



国家出版基金资助项目
材料研究与应用著作

永磁材料 基本原理与先进技术

FUNDAMENTAL PRINCIPLES
AND ADVANCED
TECHNOLOGIES OF
PERMANENT MAGNETIC
MATERIALS

刘仲武 著



华南理工大学出版社
SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS



国家出版基金资助项目
材料研究与应用著作

永磁材料 基本原理与先进技术

FUNDAMENTAL PRINCIPLES
AND ADVANCED
TECHNOLOGIES OF
PERMANENT MAGNETIC
MATERIALS

刘仲武 著



华南理工大学出版社
SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

· 广州 ·

图书在版编目(CIP)数据

永磁材料：基本原理与先进技术/刘仲武著. —广州：华南理工大学出版社，2017.6

ISBN 978-7-5623-5297-6

I. ①永… II. ①刘… III. ①永磁材料-研究 IV. ①TM273

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 111726 号

永磁材料：基本原理与先进技术

刘仲武 著

出 版 人：卢家明

出版发行：华南理工大学出版社

(广州五山华南理工大学 17 号楼，邮编 510640)

<http://www.scutpress.com.cn> E-mail:scutcl3@scut.edu.cn

营销部电话：020-87113487 87111048 (传真)

责任编辑：吴翠微

印 刷 者：广州市骏迪印务有限公司

开 本：660mm×980mm 1/16 印张：25 字数：447 千

版 次：2017 年 6 月第 1 版 2017 年 6 月第 1 次印刷

定 价：98.00 元

版权所有 盗版必究 印装差错 负责调换

前 言

永磁材料作为一种重要的基础性磁性功能材料，应用领域非常广阔。我国的永磁材料产业在世界上举足轻重，不仅从事生产、应用的企业众多，研究工作也一直方兴未艾。一直以来，国家重大科技计划，包括“973”计划、“863”计划和自然科学基金重点项目，以及最近的国家重点研发计划等项目指南中，永磁材料都占有一席之地。随着“中国制造2025”行动纲领的推出，永磁材料必将在新一轮科技革命和产业变革中发挥越来越重要的作用。

我国曾出版过不少关于磁性材料方面的教材和专著，有的侧重基础，有的侧重某一个较小的领域；关于稀土永磁材料方面的专著也有不少。但针对整个永磁材料方面的专著很少，尤其介绍永磁材料最新技术的图书还很少出现。永磁材料最近十年发展非常迅速，虽然新材料出现不多，但在新的制备工艺方面有了显著进展，包括稀土永磁晶界扩散技术、纳米永磁材料制备技术等。因此，出版一本内容新颖并具有理论意义和工程背景的永磁材料专著，对于从事永磁材料研究、开发和生产的科技技术人员有重要的指导意义。本书试图就此抛砖引玉。

本书的内容涉及目前应用和发展具有巨大潜力的几类主要的永磁材料，包括铁氧体永磁、稀土 NdFeB 永磁、稀土 SmCo 永磁和其他金属基永磁材料。除了吸收国内外同行的最近的研究成果和最新技术外，每一章均包括作者团队近年来的一些已发表的研究成果或尚未发表的最新成果。本书内容覆盖面广，特别是对微磁学模拟理论与方法、硬磁铁氧体聚合物黏结成形技术、烧结 NdFeB 永磁工艺优化和晶界扩散技术、纳米晶 NdFeB 永磁的粉末制备和成形技术、SmCo₇ 型永磁性能优化技术以及非稀土合金(化合物)永磁材料技术等有关的原理、材料与工艺方面进

行了详细的论述。本书内容新颖、实用，反映领域最新进展，可作为研究人员、工程技术人员及高校研究生的参考书。同时，由于作者水平及能力所限，书中不足或疏漏之处，殷切希望读者批评指正。

本书的部分内容来源于作者在英国谢菲尔德大学攻读博士学位和在新加坡南洋理工大学从事研究工作期间的成果，在此对博士生导师英国皇家工程院院士 Hywel A. Davies 教授和我的合作导师 Raju V. Ramanujan 副教授表示衷心的感谢。本书收录了作者研究组余红雅副教授和博士研究生苏昆朋、黄有林、冯德元、周庆、Mozaffar Hussain、赵利忠、陈德扬、曾燕萍、李伟以及硕士研究生黄华勇、胡胜龙、刘静、钱冬燕、邓向星、刘建英、杨旖旎等人的部分研究成果。这些研究成果是在国家自然科学基金、教育部“新世纪优秀人才计划”、广东省科技计划、华南理工大学科技项目等项目的支持下完成的。在本书的成形过程中，博士研究生周庆、赵利忠、吴雅祥、李伟、唐春梅、张家胜、钟伟杰和硕士研究生刘健、杨旖旎、廖僖、张振扬、邹姝颖、方苗、田忆兰、肖俊儒、邓沃湛、曾慧欣等人在收集资料和文献整理方面做了大量的工作，在此向他们表示衷心的感谢！

本书借鉴和引用了大量前人的研究成果或经验，在此对原作者表示由衷的敬意和谢意！

最后，感谢国家出版基金的支持。

作 者

2017 年 1 月

目 录

第 1 章 永磁材料与微磁学基础	1
1.1 磁学与磁性材料概述	1
1.1.1 磁学理论和技术的发展	1
1.1.2 磁学基本定义	3
1.1.3 物质磁性的起源与分类	4
1.1.4 磁性材料基本概念	6
1.2 永磁材料概述	12
1.2.1 永磁材料的发展	12
1.2.2 永磁材料特点及磁特性参数	14
1.2.3 永磁材料的应用	16
1.3 永磁材料基本原理	19
1.3.1 自发磁化理论	19
1.3.2 磁畴理论	20
1.3.3 技术磁化	23
1.4 微磁学理论与微磁学模拟	31
1.4.1 微磁学理论简介	31
1.4.2 微磁学中的能量项	32
1.4.3 微磁学方程	37
1.4.4 能量最小化的基本处理方法	39
1.4.5 微磁学模拟	41
1.4.6 微磁学模拟在永磁材料研究中的应用	45
参考文献	54
第 2 章 铁氧体永磁及其制备技术	57
2.1 铁氧体永磁概述	57
2.1.1 铁氧体永磁的发展	57
2.1.2 铁氧体永磁基本原理	58
2.1.3 铁氧体永磁的成分优化	62

2.1.4	改善铁氧体永磁性能的工艺措施	67
2.2	铁氧体永磁的陶瓷法制备技术改进	70
2.2.1	烧结铁氧体永磁常规制备方法	70
2.2.2	铁氧体永磁传统制备工艺发展趋势	73
2.2.3	聚合物黏结干法成形烧结铁氧体永磁制备新技术	75
2.3	铁氧体永磁材料制备新技术	84
2.3.1	铁氧体永磁单畴颗粒粉末的制备	84
2.3.2	铁氧体永磁新型烧结工艺	89
2.3.3	铁氧体永磁纳米颗粒的制备	92
	参考文献	99
第3章	烧结钕铁硼永磁及其技术发展	103
3.1	钕铁硼永磁材料概述	103
3.1.1	钕铁硼永磁的性能	103
3.1.2	钕铁硼永磁分类及制备工艺概述	109
3.1.3	烧结钕铁硼永磁矫顽力机制	121
3.1.4	烧结钕铁硼永磁技术发展	125
3.2	工艺优化改善烧结钕铁硼永磁矫顽力	126
3.2.1	晶粒细化	126
3.2.2	烧结和热处理工艺优化	128
3.2.3	通过附加热处理优化商业钕铁硼永磁性能的研究	130
3.3	烧结钕铁硼永磁的双合金工艺	136
3.3.1	双合金工艺类型	137
3.3.2	双主相合金烧结钕铁硼磁体	138
3.3.3	辅合金烧结钕铁硼磁体	141
3.3.4	双合金磁体矫顽力机制	145
3.4	烧结钕铁硼永磁晶界扩散技术	147
3.4.1	晶界扩散技术概述	148
3.4.2	Dy_2O_3 晶界扩散	150
3.4.3	非稀土化合物晶界扩散技术	155
3.4.4	晶界扩散技术的不足与发展方向	165
3.5	烧结钕铁硼永磁的表面防护技术	167
3.5.1	钕铁硼永磁材料的腐蚀	167

3.5.2 提高钕铁硼永磁材料耐腐蚀性的方法	169
3.5.3 烧结钕铁硼磁体表面沉积 Al/Ni 复合多层膜及其耐腐蚀性 研究	175
参考文献	179
第4章 纳米结构钕铁硼永磁及其制备技术	188
4.1 纳米晶和纳米复合钕铁硼永磁基本理论	188
4.1.1 剩磁增强效应和交换耦合作用	189
4.1.2 纳米复合永磁交换耦合基本理论	190
4.1.3 晶间交换耦合作用基本分析方法	192
4.1.4 纳米复合永磁的矫顽力机制	194
4.1.5 交换耦合作用对矫顽力的影响	197
4.2 纳米晶钕铁硼磁粉工艺和成分优化及致密化技术	201
4.2.1 快淬钕铁硼磁粉的工艺优化	201
4.2.2 快淬钕铁硼磁粉的成分优化	204
4.2.3 纳米晶钕铁硼粉末的致密化工艺	209
4.3 各向异性纳米晶钕铁硼永磁制备技术	228
4.3.1 热压+热变形制备各向异性纳米晶磁体	229
4.3.2 放电等离子烧结+热变形制备各向异性纳米晶磁体	232
4.3.3 高速压制+热变形制备各向异性纳米晶磁体	247
4.3.4 热挤压制备各向异性纳米晶钕铁硼辐射环磁体	248
4.4 纳米结构钕铁硼永磁制备新技术	251
4.4.1 化学法制备 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 硬磁纳米颗粒	251
4.4.2 化学法制备纳米复合 NdFeB 粉末	253
4.4.3 快淬+共沉淀制备 $\text{NdFeB}/\text{nano-Fe}(\text{Co})$ 复合材料	255
4.4.4 表面活性剂辅助球磨技术制备 NdFeB 纳米颗粒和纳米片	259
参考文献	262
第5章 钐钴永磁及其制备技术	270
5.1 钐钴永磁材料概述	270
5.1.1 Sm-Co 化合物	270
5.1.2 SmCo_5 和 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 永磁及其传统制备工艺	272

5.1.3	SmCo ₅ 和 Sm ₂ Co ₁₇ 永磁的矫顽力机制	274
5.2	传统钕钴永磁的成分和工艺优化	277
5.2.1	SmCo ₅ 永磁合金的成分优化	277
5.2.2	Sm ₂ Co ₁₇ 永磁合金的成分优化	280
5.2.3	SmCo ₅ 型永磁合金的回火效应	284
5.2.4	2:17 型烧结磁体的工艺优化	284
5.3	SmCo ₇ 永磁材料及其制备技术	288
5.3.1	SmCo ₇ 永磁合金简介	288
5.3.2	SmCo ₇ 永磁合金成分优化	289
5.3.3	快淬 SmCo ₇ 永磁合金的工艺优化	309
5.4	纳米结构 SmCo 永磁材料及其制备技术	316
5.4.1	SmCo 永磁薄膜	316
5.4.2	SmCo 永磁纳米颗粒	322
	参考文献	330
第 6 章	非稀土金属永磁材料及其最新进展	338
6.1	Al-Ni-Co 永磁材料及其最新进展	338
6.1.1	Al-Ni-Co 永磁合金基础	338
6.1.2	Al-Ni-Co 合金的成分和工艺优化	340
6.1.3	纳米结构 Al-Ni-Co 合金	344
6.2	Mn 基永磁材料及其最新进展	347
6.2.1	Mn-Al 基永磁材料	348
6.2.2	Mn-Bi 永磁材料	357
6.2.3	Mn-Ga 永磁材料	362
6.3	FePt 永磁及其纳米材料	366
6.3.1	FePt 合金的结构和内禀磁性能	366
6.3.2	FePt 薄膜磁体	367
6.3.3	FePt 纳米颗粒	372
6.4	其他 Fe(Co) 基永磁合金	373
6.4.1	Fe-Ni 合金	374
6.4.2	α'' -Fe ₁₆ N ₂ 型 Fe-N 合金	376
6.4.3	Co-Zr 和 Co-Hf 合金	378
	参考文献	381

第1章 永磁材料与微磁学基础

19 世纪开始,磁学理论飞速发展,新的磁性材料不断被发现。今天,磁性材料已经作为一类重要的功能材料广泛地应用于各个领域。可以说,没有磁性材料就没有现代电力工业、自动化工业、信息工业,以及国防和工业的现代化,也就没有现代文明的进步。

永磁材料、软磁材料、磁记录材料是三大类主要磁性材料,它们与磁制冷材料、磁致伸缩材料、磁性吸波材料等以及新近发展的自旋电子材料构成了磁性材料的庞大家族。其中,永磁材料,也称硬磁材料,是人类应用最早的磁性材料。

为了更好地掌握和理解本书涉及的磁学与磁性材料知识,本章首先简要介绍与永磁材料相关的基本概念、基本原理,同时介绍永磁材料微磁学理论及研究方法。

1.1 磁学与磁性材料概述

1.1.1 磁学理论和技术的发展

与别的学科不同,磁学经历了从技术到科学的发展过程。早在公元前 300 年,我国利用天然磁石(主要成分是 Fe_3O_4)制造了世界上最早的指南针,这是我们祖先对人类文明的突出贡献之一。然而,尽管人们很早就开始利用物质的磁性这一基本属性,但直到 19 世纪,人类对磁性的认识才上升到理论阶段,磁学才开始飞速发展。国际上有一些里程碑式的发现:

1820 年,丹麦物理学家奥斯特通过著名的奥斯特实验,发现了电流的磁效应,首次证明了电和磁密切相关。

1820 年,法国物理学家安培阐明了通电线圈所产生的磁场以及通电线圈间相互作用的磁力。

1824 年,英国工程师斯特金创制了电磁体。

1831 年,英国科学家法拉第发现了电磁感应现象,揭示出电与磁之间的内在联系,为电磁技术的应用奠定了理论基础。

19 世纪 60 年代, 苏格兰物理学家麦克斯韦尔创建了统一的电磁场理论, 建立了著名的麦克斯韦尔方程。自此, 人们对磁现象本质的认识才真正开始。

磁学理论发展的同时, 人们对物质的磁学性质也开展了研究:

1845 年, 法拉第根据磁化率的不同将物质磁性划分为三类: 抗磁性、顺磁性和铁磁性。

1898 年, 法国物理学家居里研究了抗磁性和顺磁性物质的磁性与温度的关系, 提出了著名的居里定律。

1905 年, 法国物理学家朗之万利用经典统计力学理论, 解释了第一类顺磁性随温度变化的规律。布里渊在朗之万理论的基础上, 考虑了磁能级的不连续性, 提出了半经典顺磁性理论。

1907 年, 法国物理学家外斯在朗之万和布里渊磁性理论的启发下, 创立了“分子场”理论, 提出了“磁畴”的概念。“分子场”和“磁畴”是当代铁磁学理论的基础, 开创了铁磁学研究的两大领域, 即解释分子场本质的自发磁化理论和研究铁磁体在外磁场中磁畴变化的技术磁化理论。

1928 年, 海森堡从交换能出发, 建立了交换作用模型, 阐明了“分子场”的本质和起源。

1936 年, 苏联物理学家朗道完成了现代磁学巨著《理论物理学教程》, 全面系统地论述了现代电磁学和铁磁学理论。

此后, 物理学家奈耳提出了反铁磁性和亚铁磁性的概念和理论, 细化了人类对物质磁性的认识。

二十世纪五六十年代, 随着科学技术的发展, 各种磁学理论层出不穷, 如 RKKY 作用理论和巡游电子铁磁性理论等。

与此同时, 铁磁学理论在指导永磁材料研制方面所起的作用也越来越显著:

1960 年, 日本金夫秀子发明了铁铬钴硬磁材料。

1967 年, 奥地利物理学家斯奈特发现了磁能积极高的第一代稀土永磁(SmCo_5), 揭开了稀土永磁材料研究与发展的序幕。之后, 出现了第二代稀土永磁($\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$)。

1983 年, 第三代稀土永磁(NdFeB)的出现极大地促进了永磁材料及相关领域的发展。

1988 年, 荷兰科学家 Coehoorn 等和德国物理学家 Kneller 等提出了双相交换耦合磁体理论, 开辟了纳米复合永磁新领域。

1.1.2 磁学基本定义

阐述永磁材料之前,先简要介绍几个磁学基本概念,更详细的定义可以参考有关教材^[1,2]。

磁场强度 (Magnetic Field)

磁场来源于电荷的运动。这种电荷运动可以是导体中的电流、原子中的电子轨道和自旋运动。磁场强度 H 表示电场在其周围产生磁场的强弱,电流强度越大,磁场强度越大。 H 的单位是 A/m (国际单位制或 SI 制) 或者 Oe (cgs 制)。

磁化强度 (Magnetisation) 和磁极化强度 (Polarisation)

外磁场下,材料中的电子磁矩会沿磁场方向排列,产生磁化强度 M 或磁极化强度 J 。 M 定义为单位体积内的磁矩,单位是 A/m (SI 制) 或 emu/cm³ (cgs 制)。 J 的单位是特斯拉 (T), 定义为: $J = \mu_0 M$, 其中 $\mu_0 (= 1.25664 \times 10^{-6} \text{ H/m})$ 为真空磁导率。当更多的磁矩沿磁场排列时,磁化强度 M 或磁极化强度 J 增加。在足够大的磁场下,所有的磁矩沿同一方向排列,可以获得饱和磁化强度 M_s 或饱和磁极化强度 J_s 。

物质的磁化强度 M 与磁场强度 H 的关系可由定义式 $M = \chi H$ 表达,其中, χ 称为磁化率 (susceptibility), 是物质内部的磁矩对外加磁场的反应。

磁感应强度 (Magnetic Induction)

磁感应强度 B , 也叫磁通量密度,单位是 T (SI 制) 或高斯 Gs (cgs 制), 是表征介质中磁场的物理矢量。磁感应强度 B 和磁场强度 H 相关: $B = \mu H$, 其中, μ 是介质的磁导率 (permeability)。同时, $\mu = \mu_r \mu_0$, μ_r 为相对磁导率。

磁感应强度、磁化强度和磁场强度的关系

磁感应强度 B 由两部分组成: 一部分来自磁场强度 H , 另一部分来自磁化强度 M 。磁感应强度、磁场强度和磁化强度的关系给出了磁学中的一个最重要的关系式:

$$B = \mu_0 (H + M) = \mu_0 H + J \quad (1-1)$$

根据式 (1-1) 和 B 与 H 的关系以及 M 与 H 的关系, 可以得到: $\chi = \mu_r - 1$ 。

1.1.3 物质磁性的起源与分类

1.1.3.1 磁性的起源

材料科学认为，“结构决定性质”。解释物质的宏观磁性，需要从材料的基本结构入手。现代物理学认为，磁性是由物质原子的内部结构决定的。原子结构与磁性的关系可以归纳为：①物质的磁性来源于原子磁矩，而原子磁矩来源于电子的自旋和轨道运动；②原子内具有未被填满的电子轨道是材料具有磁性的必要条件；③电子的“交换作用”是原子具有磁性的根本原因。

1. 原子磁矩

原子磁矩包括原子核磁矩和电子磁矩。作为有自旋运动的带电粒子，原子核也有磁矩，但一般比电子磁矩小得多（相差三个数量级），因此大部分情况下可以忽略不计。电子绕原子核旋转的轨道运动和自身旋转的自旋运动是产生电子磁矩的根源，因此每个电子磁矩是由电子的轨道磁矩和电子的自旋磁矩两部分组成（图 1-1）。

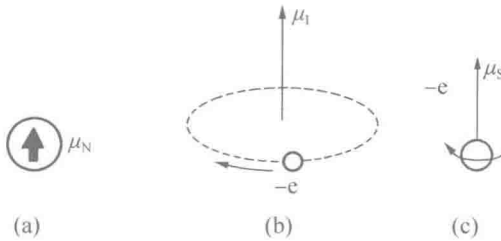


图 1-1 原子核磁矩 μ_N (a)、电子轨道运动产生的磁矩 μ_l (b) 和电子自旋运动产生的磁矩 μ_s (c)

电子的轨道磁矩平面可以取不同方向，但是在定向的磁场中，电子轨道只能沿着几个一定的方向，因此轨道的方向是量子化的。同样，在外磁场作用下，电子的自旋磁矩只能与轨道磁矩平行或反平行。在很多磁性材料中，电子自旋磁矩比轨道磁矩大，因为晶体中电子的轨道磁矩受晶格场的影响，不能形成一个联合磁矩，这就是所谓的轨道磁矩的“猝灭”或“冻结”。

物质的磁性来源于所有原子磁矩的总和，而原子磁矩是构成原子的所有电子磁矩的总和。要注意的是，这里的总和是矢量的叠加。此外，根据泡利不相容原理，原子中不可能有两个电子处于同一状态，并且一

个轨道中最多容纳两个电子，当一个轨道被电子填满，轨道中的电子对必然自旋相反，它们的电子磁矩会互相抵消。所以要想让原子对外形成磁矩，必须有未被填满的电子轨道。这也是材料具有磁性的必要条件。

2. 交换作用

原子具有净磁矩只是材料具有磁性的必要条件，而不是充分条件。例如，Cu、Cr、V 和大量镧系金属都有未被填满的电子轨道，具有原子净磁矩，但它们都不会显示出磁性。这是因为原子磁矩间的交换作用对原子磁矩和物质的宏观磁性具有重要影响。

原子间的交换作用(exchange interaction)，是指由邻近原子的电子相互交换位置所引起的静电作用。具体来说，当两个原子 1 和 2 邻近时，除考虑电子 1 在核 1 周围运动，以及电子 2 在核 2 周围运动外，由于电子是不可区分的，还必须考虑两个电子交换位置的可能性，以至于电子 1 出现在核 2 周围运动，电子 2 出现在核 1 周围运动。由这种交换作用所产生的能量变化叫作交换能。磁性材料即使在没有外磁场的作用下，交换作用也会通过电子自旋排列减少交换能，从而导致净磁矩。

交换作用的物理起源于量子力学，但有时可以用经典场理论模型^[3]解释。1928 年，Heisenberg^[4]提出，交换能可以表示为：

$$E_{\text{ex}} = -2J_{\text{ex}} \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 = -2J_{\text{ex}} s_1 s_2 \cos\theta \quad (1-2)$$

式中， θ 为自旋 $\vec{s}_1, \vec{s}_2$ 之间的夹角； J_{ex} 为交换积分，与材料本身有关，不同磁性金属交换积分的经验值可以计算得到^[5]。根据能量最小原理，当 $J_{\text{ex}} > 0$ 、 $\theta = 0^\circ$ 时 E_{ex} 最小，此时相邻两个电子的自旋方向相同，电子自旋磁矩平行排列，导致铁磁性耦合；当 $J_{\text{ex}} < 0$ 时， $\theta = 180^\circ$ 时 E_{ex} 最小，电子自旋磁矩反平行排列，导致反铁磁耦合；当 $|J_{\text{ex}}|$ 很小时，两个相邻原子的交换作用很弱，交换能很小，因此磁矩的方向是混乱的，所以物质呈现顺磁性。当考虑由多原子组成的固体时，可以将所有电子对交换作用的贡献进行加和，因此： $E_{\text{ex}} = -2 \sum_i \sum_j J_{ij} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j$ 。

交换积分实质上取决于近邻原子未填满的电子壳层相互靠近的程度，它决定了原子磁矩的排列方式和物质的基本磁性。当原子间距离较远时，每个原子表现出孤立原子特性，相邻原子核外电子因库仑相互作用而相互排斥，在原子中间电子密度减小，材料表现为顺磁性；当原子间距离适当时，两个原子核将互相吸引对方的外围电子，电子间产生交换作用，两个原子的电子进行交换是等同的，自旋平行时能量最小，材料表现为铁磁耦合；当原子间距离进一步减小时，两个原子的电子共用一个电子

轨道, 交换作用使自旋反平行排列, 材料表现为反铁磁耦合。

1.1.3.2 磁性的分类

根据材料宏观磁化率 χ 和原子磁矩大小与排列, 材料磁性可以分为以下几种:

(1) 抗磁性(diamagnetism): 指材料的电子壳层被充满, 原子中总的电子轨道磁矩和电子自旋磁矩等于零, 没有原子(或分子)磁矩。在磁场作用下, 电子的轨道运动将在洛伦兹力作用下产生一个附加运动, 产生一个与外磁场方向相反但数值很小的感应磁矩。因此 $\chi < 0$, 且一般在 10^{-5} 数量级。

(2) 顺磁性(paramagnetism): 指原子具有磁矩, 但由于原子磁矩方向是混乱的, 对外作用互相抵消, 也不表现为宏观磁性。在外磁场作用下, 每个原子磁矩倾向于沿外磁场方向排列, 宏观上能显示出极弱的磁性, 物质被磁化。其 $\chi > 0$, 且一般在 $10^{-3} \sim 10^{-6}$ 数量级。

(3) 磁有序(ordered magnetism): 磁有序物质表现出大的内禀磁矩, 内部磁矩有规则排列, 就像被磁化一样。其 $\chi \gg 1$, 且达到 $10 \sim 10^6$ 数量级。根据原子磁矩的排列方式, 磁有序可分为三类:

①铁磁性, 是指在没有外磁场的情况下, 交换作用使材料内部邻近原子的磁矩平行排列, 产生所谓的“自发磁化”。由于铁磁性物质内部分为很多磁畴, 各个磁畴的自发磁化取向各不相同, 因此在没有外磁场时, 整个物质对外仍不呈现磁性。铁磁性物质包括 Fe、Co、Ni 和稀土元素(如 Gd)及其合金。

②反铁磁性, 是指由于自发磁化导致原子磁矩反向平行排列, 磁矩相互抵消, 在宏观上类似于顺磁性而并不显示磁性。一些反铁磁材料(如稀土金属 Tb、Dy、Ho)的磁矩呈圆锥形螺旋排列, 磁矩有序而净磁矩为零, 称为螺旋形反铁磁性或非共线型反铁磁性。Cr 和 Mn 为反铁磁性金属。

③亚铁磁性, 实质上是两种次晶格上的反向磁矩未完全抵消的反铁磁性。它与铁磁性相同之处在于具有强磁性, 不同之处在于其磁性来自于两种方向相反、大小不等的磁矩之差。目前研究较多的铁氧体都属于亚铁磁性材料。

1.1.4 磁性材料基本概念

1.1.4.1 居里温度和奈尔温度

磁性材料内部的交换作用试图使磁矩平行或反平行排列, 但当温度

升高时,这种排列可能被热扰动破坏。温度升高到一定程度,热能克服了交换能,材料就会经历从有序的铁磁相向无序的顺磁相转变。铁磁材料中有序-无序转变温度称为居里温度 T_C (Curie temperature), 而亚铁磁和反铁磁材料中的转变温度称为奈尔温度 T_N (Neel temperature)。

顺磁材料的磁化率随温度变化的关系遵循著名的居里定律,即磁化率 χ 与温度 T 成反比:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (1-3)$$

式中, C 为常数。

为了包括那些在居里温度或奈尔温度经历了从铁磁或亚(反)铁磁的有序-无序转变的磁有序材料,居里定律可以推广为:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (1-4)$$

式中, θ 为居里温度或奈尔温度。式(1-4)称为居里-外斯定律。

1.1.4.2 磁性各向异性

磁性材料中材料的内能随自发磁化方向变化的现象称为磁性各向异性(magnetic anisotropy)。将磁矩从能量最小的方向(易磁化方向)旋转开所需要的能量称为各向异性能(E_A)。磁性材料各向异性能来源于以下几种机制:

(1)形状各向异性(shape anisotropy)。它来自于静磁磁极交互作用,使得易磁化轴沿颗粒维度最长的轴向排列。对于某一方向尺寸比较大的颗粒,沿长轴方向的静磁能最低。对于一个均匀磁化的椭球体,对称轴平行于易磁化轴。形状各向异性能(E_{SA})可表示为:

$$E_{SA} = \frac{\mu_0}{4}(1 - 3N)M_s^2 \sin^2 \theta \quad (1-5)$$

式中, N 为退磁因子; θ 为磁化方向和易磁化轴之间的夹角。形状各向异性常数(K_{SA})可表示为:

$$K_{SA} = \left(\frac{\mu_0}{4} \right) (1 - 3N) M_s^2 \quad (1-6)$$

(2)应力各向异性(stress anisotropy)。受到单轴机械应力的磁体展现出的磁致伸缩效应会导致磁各向异性。磁致伸缩指的是磁性材料在磁化过程中形状或尺寸发生变化的现象。这类各向异性对于立方晶体磁体特别重要。若 σ 为单轴应力, λ_s 为饱和磁致伸缩系数,应力各向异性能(E_{ST})可表示为:

$$E_{\text{ST}} = -\frac{3}{2}\lambda_s\sigma\sin^2\theta \quad (1-7)$$

应力各向异性常数(K_{ST})可以定义为:

$$K_{\text{ST}} = \frac{3\lambda_s\sigma}{2} \quad (1-8)$$

(3)磁晶各向异性(magnetocrystalline anisotropy),指的是沿晶体结构的不同方向磁性发生变化的现象。它是由电子轨道和晶体点阵耦合引起,通过自旋-轨道耦合使磁矩与晶体位向相关。因此,磁晶各向异性通常与晶体结构的对称性吻合。在单轴各向异性材料(六方和四方晶体)中,磁晶各向异性能(E_A)可以唯象地表示为:

$$E_A = K_1\sin^2\theta + K_2\sin^4\theta + K_3\sin^4\theta\cos^4\varphi + \cdots \quad (1-9)$$

式中, K_1 、 K_2 和 K_3 为各向异性常数; θ 为磁化方向和 c 轴的夹角; φ 为方向角。

将 E_A 最小化,可发现,易磁化方向与 K_1 和 K_2 的数值及符号密切相关。例如,在六方或四方结构中,如果 K_1 占主导地位且 $K_1 > 0$,易磁化轴将平行于 c 轴($\theta = 0$);而如果 $K_1 < 0$,则易磁化轴垂直于 c 轴($\theta = 90^\circ$);如果 $K_1 < 0$ 且 $K_2 > |K_1|/2$,自发磁化方向将处于一个锥面的某一方向。

各向异性场(H_a)是指使磁化强度沿垂直于易磁化方向达到饱和所需要施加的磁场,一般可表示为:

$$H_a = \frac{2K_1 + 4K_2}{\mu_0 M_s} \quad (1-10)$$

1.1.4.3 退磁场和静磁能

当一个有限尺寸的材料在外磁场下磁化时,材料两端会出现磁极,产生一个与磁化方向相反的磁场,称为退磁场(demagnetising field, H_d)。 H_d 的强度正比于自由磁极的密度,因此正比于磁化强度:

$$H_d = NM \quad (1-11)$$

式中, N 为退磁因子,最大值为1,它仅仅与材料的形状有关。例如,对于长条形样品,沿长轴方向的 N 接近于零;而对于薄片状样品,沿垂直于平面方向的 N 接近于1。

外磁场与磁化强度相互作用产生的能量称为静磁能(magnetostatic energy)。由于试样的磁化强度和退磁场作用产生的静磁能称为退磁能(demagnetising energy),可以表示为:

$$E_m = \frac{1}{2}\mu_0 NM^2 \quad (1-12)$$