸缩材料的应用基础

磁致伸缩材料的应用主要涉及到以下几种物理效应:

(1) 磁致伸缩效应 (Joule 效应): 磁性体被外加磁场磁化时,其长度发生变化,可用来制作磁致伸缩制动器。

(2) 磁致伸缩逆效应 (Villari 效应): 对铁磁性材料施加压力或张力,材料在长度发生变化的同时,内部的磁化状态也随之改变,即磁致伸缩的逆效应,可用于制作磁致伸缩传感器。

(3) ΔE 效应: 磁致伸缩材料由于磁化状态的改变而引起自身杨氏模量发生变化的现象,可用于声延迟线。

(4) 魏德曼效应 (Viedemann 效应): 在磁性体上形成适当的磁路,当有电流通过时,磁

性体发生扭曲变形的现象,可用于扭转马达。

(5) 魏德曼逆效应 (Anti-Viedemann 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,可用于扭转传感器。

正是利用上述效应,磁致伸缩材料才能广泛地应用于超声波、机器人、计算机、汽车、致动器、控制器、换能器、传感器、微位移器、精密阀和防震装置等领域。

二、声学领域的应用

1. 声纳系统

目前,电磁波常被用于通讯和探测等方面。但在水下,它却因衰减过快而无法利用,于是人们利用声波及超声波讯号来进行水下通讯、探测、遥控等工作,声纳就成为潜艇的口、眼。这对材料的要求极高。早先采用的都是压电材料,但它们有以下缺点:(1)机电转换系数低(0.45~0.68),输出功率低;(2)响应频率高,信号在水下衰减快、传输距离小;(3)在数千伏的高压下工作,安全性差。

自从大应变和低响应频率的 REFe_2 压磁材料出现以来,这些问题得到了根本解决,声纳性能大大改善,海底探测距离已达到数千公里。图7.8是超磁致伸缩材料的应用原理图。由驱动线圈提供磁场, Terfenol-D棒材的长度会发生变化,从而将电能转换成声波或机械能输出。

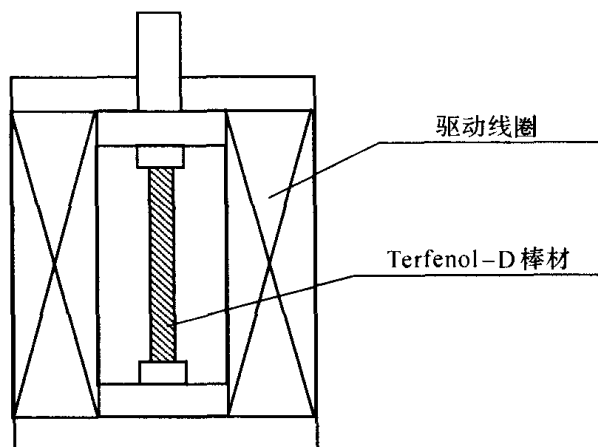


图7.8 超磁致伸缩材料应用原理图

除了在军事方面的应用,声纳还广泛应用于民用领域。在海洋业中,磁致伸缩材料可被开发用于海洋捕捞,海底测绘。地质上,可用于矿藏勘探、油井测探。在汽车工业中,可被用于超声邻近传感器和超声焊接。在材料领域,它被用于超声波无损探伤。在医学上,它可用做超声全息摄像,超声体外排石和心音搏脉传感器。在电器方面,日本用超磁致伸缩材料研制出小型扬声器。此外,它还可被用于激光、CD唱机的聚焦控制。

2. 声延迟线

REFe_2 等化合物的弹性模量 E 随磁场的改变变化极大, TbFe_2 , SmFe_2 和 $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$ 多晶的 $\Delta E/E$ 分别可达240%, 214%和148%,而Ni, Fe仅分别为6%~18%和0.4%。由于 E 的变化,声速 v 也随磁场发生显著改变,在4.3kOe磁场中, Terfenol-D中声速变化($\Delta v/v$)达57%~60%,最高则可达85%,而在Ni中变化仅为6%~9%。利用这种效应,美国人 Arthur.E.Clark 研制成可变延迟线。另外,利用磁致伸缩效应所产生的表面弹性波,还可做出智能滤波器。

三、伺服领域的应用

伺服机构是将电信号及磁信号等的能量变换为机械能的机构,利用材料的磁致伸缩效应

开发的伺服器件已有很多。

利用 REFe_2 材料的低场大应变、大输出应力、高响应速度 ($100\mu\text{s}\sim 1\text{ms}$) 且无反冲的特征, 可以制成结构简单的微位移致动器, 广泛用于超精密定位、激光微加工、精密流量控制、原子力显微镜、数控车床、机器人和阀门控制等方面。

图 7.9 是单纯利用磁致伸缩尺寸变化对喷嘴进行控制的示意图。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, 该磁场控制棒伸缩, 由于棒前端加工成圆锥状, 即可通过磁致伸缩量的大小精细调整控制棒与喷嘴之间的间隙, 来调节喷嘴流量。类似这种精细位置的控制在各种机器设备中应用广泛。

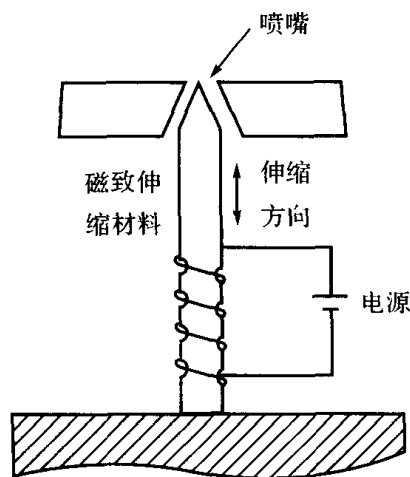


图 7.9 喷嘴控制示意图

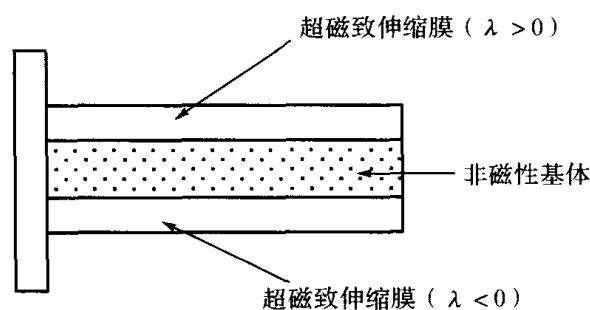


图 7.10 薄膜型超磁致伸缩微执行器原理示意图

薄膜型超磁致伸缩微执行器的开发与应用是目前研究的一个热点。这类执行器是采用一些传统的半导体工艺, 在非磁性基片 (通常为硅、玻璃、聚酰亚胺等) 的上、下表面采用闪蒸、离子束溅射、电离镀膜、直流溅射、射频磁控溅射等方法分别镀上具有正 (如: Tb , Fe)、负 (如: Sm , Fe) 磁致伸缩特性的薄膜制成, 如图 7.10 所示。当在长度方向外加磁场时, 产生正磁致伸缩的上表面薄膜伸长, 而产生负磁致伸缩的下表面薄膜缩短, 从而带动基片偏转和弯曲以达到驱动的目的。

此外, REFe_2 高能量密度的特性还可用于制作高能微型马达和其他机械功率源。例如采用 REFe_2 磁致伸缩材料制成的直线执行器, 可以用来替代传统的步进马达用在计算机外设上, 如计算机打印头、磁盘寻道头和显示屏等。

四、力学传感领域

利用磁致伸缩材料的磁致伸缩逆效应和魏德曼逆效应, 可以用来做力学传感器, 测量静应力、振动应力、扭转力和加速度等物理量。

1. 静应力传感领域

利用应变而导致磁特性的变化从而输出电压发生变化的现象, 用于磁应变传感器检测料斗的料位。把测力器放在料斗支撑部位, 当有负载 (传感器自重加上内装物重) 加上时, 传感器端子间就产生与此成比例的输出电压及信号, 经放大比较后自动触发上/下限位开关从而实现料位的在线监测和实时控制。

2. 振动、冲击应力传感器领域

在机器人领域中, 通常的磁致伸缩器件原型有 3 种, 如图 7.11 所示。以图 7.11 (c) 为例,

当传感器处于受力状态时, x 方向和 y 方向上的磁场不再均匀分布, 这样就会在输出线圈中产生磁通, 激发线圈上成比例的 2 次电压信号。利用它做的传感器, 可精确感受 0.01g 的质量。

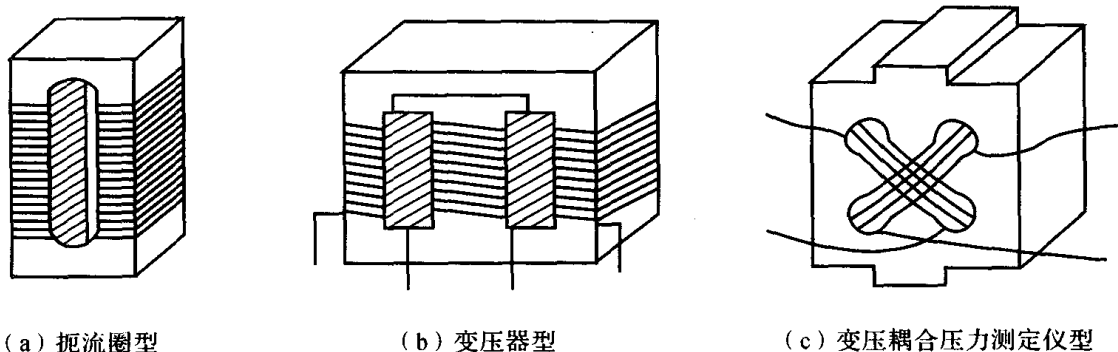


图 7.11 磁致伸缩型传感器的结构原理

3. 扭矩传感领域

用磁致伸缩薄膜可做成动态范围大、响应快的扭矩传感器, 其灵敏度比传统金属电阻薄膜制成扭转应变计高 10 倍。用磁头和镀镍磁致伸缩棒可做成可测瞬间扭力的非触型扭转传感器, 该器件精度可达 $3.5\text{mV/N} \cdot \text{m}$, 可广泛用于轴承、感应电机等超微转矩检测中。

利用其逆效应(机械能反转为磁能)原理, 可为马达和精密仪器设计阻尼减震系统。在这方面, 已经研制了用于原子能发电所的配电管用超磁致伸缩防震装置, 并将开发用于建筑的防震装置。对于未来的运载工具有人提出了用 Terferol-D 伺服阀控制液压柱产生阻尼的想法。此外在航空航天领域, 压磁材料还可应用于飞机智能结构上的冲击振动的在线监测。

7.3 磁电阻材料

7.3.1 磁电阻效应

在外磁场作用下材料的电阻发生变化, 这种现象称为磁电阻 (Magnetoresistance, MR) 效应。表征 MR 效应大小的物理量为 MR 比, 其大小常用以下两式之一来表示:

$$\eta = \frac{R(T, H) - R(T, 0)}{R(T, 0)} = \frac{\rho(T, H) - \rho(T, 0)}{\rho(T, 0)} \quad 7.4$$

$$\eta = \frac{R(T, H) - R(T, 0)}{R(T, H)} = \frac{\rho(T, H) - \rho(T, 0)}{\rho(T, H)} \quad 7.5$$

其中, η 为磁电阻系数; $R(T, 0)/\rho(T, 0)$ 、 $R(T, H)/\rho(T, H)$ 分别代表温度 T 时, 磁场依次为零和 H 时的电阻/电阻率。除非特殊说明, 本书中材料 MR 效应的大小均由式 (7.4) 计算得到。金属的 MR 比通常比较小, 一般不超过 2%~3%。如果外加电流方向与磁场方向平行, 此时材料的 MR 效应称为纵向 MR 效应; 如果电流方向与磁场方向相反, 则称之为横向 MR 效应。

根据 MR 效应的起源机制, 材料的磁电阻特性可分为两类: 正常磁电阻 (Ordinary Magnetoresistance, OMR) 效应和反常磁电阻效应。

OMR 效应也称为正常磁电阻效应, 存在于所有磁性和非磁性材料中, 它是由于载流子在磁场中运动时受到 Lorentz 力的作用, 产生回旋运动, 从而增加了电子受散射的几率, 使电阻

率上升,它与电子的自旋基本无关。OMR 在低场下的数值一般很小,但在某些非磁性材料中,例如在金属 Bi 膜和纳米线、非正分的 Ag_{1-x}Te 块体和薄膜及非磁性的 Cr/Ag/Cr 薄膜中,可观察到大的 OMR 效应。由于 OMR 效应没有磁滞现象,可以避免巴克豪森噪声,因而已经有 OMR 材料开发成商品化产品。

反常 MR 效应是具有自发磁化强度的铁磁体所特有的现象,其起因被认为是自旋-轨道的相互作用或 s-d 相互作用引起的与磁化强度有关的电阻率变化,以及畴壁引起的电阻率变化。因此,反常 MR 效应有三种机制:第一种是外加强磁场引起自发磁化强度的增加,从而引起电阻率的变化,其变化率与磁场强度成正比,是各向同性的负的 MR 效应;第二种是由于电流和磁化方向的相对方向不同而导致的 MR 效应,称为各向异性磁电阻 (Anisotropic Magnetoresistance, AMR) 效应;第三种是铁磁体的畴壁对传导电子的散射产生的 MR 效应。

在铁磁体中, $\text{AMR} = (\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}) / \rho_0$, 其中 ρ_{\parallel} 为与磁场平行的电流方向的电阻率, ρ_{\perp} 为与磁场垂直的电流方向的电阻率, ρ_0 为铁磁材料在理想退磁状态下的电阻率。室温下,坡莫合金 $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ 的 AMR 为 2.5%。由于 AMR 具有小的饱和场 ($H_s \approx 10\text{Oe}$), 大的磁电阻值和高的磁场灵敏度 ($S = \text{MR} / \Delta H$), 目前它在读出磁头及各类传感器中有着广泛的应用。

Thomson 最早于 1856 年发现铁磁多晶体的各向异性磁电阻效应,但是由于科学发展水平及技术条件的局限,数值不大的各向异性磁电阻效应并未引起人们太多关注。1988 年, Baibich 等人在由 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。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庞磁电阻 (Colossal Magnetoresistance, CMR) 效应,其 MR 值比 GMR 效应还大, $\eta = \Delta R / R$ 可达 $10^3 \sim 10^6$ 。新近发现的隧道结巨磁电阻 (Tunnel Magnetoresistance, TMR) 效应,进一步引起世界各国的极大关注。IBM 和富士公司已研制出 $\Delta R / R$ 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。

7.3.2 金属超晶格的 GMR 效应

一、金属超晶格实现 GMR 效应的条件

1988 年 Baibich 等首次发现 $(\text{Fe/Cr})_N$ 多层膜磁性能超晶格中高达 50% 的巨磁电阻效应。后来,在过渡金属 Fe、Co、Ni 磁性薄膜与 Cr、Cu、Ag、Au、Ru、Mo 等非磁性薄膜所组成的多层膜系统中, GMR 效应被广泛观察到。研究发现,由 3d 电子过渡族金属铁磁性元素或其合金和 Cu、Ag、Au 等导体层构成的金属超晶格,在满足下述三个条件的前提下,可以观测到 GMR 效应:

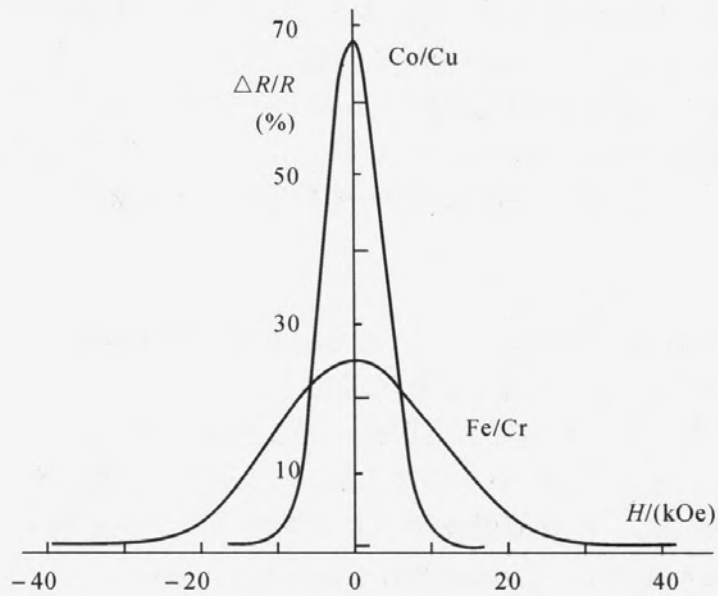
(1) 在铁磁性导体/非磁性导体超晶格中,构成反平行自旋结构。相邻磁层磁矩的相对取向能够在外磁场作用下发生改变。更一般地说,体系磁化状态可以在外磁场作用下发生改变。

(2) 金属超晶格的周期应比载流子的平均自由程短。

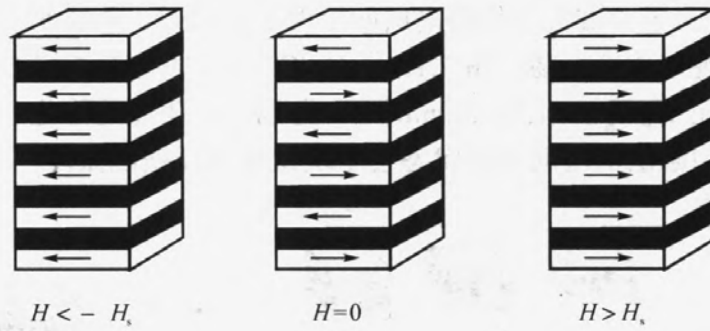
例如, Cu 中电子的平均自由程大致在 34nm 左右,实际上, Cr 及 Cu 等非磁性导体层的厚度一般都在几纳米以下。

(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。

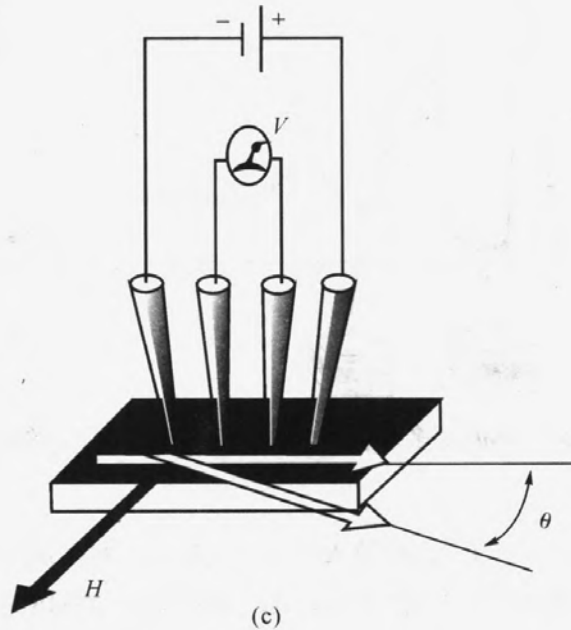
在满足上述条件的铁磁性导体/非磁性导体超晶格中,发现了巨磁电阻效应,如图 7.12 所示。



(a)



(b)



(c)

图 7.12 巨磁电阻效应

(a) Fe/Cr, Co/Cu 多层膜的电阻变化率与外磁场关系曲线;

(b) 多层膜结构示意图;

(c) 四探针法测电阻示意图。

早期存在 GMR 现象的多层膜样品,都是用分子束外延法(MBE)制备的,这是一种超高真空镀膜技术,在镀膜过程中,平均每分钟才形成一个单原子层,需要十分复杂、精密而且价格昂贵的设备,限制了 GMR 的研究范围。1990 年,美国 IBM 公司的 S.S.Parkin 等人在用磁控溅射法制取的多晶 $(\text{Fe/Cr})_N$, $(\text{Co/Cu})_N$ 多层膜中观察到了 GMR 现象和层间耦合振荡。从此, GMR 的研究工作得到了极大的推进,因为磁控溅射法的设备简单、价格低廉。同时,这也使 GMR 材料的广泛应用成为可能。

二、金属超晶格 GMR 效应的特点

通过对金属超晶格 GMR 效应的研究,发现金属超晶格的 GMR 效应与上节所讨论的坡莫合金所显示出来的 MR 效应完全不同,主要表现在:

(1) 电阻变化率大,其中 Cu/Co 多层膜的电阻变化率可达 70%;

(2) 随磁场增强,电阻只是减小而不是增加。一般磁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。而金属超晶格 GMR 效应则不然,无论外加磁场与电流方向如何,磁场造成的效果都是使电阻减小;

(3) 电阻变化与磁化强度-磁场间所成的角度无关;

(4) GMRE 效应对于非磁性导体隔离层的厚度十分敏感。金属超晶格的 MR 比随着非磁性层厚度的变化而出现周期性振荡。图 7.13 是 Co/Cu 多层膜系统 GMR 随 Cu 层厚度 t_{Cu} 变化的曲线。可以看到,在 $t_{\text{Cu}}=0.9, 1.9, 3.0\text{nm}$ 处,分别有一明显的峰值,不仅如此,随非磁层厚度的变化,多层膜中磁层的层间耦合状态也出现铁磁 \leftrightarrow 反铁磁振荡,对应于 GMR 峰值处,层间耦合为反铁磁状态。

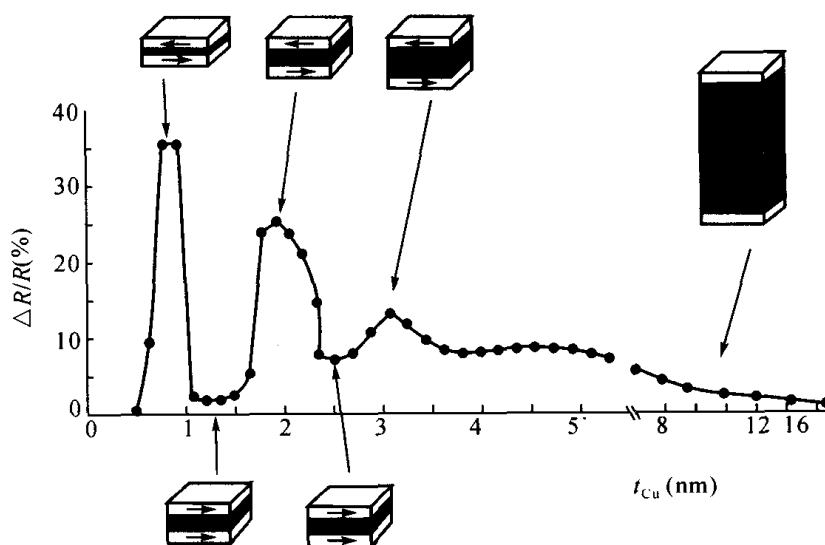


图 7.13 Co/Cu 多层膜的 $\Delta R/R$ 与 Cu 层厚度 t_{Cu} 的关系曲线

(5) 具有积层数效应。

决定磁性金属多层膜总厚度的周期数 N 是多层膜结构方面的一个重要的量。多层膜 GMR 值的大小通常与它有很大的关系。实验表明,随 N 的增加, GMR 值也增大,当 N 达到一定值时, GMR 值趋近饱和。

图 7.14 给出了 Fe/Cr 多层膜的 GMR 效应。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。在 Fe 膜厚度为 3nm, Cr 膜厚度为 0.9nm, 积层周期为 60 时,所构成的超晶格的 GMR 值可达 50%。

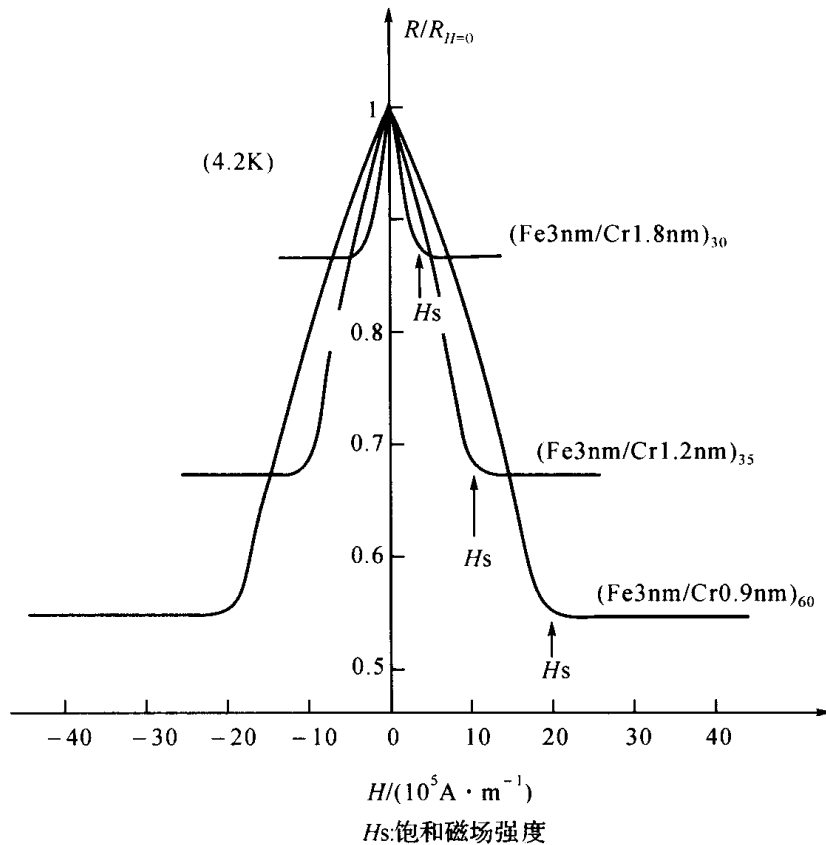


图 7.14 Fe/Cr 多层膜的 GMR 效应

三、金属超晶格 GMR 效应的起源

由于金属超晶格 GMR 效应表现出与坡莫合金中截然不同的特点,可以确定其应具有不同的产生机制。对于磁性多层膜的巨磁电阻效应,可利用二流体模型进行定性解释。

早在 1856 年,英国著名物理学家 W.汤姆逊就发现了磁电阻现象,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 提高了能带劈裂交换模型,如图 7.15 所示。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 电子能带降低到费米能级以下,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性过渡金属元素原子磁矩的非整数性。

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。

目前,关于 GMR 起因的理论模型,是以 Mott 的铁磁金属电导理论为基础的。这里介绍关于磁性金属多层膜 GMR 起因模型的简要图像,如图 7.16 所示。它可以使大家对多层膜 GMR 的起因有一个定性的了解。

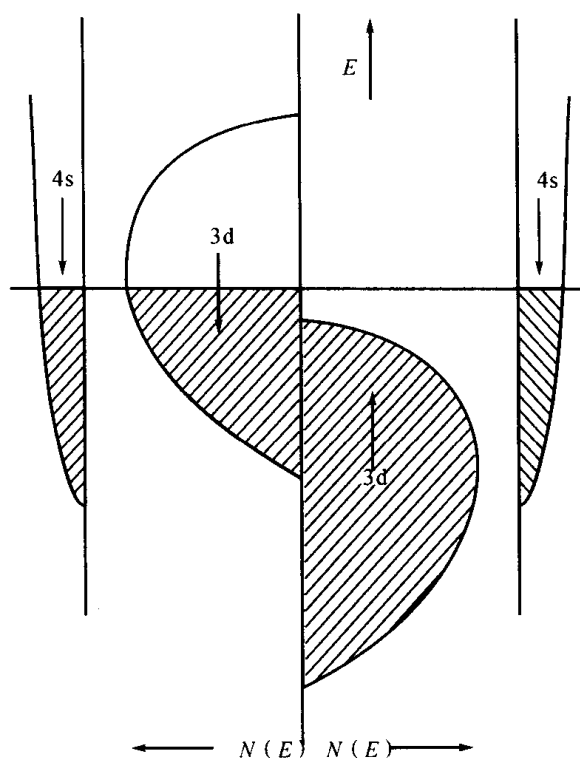
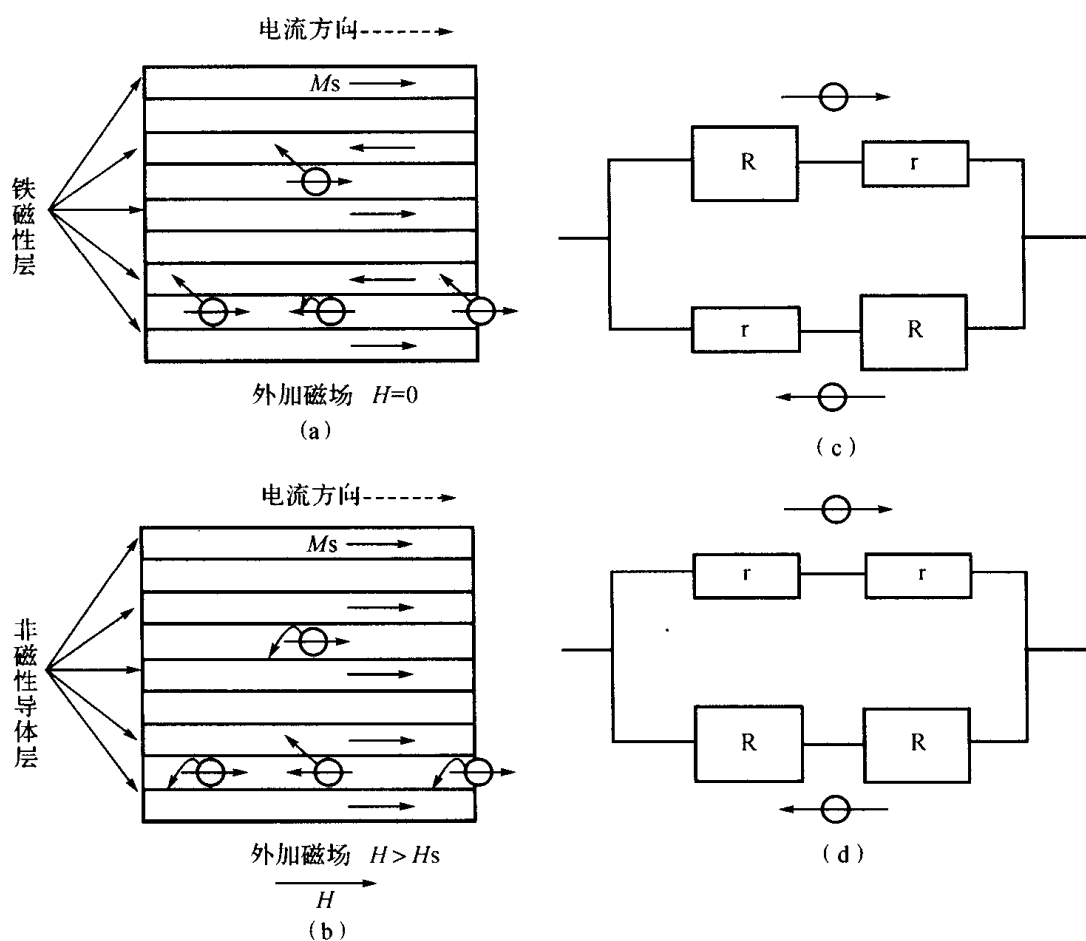
图 7.15 过渡金属的状态函数 $N(E)$ 示意图

图 7.16 根据 Mott 的电子二流体模型对金属超晶格 GMR 效应的解释

(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

考虑在图 7.16 所示的超晶格样品中, 传导电子在不同外加磁场作用下的运动情况。图 7.16 (a) 为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。

由图 7.16 (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, 这可以用图 7.16 (c) 所示的电阻网络来表示, 其中 $R > r$ 。图 7.16 (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那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 7.16 (d) 所示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。

7.3.3 自旋阀的 GMR 效应

随着 Baibich 在金属多层膜中发现具有 50% 的 GMR 效应, 各国科学家纷纷从理论上和实践上对多层膜巨磁电阻效应加以研究。1991 年, B.Dieny 独辟蹊径, 利用反铁磁层交换耦合, 有效地抑制了 Barkhausen 噪声, 并根据多层膜巨磁电阻效应来源于最简单重复周期的磁电阻效应, 提出了铁磁层/隔离层/铁磁层/反铁磁层自旋阀 (spin-valve, SV) 结构, 并首先在 (NiFe/Cu/NiFe/FeMn) 自旋阀中发现了一种低饱和场巨磁电阻效应。广义地讲, 薄膜电阻与多层膜各层磁矩 (自旋) 之间相对取向有关的现象称为自旋阀磁电阻效应, 但本节只讨论铁磁层/隔离层/铁磁层/反铁磁层“三明治”或它的变种自旋阀。

自旋阀具有如下优点:

- (1) 磁电阻变化率 $\Delta R/R$ 对外磁场的响应呈线性关系, 频率特性好;
- (2) 低饱和场, 工作磁场小;
- (3) 与 AMR 相比, 电阻随磁场变化迅速, 因而操作磁通小, 灵敏度高;
- (4) 利用层间转动磁化过程能有效地抑制 Barkhausen 噪声, 信噪比高。

因此, 它率先进入实用化阶段。1994 年, IBM 公司宣布成功研制出读出磁头为自旋阀结构的硬盘驱动器。随后, 世界各大公司纷纷公布各自 GMR 硬盘驱动器读出磁头的锥型。从目前发展形势看, 自旋阀是新一代高密度读出磁头的首选方案。下面将着重讨论自旋阀的原理、结构和类型。

一、自旋阀的原理与结构

图 7.17 (a) 为典型的自旋阀结构图。自旋阀主要由铁磁层 (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。

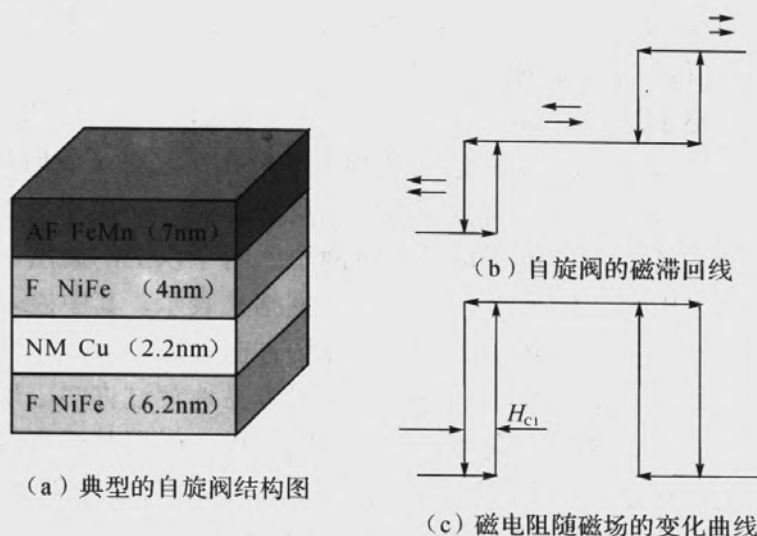


图 7.17 自旋阀的结构和原理示意图

(a) 典型的自旋阀结构图; (b) 自旋阀的磁滞回线; (c) 磁电阻随磁场的变化曲线;

图 7.17 (b) 为自旋阀的磁滞回线, 图 7.17 (c) 为磁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。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_{C1})和零漂移场(H_f)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 (5nm)/NiFe (6.2nm)/Cu (2nm)/NiFe (4nm)/FeMn (7nm)], 自由层的反转磁场为 $6.37 \times 10^2 \text{ A/m}$, 矫顽场小于 $7.96 \times 10^1 \text{ A/m}$, 钉扎层的反转磁场约为 $1.99 \times 10^4 \text{ A/m}$ 。

为了满足应用要求, 需要研制低饱和场、稳定性好、GMR 效应大的自旋阀。目前自旋阀面临的最大问题是抗腐蚀和热稳定性问题。要解决这些问题, 需要对各层材料提出相应的要求。希望反铁磁层具有高电阻、耐腐蚀且热稳定性好。表 7.9 列出了典型的反铁磁性材料的性质。(111) 取向的 $\gamma\text{-FeMn}$ 是在自旋阀中用得最广泛的反铁磁性材料, 它具有稳定的反铁磁性耦合, 但易腐蚀, 且截止温度(单轴各向异性消失时的温度)较低。(111) 取向的 $\gamma\text{-FeMn}$ 可以采用两种方法获得: 一种方法是在基片上溅射一缓冲层(Nb, Ta, Ti, Zr, Hf 等); 另一种方法是溅射时, 在基片上加上负偏压。实验表明, 基片加上负偏压, 可以增强 FeMn 的 (111) 向的峰值, 增加自旋阀的交换各向异性场, 降低矫顽力和提高截止温度。NiMn 具有非常稳定的反铁磁性耦合, 截止温度高, 且耐腐蚀, 不过为了使其具有反铁磁性, 需要进行退火处理。NiO 具有高电阻, 抗腐蚀性强, 有适当的截止温度, 但在制备过程中需要通氧气进行反应溅射, 制备工序复杂。TbCo 属亚铁磁性材料, 具有大的交换作用并且可调, 但抗腐蚀性差。从上面分析看出, 目前仍未找到理想的反铁磁性材料, 需要进一步研究。

自由层一般采用矫顽力较小且巨磁电阻效应大的材料。例如 Co, Fe, CoFe, NiFe, NiFeCo,

CoFeB, CoMnB, CoNbZr 等。钉扎层选择巨磁电阻效应大的材料。例如 Co, Fe, CoFe, NiFe, NiFeCo, CoFeB 等。

表 7.9 反铁磁层材料及性质

材料	交换耦合场 (10^4 A/m)	截至温度 ($^{\circ}\text{C}$)	电阻率 ($10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$)	抗腐蚀性	热处理
Fe-Mn	3.10	150	130	不好	不需要
Ni-Mn	7.96	>450	175	好	需要
Ir-Mn	2.15—1.63	150—280	200	好	不需要
Cr-Pt-Mn	2.39	380	350	好	不需要
Pd-Pt-Mn	3.82	300	—	好	需要
NiO	2.63	230	$>10^7$	好	不需要
NiCoO	—	105	—	好	不需要
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.80	320	—	好	不需要
TbCo	可调节	150	—	不好	不需要

二、自旋阀类型

自旋阀类型如图 7.18 所示。在图中, Sub 为基底, HM 为硬磁层, SM 为软磁层, 其他符号意义同前。

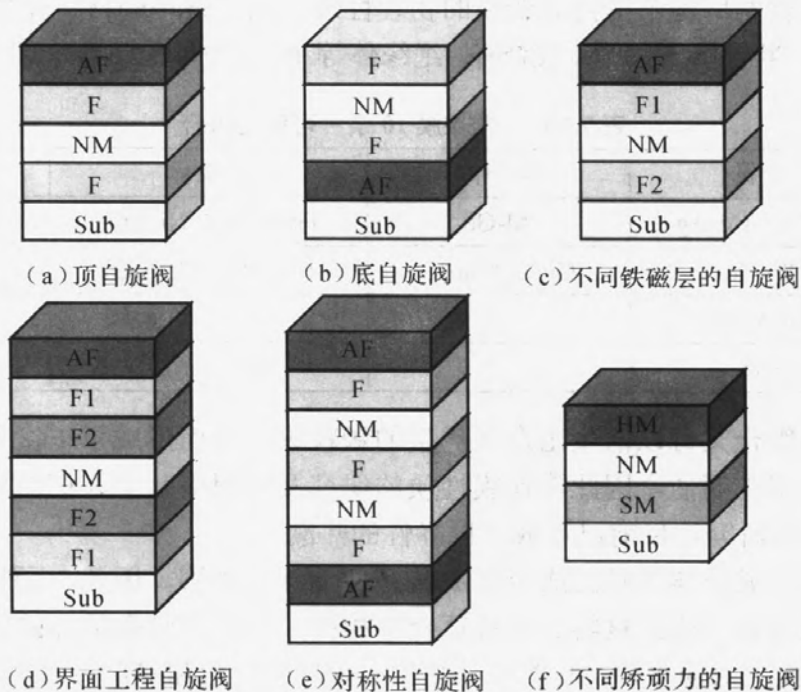


图 7.18 自旋阀的种类

目前研究最广泛的自旋阀结构是顶自旋阀(图 7.18 (a))和底自旋阀(图 7.18 (b))。通常首先在基片上溅射一层缓冲层, 按需要控制生长过程, 并且在自旋阀上面覆盖一保护层, 以增强抗腐蚀能力。为了降低饱和磁场和提高巨磁电阻效应, 两铁磁层选取不同的成分。自由层选取矫顽力小的软铁磁性材料, 而钉扎层选取自旋相关散射大的材料, 如图 7.18 (c) 所示。为了减小坡莫合金与非磁性隔离层的扩散, 提高巨磁电阻效应, 在其界面插入一 Co 薄层,

如图 7.18 (d) 所示。然而，它也引起矫顽力的增加，一种办法是只在钉扎层与非磁性隔离层的界面上插入 Co 薄层。为了进一步提高磁电阻效应，引入两个钉扎层，构成对称性自旋阀如图 7.18 (e) 所示。适当调整各层厚度，允许传导电子通过四个界面层，从而可以增加巨磁电阻效应。一种典型的对称自旋阀为：基片/NiO (50nm) /Co (2.5nm) /Cu (1.8nm) /Co (4nm) /Cu (1.8nm) /Co (2.5nm) /Ni (50nm)，其磁电阻达到 23.4%。一种可能的解释是：当电子在自旋阀顶部和底部，由于氧化层势垒较高，发生镜像反射，且各磁性层磁矩处在平行排列状态时，电子的平均自由程被延长，相当于调制多层膜结构。

另一种自旋阀是用硬铁磁层（如 PtCo）代替反铁磁层和钉扎层，基本结构为基片/软磁层（SM）/非磁隔离层（NM）/硬磁层（HM），如图 7.18 (f) 所示。它的优点是结构简单，且可选择抗腐蚀和热稳定性好的硬磁材料，克服了自旋阀的不耐腐蚀和稳定性差的缺点。它的缺点是硬磁层与自由层之间存在耦合，自由层的矫顽力增大，因而降低了自旋阀的灵敏度。

7.3.4 颗粒膜 GMR 效应

一、颗粒膜概述

颗粒膜是将纳米尺寸的 FM 铁磁性颗粒（Fe, Co, Ni 等）镶嵌于 NM 非磁性基质（通常为贵金属 Cu、Ag、Au 或 3d 过渡金属），由于互不固溶，两种组元形成复合（合金）薄膜，具有微颗粒和薄膜双重性及其交互作用效应。原则上，在平衡条件下，如果任意两组元 A 和 B 互不固溶，则 A 将以微颗粒的形式嵌在 B 的薄膜中或 B 以微颗粒的形式嵌在 A 膜中。改变组元的比例可以在较宽广的范围内改变膜的物理性质。满足条件的材料类型大体上有金属-金属，金属-绝缘体，半导体-绝缘体，超导体-绝缘体等 10 余种可能组合，如表 7.10 所示。

表 7.10 颗粒膜 10 余种可能的组合

	金属	半导体	绝缘体	超导体
金属	Fe-Cu, Co-Ag	Al-Ge	Fe-Al ₂ O ₃ , Ni-SiO ₂	
半导体	Pb-Ge	GaAs-1GaAS	Si-CoF ₂ , Ge-SiO ₂	Bi-Ge
绝缘体	Au-Al ₂ O ₃			Bi-Kr
超导体	SNS		Sn-氧化物	

另外，每一种组合又可以衍生出众多类型的颗粒膜，从而形成了丰富多采的研究内涵，而且颗粒膜的制备工艺简便，因此颗粒膜性质的研究及应用引起了人们的极大关注，尤其是对其巨磁电阻效应的研究，目前已形成了世界性的热潮。

原则上，颗粒的成分与薄膜的成分在制备条件下互不相溶，因此，颗粒膜区别于合金和化合物，属于非均匀相组成的材料。与坡莫合金相比，颗粒膜具有很高的信噪比，而且颗粒膜没有磁畴壁，因而无对应噪声；与多层膜相比，颗粒膜虽然和多层膜表现出相似的 GMR 效应，但多层膜的 GMR 效应具有各向异性，而颗粒膜的 GMR 效应具有各向同性，且颗粒膜制备简单。然而，颗粒膜 GMR 效应所需的饱和场较多层膜大得多，阻碍了它的实际应用，探索其较小的饱和磁场是当前研究方向之一。

颗粒膜属于非均质材料，其制备方法有多种，可采用溅射、真空中共蒸发、溶胶-凝胶及化学气相沉积、化学电沉积等，其中物理方法以溅射法为主，常用射频或直流磁控溅射、离子束或电子束溅射。溅射靶可采用相应组成的微粉混合均匀后加压成型，或使相应组成块（片）以适当方式组合成镶嵌的复合靶，改变靶上不同组成的面积比例，可获得不同成分的颗粒膜。

应用电子探针微区分析等方法可确定其实际组成配比。基片温度, 溅射率, 气氛, 制备后的热处理等都会影响颗粒膜微结构, 一般要求真空度尽可能高, 基片温度要合适。基片温度较低时, 颗粒尺寸小, 甚至可生成亚稳态固溶体; 基片温度较高时, 利于颗粒长大, 相分离。控制颗粒膜成分比例, 微结构, 就可以较为方便地研究颗粒膜的各种物理性质。

二、颗粒膜 GMR 效应机制

颗粒膜与多层膜有不少相似之处, 二者均属于二相或多相复合的非均匀体系, 所不同的是纳米微粒在颗粒膜中呈混乱的统计分布, 而多层膜中相分离具有人工周期结构。对物理问题的理论处理, 多层膜优于颗粒膜, 然而工艺制备颗粒膜却比多层膜简便而在实用上颇受青睐。在物理机制上, 颗粒膜也同多层膜一样, 巨磁电阻效应来源于与自旋相关的电子散射。

电子既是电荷的负载体, 同时又是自旋的负载体。在无磁场的情况时, 电子的输运过程仅利用它的荷电性由电场来控制, 在这个过程中, 电子的自旋状态是不予考虑的。然而在有磁场存在时, 电子的输运过程要考虑电子的自旋状态, 因而会产生许多新颖的性质。对于普通金属, 电子的自旋是简并的, 所以不存在净的磁矩, 而费密面附近的电子态对于自旋向上和自旋向下是一样的, 因而输运过程中电子流是自旋非极化的。但是对于铁磁金属, 由于交换劈裂, 费密面处自旋向上与自旋向下的电子态密度不等, 因而自旋向上电子载流子数与自旋向下的载流子数不等, 故在电场的推动下, 铁磁金属中的传导电子流必定是自旋极化的。此外, 也正是由于铁磁金属在费密面处自旋向上与自旋向下的电子态密度不等, 它们对不同自旋取向的电子的散射也不一样。因而导致了自旋相关的巨磁电阻效应。

电子在颗粒膜中输运时, 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, 颗粒膜中巨磁电阻效应主要来源于界面散射, 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。

三、影响颗粒膜 GMR 效应的因素

1. 化学成分的影响

不同的化学成分会产生不同的 GMR 效应。如果颗粒膜中形成了固溶体, 则不会产生 GMR 效应。研究发现颗粒膜的 GMR 效应都具有如下特征: (1) 当铁磁组元的体积分数很小时, 巨磁电阻效应随 x (x 为铁磁组元的体积百分数) 增大而增大; (2) 当铁磁组元的体积百分数大约处于 15%~25% 的范围时, 巨磁电阻效应出现了峰值; (3) 当巨磁电阻效应出现峰值后, 随着 x 进一步增加, 巨磁电阻效应下降的很快。其原因在于当 x 很小时, 虽然颗粒尺寸较小有利于提高 GMR 效应, 但基体中作为磁散射中心的铁磁颗粒较少, 从而降低了 GMR 效应, 此外磁性颗粒间距随浓度下降而增大, 如间距大于电子在基体的平均自由程也将降低 GMR 效应, 因此随 x 增加, 作为磁散射中心的铁磁颗粒增多, 总的趋势是加强 GMR 效应。然而当 x 超过 15%~25% 时, 铁磁颗粒尺寸增大, 一方面当铁磁颗粒尺寸超过电子的平均自由程时将降低 GMR 效应, 另一方面较大的颗粒形成了磁性多畴结构, 而多畴结构对 GMR 效应贡献很小。

2. 退火方式对 GMR 效应的影响

颗粒膜中, 相分离对 GMR 效应起着决定性的作用, 而退火方式影响着相分离, 所以说退火方式的选择对优化颗粒膜的 GMR 效应是至关重要的。在退火方式中, 退火温度是一个重要的因素。了解退火温度对 GMR 效应的影响, 对理解 GMR 效应的本质和促进 GMR 效应在实际中的应用有十分重要的意义。H.Sang 等人对 $\text{Co}_{22}\text{Ag}_{78}$ 颗粒膜的 GMR 效应和退火温度的关系进行了研究。研究发现: 随着退火温度的升高, GMR 效应先升后降, 大约在 500K 附近出现了峰值。其原因在于随着退火温度的增加, 颗粒的尺寸、形态均产生变化。当退火温度 < 500K

时,颗粒的尺寸与形态变化不大,但产生进一步的相分离,从而提高 GMR 效应。当温度 $>500\text{K}$ 时,相分离已基本结束,产生小晶粒被吞并,颗粒粗化,导致 GMR 效应的降低。

3. 颗粒尺寸对 GMR 效应的影响

颗粒膜 GMR 效应起源于传导电子在铁磁颗粒内和铁磁颗粒与非磁性基体界面的自旋相关散射,其中界面的自旋相关散射对 GMR 效应贡献较大。因而 GMR 效应将随颗粒尺寸而变化,希望最大的 GMR 效应出现在小的颗粒尺寸处,此时颗粒膜中的界面最多。也就是说 GMR 效应随磁性颗粒直径减小而显著增加。实验结果表明 GMR 效应($\Delta\rho/\rho$)近似与颗粒的平均直径 d_m 呈反比,即与颗粒比表面积(S/V)呈正比, $\Delta\rho/\rho \propto S/V \propto 1/d_m$ 。理论处理也得到 GMR 效应与颗粒尺寸具有类似的变化趋势。

GMR 效应除了取决于颗粒尺寸外,传导电子的平均自由程影响也很大。研究结果发现,在一个平均自由程内,铁磁颗粒的数量和尺寸决定了 GMR 效应。颗粒数量多,则散射体多,GMR 效应得到增强。

4. 颗粒形状对 GMR 效应的影响

颗粒形状对颗粒膜的 GMR 效应有着重要的影响。H.Sang 等人利用铁磁共振技术对 Co-Ag 颗粒膜进行了研究。结果发现:当 Co 颗粒处于球状时,颗粒膜的 GMR 效应最显著,而当 Co 颗粒形态由球状过渡到板状时,GMR 效应降低。理论研究也证实了这一点。比如 Rong Yang 和 Wei-Ji Song 假设颗粒呈扁球体,并引入了一个退磁因子 L_x ,对颗粒膜 GMR 效应与颗粒形状关系进行了理论研究,发现当颗粒处于球状时,GMR 效应最大。

5. 磁颗粒间相互作用对 GMR 效应的影响

颗粒膜中不仅存在着颗粒尺寸的分布,也存在着颗粒之间的相互作用。Altir 从理论上考虑了颗粒系统中的相互作用,比较了 RKKY 交换作用与磁偶极子相互作用,得出结论:在较小的磁性颗粒情况下,RKKY 作用为主,而当颗粒尺寸大于某一临界值时,磁偶极子相互作用占优。磁偶极子相互作用将会导致相邻磁性颗粒间的反平行排列,从而影响了输运电子的自旋相关散射。

6. 沉积效应对 GMR 效应的影响

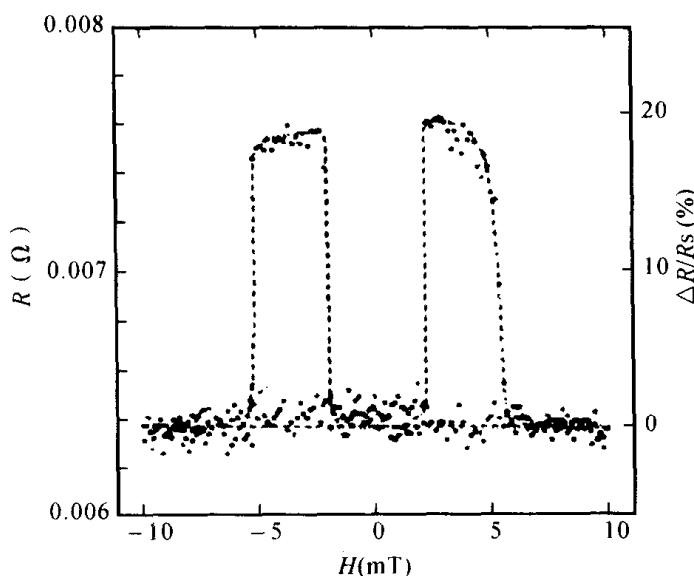
沉积条件包括衬底温度、靶和衬底的距离,溅射电压等。T.Sugawara 把 Fe-Cr 颗粒膜分别沉积在冷衬底和热衬底上,研究发现:当铁磁组元的分数 $>25\%$ (原子分数)时,GMR 效应和衬底温度没有关系,而当铁磁组元的分数 $<25\%$ (原子分数)时,GMR 效应有着明显的不同。

另外,研究发现溅射时增加溅射偏压,可以提高颗粒膜的沉积速度,使颗粒平均尺寸变小,从而增强了颗粒膜的 GMR 效应。但沉积速度过高,GMR 效应反而降低,其主要原因来源于 $\Delta\rho$ (电阻率之差)的迅速下降。溅射压力对颗粒膜的 GMR 效应没有影响。

总之,影响颗粒膜 GMR 效应的因素是多方面的,除上述因素外,还包括不同制备方法,不同薄膜厚度和不同的晶体结构。它们的作用,目前比较一致的看法是:各种因素的作用归根结底是影响颗粒的尺寸或颗粒间距,进而影响电子输运的自旋相关散射和 GMR 效应。

7.3.5 隧道型 TMR 效应

通过两个铁磁金属膜之间(如 Cr, Co, Ni 或 FeNi)的金属氧化物势垒(如 Al_2O_3)的自旋极化隧穿过程也可以产生 GMR 效应。这种非均匀磁系统,即铁磁金属/绝缘体/铁磁金属(FM/I/FM)三明治结构通常称为磁隧道结(Magnetic Tunnel Junction, MTJ)。1995 年 Miyazak 等人发现 Fe/ Al_2O_3 /Fe 隧道结室温巨磁电阻效应可达 18%,如图 7.19 所示。

图 7.19 Fe/Al₂O₃/Fe 隧道结的磁电阻曲线

当上、下两铁磁层的矫顽力不同（或其中一铁磁层被钉扎）时，它们的磁化方向随着外场的变化呈现出平行或反平行状态。TMR 效应的定性解释是：在隧道结中，磁场克服两铁磁样品基片为玻璃，Fe 和 Al₂O₃ 膜的厚度分别为 100nm 和 5.5nm 层的矫顽力就可使它们的磁化方向转到磁场方向而趋于一致，这时隧道电阻为最小值；如将磁场减少至负，矫顽力小的铁磁层的磁化方向首先反转，两铁磁层的磁场方向相反，隧道电阻为极大值。由于磁性隧道结中两铁磁层间不存在或基本不存在层间耦合，因而只需一个很小的外场即可使其中一个铁磁层反转方向，实现隧道电阻的巨大变化，故隧道结较之金属多层膜具有高的磁场灵敏度。换句话说，对磁性隧道结多层膜体系，在垂直于膜面即横跨绝缘体材料层的电压作用下，电子可以隧穿极薄的绝缘层，保持其自旋方向不变，但由于两铁磁性层自发磁化的作用，两种不同方向自旋电子穿过隧道的几率不同，因此产生巨磁电阻效应。

由于 TMR 的饱和磁场非常低，磁电阻灵敏度高，同时磁隧道结这种结构本身电阻率很高，能耗小，性能稳定，所以 TMR 被认为有很大的应用价值。

7.3.6 掺杂稀土锰氧化物 CMR 效应

1993 年，Helmolt 等人在 La_{2/3}Ba_{1/3}MnO₃ 钙钛矿型铁磁薄膜中发现室温下可达 60% 的巨磁电阻效应，拉开了这类具有混和价态的氧化物中的磁电阻效应研究的帷幕。在 La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ 和 Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 样品中观察到，在磁场下样品的电阻率下降甚至达到几个数量级。为描述这样巨大的负磁电阻效应，现在一般采用式(7.5)计算磁电阻变化率。由此计算，在 La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ 和 Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 样品中观察到的庞磁电阻比率分别大于 10⁵% 和 10⁶%。由于在类钙钛矿结构的稀土锰氧化物中观测到的磁电阻效应比 GMR 还大，故而称之为庞磁电阻（Colossal Magnetoresistance Effect, CMR）效应，也有人称其为宏磁电阻、超巨磁电阻、超大磁电阻、极大磁电阻等。下面简单介绍 CMR 效应的机制。

1. 磁场诱发反铁磁-铁磁转变

在钙钛矿结构稀土锰氧化物 (La, Ca) MnO₃ 中，如图 7.20 所示，锰离子磁矩在 *a-b* 平面为铁磁有序，在 *c* 轴方向为反铁磁有序，并且所有锰离子近邻均为反铁磁有序的磁矩排列。

在 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 化合物中, 随二价元素 Ca 的掺杂, Mn 变为三价与四价离子的混合态。当 Ca^{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相向铁磁性金属相的转变。并且随着掺杂浓度增加, 材料的铁磁转变居里温度升高。掺杂浓度 x 在 0.3~0.4 之间, 样品的居里转变温度在室温附近。与之相应, 掺杂浓度 x 在 0.3~0.4 之间样品的电阻率最小。对这些现象通常以三价锰离子与四价锰离子之间存在通过中间氧位电子的“双交换作用”(double exchange)来解释。在材料中存在着 $\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$ 的半共价结构。在这样的结构中, 锰离子之间存在通过中间氧位交换电子的耦合。锰离子之间通过这样双交换的耦合强度由磁矩取向和三价与四价锰离子的比例决定。由于存在双交换作用, 使得三价锰与四价锰离子的磁矩平行时能量最低。这导致随掺杂浓度的增加, 材料有由反铁磁向铁磁的转变。在双交换作用下, 锰离子磁矩平行有利于电子的交换并导致样品电阻率下降。

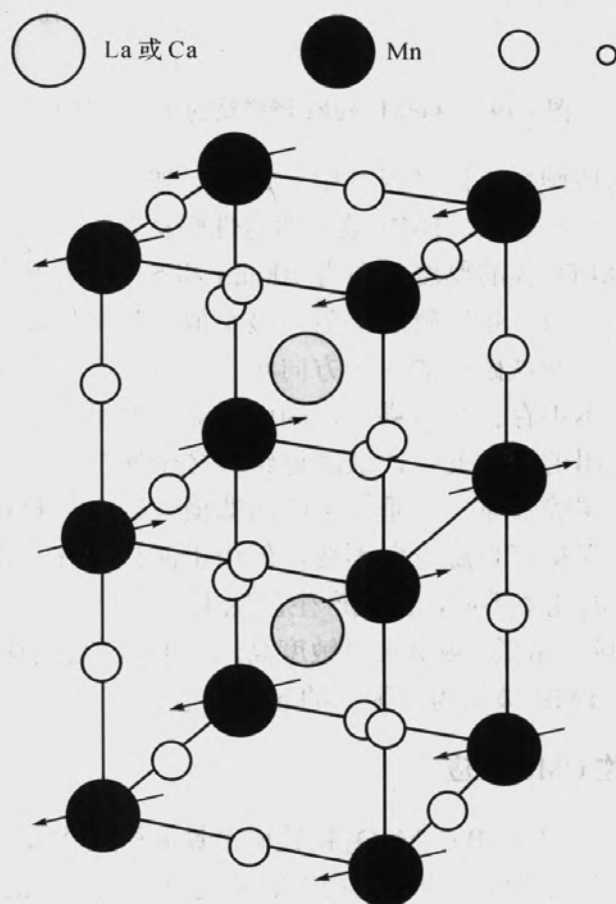


图 7.20 钙钛矿结构 $(\text{La,Ca})\text{MnO}_3$ 晶格结构示意图

假设化合物 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 在铁磁转变温度 T_C 以下为铁磁性金属相, 当该系统处于高于 T_C 温度时, 锰原子磁矩随机取向, 电子自旋取向也混乱, 从而电阻处于极高状态。若在此状态下施加磁场, 原子磁矩取向趋于一致, 电子自旋的混乱度激减, 电阻明显降低, 这正是人们所期待的负的磁电阻效应。

2. 磁场诱发结构相变

化合物 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 的晶体结构为立方钙钛矿型, 如图 7.21 中所示。但在实际的晶体结构中, 氧八面体会产生一定的变形, 如图所示。可以看出, 在某一临界温度 T_S 以上, 菱方晶

相更为稳定；在 T_S 温度以下，斜方晶相更为稳定。 T_S 对于磁场比较敏感，如图 7.22 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 1~2T 左右发生急剧相变，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。

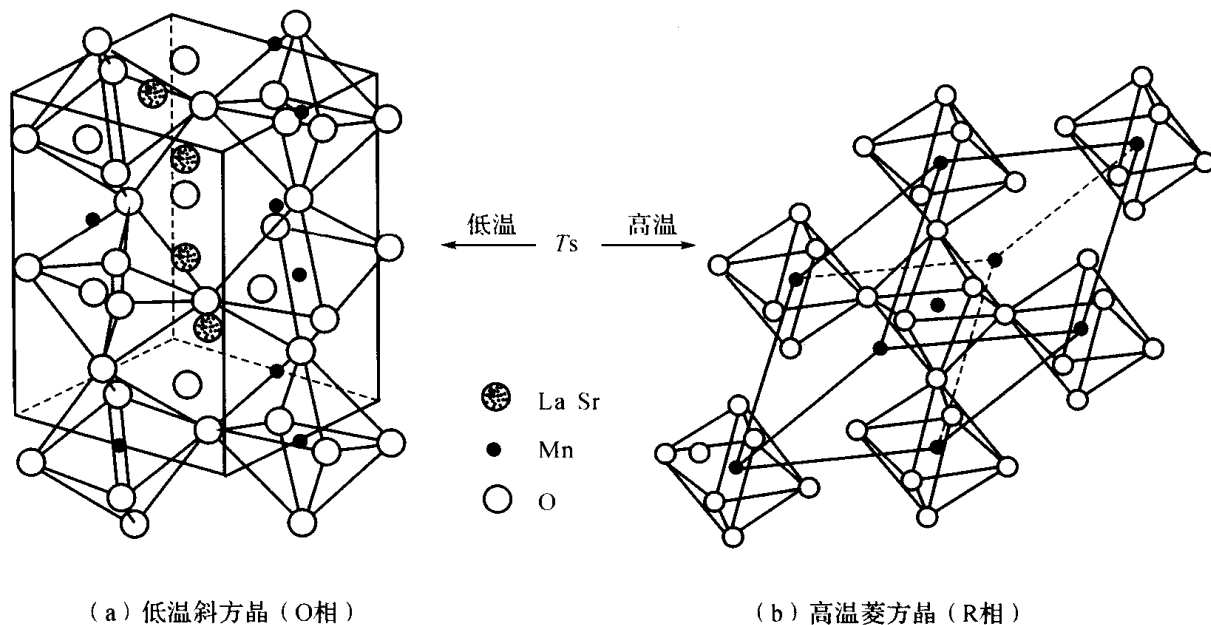
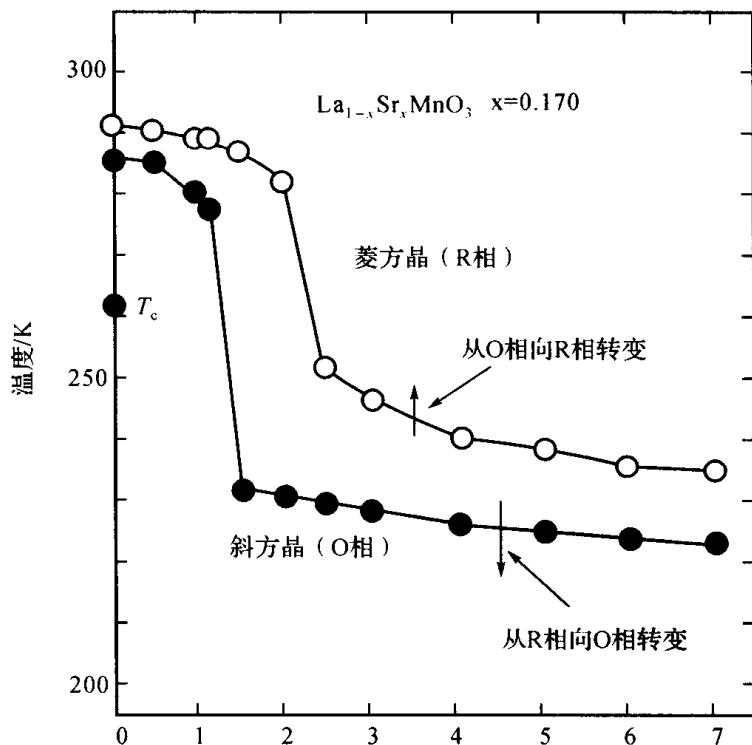


图 7.21 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 的晶体结构



上面对掺杂稀土锰氧化物的 CMR 效应机制作出了简单的解释，但仍存在一定的问题。实际上，关于磁电阻效应的起源问题，目前还没有一个令人信服的理论。目前，掺杂稀土锰氧化物 CMR 效应的实用还受到一定的限制，主要因素有二：一是锰氧化物的 CMR 效应强烈地

依赖于温度,造成材料在应用时对温度稳定性要求过高;二是锰氧化物的 CMR 效应对应的磁场强度过高,限制了材料在低场下的应用。

7.3.7 磁电阻效应的应用

一、磁电阻磁头

传统电磁感应式磁头,在读取高密度磁记录信息时,信噪比已不能满足要求,因为此时对应于每个记录位的磁通量是微弱的。如果采用薄膜磁电阻磁头读取信息,磁场的微弱变化对应着磁电阻的显著变化,是读取高密度磁记录信息较理想的手段。磁电阻磁头的结构及工作原理在 6.2 节中已经详细介绍。

普通薄膜磁电阻磁头的各向异性磁电阻 (AMR) 最大不超过 6%, 磁电阻变化的磁场灵敏度最大约为 0.4%/Oe, 所需外场约 400A/m。这些特性使得普通薄膜磁电阻磁头,如 NiFe 合金薄膜,所能实现的磁记录信息的密度仍受到一定的限制,迄今所获得的最高水平为 3Gb/in²。而巨磁电阻薄膜的 GMR 在室温下可达 10%~30%, 磁场灵敏度可达 1%~8%/Oe, 因而在超高密度磁记录读磁头上极具竞争力。

二、磁电阻随机存储器 (MRAM)

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)。但无论是 DRAM 还是 SRAM 均为易失性的 (即机器断电后,所存储的数据会全部丢失),并且抗辐射性能差,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),目前容量不大,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的非易失 RAM,对推动计算机的发展是很重要的。

运用磁电阻效应构成 MRAM,在 70 年代初即有报道,但当时使用的是 AMR 材料,其磁电阻系数小、输出信号小,制成 MRAM 器件困难较大。GMR 效应发现后,为 MRAM 的发展给予新的推动。



图 7.23 SV MRAM 结构原理

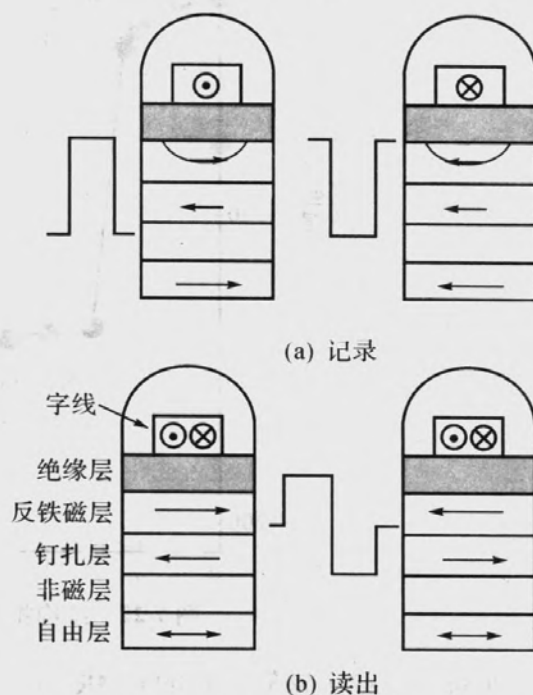


图 7.24 SV MRAM 工作原理

MRAM 的结构原理见图 7.23, 图中是一种基于 GMR SV 的 MRAM 方案。图 7.24 是 SV MRAM 工作原理。在图中, 反铁磁层和钉扎层用作记录“1”和“0”, 当字线电流 (I_w) 方向为正时 (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, 称之为记录“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向, 称之为记录“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, 读出信号 (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 和现有的半导体 RAM 相比, 最大的优点是非易失、抗辐射、长寿命和低成本。由于使用了 GMR 材料, 每位尺寸的减少并不影响读出信号的灵敏度, 可实现最大的存储密度。并且结构简单, 减少了制作工艺步骤。GMR RAM 和半导体 RAM 的比较如表 7.11 所示。MRAM 在计算机的 BIOS 芯片、便携式电话、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。特别是其具有抗辐射性能, 对军事和航空航天的应用具有重要意义。

表 7.11 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 $4.48\lambda^2$
取数时间	100ns (快闪存储器 EEPROM)	2ns
非易失性	10 年 (快闪存储器 EEPROM)	永久

三、磁电阻传感器

磁传感器一般是将非磁学量转变为磁学量或直接对磁学量进行高灵敏度测量的器件, 它是根据多种的磁效应制成的。磁电阻传感器是利用磁电阻效应来实现磁传感作用的一类高灵敏度磁传感器件。

磁电阻位移传感器的原理如图 7.25 所示。图中, 将被移动物体放置在移动永磁体滑块上, 磁电阻传感器固定在其下方。当物体在位置 A、B 之间滑动时, 其输出将会呈线性变化, 通过相应的变换可得到位移的变化, 目前这种传感器的灵敏度已经可以达到 $1\mu\text{m}$ 以下。

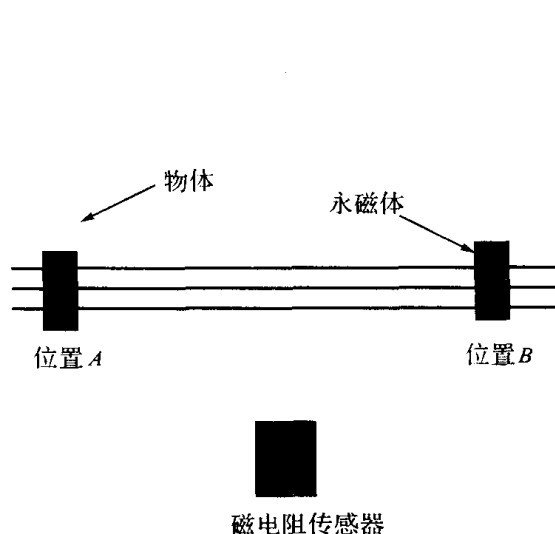


图 7.25 磁电阻位移传感器工作原理

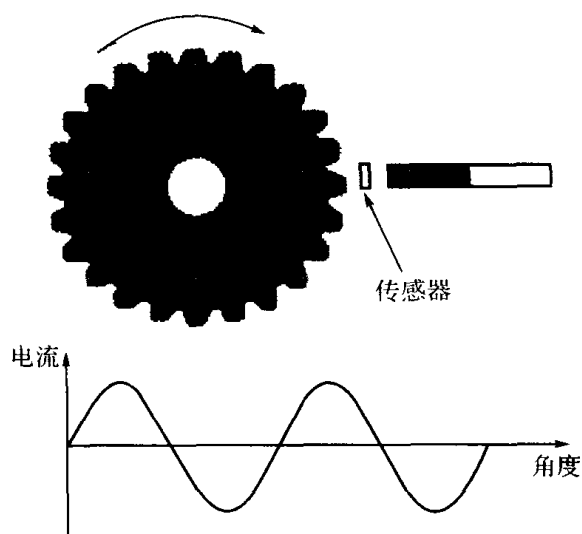


图 7.26 磁电阻角速度传感器工作原理

角速度传感器的测量原理见图 7.26。图中, 齿轮转动时, 靠近齿轮的永磁体磁场分布会发生变化, 放置的巨磁电阻传感器将有周期性信号输出, 通过对信号的分析处理即可得到角速度, 也可得知任意时刻相对于基准点的角度。

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 $10^{-10} \sim 10^{-3} \text{T}$ 范围内的磁场, 但由于 AMR 的 η 值低, 在弱磁场中仍受到限制。采用 η 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, 更广泛地应用于家用电器、汽车工业和自动控制技术中, 对其非磁学量 (如角度、转速、加速度、位移等物理量) 转变为磁学量进行高灵敏度、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。

7.4 磁制冷材料

制冷就是使某一空间内物体的温度低于周围环境介质的温度, 并维持这一低温的过程。所谓环境介质通常指自然界的空气和水, 为了使某物体或某空间达到并维持所需的低温, 就得不断地从它们中间取出热量并转移到环境介质中去, 这个不断地从被冷却物体取出热量并转移的过程就是制冷过程。制冷方法主要有三种: (1) 利用气体膨胀产生的冷效应实现制冷。这是目前广泛采用的制冷方法。(2) 利用物质相变 (如融化、液化、升华、磁相变) 的吸热效应实现制冷。(3) 利用半导体的温差电效应实现制冷。

目前, 传统气体压缩制冷已经广泛应用于各种场合, 其技术相当成熟。但是随着人们对效率和环保的重视, 气体压缩制冷的低效率和危害环境这两个缺点变得日益明显。一是传统的气体压缩制冷效率低, 只能达到卡诺循环的 $5\% \sim 10\%$, 且能效比小; 二是氟利昂工质易泄漏, 破坏臭氧层, 造成环境污染。现在大力研究开发的无氟替代制冷剂, 基本上可以克服破坏大气臭氧层的缺陷, 但仍保留了制冷效率低、能耗大的缺陷, 而且有的还会产生温室效应等, 不是根本解决办法。

磁制冷作为一项高效率的绿色制冷技术, 而被世人关注。由于磁制冷工质本身为固体材料以及可用水作为传热介质, 消除了气体压缩制冷中因使用氟利昂、氨及碳氢化合物等制冷剂所带来的破坏臭氧层、有毒、易泄漏、易燃、易爆等损害环境的缺陷; 磁制冷的效率可达到卡诺循环的 $30\% \sim 60\%$, 节能优势显著; 此外, 与气体压缩制冷相比, 磁制冷还具有熵密高、体积小、结构简单、噪音小、寿命长以及便于维修等特点。

作为磁制冷技术的核心, 磁致冷材料的性能直接影响到磁制冷的功率和效率等性能, 因而性能优异的磁致冷材料的研究激发了人们极大的兴趣。当前, 磁制冷已在低温区得到广泛的应用。目前由于氟利昂气体的禁用, 温室磁制冷的研究已成为国际前沿研究课题。

7.4.1 磁制冷原理

1. 磁热效应原理

磁热效应, 或称磁卡效应 (Magnetocaloric Effect, MCE), 是磁制冷得以实现的基础。由磁性粒子构成的固体磁性物质, 在受到外磁场的作用被磁化时, 系统的磁有序度加强 (磁熵减小), 对外放出热量; 再将其去磁, 则磁有序度下降 (磁熵增大), 又要从外界吸收热量。这种磁性粒子系统在磁场的施加与去除过程中所呈现的热现象称为磁热效应。

磁热效应是所有磁性材料的固有本质。图 7.27 给出了铁磁性材料在磁有序化温度附近的磁

热效应。图中水平方向箭头 ΔT_{ad} 表示绝热温变，竖直方向箭头 ΔS_{M} 表示等温磁熵变，它们分别可以用来表征磁热效应的大小。

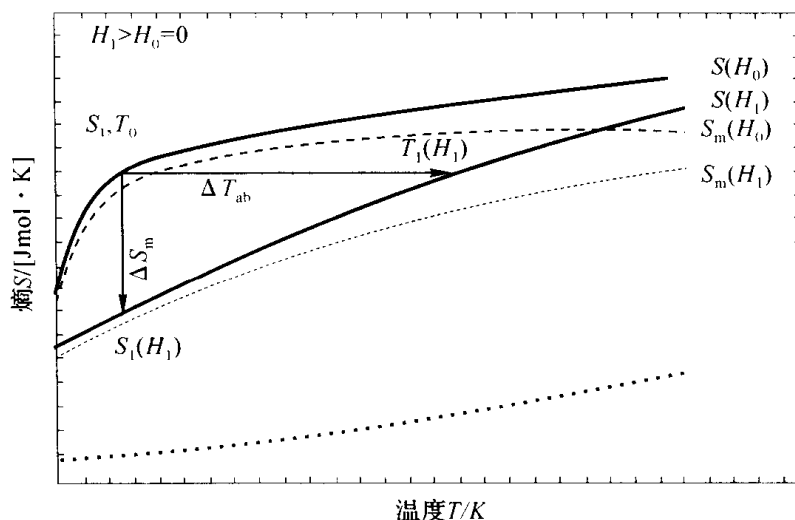


图7.27 磁热效应的表征

常压下，磁体的熵 $S(T, H)$ 是磁场强度 H 和绝对温度 T 的函数，它由磁熵 $S_{\text{M}}(T, H)$ 、晶格熵 $S_{\text{L}}(T)$ 和电子熵 $S_{\text{E}}(T)$ 3 个部分组成，即

$$S(T, H) = S_{\text{M}}(T, H) + S_{\text{L}}(T) + S_{\text{E}}(T)$$

可以看出， S_{M} 是 T 和 H 的函数，而 S_{L} 和 S_{E} 仅是 T 的函数。因此当外加磁场发生变化时，只有磁熵 S_{M} 随之变化，而 S_{L} 和 S_{E} 只随温度的变化而变化，所以 S_{L} 和 S_{E} 合起来称为温熵 S_{T} 。于是上式可以改为：

$$S(T, H) = S_{\text{M}}(T, H) + S_{\text{T}}(T)$$

在绝热过程中，系统熵变为零，即：

$$\Delta S(T, H) = \Delta S_{\text{M}}(T, H) + \Delta S_{\text{T}}(T) = 0$$

当绝热磁化时，工质内的分子磁矩排列将由混乱无序趋于与外加磁场同向平行，根据系统论观点，度量无序度的磁化熵减少了，即 $\Delta S_{\text{M}} < 0$ ，所以 $\Delta S_{\text{T}} > 0$ ，故工质温度升高；当绝热去磁时，情况刚好相反，使工质温度降低，从而达到制冷目的。如果绝热去磁引起的吸热过程和绝热磁化引起的放热过程用一个循环连接起来，通过外加磁场，有意识地控制磁熵，就可以使得磁性材料不断地从一端吸热而在另一端放热，从而达到制冷的目的。这种制冷方法就是我们所说的磁制冷。

2. 磁热效应的热力学描述

磁制冷材料的性能主要取决于以下几个参量。

(1) 磁有序化温度即磁相变点（如居里点 T_{C} 、耐尔点 T_{N} 等）

磁有序温度是指从高温冷却时，发生诸如顺磁铁磁、顺磁亚铁磁等类型的磁有序化（相

变)的转变温度。

(2) 不同外加磁场条件下磁有序温度附近的磁热效应

磁热效应一般用不同外加磁场条件下的磁有序温度点的等温磁熵变 ΔS_M 或在该温度下绝热磁化时材料的绝热温变 ΔT_{ad} 来表征。

一般对于同一磁制冷材料而言, 外加磁场强度变化越大, 磁热效应就越大; 不同磁制冷材料在相同的外加磁场强度变化下, 在各自居里点处的 $|\Delta S_M|$ 或 ΔT_{ad} 越大, 表明该磁制冷材料的磁热效应就越大。

当磁性材料在磁场为 H , 温度为 T 的体系中时, 其热力学性质可用 Gibbs 自由能 $G(M, T)$ 来描述。对体系的 Gibbs 函数微分可得到

磁熵

$$S(M, T) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_H \quad 7.6$$

磁化强度

$$M(T, H) = - \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_T \quad 7.7$$

由方程 (7.6)、(7.7) 可以得到:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \quad 7.8$$

熵的全微分

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH \\ &= \frac{C_H}{T} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \end{aligned} \quad 7.9$$

其中, $C_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H$ 定义为磁比热。

考察方程 (7.9),

I 绝热条件下, $dS=0$, 则

$$dT = \frac{-T}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad 7.10$$

II 等温条件下, $dT=0$, 则

$$dS = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH$$

积分得,

$$\Delta S_M(T, H) = S_M(T, H) - S_M(T, H=0) = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad 7.11$$

III 等磁场条件下, $dH=0$, 则

$$dS = \frac{C_H}{T} dT \quad 7.12$$

通过实验测得 $M(T, H)$ 及 $C_H(H, T)$, 根据方程(7.10)、(7.11)、(7.12)可求解出 ΔS_M 、 ΔT_{ad} 。

3. 磁热效应的测试方法

磁热效应的测试方法可以归结为两种: 直接测量法和间接测量法。

直接测量法就是直接测量试样磁化时的绝热温度变化 ΔT_{ad} 。其原理是: 在绝热条件下磁场分别为 H_0 和 H_1 时, 测定相应的试样温度 T_0 和 T_1 , 则 T_1 和 T_0 之差即为磁场变化 ΔH 时的绝热温变 ΔT_{ad} 。根据所加磁场的特点, 直接测量法又可分为两种方式: (1) 半静态法——把试样移入或者移出磁场时测量试样的绝热温度变化 ΔT_{ad} ; (2) 动态法——采用脉冲磁场测量试样的绝热温度变化 ΔT_{ad} 。

间接测量法最主要的两种方法是磁化强度法和比热容测量法。磁化强度法即是在测定一系列不同温度下的等温磁化 $M \sim H$ 曲线后, 利用关系式 (7.11) 计算求得磁熵变 ΔS_M , 通过零磁场比热容及 ΔS_M 可确定 ΔT_{ad} 。比热容测量法即为分别测定零磁场和外加磁场下, 从 0K 到 $T_C + 100K$ 温度区间的磁比热-温度曲线, 从计算得到的不同磁场下的熵-温度曲线可得到 ΔT_{ad} 和 ΔS_M 。

直接测量法简单直观, 但只能测量绝热温变 ΔT_{ad} , 同时对测试仪器的绝热性能以及测温仪器本身的精度要求非常高(精度需达到 $10^{-6}K$ 左右), 而且常常因测试设备本身的原因及磁工质本身 ΔT_{ad} 较低而导致较大的误差, 因此该方法并不常用。磁化强度法虽然需要带低温装置可控温、恒温的超导量子磁强计或振动样品磁强计来测试不同温度下的 $M \sim H$ 曲线, 但因其可靠性高、可重复性好、操作简便快捷而被广大研究者采纳。比热容测定法对磁比热计的要求较高, 需提供不同磁场、低温时要求液氮等冷却、高温时需加热装置且在测试过程中对温度能够程序控制等, 但这种方法具有更好的精度。

7.4.2 磁制冷技术

1. 磁制冷实现的过程

如图 7.28 所示, 以最简单的卡诺循环为例对磁制冷过程进行说明。

(1) 等温磁化过程, 热开关 TS_1 闭合, TS_2 断开, 磁场施加于磁工质上, 使熵减小, 通过高温热源与磁工质的热端连接, 热量从磁工质传入高温热源。

(2) 绝热去磁过程, 热开关 TS_1 断开, TS_2 仍断开, 逐渐移去磁场, 磁工质内自旋系统逐渐无序, 在退磁过程中

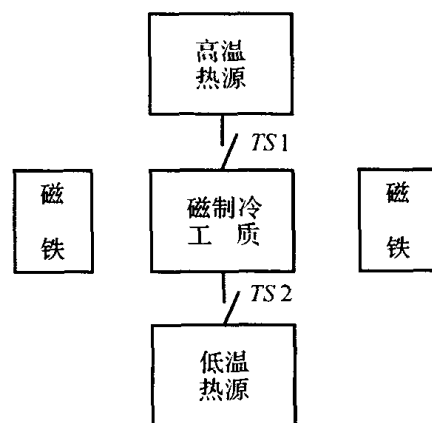


图 7.28 卡诺型磁制冷机工作流程

消耗内能，使磁工质温度下降到低温热源温度。

(3) 等温去磁过程， TS_2 闭合， TS_1 仍断开，磁场继续减弱，磁工质从热源 HS 吸热。

(4) 绝热磁化过程，断开 TS_2 ， TS_1 仍断开，施加一较小磁场，磁工质温度逐渐上升到高温热源温度。

2. 磁制冷与气体压缩制冷的比较

磁制冷和气体压缩制冷是两种不同的制冷方式，具有较大差异。

其一、实现原理不一样：磁制冷是通过励磁、退磁而实现的制冷；而传统气体压缩制冷则是通过气体压缩、膨胀而实现制冷。因此磁制冷不需能耗很大的压缩机，但需提供磁场。

其二、制冷工质差异大：气体压缩制冷的工质为气体；磁制冷的工质为固体，无毒、无温室效应、不破坏臭氧层，且具有高熵密度。为获得 $2.3R$ 的熵变化，气体压缩制冷在 $p_1=0.1\text{MPa}$ ， $p_2/p_1=10$ 时需要 22.4L 的气体，而磁制冷如以磁工质 $\text{GGG}(\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12})$ 为例，仅需 143cm^3 体积便能获得与上述气体系统相同数值的熵变，浓缩程度约为气体的 156 倍。因此作为小型、大功率的制冷系统，磁制冷是很有希望的。但另一方面，磁工质高熵密度同时意味着，在等温吸热和放热过程中，迅速而又高效地进行自旋系统与外部热源之间的热交换将成为磁制冷中非常重要的问题。

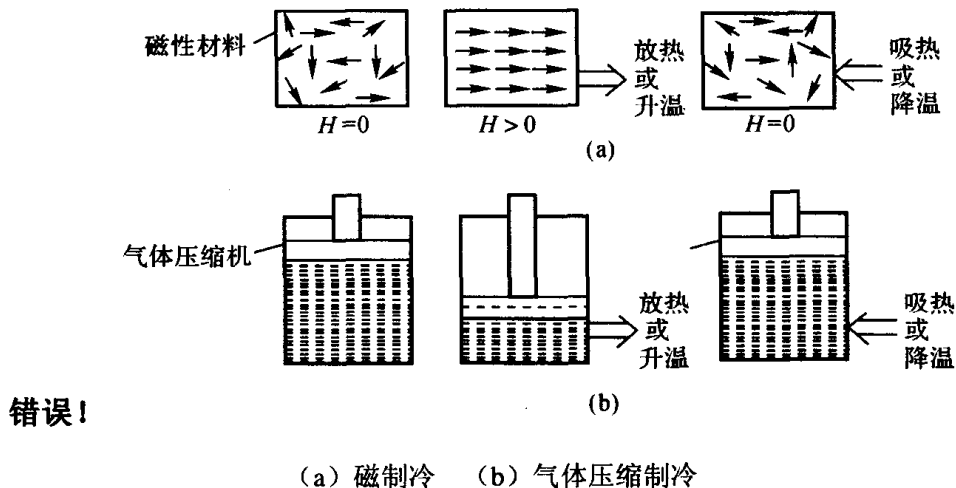


图 7.29 磁制冷与气体压缩制冷工作原理

图 7.29 给出了磁制冷、气体制冷两种方式制冷原理的对比。表 7.12 给出了磁制冷、气体制冷概括性的比较。

表 7.12 磁制冷、气体压缩制冷比较

制冷方式	制冷工质		操作		
	工质	熵密度	外力	发生装置	操作种类
磁制冷	磁性物质	高	磁场	永磁磁体或电磁铁及驱动机构	励磁、去磁
气体制冷	气体	低	压力	压缩机	压缩、膨胀

3. 磁制冷循环

磁制冷基本过程是用循环把磁制冷工质的去磁吸热和磁化放热过程连接起来，从而在一端吸热，在另一端放热。根据采用不同种类的过程连接上述两个热交换过程，可以定义各种不同的制冷循环。目前，具有较高效率的循环主要有卡诺循环、斯特林循环、埃里克森循环

和布雷顿循环四种。

磁卡诺循环包含了 $A_C \rightarrow B_C$ 和 $C_C \rightarrow D_C$ 的两个等温过程以及 $B_C \rightarrow C_C$, $D_C \rightarrow A_C$ 的两个绝热过程, 如图 7.30 所示。在这两个绝热过程中, 由于与外部系统之间没有热量的交换, 系统的总熵保持一定。当磁场使磁熵改变时, 必然导致温度变化。于是在两个等温过程中便可实现放热和吸热, 以达到致冷的目的。

斯特林循环包含了 $A_S \rightarrow B_S$ 和 $C_S \rightarrow D_S$ 的两个等温过程以及 $B_S \rightarrow C_S$, $D_S \rightarrow A_S$ 的两个等磁矩过程, 如图 7.31 所示。

埃里克森循环包含了 $A_E \rightarrow B_E$ 和 $C_E \rightarrow D_E$ 的两个等温过程以及 $B_E \rightarrow C_E$, $D_E \rightarrow A_E$ 的两个等磁场过程, 如图 7.32 所示。

布雷顿循环包含了 $A_B \rightarrow B_B$ 和 $C_B \rightarrow D_B$ 的两个等磁场过程以及 $B_B \rightarrow C_B$, $D_B \rightarrow A_B$ 的两个绝热过程, 如图 7.33 所示。

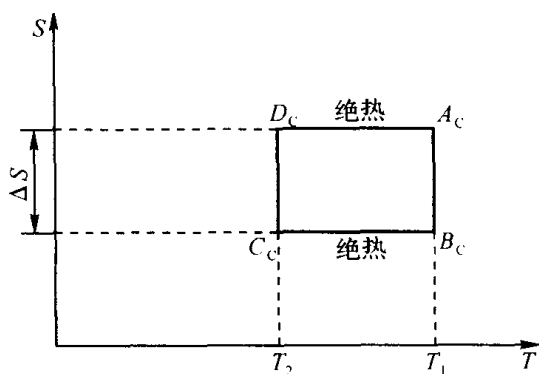


图7.30 卡诺循环

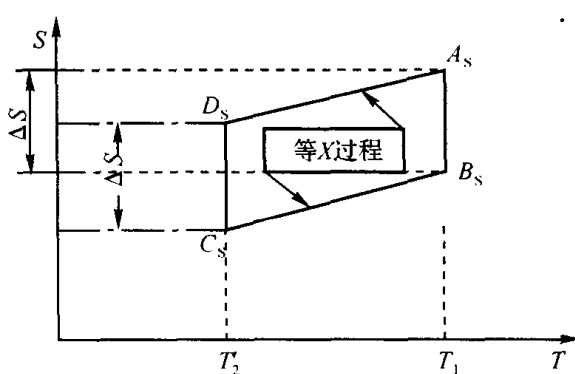


图7.31 斯特林循环

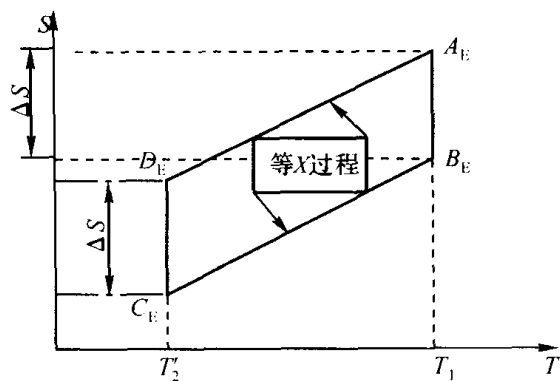


图7.32 埃里克森循环

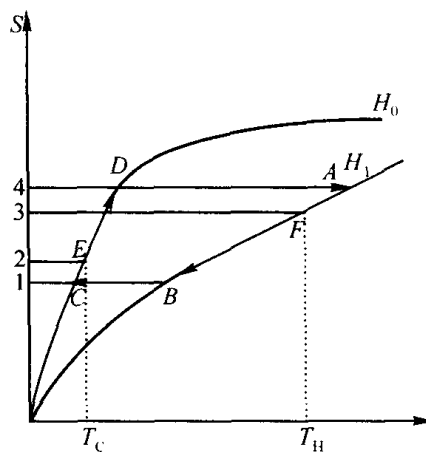


图7.33 布雷顿循环

当制冷温度较低时 (低于 1K), 晶格熵可以忽略不计, 卡诺循环是适当的, 当温度升高时 (1~20) K, 晶格熵逐渐增大到可与磁熵相比拟, 状态变化的有效熵变小, 需加很大外磁场才能有效制冷, 当温度高于 20K 尤其在近室温, 晶格熵非常大, 须考虑如何排出晶格熵的问题, 卡诺循环已不适应了。原则上卡诺循环可用于制冷温度低于 20K 的磁制冷机, 而斯特林, 布雷顿, 埃里克森循环则为 20K~300K 温度的磁制冷机提供了可行的热力学方式。其中埃里克森循环由于制冷温度幅度大, 可达几十 K, 是高温下常用的磁制冷循环模式。图 7.34 给出了埃里克森循环制冷机的工作原理。

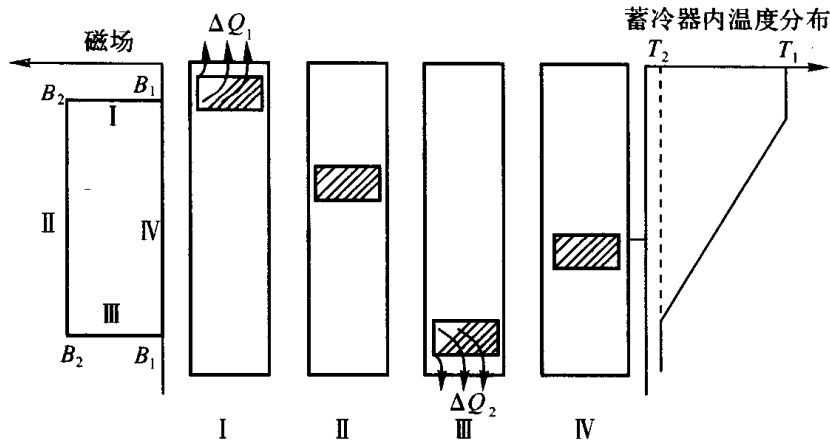


图 7.34 埃里克森循环制冷机的工作原理图

I—等温磁化过程 II—等磁场过程（强磁场）
III 等温去磁过程 IV—等磁场过程（弱磁场）

表 7.13 概括地给出了 4 种磁制冷循环的优缺点及适用场合比较。

表 7.13 四种磁制冷循环的比较

循环名称	优点	缺点	适用场合
卡诺循环	无蓄冷级、结构简单、可靠性高、效率高	温度跨度小，需较高外场，存在晶格熵限制，外磁场操作比较复杂。	顺磁磁工质，结构简单，制冷温度在 20K 以下场合，制冷温度范围小。
斯特林循环	需蓄冷器，可得到中等温跨	要求： B/T 为常数，外磁场操作复杂(需计算机控制)。	制冷温区在 20K 以上，制冷温度范围中。
埃里克森循环	需蓄冷器，可得到大温跨，外磁场操作简单，根据需要可使用各种外场	蓄冷器传热性能要求很高，结构相对复杂，效率低于卡诺循环，需外部热交换器，且与外部热交换间的热接触要求高，操作复杂。	制冷温度在 20K 以上场合，20K 以下场合也有使用的动向，制冷温度范围大。
布雷顿循环	可得到最大温跨，可使用不同大小的场强	蓄冷器中传热性能要求高，需外部热交换器。	制冷温区在 20K 以上

4. 磁制冷技术研究现状

在低温温区（<20K），由于磁制冷材料的晶格熵可忽略不计，这方面的研究到上世纪 80 年代末已经非常成熟。利用顺磁盐绝热去磁目前已达到 0.1mK，而利用核去磁制冷方式可获得 $2 \times 10^{-9}K$ 的极低温。磁制冷方式，已成为制取极低温的一个主要方式，是极低温区非常完善的制冷方式。中温温区（20~77K）是液氢的重要温区，而绿色能源液氢具有极大的应用前景，所以该温区的研究已经比较多。

对于高温温区（>77K），研究的重点在室温温区。在室温范围内，磁制冷材料的晶格熵很大，如果不采取措施取出晶格熵，有效熵变将非常小；另外，在室温范围内强磁场的设计以及换热性能的加强都是很关键的。总之，室温磁制冷的研究水平还远远低于低温范围的研究。有些还处于实验探索阶段。

5. 影响磁制冷效果的其它关键技术

除了选择合适的磁制冷循环以及高性能的磁工质以外，磁制冷还有以下几大关键技术：

(1) 磁场分析、磁体结构设计：以永磁体磁化场为例，须采用有限元方法对永磁体磁场分布进行分析；根据场型分析指导磁体结构设计；另 Kirol 等人研究发现磁极内表面的平整程度对磁场分布影响很大，因此磁体的加工制造也非常重要。

(2) 蓄冷技术：在低温温区可以不考虑蓄冷的问题。但在中温温区及高温温区，磁制冷的晶格熵的取出须依靠蓄冷器，蓄冷材料的低温特性（比热、导热等）及蓄冷器设计将直接影响磁制冷机的功率和效率。因此必须对蓄冷材料的热力学性能进行深入研究，并选择较好的蓄冷材料设计出合理的蓄冷器。

(3) 换热技术：换热性能的好坏直接影响室温磁制冷样机的制冷效率。在低温温区一般采用各种形式的热开关进行换热，而对于 20K 以上温区，一般多采用流体—固体换热，极少采用热开关形式进行换热。因此应针对相应的温区选择换热介质并设计好热开关或换热回路。

7.4.3 磁制冷材料

1. 磁制冷材料的选择依据

居里温度和磁熵是磁制冷材料两个重要的参量。

利用 de Gennes 因子 $J(J+1)(g-1)^2$ ，有助于估计居里温度，式中 J 是总角量子数， g 是利用回旋磁效应求得的朗德因子。1958 年 de Gennes 指出居里温度与该因子成正比。图 7.35 是 La 系稀土金属元素的 de Gennes 因子曲线。从图中可看出，金属 Gd 的 de Gennes 因子在 La 系中最大，与 Gd 具有最大的居里温度较一致。

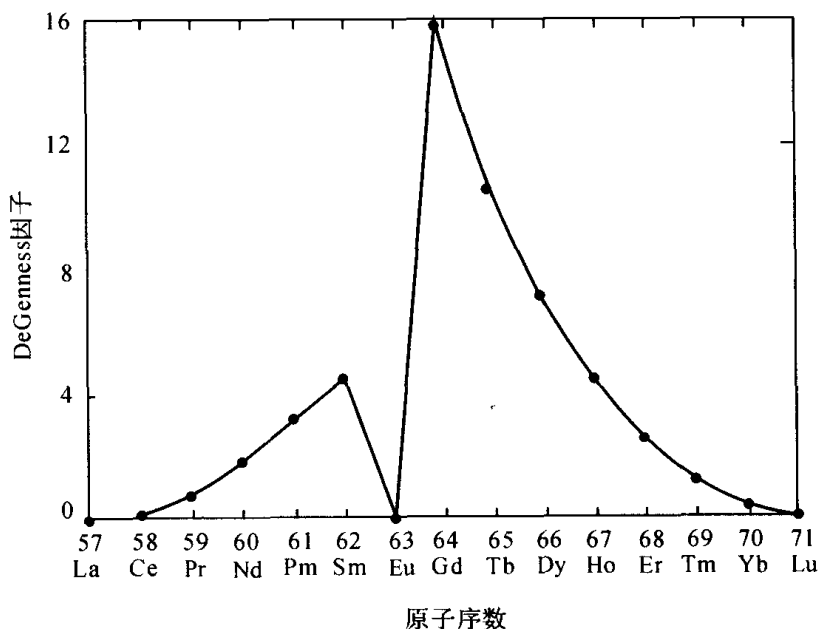


图 7.35 La 系稀土金属元素的 de Gennes 因子曲线

磁工质的最大理论磁熵 S_M 为 $R \ln(2J+1)$ ，其中 R 为气体常数。故从理论上讲应尽可能选用总角量子数 J 大的材料。图 7.36 给出了 La 系稀土金属元素的磁熵，从图中可以看出重稀土元素较稀土元素具有较大的理论磁熵 S_M 其中 Dy, Ho, Er 具有更大的磁熵。但晶体电子场效应也会影响居里点附近的磁热效应，例如 $RENi_2$ ($RE=Tb, Dy, Er$) 具有较小的 ΔT_{ad} 就被认为是受到晶体电子场效应的影响，不过 Gd 基材料用不着担心晶体电子场效应，因其具有 4f 能级

半满且 4f 具有球状电子云。对其它 La 系材料, 晶体电子场效应在有些化合物中将影响磁热效应, 但也不是对所有的都有影响。

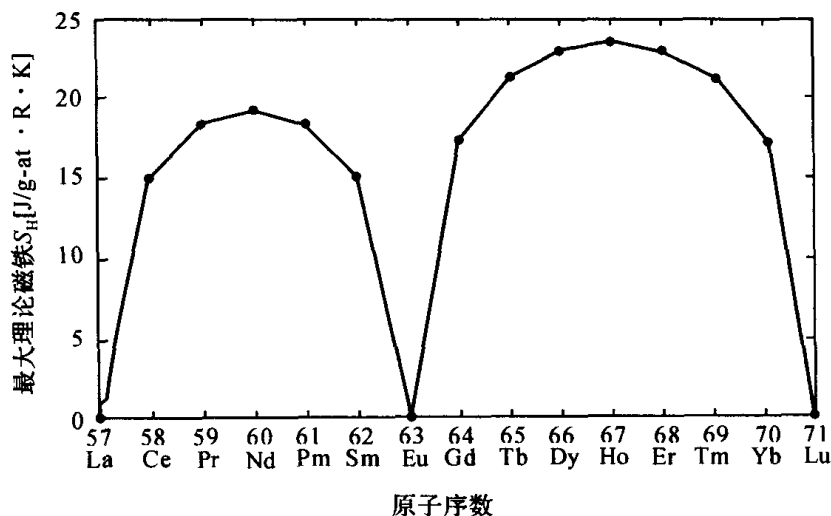


图 7.36 La 系稀土金属元素的理论磁熵曲线

另外, 根据分子场近似理论, 物质的磁化强度 M 与磁学参数 g , J , μ_B 有关。顺磁材料的磁熵变可用下式表达:

$$\Delta S(T, H) = -\frac{Ng^2J(J+1)\mu_B^2H^2}{6K_B(T-T_C)^2} \quad 7.13$$

由式 (7.13) 可以看出顺磁材料的 ΔS_M 与 g , J , μ_B 的平方成正比, 且在居里点附近 ΔS_M 有最大值, 即为了获得较大的 ΔS_M 应尽可能选具有较大 g , J 的材料。

铁磁材料的磁熵变可用下式近似表达:

$$\Delta S_M \approx -1.07NK_B \left(\frac{g\mu_B J}{K_B T_C} H \right)^{2/3} \quad 7.14$$

由式 (7.14) 可以看出铁磁材料的 ΔS_M 不再与 g , J , μ_B 的平方成正比, 而与 g , J , μ_B 的 $2/3$ 次方成正比, 即 g , J , μ_B 的影响被大大削弱了。

总之, 磁制冷材料除需要较大的 J 和 g 值, 从而得到大的磁熵变外, 还应具有: ①较合适的德拜温度 θ_D (特别是对高温区间, θ_D 较高时可使晶格熵相应减小); ②低的比热、高的导热率, 以保障磁工质有明显的温度变化及快速进行热交换; ③高的电阻, 以避免产生涡流及相应的热量; ④良好的成型加工性能 (以便制造出满足磁制冷机要求的可快速换热的磁工质结构)。

2. 磁制冷材料

磁制冷材料根据应用温度范围可大体分为三个温区, 即低温区 (20K 以下)、中温区 (20~77K) 及高温区 (77K 以上)。随着纳米技术的发展, 磁制冷材料纳米化在世界各国也取得一定的进展。下面分别加以介绍。

(1) 低温区磁制冷材料

低温区主要是指 20K 以下的温度区间, 在这个温区内磁制冷材料的研究已经比较成熟。在该温区中利用磁卡诺循环进行制冷, 工作的工质材料处于顺磁状态, 研究的材料主要有

$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG), $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (DAG), $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{OH})_2$, $\text{Gd}(\text{PO}_3)_3$, DyPO_4 , Er_3Ni , ErNi_2 , DyNi_2 , HoNi_2 , $\text{Er}_{0.6}\text{Dy}_{0.4}$, Ni_2ErAl_2 等。4.2K 以下常用 GGG 和 $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 等材料生产液氮流, 而 4.2K~20K 则常用 GGG, DAG 进行氮液化前级制冷。

综合来看, 该温区仍以 GGG, DAG 占主导地位, GGG 适于 1.5K 以下, 特别是 10K 以下优于 DAG。在 10K 以上, 特别是在 15K 以上, DAG 明显优于 GGG。另外, Shull 等研究表明 $\text{Gd}_3\text{Ga}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ (GGIG)($x=2.5$)具有超顺磁性, 在较低磁场下就能达到饱和, 对于采用低场实现 20K 以下温区的磁制冷具有重要作用。

(2) 中温区磁制冷材料

中温区主要是指 20K~77K 温度区间, 是液化氢、氮的重要温区。在该温区, 集中研究了 REAl_2 , RENi_2 型材料及一些重稀土元素单晶多晶材料。此外, REAl_2 型材料复合化研究获得了较宽的居里温度, 如 Zimm 等人研制了一种 $(\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x)\text{Al}_2$ 复合材料, 该材料磁矩大, 居里温度宽。表 7.14 列出了一些该温区的磁制冷材料的居里温度及在该温度一定外场 H 下的磁热效应。

表 7.14 20~77K 温区磁制冷材料

制冷材料	居里温度 T_C/K	外加磁场 变化/T	T_C 附近磁熵变 ΔS_M	T_C 附近绝温度 $\Delta T_{ad}/\text{K}$
$(\text{Gd}_{0.40}\text{Er}_{0.60})\text{NiAl}$	21	5	15.2J/(kg · K) 3.7J/(mol · K)	11
$(\text{Gd}_{0.45}\text{Er}_{0.55})\text{NiAl}$	23	5	14J/(kg · K)	
$(\text{Dy}_{0.25}\text{Er}_{0.60})\text{Al}_2$	24.4	7.5	4.6J/(mol · R · K)	
$(\text{Gd}_{0.50}\text{Er}_{0.50})\text{NiAl}$	25	5	13.2J/(kg · K)	
$(\text{Gd}_{0.54}\text{Er}_{0.46})\text{NiAl}$	28	5	12.7J/(kg · K) 3.4J/(mol · K)	
DyAlNi	28	5	13.2J/(kg · K) 4.4J/(mol · K)	
$(\text{Gd}_{0.1}\text{Er}_{0.9})\text{Ni}_2$	28	7.5	4.8J/(mol · R · K)	
DyAlNi	29	7.5	2.15J/(mol · R · K)	
$(\text{Gd}_{0.60}\text{Er}_{0.40})\text{NiAl}$	29	5	12.2J/(kg · K)	
GdNiAl	29~59	5	10.5J/(kg · K) 2.6J/(mol · K)	
$(\text{Gd}_{0.54}\text{Er}_{0.46})\text{AlNi}$	30	7.5	5.5J/(mol · R · K)	10.40
$(\text{Dy}_{0.40}\text{Er}_{0.60})\text{Al}_2$	31.6	7.5	6.4J/(mol · R · K)	
$(\text{Gd}_{0.30}\text{Er}_{0.70})\text{NiAl}$	32	5	11.7J/(kg · K) 2.9J/(mol · K)	
$(\text{Dy}_{0.40}\text{Er}_{0.60})\text{Al}_2$	32	5	26J/(kg · K) 4.9J/(mol · K)	
TbNi_2	37	7.5	3.55J/(mol · R · K)	
GdPd	38	7.5	3.4J/(mol · R · K)	9.85
$(\text{Dy}_{0.5}\text{Er}_{0.5})\text{Al}_2$	38.2	7.5	6.7J/(mol · R · K)	10.46
$(\text{Dy}_{0.55}\text{Er}_{0.45})\text{Al}_2$	40.8	7.5	3.5J/(mol · R · K)	10.54
$(\text{Dy}_{0.7}\text{Er}_{0.3})\text{Al}_2$	47.5	7.5	4.4J/(mol · R · K)	9.83
$(\text{Dy}_{0.85}\text{Er}_{0.15})\text{Al}_2$	55.7	7.5	4.0J/(mol · R · K)	9.58
DyAl_2	63	2(5)		3.7(7)
DyAl_{22}	63.9	7.5	3.2J/(mol · R · K)	9.18

(3) 高温区磁制冷材料

高温区主要是指 77K 以上的温度区间, 在该温区, 特别是室温温区, 因传统气体压缩制冷的局限日益凸显, 而磁制冷技术刚好能克服这两个缺陷, 因此受到极大的关注。由于该温区内温度高, 晶格熵增大, 顺磁工质已经不适用了, 需要用铁磁工质。过去二十年研究的磁

制冷工质包括重稀土及合金、稀土-过渡金属化合物、过渡金属及合金、钙钛矿化合物，下面我们分别进行叙述。

①重稀土及其合金

重稀土元素具有很大的磁矩，所以重稀土及其合金都具有较大的磁热效应。Gd 的居里温度是 293K，接近室温，所以 Gd 及其合金受到很大的关注。Gd 的磁热效应被广泛地研究，已作为磁制冷工质磁热效应研究的一个对比标准。Gd 的磁热效应与温度有关，MCE 的峰值在居里温度附近。在居里温度 293K，当外磁场从 2T 降到 0，Gd 的磁熵变为 5.3J/kg·K，磁温变为 6.8K。当外磁场从 5T 降到 0，Gd 的磁熵变为 10.8J/kg·K，磁温变为 12.2K。图 7.37 给出了 Gd 和 Gd₅Si_{4-x}Ge_x 系列材料的磁熵变与温度的关系。表 7.15 示出 Tb, Dy, Ho, Er 的磁熵变和磁温变与居里温度。各元素的 MCE 峰值都出现在各自的居里温度上。表 7.15 还列出了重稀土合金的 MCE。

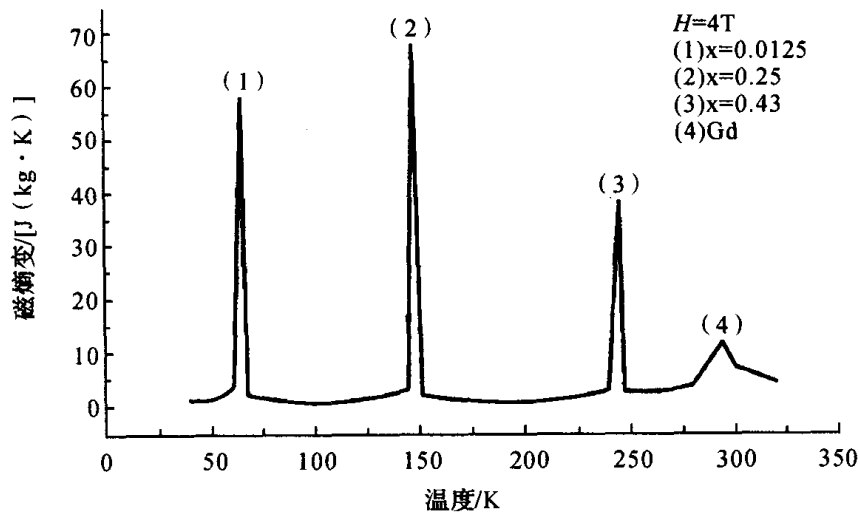


图 7.37 Gd 和 Gd₅Si_{4-x}Ge_x 系列材料的磁熵变与温度的关系

表 7.15 77K 以上温区重稀土及其合金磁制冷材料

磁制冷材料	$T_C(K)$	$H(T)$	ΔS 或 $\Delta T(K)$	磁制冷材料	$T_C(K)$	$H(T)$	ΔS 或 $\Delta T(K)$
Gd _{0.7} Tb _{0.3}	252	6	9.2K	Dy	179	2	2.7K
Gd _{0.6} Tb _{0.4}	270	6	8.7K	Tb	231	6	10.5K
Gd _{0.9} Dy _{0.1} Al ₂₀	269	2	18kJ/m ³ ·K	Ho	132	6	4.6K
Gd _{0.73} Dy _{0.27}	265	5	11.5J/kg·K	Er	35	6	3.2K
Gd _{0.60} Tb _{0.40}	272	1	21.5kJ/m ³ ·K	Tm	58	6	1.5K
GdEr	275	1	2.4K	Tb _{0.63} Y _{0.37}	177	6	5.5K
GdHo	286	6	8.7K	Dy _{0.7} Y _{0.3}	1299	6	3.7K
Gd _{1-x} Tb _x	270	1	2.35K	Gd	293	1.5	4.2K
Gd	293	5	12K, 9.5J/kg·K				

②稀土-过渡金属化合物

在 77K~300K 温区最突出的就是 Gd₅Si_{4-x}Ge_x 见图 7.37 (外加磁场为 5T)。从图 7.37 中看出，Gd₅Si_{4-x}Ge_x 系列的 MCE 的峰值超乎寻常的大，如 Gd₅SiGe₃ 在温度为 148K，外场为 5T 时

磁熵变峰值为 $68\text{J/kg}\cdot\text{K}$ ，差不多是 Gd 的 MCE 峰值的 7 倍。这系列材料的 MCE 的峰值是迄今为止发现的材料中较大的一种。从图 7.37 中也可看出，虽然这系列材料的 MCE 峰值很大，但温区窄，而相应热量的变化是与 MCE 的面积成正比例。此外 GdSiGe 合金的磁熵变与原料纯度关系密切，目前尚难用工业纯的原料制备成巨磁熵变的合金材料，从而影响其实用价值。

另外， $\text{Gd}_5\text{Si}_{4-x}\text{Ge}_x$ 系列用其它元素参杂后仍有大的 MCE 峰值，见表 7.16。

表 7.16 77K 以上温区重稀土过渡金属化合物磁制冷材料

磁制冷材料	$T_c(\text{K})$	$H(\text{T})$	ΔS 或 $\Delta T(\text{K})$	磁制冷材料	$T_c(\text{K})$	$H(\text{T})$	ΔS 或 $\Delta T(\text{K})$
$\text{Gd}_5\text{Si}_{2-y}\text{Ge}_{2-y}\text{Fe}_{2y}$	300	5	$18\text{J/kg}\cdot\text{K}$	GdAl_2	165	5	$6.5\text{J/kg}\cdot\text{K}$
$\text{Gd}_5\text{Si}_{2-y}\text{Ge}_{2-y}\text{Cu}_{2y}$	300	5	$11\text{J/kg}\cdot\text{K}$	$\text{Gd}_{1-x}\text{Zn}_x$	285	1	3.2K
$\text{Gd}_5\text{Si}_{2-y}\text{Ge}_{2-y}\text{Co}_{2y}$	300	5	$12\text{J/kg}\cdot\text{K}$	$\text{Gd}_{1-x}\text{Al}_x$	289	1	1.3K
$\text{Gd}_5\text{Si}_{2-y}\text{Ge}_{2-y}\text{Ni}_{2y}$	300	5	$19\text{J/kg}\cdot\text{K}$	Gd_5Si_4	355	1	$13\text{kJ/m}^3\cdot\text{K}$
$\text{Gd}_5\text{Si}_{2-y}\text{Ge}_{2-y}\text{Ga}_{2y}$	286	5	$17\text{J/kg}\cdot\text{K}$	Gd_5Ge_4	38	5	$26\text{J/kg}\cdot\text{K}$
$\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$	276	5	$20\text{J/kg}\cdot\text{K}$	Gd_3Al_2	279	1	$13\text{kJ/m}^3\cdot\text{K}$
$\text{Gd}_5\text{Si}_{0.86}\text{Ge}_{3.14}$	247	5	$39\text{J/kg}\cdot\text{K}$	$\text{Gd}_{1-x}\text{Cd}_x$	279	1	2.75K
$\text{Gd}_5\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{3.5}$	150	5	$68\text{J/kg}\cdot\text{K}$	$\text{Gd}_{1-x}\text{Mn}_x$	287	1	2.4K
$\text{Gd}_5\text{Si}_{0.165}\text{Ge}_{3.835}$	75	5	$65\text{J/kg}\cdot\text{K}$	GdZn	300	5	8K
$\text{Gd}_x\text{Ag}_{1-x}$	305	1	$2.7\text{J/kg}\cdot\text{K}$	Y_2Fe_{17}	300	7	14.2K
YFe_2	500	2	$1.7\text{J/kg}\cdot\text{K}$	TbFe	695	2	0.9K

③过渡金属及其化合物

最有代表性的过渡金属 Fe, Co, Ni 都有较高的 MCE 值，但由于居里温度太高，不能实用。然而 $\text{Fe}_{51}\text{Rh}_{49}$ 合金却是很理想的磁制冷工质，具有很显著的 MCE，它的居里温度为 308K。从图 7.38 中看出 $\text{Fe}_{51}\text{Rh}_{49}$ 在较宽的温区都保持较高的磁熵变，这在已研究的材料中是比较少见的。同时它所需的工作磁场是中等磁场 (1~2T)，其它材料要达到同样的 MCE 值需大磁场 (5~7T)。这使 $\text{Fe}_{51}\text{Rh}_{49}$ 成为最理想的磁制冷工质。 $\text{Fe}_{51}\text{Rh}_{49}$ 之所以具有显著的 MCE，是因为它在居里温度附近发生一级相变和场致相变。具有一级相变的材料一般都有大的 MCE，而场致相变可拓宽材料的工作温区。但遗憾的是该磁热效应为不可逆，经过循环后，MCE 效应下降，从而难以实用化。

表 7.17 列出了几种 77K 以上温区过渡金属及其化合物磁制冷材料。

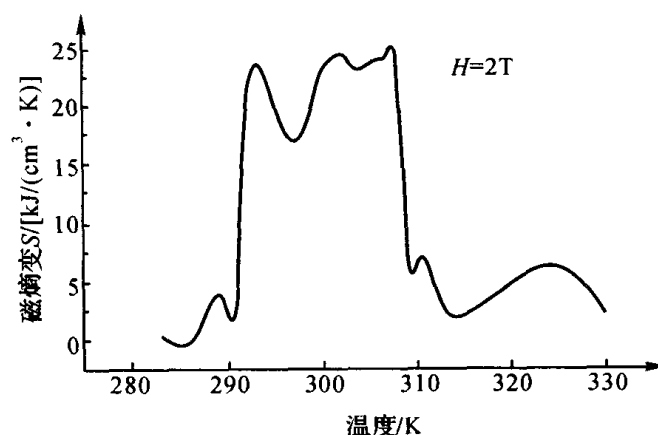


图 7.38 $\text{Fe}_{51}\text{Rh}_{49}$ 磁熵变和温度的关系

表 7.17 77K 以上温区过渡金属及其化合物磁制冷材料

磁制冷材料	$T_C(K)$	$H(T)$	ΔS 或 $\Delta T(K)$	磁制冷材料	$T_C(K)$	$H(T)$	ΔS 或 $\Delta T(K)$
Gr_3Te_4	318	2	1.1K	MnAs	313	1	0.23K
$Fe_{8.5}Si_{0.5}Zr$	260	2	$12.8kJ/m^3 \cdot K$	$Mn_{29}Al_{11}$	290	2	$16kJ/m^3 \cdot K$
$Ni_{20}Mn_8V_2Sn_{11}$	305	2	$13kJ/m^3 \cdot K$	Fe_3Si	342	2	$12kJ/m^3 \cdot K$
$Hf_{0.83}Ta_{0.17}Fe_{2-x}$	265	1	$1.5J/kg \cdot K$	$Fe_{49}Rh_{51}$	312	5	$10J/kg \cdot K$
$La_{100}Fe_{64}Co_9Al_{27}$	310	2	$13kJ/m^3 \cdot K$	FeRh	310	2	13K

④ 钙钛矿氧化物

钙钛矿型化合物是一类神奇而具有多种用途的材料体系，它是十分重要的铁电压电材料，高温超导材料，光子非线性材料，电流变液材料，庞磁电阻材料以及催化材料。

上世纪 90 年代在钙钛矿型氧化物中获得了磁熵变大于金属 Gd 的结果。从表 7.18 中看到钙钛矿氧化物掺杂样品的 MCE 峰值具有比 Gd 大的值。通过离子代换，材料的居里温度可在从低温到高温的相当宽的温区变化，这对高宽温磁制冷工质是十分必要的条件，从而可以组合不同居里温度的复合材料以满足磁埃里克森循环所需的磁熵变-温度曲线。锰钙钛矿氧化物是通过超交换作用耦合而呈现铁磁性，其铁磁性并不强，但为什么有较大的 MCE 呢？研究结果表明，此类化合物中磁性与晶格存在强耦合，外磁场可以导致结构相变，而结构相变引起居里温度附近磁化强度变化加强，从而 M-T 曲线在居里温度附近非常陡峭，即 $\frac{\partial M}{\partial T}$ 很大，所

以 ΔS 很大，因此在该温区内磁热效应显著。

与金属及合金工质材料相比，钙钛矿化合物具有化学稳定性高，电阻率高，涡流效应小，价格低等优点，但磁熵变低于 GdSiGe 系列材料。

表 7.18 77K 以上温区钙钛矿氧化物磁制冷材料

磁制冷材料	$T_C(K)$	$H(T)$	ΔS (J/kg · K)	磁制冷材料	$T_C(K)$	$H(T)$	ΔS (J/kg · K)
$BaFe_{10}Cr_2O_{19}$	360	7	1.85	$La_{0.75}Sr_{0.20}Ca_{0.05}MnO_3$	325	1.5	2.9
$GdFe_{0.4}Al_{0.6}O_3$	323	2	0.24	$La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$	230	1.5	5.7
$Gd_{30}Fe_{33}Cr_{17}O_{12}$	333	2	0.11	$La_{0.57}Gd_{0.1}Ca_{0.33}MnO_3$	175	1.5	5.4
$La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$	267	3	2.85	$La_{0.799}Na_{0.199}MnO_{2.97}$	334	1.5	2.67
				$La_{837}Ca_{98}Na_{38}Mn_{987}O_{300}$	255	1.5	8.4

在高温区磁制冷工质的磁熵变在居里点附近出现一个峰值，而由埃里克森循环可知，具有磁熵变峰值的单一工质是不适合埃里克森循环的，埃里克森循环要求在一个较宽的工作温区内工质的磁熵变都大致相等。为了制造理想的适合于埃里克森循环的工质，采用把几种居里点不同的磁制冷材料按一定的比例复合成复合工质，从而使这复合工质在一个较宽温区内磁熵变大致相等。Smaili 研究了 220K~290K 温区内 Gd, $Gd_{88}Dy_{12}$, $Gd_{72}Dy_{28}$, $Gd_{51}Dy_{49}$ 四种铁磁材料按等量比例复合材料的磁热效应，如图 7.39 所示。由图 7.39 可看到复合后的磁熵曲线比较平滑，适宜于埃里克森循环制冷。

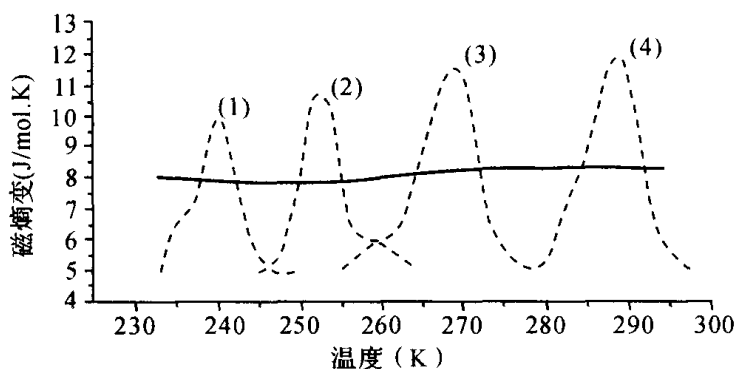


图 7.39 磁熵变与温度关系曲线

实线：复合材料

虚线：(1) $\text{Gd}_{51}\text{Dy}_{49}$, (2) $\text{Gd}_{72}\text{Dy}_{28}$, (3) $\text{Gd}_{88}\text{Dy}_{12}$, (4) Gd

(4) 纳米磁制冷材料

前面所讨论的磁制冷工质材料都是块材，而将纳米技术引入到磁制冷材料的研究中，发现了一些新的特点：

①与块材相比，纳米磁制冷材料晶界增加，饱和磁化强度减小，从而磁熵变减少；

②纳米材料的磁熵变峰值降低，曲线变得更加平坦，使其高熵变温区宽化，更适合于磁制冷循环的需要，图 7.40 给出了纯 Gd 金属在不同尺度下的磁熵变曲线；

③材料的纳米化可以使其热容量增加，图给出了普通铜与纳米铜的摩尔热容与温度的关系曲线，可以发现纳米铜的摩尔热容明显高于普通铜。

因此，纳米磁制冷材料较块材更适用于磁制冷。纳米磁制冷材料中较为典型的有 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 纳米合金、 GdSiGe 系合金、Gd 二元合金和钙钛矿氧化物等。磁性材料的纳米化也是目前磁制冷材料研究的热点之一。

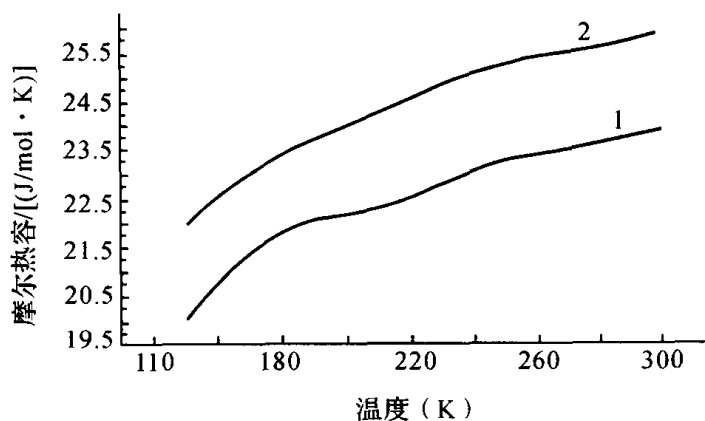


图 7.40 热容与温度的关系曲线

1—普通铜；2—纳米化的铜

7.4.4 磁制冷应用与面临的问题

1. 磁制冷应用

磁制冷除了应用在极低温及液化氦等小规模制冷外，磁制冷在民用领域有巨大的潜在应用市场，如表 7.19 所示。

表 7.19 磁制冷的潜在应用市场

应 用 场 合		温区/K	应 用 场 合		温区/K
液化气体	氢	15~20	近室温 制冷	空调、热泵： 大规模集中制冷（中央空调） 汽车空调 家用空调	288~300 288~300 288~300
	天然气	109			
	丙酮	231			
	氨气	240			
	丁烷	273	工业 热泵 农业 废物分 离处理	糖的精炼、酒精蒸馏 谷物干燥 化学分离、处理 核废物处理 农业	300~470 295~315 70~370 250~370 70~295
近室温 制冷	超市制冷及食品冷制： 食品加工厂	265			
	冷冻蔬菜、水果、肉类、百货冷冻	275			
	化学冷冻（Cl ₂ 、NH ₃ 、乙烯、聚乙烯）				

另外，磁制冷在空间和核技术等国防领域也有广泛的应用前景：在这个领域里要求冷源设备的重量轻、振动和噪音小、操作方便、可靠性高、工作周期长、工作温度和冷量范围广。磁制冷机完全符合这些条件，例如冷冻激光打靶的氘丸，核聚变的氘和氚丸，红外元件的冷却，磁窗系统的冷却，扫雷艇超导磁体的冷却等。

综上所述，室温磁制冷具有巨大的潜在应用市场，加上近年在室温磁制冷材料及磁制冷样机方面取得了突破性进展，以及国际上研发室温磁制冷技术的大力投入，室温磁制冷将得到迅猛发展。尤其以大规模制冷的中央空调及高档汽车空调可能首先得到应用。量大面广的家用冰箱、家用空调也有很大的发展前景。另外，无污染的绿色能源液化氢将是磁制冷的又一潜在大用户。

2. 需要解决的问题

作为具有巨大潜力的制冷技术，磁制冷取代传统的气体压缩式制冷还有很多问题要解决。

(1) 磁制冷材料的磁热效应不够大

在室温范围内目前可以应用的磁制冷材料主要是钆、钆硅锆合金以及类钙钛矿物质。它们的磁热效应大小虽然相比其它物质来说非常大，但其应用的温度区域很窄（当温度偏离居里温度 T_C 时，其 MCE 急剧减小），峰值的绝对大小也还不能令人满意，而且只有在很高的磁场（5~7T）下才能产生明显的效果，而在低磁场下制冷效果显著下降。而且除类钙钛矿外，钆和钆硅锆合金的价格比较昂贵，甚至还存在氧化等问题，因此要获得广泛应用还有很大困难。

采用复合材料可以使得磁性工质能在较宽的温度区域内保持较大的 MCE，这种努力曾经在室温区的材料研究中得到验证，但是还没有在磁制冷中实际应用过，这也有待于材料制造工艺水平的提高。

(2) 磁场强度不够大

磁场的产生可由超导磁体、电磁铁以及永磁体提供。超导体和电磁铁虽然可以提供 5~7T 的强磁场，但是目前的超导体还必须采用低温超导装置，需要温度极低的液氮冷却装置，不仅造价高昂而且结构复杂；而电磁体要提供强磁场，需要很大的电功率，而且装置笨重，维护麻烦。钕铁硼永磁体虽然价格便宜，制造方便，有很好的适用性，但是一般只能提供 1.5T 左右的磁场，而且气隙很小。

(3) 蓄冷技术以及换热技术的改进

要使得磁性工质产生的热量可以尽可能快地带走，就要提高蓄冷器内的换热和外部换热

器的换热性能。

(4) 设计完善的室温磁制冷装置

室温磁制冷技术要真正实用化,达到令人满意的制冷效果,设计完善的室温磁制冷装置尤为重要。目前国外已经试制了多种室温磁制冷样机,但总体来看,除了美国宇航公司联合 Ames 实验室研制的 2 个样机效果比较理想外,其它样机效果都不能令人满意。主要困难在于系统设计、流道设计和加工以及床体运动和流体流动的控制等。

室温磁制冷由于其高效和环保的特性会成为一项极具潜力的新的制冷方式,可以替代目前的家用、商用、工业以及其它特殊用途的制冷装置。但是要真正得到广泛应用,还有待于在材料科学和制冷技术领域上取得新突破。伴随着材料科学的进步和生产加工技术的提高,室温磁制冷机的成本将会越来越低,产业化也将会成为可能。

习题 7

- 7-1 什么是磁性液体?与传统意义上的固态磁性材料相比,磁液有何特性?
- 7-2 磁性液体包括几类?有哪些应用?
- 7-3 磁致伸缩和超磁致伸缩产生的机理有何异同?
- 7-4 列举出典型的超磁致伸缩材料。磁致伸缩材料有何应用?
- 7-5 何谓磁电阻?磁电阻效应包括哪些种类?各自产生的机理是什么?
- 7-6 列举磁电阻效应的典型应用。
- 7-7 简述实现磁制冷的原理和技术。
- 7-8 列举典型的磁制冷材料。指出磁制冷的应用场合和所面临的问题。

附录一 常用物理常数

物理常数	数值
真空光速 c	$2.9979 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
重力加速度 g	$9.8067 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$
万有引力常数 G	$6.6726 \times 10^{-11} \text{ N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-2}$
普朗克常数 h	$6.6261 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
波尔兹曼常数 k	$1.3806 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
阿伏加德罗常数 N_A	$6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
电子质量 m_e	$9.1094 \times 10^{-31} \text{ kg}$
电子电荷 e	$1.6021 \times 10^{-19} \text{ C}$
真空介电常数 ϵ_0	$8.8542 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
波尔磁子 μ_B	$1.1653 \times 10^{-29} \text{ Wb} \cdot \text{m}$
法拉第常数 F	$9.6485 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

附录二 磁学量单位及其换算

磁学量	符号	SI 单位		CGS 单位		由 SI 单位 换算成 CGS 单位 的因子数	由 CGS 单位 换算成 SI 单 位的因子数
		名称	符号	名称	符号		
磁极强度	m	韦伯	Wb	电磁单位		$10^8/4\pi$	$4\pi \times 10^{-8}$
磁通量	Φ	韦伯	Wb	麦克斯韦	MX	10^8	10^{-8}
磁偶极矩	j_m	韦伯·米	Wb·m	电磁单位		$10^{10}/4\pi$	$4\pi \times 10^{-10}$
磁矩	μ_m	安培平方米	$\text{A} \cdot \text{m}^2$	电磁单位		10^3	10^{-3}
磁场强度	H	安培每米	$\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$	奥斯特	Oe	$4\pi \times 10^{-3}$	$10^3/4\pi$
磁感应强度	B	特斯拉	T	高斯	Gs	10^4	10^{-4}
磁势	φ, ψ	安培	A	吉伯	Gb	$4\pi/10$	$10/4\pi$
磁极化强度	J_m	特斯拉	T	高斯	Gs	$10^4/4\pi$	$4\pi \times 10^{-4}$
磁化强度	M	安培每米	$\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$	高斯	Gs	10^{-3}	10^3
磁化率(相对)	χ					$1/4\pi$	4π
磁导率(相对)	μ					1	1
真空磁导率	μ_0	亨利每米	$\text{H} \cdot \text{m}^{-1}$			$10^7/4\pi$	$4\pi \times 10^{-7}$
退磁因子	N					4π	$1/4\pi$
磁阻	R_m	安培每韦伯	$\text{A} \cdot \text{Wb}^{-1}$	电磁单位		$4\pi \times 10^{-9}$	$10^9/4\pi$
磁能量密度	F	焦耳每立方米	$\text{J} \cdot \text{m}^{-3}$	尔格每立方厘米	erg cm^{-3}	10	1/10
磁晶各向异性常数	K	焦耳每立方米	$\text{J} \cdot \text{m}^{-3}$	尔格每立方厘米	$\text{erg} \cdot \text{cm}^{-3}$	10	1/10
旋磁比	γ	米每安培秒	$\text{M} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	每奥秒	$1/\text{Oe} \cdot \text{s}$	$10^3/4\pi$	$4\pi \times 10^{-3}$
磁能积	$(BH)_{\max}$	特斯拉安每米	$\text{T} \cdot \text{A} \cdot \text{m}^{-1}$	高斯奥斯特	$\text{Gs} \cdot \text{Oe}$	$4\pi \times 10$	$(1/4\pi) \times 10^{-1}$
自感	L	亨利	H	厘米	cm	10^7	10^{-7}