



磁性材料手册

〔日〕近角聰信 等编 杨膺善 韩俊德 译 冶金工业出版社

磁性体手册

中 册

〔日〕近角聰信 等编

杨膺善 韩俊德 译

陈易之 校

冶金工业出版社

内 容 提 要

《磁性体手册》系译自日本朝仓书店1975年出版的、近角聰信教授等编的《磁性体ハンドブック》一书。中译本分上、中、下三册出版，本册为《手册》的中册，即“物质篇”。书中内容包括该手册的七至十一章，阐述了各类物质——弱磁性及强磁性金属与合金、液态金属与合金、金属间化合物及其他化合物、氧化物、卤化物、有机化合物以及生物物质的磁性。书中还阐述了与低温有关的物质的磁性。

磁性体ハンドブック

近角聰信 等 编集

磁性体手册

中 册

〔日〕近角聰信 等编

杨膺善 韩俊德 译

陈易之 校

冶金工业出版社 出版

(北京灯市口74号)

新华书店 北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂 印刷

*

850×1168 1/32 印张 22 3/8字数 593 千字

1984年10月第一版 1984年10月第一次印刷

印数00,001~3,400册

统一书号：15062·4060 定价3.60元

中译本前言

本书是根据日本朝仓书店1975年出版的、近角聯信教授等编的《磁性体ハンドブック》一书翻译的。全书包括磁性物理概论、基础理论和基础实验、各种磁性体的磁性、磁化过程及磁化的附随现象、磁性体的应用等，共四篇二十六章。内容全面，是一部磁学百科全书。因篇幅甚大。本书中译本分上、中、下三册陆续出版。

近年来，磁学研究和磁性材料的科研与生产不断发展，在理论和应用方面都取得了很多成果。我国磁学的研究和磁性材料的生产在实现四个现代化中发挥着巨大的作用。各种磁性材料和器件广泛应用于科学、工农业生产、国防、医疗卫生和人民生活的各个方面。随着科学技术的发展，磁性材料和器件的应用将不断地扩大。

我国磁学研究和磁性材料的科研与生产，已经具备了相当大的规模。广大科学工作者和工程技术人员在发展磁学的基础理论，探索新的磁性材料，发展磁性材料新应用的科学的研究和生产活动中，迫切希望得到一本适用的参考书，以便能从中迅速地找到所需要的迄今为止人们已经知道的详细资料和数据。这样可以少走弯路，加快工作的进展。本书的作者们正是根据这种实际需要而编辑的。参加撰写的人大都是日本在各个领域中从事研究工作多年，享有一定威望的专家。我们翻译此书的目的是希望将这样一本有价值的工具书提供给我国磁学及磁性材料工作者，满足他们工作中的实际需要。

作为一本手册，本书提纲挈领地介绍了磁学中的各种基本概念和这个领域中的最新研究成果，并载有必要的图、表，列举了大量的数据。为使不大熟悉磁学这一专门学问的人也能了解这些数据的意义，各章节中用通俗的语言阐述了有关的基础知识。本

书可供从事磁学和磁性材料的科研人员、生产和使用部门的工程技术人员以及大专院校的有关师生参考。

本书第7、11两章由杨膺善译，第8至10章由韩俊德译。在翻译本书时，我们力图保持原文的风格，但是由于我们水平有限，译文中错误和不妥之处，请读者批评指正。

译 者

一九八二年五月

序

近年来，固体物理获得了惊人的发展，特别是磁性物理研究的进展尤为显著，有关这方面的论文每年都在1000篇以上。磁性材料及其应用在广度和数量上也逐年增加，除软磁、硬磁材料外，关于磁录音、磁存储方面的应用，完全改变了过去关于磁的应用的概念。

二十年前，如果想编写一部关于磁性体的教科书，必须留意收集全部资料，留心是否有遗漏，而现在做这项工作时，费心思的却是从堆积如山的资料中如何选择的问题。因此，在今后的磁性体的教科书中，期望包罗全部资料是办不到的。

然而，不论是继续进行磁性物理的研究，或是进行磁性材料的研究，还是仅仅作为用户使用磁性材料，以及进而探索发展的新的磁性应用装置的可能性，都希望能够很容易地得到迄今为止人们已经知道的关于磁性体的详细资料。如果有一部介绍有关磁性体的重要资料的手册，应该说是非常有益的。可是，这样的手册在世界上尚未见到。因此，试编一本这样的《手册》就是我们着手编辑本《手册》的动机。

不过，如果只是堆砌一些数据，那将是一部难以使用的书。这是因为磁性领域是一个比较特殊的领域，磁性物理和应用技术，除专家之外，许多人不大了解，如果不对这些问题进行说明，就难于理解各种数据的意义。

为了使初学者也能理解，同时又能作为教科书使用，本书各章均载有各有关现象的简单说明，以表或图的形式给出专门数据，与此同时，努力介绍当前研究的最尖端的成果。执笔者求助了各领域的专家，对各部分均做了精湛的概括。资料是从1968年以前的主要文献中收录的，但由于执笔者写作进度的不同，有的也包括了1969年的文献。

本手册的内容由 I、基础篇， II、物质篇， III、物性篇， IV、应用篇等四篇构成。基础篇叙述了磁性物理的概论、基础理论和基础实验；物质篇详尽地叙述了从金属、合金到化合物、氧化物的各种磁性体的磁性；物性篇叙述了磁各向异性、磁致伸缩、磁畴、磁化过程、磁共振、磁光等磁性诸现象；应用篇除叙述了软磁、硬磁以外，还记述了磁录音、磁存储以及磁泡存储器等。通观全篇是一部由26章构成的著作。

如果此手册能对初学者学习磁性体有所帮助，对磁性研究者能成为一本常用的工具书，在他们研究新的磁性时有所裨益，对磁性材料的使用者能作为一本数据手册而有所用处的话，全体编辑者将为之而感到由衷的高兴。

读者发现本书的叙述上有不妥之处，或者得到了更新的数据，请告知编者，以便在修订本书时予以考虑。谨在这里表示我们衷心的希望。

近角聰信 太田惠造 安達健五
津屋昇 石川義和
一九七五年五月

目 录

第2篇 物 质 篇

第7章 金属与合金的磁性	1
7.1 弱磁性金属与合金	1
7.1.1 金属的抗磁性和顺磁性	1
7.1.2 德·哈斯—范·阿耳芬效应和金属的费密面	9
7.1.3 过渡金属与合金的顺磁性及超导性	17
7.2 铁磁性金属	27
7.2.1 自发磁化	27
7.2.2 δ 因子	27
7.2.3 强磁场磁化率	30
7.2.4 自发磁化强度与温度的关系	30
7.2.5 自旋波的色散关系和交换积分常数	34
7.2.6 居里温度和临界现象	35
7.2.7 高温磁化率	38
7.2.8 电子比热和磁比热	39
7.2.9 磁矩和居里温度的压力效应	39
7.2.10 磁矩的空间分布	42
7.2.11 铁磁体的费密面	46
7.2.12 光吸收和光激发效应	48
7.2.13 晶体结构与磁性	49
7.3 铁磁性物质中杂质的影响	50
7.3.1 铁中的杂质效应	50
7.3.2 镍中的杂质效应	60
7.3.3 钴中的杂质效应	65
7.4 无序合金的铁磁性	70
7.4.1 一般性质	70

7.4.2 体心立方结构合金.....	73
7.4.3 面心立方结构合金	81
7.4.4 强干扰合金	92
7.4.5 因瓦合金.....	107
7.5 有序合金	130
7.5.1 有序合金的磁性.....	130
7.5.2 有序化对磁性的影响.....	130
7.5.3 具有某些特殊性能的有序合金.....	141
7.6 不含铁、钴、镍的合金的铁磁性.....	156
7.6.1 锰与铬的合金的铁磁性.....	156
7.6.2 非磁性元素合金的铁磁性.....	172
7.7 反铁磁性金属合金.....	175
7.7.1 反铁磁性金属.....	175
7.7.2 反铁磁性无序合金.....	191
7.7.3 反铁磁性有序合金.....	199
7.8 稀释合金的磁性.....	207
7.8.1 近藤效应.....	207
7.8.2 稀释合金的磁排列.....	216
7.9 稀土金属与合金.....	220
7.9.1 稀土金属的一般性质.....	220
7.9.2 稀土金属的磁性.....	221
7.9.3 含非磁性稀土元素的合金 (R-Y, Sc, La, Lu)	246
7.9.4 磁性稀土元素的合金.....	253
7.10 液态金属的磁化率.....	256
7.10.1 纯金属.....	258
7.10.2 合金.....	261
7.10.3 过渡金属及其合金.....	265
第8章 化合物的磁性.....	278
8.1 过渡金属间的金属间化合物	278
8.1.1 σ 相.....	278
8.1.2 χ 相, α -Mn (参阅7.7.1 (3))	284
8.1.3 Laves相 (包含3d) Fe_2Ti 、 Fe_2Zr 等	284

8.1.4 CuAl ₂ (含3d)	301
8.1.5 Cu ₂ Sb相	302
8.1.6 CsCl相.....	306
8.2 含稀土金属 (R) 的金属间化合物.....	313
8.2.1 CsCl型金属间化合物.....	313
8.2.2 Laves相的金属间化合物	318
8.2.3 含R的金属间化合物的 奈特位移.....	322
8.2.4 呈现超导的稀土金属间化合物.....	325
8.2.5 永磁稀土金属间化合物 (参阅22章)	325
8.3 过渡金属锕系元素间化合物	326
8.3.1 UFe ₂ 类	326
8.3.2 其他.....	327
8.4 含3d过渡金属的化合物	333
8.4.1 硼化物、碳化物等.....	333
8.4.2 3d过渡元素的磷化合物.....	342
8.4.3 含3d过渡元素的氮化物.....	363
8.4.4 锗, 锡的化合物.....	372
8.4.5 含 V, VI族元素的化合物.....	382
8.4.6 硫属元素尖晶石	395
8.5 含稀土元素的化合物.....	414
8.5.1 氯化钠型稀土化合物.....	414
8.5.2 其他化合物.....	423
8.6 钷系元素化合物	427
第9章 氧化物的磁性.....	430
9.1 MO _{1.0~1.3} 型化合物 ($x=1.0\sim 1.33$)	430
9.1.1 NaCl型化合物FeO、MnO、EuO	430
9.1.2 其他 (AB)O _x ($x=1.0\sim 1.33$)	436
9.2 AB ₂ O ₄ 型化合物 ($x=1.33$)	436
9.2.1 尖晶石铁氧体.....	436
9.2.2 铬铁矿、水锰矿等.....	461
9.2.3 其他.....	472
9.3 AO-nB ₂ O ₃ 型化合物 ($x=1.33\sim 1.5$)	475

9.3.1 磁铁铅矿型铁氧体及其衍生物.....	475
9.3.2 CaFe_4O_7	484
9.4 ABO_3型化合物 ($x=1.5$)	489
9.4.1 刚玉和钛铁矿型氧化物.....	489
9.4.2 石榴石型 ($3\text{R}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ 或 $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$; 以下略为 RIG①)	504
9.4.3 钙钛矿型氧化物.....	533
9.5 MO_2型化合物	546
第10章 卤化物的磁性	551
10.1 氟化物.....	551
10.1.1 MF_2	551
10.1.2 MF_2 的磁性.....	557
10.1.3 AMF_3 (钙钛矿型)	557
10.1.4 AMF_3 (六角晶系)	570
10.1.5 A_2MF_4	572
10.2 氯化物.....	574
10.2.1 MCl_3	574
10.2.2 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	576
10.2.3 MCl_3	577
10.3 溴化物、碘化物	578
10.3.1 MBr_2	578
10.3.2 MBr_3	579
10.3.3 MI_3	581
10.3.4 MI_3	581
第11章 其他的磁性	583
11.1 低温磁性	583
11.1.1 1K以下仍为顺磁性的物质——绝热退磁工作物质	583
11.1.2 到绝对零度也不能变为有序状态的物质.....	587
11.1.3 低温下显示出有趣的磁排列的物质 (1)	591
11.1.4 低温下显示出有趣的磁有序的物质 (2)	607
11.2 有机化合物的磁性	609
11.2.1 抗磁性有机化合物.....	609

目 录

IX

11.2.2 顺磁性有机化合物.....	612
11.3 生物磁性	615
11.3.1 血蛋白.....	615
11.3.2 非血蛋白.....	617
参考文献	620

第2篇 物质篇

第7章 金属与合金的磁性

7.1 弱磁性金属与合金（厘米·克·秒制）

7.1.1 金属的抗磁性和顺磁性

除铁磁性金属及合金以外，其它的金属与合金，由于其磁矩较小，总称为弱磁性金属与合金。其中，有的金属与合金具有反铁磁性和螺旋磁性。它们虽然总磁矩很小，但自旋排列却具有明显的规律性；大多数的金属与合金则显示出通常的抗磁性或顺磁性。本节列举显示出与传导电子有关的抗磁性和顺磁性的物质的特性。

某一金属显示抗磁性还是顺磁性，取决于若干磁化机制项的代数和，而每项的相对大小随物质的不同而异。这些项主要有：①传导电子亦即简并电子系统的自旋顺磁性（泡利顺磁性）磁化率 χ_p ；②传导电子做闭合轨道运动的抗磁性（朗道抗磁性）磁化率 χ_L ；③晶格中离子满壳层电子的抗磁性磁化率 χ_c 。即：

$$\chi = \chi_p + \chi_L + \chi_c \quad (7.1)$$

此外，还存在对传导电子的磁性有贡献的机制，其中效果较大的将在后面述及。(7.1)式的各项内容已在第I篇2.5节详细叙述过，而在标准能带情况下可简单表述如下：

(i) 自旋顺磁性，由2.5节的公式(2.187)、(2.193)、(2.194)得到：

$$\chi_p = 2M_B^2 \nu_0 (1 + AT^2) \{1 + B(T)H^2\} \quad (7.2)$$

式中 M_B 为 $e\hbar\mu_0/2m$ ，玻尔磁子； ν_0 为电子费密能级上的状态密度； A 、 B 为随物质的不同，有时为正、有时为负的两个系数，当能带宽度比较宽、状态密度曲线比较平缓时， A 和 B 都非常小。

在 A 、 B 可以忽略并处于标准能带情况下， χ_p 可以用电子密

度 n 、费密能 ξ_0 表示如下：

$$\chi_p = \frac{3}{2} \frac{nM_B^2}{\xi_0} \quad (7.3)$$

公式(7.2)、(7.3)是在 g 因子等于2时的表示式，若 $g \neq 2$ ，则公式(7.2)、(7.3)的右边必须乘以 $(g/2)^2$ 。类金属和本征半导体能带间隙很小，在这种情况下， g 因子能够取非常大的值，这一点在理论^[1]和实验^[2~4]上都可得到了证明。特别是沿铋的二重轴方向施加磁场时，得到 $g \approx 200$ 的巨大值^[3]。因此，如使用公式(7.2)或(7.3)，并且简单地乘以 $(g/2)^2 \sim 10^4$ ， χ_p 值就会变得很大（但是，对铋的磁化率来说由于伴随着以后将述及的能带之间的相互作用所产生的很大的抗磁性，就不能以这样单独的表示式将这样大的 g 因子的影响直接引入磁化率）。

(ii) 传导电子的轨道磁性，在2.5节的公式(2.202)、(2.203)中已经做了概括；在标准能带，也就是具有有效质量张量 $\overleftrightarrow{m^*}$ 的二次形式的能带中，按照和(7.3)式同样的近似，(2.203)式变为：

$$\chi_L = -\frac{1}{2} \frac{nM_B^2}{\xi_0} \left(\frac{\overleftrightarrow{m^*}}{\|\overleftrightarrow{m^*}\|} \right) \quad (7.4)$$

式中 $\|\overleftrightarrow{m^*}\|$ 为有效质量张量的行列式。

当有效质量用各向同性的 m^* 表示时，公式(7.4)的括号内就成为 $(m/m^*)^2$ 。这时将公式(7.3)和公式(7.4)相加，可得：

$$\chi_p + \chi_L = \frac{3}{2} \frac{nM_B^2}{\xi_0} \left\{ 1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m}{m^*} \right)^2 \right\} \quad (7.5)$$

特别是在自由电子近似 $m^* \approx m$ 的情况下，

$$\chi_p + \chi_L \approx \frac{nM_B^2}{\xi_0} \quad (7.6)$$

(iii) 满壳层电子的抗磁性，也就是2.5节的(2.205)式：

$$\chi_c = -\frac{\mu_0^2 e^2 N}{6m} \Sigma \langle r^2 \rangle \quad (7.7)$$

式中 N 为克分子分子数； $\langle r^2 \rangle$ 为电子与原子核之间距离平方的平均值； Σ 为对满壳层内电子求和。

这些项使之显示出金属的弱磁性。表 7.1 列出接近室温时各种元素的磁化率的测定值。

表 7.1 按照周期表的形式不仅列出金属而且也列出非金属元素的磁化率值。另外，对于那些磁化率各向异性大的物质，这些数值是指多晶试样的数值或者各主轴方向磁化率的平均值。

表中的铁、钴、镍和钆在室温呈铁磁性；铽、镝、钬、铒和铥在低温呈铁磁性。表中还列出它们的居里点 Θ (K)。

锂、铍、氮、氧、钛、钒、锰、锶、钇、铕、镥、铌、钼、钽、镉、锡、铯、钡和钨等的数值，几个文献相互之间颇为不一致。另外，锝、镱、镥、铼、钐、镤和钚等的测定值只有一篇或极少几篇文献有报道。

图 7.1 示出表 7.1 的那些元素的磁化率值按原子序数的顺序排列情况。磁化率与原子序数之间的关系不是没有规律的，这说明化学性质和磁化率之间有着相关性。只是氧和砷等个别的特殊情况例外。另外，在化学上，把镱归入碱土金属类、把镧和镥归入过渡金属的分类法更为合理。

对于碱金属和贵金属，按照赫本 (Hebborn) 和桑德海默 (Sondheimer) 给出的传导电子磁性的一般表达式^[12]，高桥和志水^[14]进行了数值计算，定量上与磁化率的实测值颇符合。

表 7.2 示出几种具有各向异性磁化率的元素晶体各向异性值。由于这个表的原始出处是用分子磁化率表示的，当与表 7.1 比较时，需要将表 7.2 的数值除以原子量。该表中具有最大的各向异性磁化率的是石墨，后面还要谈及石墨。

表 7.1 和 7.2 中称为类金属的石墨、砷、锑和铋与一般金属相比，其载流子（电子及空穴）的密度要小几个数量级。其中铋的载流子密度 $n = 3 \times 10^{17}/\text{厘米}^3$ 左右，是非常小的；公式 (7.5)

的 $\chi_p + \chi_L$ 与n成比例，照理应该具有低的磁化率，但是抗磁磁化率的绝对值却很大，关于这一点过去没能做出定量的解释。近年

表 7.1 元素的磁化率（单位： 10^{-6} 电磁单位/克）

Ia	1 H -1.98 ⁶¹	3 Li +4.9 ⁵¹	11 Na +0.664 ⁵¹	19 K +0.532 ⁵¹	37 Rb +0.228 ⁵¹	55 Cs +0.226 ⁵¹	87 Fr *
IIa	4 Be -1.0 ^{51,61}	12 Mg +0.26 ⁵¹	20 Ca +1.1 ⁵¹	38 Sr +1.05 ⁵¹	56 Ba +0.9 ¹¹¹	88 Ra *	
				21 Sc +7.0 ⁵¹	39 Y +2.15 ⁵¹	57~71 稀土类	89~103 铜系
				22 Ti +3.19 ⁵¹	40 Zr +1.34 ⁵¹	72 Hf +0.42 ⁵¹	57 La +0.81 ⁵¹
				23 V +4.5 ⁵¹	41 Nb +2.20 ⁵¹	73 Ta +0.827 ⁵¹	58 Ce +15.0 ¹¹¹
				24 Cr +3.17 ⁵¹	42 Mo +0.93 ⁵¹	74 W +0.32 ⁵¹	59 Pr +25.0 ¹¹¹
				25 Mn +8.9 ⁵¹	43 Tc (+2.7) ⁵¹	75 Re +0.365 ⁵¹	60 Nd +36.0 ¹¹¹
				26 Fe 铁磁 θ1043	44 Ru +0.427 ⁵¹	76 Os +0.052 ⁵¹	61 Pm *
				27 Co 铁磁 θ1388	45 Rh +1.08 ⁵¹	77 Ir +0.133 ⁵¹	62 Sm +3.8 ¹¹¹
				28 Ni 铁磁 θ631	46 Pd +5.15 ⁵¹	78 Pt +0.963 ⁵¹	63 Eu +22.0 ¹¹¹
				29 Cu -0.0860 ^{51,61}	47 Ag -0.192 ⁵¹	79 Au -0.142 ^{51,61}	64 Gd 铁磁 θ289
				30 Zn -0.14 ^{51,61}	48 Cd -0.175 ⁵¹	80 Hg -0.167 ^{51,61}	65 Tb +1082.0 ¹¹¹ θ218
IIIb	5 B -0.62 ^{51,61}	13 Al +0.61 ⁵¹	31 Ga -0.31 ^{51,61}	49 In -0.11 ⁵¹	81 Tl -0.242 ^{51,61}		66 Dy +434.0 ¹¹¹ θ90
Nb	6 C -0.49 ^{51,61}	14 Si -0.31 ⁵¹	32 Ge -0.106 ^{51,61}	50 Sn -0.25 ^{51,61}	82 Pb -0.111 ^{51,61}		67 Ho +437.0 ¹¹¹ θ20
Vb	7 N -0.43 ⁵¹	15 P -0.86 ⁵¹	33 As -0.015 ⁵¹	51 Sb -0.807 ^{51,61}	83 Bi -1.34 ^{51,61}		68 Er +300.0 ¹¹¹ θ20
VIb	8 O +106.2 ¹¹¹	16 S -0.485 ⁵¹	34 Se -0.336 ⁵¹	52 Te -0.290 ⁵¹	84 Po *		69 Tm +158.0 ¹¹¹ θ22
VIIb	9 F *	17 Cl -0.59 ¹¹¹	35 Br -0.353 ⁵¹	53 I -0.35 ^{51,61}	85 At *		70 Yb +0.47 ¹¹¹
O	2 He -0.47 ⁵¹	10 Ne -0.334 ⁵¹	18 Ar -0.484 ⁵¹	36 Kr -0.338 ⁵¹	54 Xe -0.326 ⁵¹	*	71 Lu +0.10 ¹¹¹
							103 Lr *

来，福山和久保^[10,11]解决了这个难题。即像铋那样的自旋-轨道相互作用效应关系到本质上的能带结构的物质，在产生了非常窄

的能带间隔的情况下（例如铋，从导带的底部向下仅0.015电子伏特即为价带），假设两个能带间隔所分开的两个能带间有电子跃迁，由此就解释了巨大的抗磁性的产生。在这种情况下，把 χ_p 和 χ_L 分开来表示就失去了意义。由于最终的表达式很复杂，有兴趣的读者可以直接查阅文献。另外，福山^[13]导出了关于传导电子（布洛赫电子）所赋与元素的磁化率的一般表达式，磁化率不仅与磁场引起的带间跃迁有关，而且还包括电子间的多体效应。

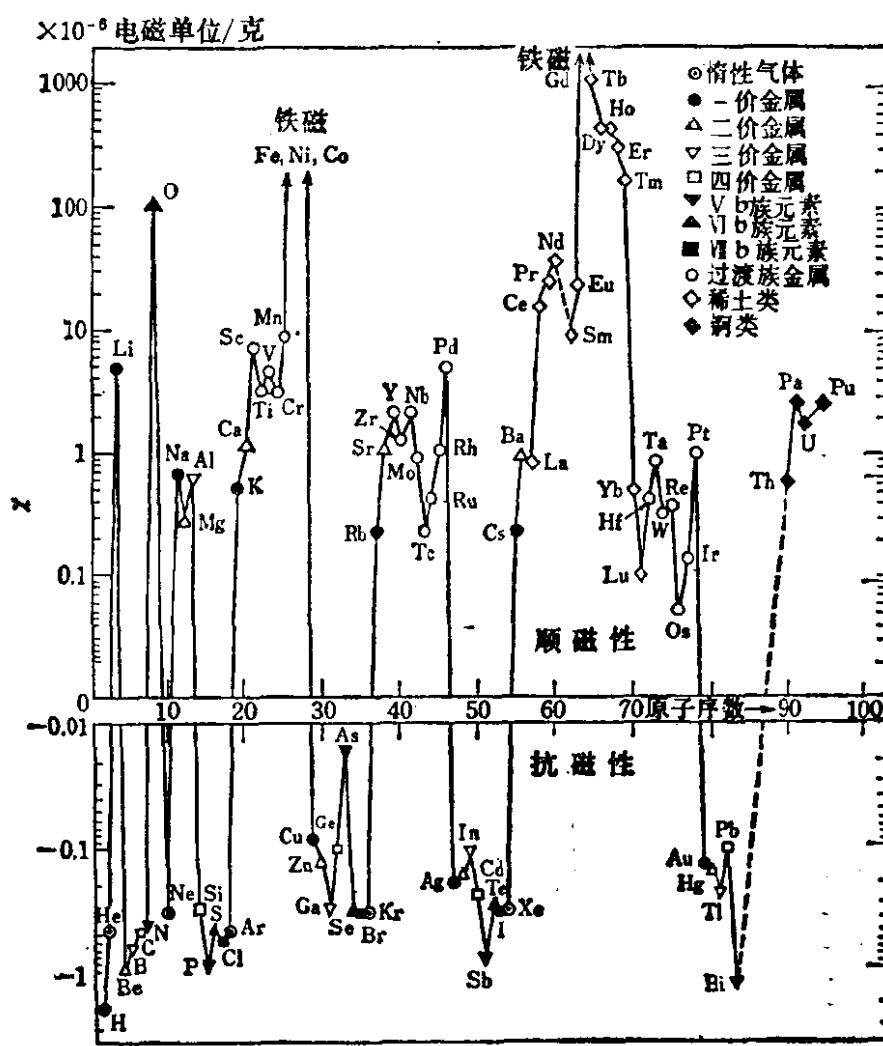


图 7.1 元素的磁化率和原子序数

如表7.2所示，砷的 $\chi_{//}$ 是顺磁性的，而 χ_{\perp} 为抗磁性的[7,15]。对于砷的电子结构已相当清楚[17]，另外，对 g 因子也有一定程度的了解[4]。对于砷，如在后面图7.8（a）所示的那样，有一个称为 γ 的细的空穴费密面分枝，该分枝方向（大体上靠近 c 轴）