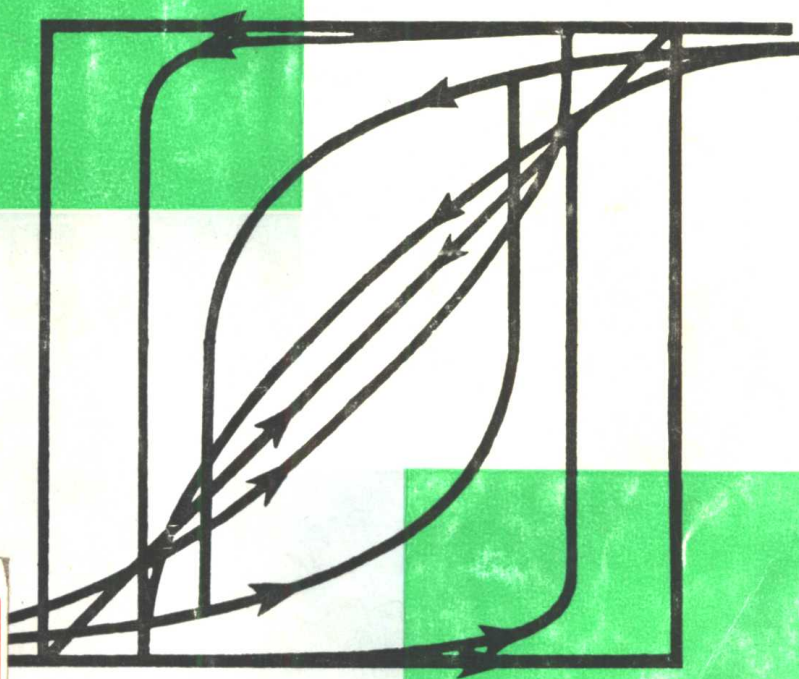


磁记录材料

都有为 罗河烈 编著



电子工业出版社

磁记录材料

都有为 罗河烈 编著

(京)新登字055号

内 容 提 要

本书第一、二、三章介绍了磁记录的基础知识、铁磁微粉的基本性能和测试方法。第四、五、六、七和八章介绍了 $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CO-r-Fe}_2\text{O}_3$ 、 CrO_2 、六角晶系铁氧体和金属与氮化铁微粉的晶体结构、磁性和制备方法。第九章介绍了连续薄膜介质、金属和氧化物薄膜的制备工艺和磁性，第十章介绍了八十年代的磁记录介质。

本书可供从事磁记录介质研究和生产人员及大专院校磁学与磁性材料等专业师生参考与阅读。

磁记录材料

都有为 罗河烈 编著

责任编辑：宋玉升 徐 轲

电子工业出版社出版（北京市万寿路）

电子工业出版社发行 各地新华书店经销

中国空间技术研究院印刷厂印刷

开本：787×1092毫米1/32 印张：13.625 字数：300千字

1992年12月第1版 1992年12月第1次印刷

印数：1500册 定价：9.80元

ISBN 7-5053-1869-1/TQ·1

前 言

磁记录可以记录一切可转换成电讯号的信息。磁记录介质具有记录密度高,稳定可靠,可反复使用,时间基准可改变,可记录的频率范围宽,信息写入后马上可读出,价格便宜等优点,已被广泛应用到广播、电视、电影、文化教育、医疗卫生、自动控制、地质勘探、电子计算技术、军事技术、宇宙航行和家庭娱乐等领域。因此,磁记录介质是应用面最广、用量最大的磁性材料之一。

磁记录的出现已有百年了,但至今仍有很强大的生命力。磁记录波长由最初的 $1000\mu\text{m}$ 缩短到目前的 $\sim 0.5\mu\text{m}$ 。它每次取得带突破性的进展都是和磁记录介质的重大变革密切相关的。磁记录材料大致有三个重要的发展阶段:即五十年代针状 $\text{r-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉的应用,七十年代 CrO_2 和 $\text{Co-r-Fe}_2\text{O}_3$ 高矫顽力磁粉及八十年代金属磁粉与连续薄膜介质的研制成功。每种新型磁记录介质的出现,加之记录方式与装置的改进,使磁记录的密度不断提高。

我们编写这本“磁记录材料”有三个中心想法:①从磁记录和磁性的基础知识出发,阐述磁记录介质所应具备的性能;②结构和性能之间的联系;③工艺因素对应用性能的影响。这样可使磁记录介质的基础物性与制备工艺有机地结合,更好地掌握制备工艺,制备出更优良的磁记录介质。

全书共分十章:第一章磁记录基础知识,第二章铁磁微

粉的基本磁性，第三章磁性微粉性能的测试，第十章八十年代的磁记录介质，由罗河烈执笔；第四章 $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 型磁粉，第五章 $\text{Co-r-Fe}_2\text{O}_3$ 型磁粉，第六章 CrO_2 磁粉，第七章六角晶系铁氧体磁粉，第八章金属（合金）与氮化铁磁粉和第九章连续型薄膜磁记录介质，由都有为编写。我们希望本书在提高磁记录领域技术人员的专业水平和促进我国磁记录材料工业发展方面发挥积极的作用。

承蒙宋玉升同志对全书审阅和徐海波同志进行统稿，在此表示感谢。

由于编者水平有限，书中的问题、缺点和错误在所难免，敬请读者批评指正。

编 者

目 录

前言	(I)
第一章 磁记录的基础知识	(1)
第一节 磁场和磁化强度	(1)
第二节 材料的一些磁参数之间的关系	(4)
第三节 退磁因子和磁化曲线的修正	(8)
第四节 磁化的功	(12)
第五节 铁磁材料和磁化过程	(14)
第六节 磁记录的一些基本概念	(17)
第七节 磁头	(20)
第八节 纵向磁记录	(29)
第九节 垂直磁记录	(38)
第二章 铁磁微粉的基本磁性	(44)
第一节 铁磁微粉的磁结构	(44)
第二节 单畴颗粒的临界尺寸	(47)
第三节 铁磁微粉的磁化	(49)
第四节 单畴颗粒的磁化模型	(56)
第五节 颗粒间的相互作用	(71)
第三章 磁性微粉的性能测试	(83)
第一节 概论	(83)
第二节 磁性微粉材料静态磁性的基本测试方法	(84)
第三节 磁性微粉的准静态磁性测量方法	(93)
第四节 磁粉的一些物理和化学性质的测量与分析	(109)
第五节 单颗磁粉的磁性测量方法	(111)
第四章 r-Fe₂O₃ 型磁粉	(113)
第一节 r-Fe ₂ O ₃ 的晶体结构、基本磁性 with 相变	(119)

第二节	$r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的制备	(132)
第三节	非正分的 $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Berthollide)	(165)
第四节	$r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的掺杂与包附	(170)
第五节	$r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉的表面处理	(177)
第五章	$\text{Co-r-Fe}_2\text{O}_3$ 型磁粉	(188)
第一节	钴铁氧体	(188)
第二节	掺钴 $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉	(195)
第三节	包钴型 $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉	(202)
第六章	CrO_2 磁粉	(229)
第一节	CrO_2 的晶体结构与基本磁性	(230)
第二节	CrO_2 的制备	(237)
第三节	CrO_2 中的离子代换	(242)
第四节	CrO_2 磁粉的表面处理	(254)
第七章	六角晶系铁氧体磁粉	(257)
第一节	六角晶系铁氧体的结晶化学	(257)
第二节	六角晶系铁氧体的晶体结构	(259)
第三节	M型六角铁氧体的基本磁性和离子代换	(263)
第四节	钡铁氧体磁粉的制备方法	(270)
第八章	金属(合金)与氮化铁磁粉	(276)
第一节	金属磁粉的基本磁性	(277)
第二节	金属(合金)磁粉的制备方法	(282)
第三节	金属磁粉的防腐	(305)
第四节	氮化铁磁粉	(308)
第九章	连续型薄膜磁记录介质	(318)
第一节	薄膜工艺原理	(319)
第二节	金属薄膜的制备方法与磁性	(337)
第三节	氧化物薄膜的制备方法与磁性	(371)

第十章	八十年代的磁记录介质	(389)
第一节	磁记录介质的发展概况	(389)
第二节	八十年代的主要磁记录介质	(395)
第三节	结束语	(420)
附录一	磁记录发展大事记.....	(422)
附录二	主要磁学量在两种单位制中的换算表	(426)

第一章 磁记录的基础知识

第一节 磁场和磁化强度

一、磁铁的磁场

如果将一根磁铁棒插入铁粉中，再取出时可以发现，靠近铁棒两端的铁粉特别多，即这两端磁性特别强〔图1.1(a)〕，磁性较强的区域称为磁极。如果将磁铁棒的中心支撑或悬挂起来，使它在水平面内能自由转动〔图1.1(b)〕，则两磁极总是分别指南、北方向。我们称指北的一端为北极（用 N 表示），指南的一端为南极（用 S 表示）。

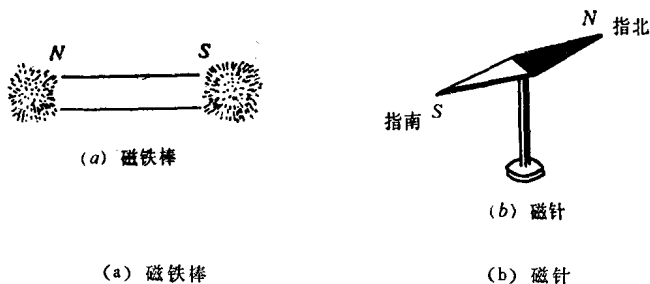


图1.1 磁铁棒和磁针

磁铁之所以能吸引铁粉，是因为在它的周围产生了磁场，其方向从 N 到 S ，在磁铁的内部则是从 S 指向 N (图1.2)。磁铁产生的磁场强度是随距离而变化的。如磁铁的长为 l ，两

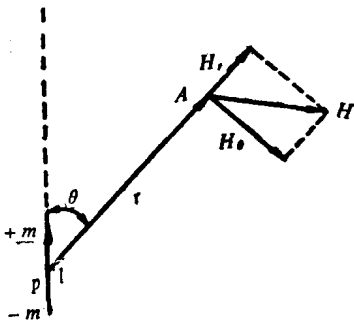


图1.2 磁铁棒产生的磁场示意图

磁极的强度分别为 m 和 $-m$ ，则它在 A 点产生的磁场强度 \vec{H} 和 ml 成正比，和 A 点距磁棒的距离 r 的三次方成反比。当 $r \gg l$ 时，在 A 点的磁场强度 \vec{H} 及其分量的大小分别为

$$\left. \begin{aligned} Hr &= \frac{2p}{r^3} \cos\theta \\ H_\theta &= \frac{p}{r^3} \sin\theta \end{aligned} \right\} (1.1)$$

$$H = \sqrt{H_r^2 + H_\theta^2} = \frac{p}{r^3} \sqrt{3 \cos^2\theta + 1} \quad (1.2)$$

式中用 p 表示 ml ，是磁铁的总磁矩， θ 为图1.2所标示的角。在大多数情况下，采用电流产生的磁场去磁化磁性材料。下面介绍电流产生磁场的情况。

二、无限长载流直导线产生的磁场

如图1.3所示，在无限长直导线中通以电流 i ，则离导线的距离为 r_0 的 p 点所产生的磁场强度为

$$H = \frac{0.2i}{r_0} \quad (1.3)$$

H 的单位为奥斯特；在导线周围的许多磁力线，是以直导线为中心、 r_0 为半径的许多同心圆；在 p 点， \vec{H} 的方向垂直纸面向里。实际上导线不可能无限长，但只要导线的长度比 r_0 大得多，公式 (1.3) 就可以成立。

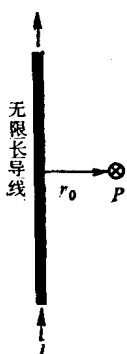


图1.3 载流无限长直导线在P点产生的磁场

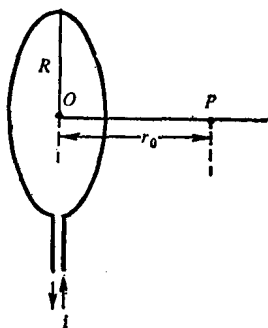


图1.4 载流圆线圈轴线上的磁场

三、载流圆线圈轴线上的磁场

如图1.4所示，设圆线圈的半径为 R ，中心点为 O ，线圈通电流 i ，则在沿垂直于圆圈平面的轴线上，距 O 点 r_0 处的 p 点所产生的磁场强度为：

$$H = \frac{0.2\pi R^2 i}{(R + r_0)^{3/2}} \quad (1.4)$$

当 $r_0 = 0$ ，上式可简化为：

$$H = \frac{0.2\pi i}{R} \quad (1.5)$$

它表示圆线圈中点 O 处的磁场强度。

绕在圆筒上的螺线圈叫做螺线管。以圆线圈在其中点产生的磁场强度为基础，经过计算可以得到螺线管中心处和管口处产生的轴向磁场强度分别为：

- ①当螺线管的长度 $L \gg R$ 时，在螺线管中心点处的

$$H = 0.4\pi ni$$

- ②当螺线管的长度 $L \gg R$ 时，在螺线管管口处的

$$H = 0.2\pi ni$$

这里 n 为单位长度螺线管所绕线圈的匝数； i 为它所通的电流。磁场强度的单位都是奥斯特 (Oe)。

四、磁化强度

设材料的体积为 dv ，则其磁矩为 $\vec{p} = \vec{I} dv$ (1.6)
把 \vec{I} 定义为该材料的磁化强度；它是向量，等于单位体积内各原子或磁畴的磁矩的向量和。一般说， \vec{I} 随材料的不同位置而变化，如 \vec{I} 不随位置变化，则称材料为均匀磁化。

磁铁在外空间产生的磁场和它的磁化强度 \vec{I} 有下列关系：

$$\left. \begin{aligned} Q_m &= -\operatorname{div} \vec{I} \\ \operatorname{div} \vec{H} &= -4\pi \operatorname{div} \vec{I} = -4\pi Q_m \\ r_0 \operatorname{rot} \vec{H} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (1.7)$$

Q_m 称为磁荷，它在空间某一点产生的磁势

$$\varphi_m = - \int \frac{\operatorname{div} \vec{I}}{r} dv = \int \frac{Q_m}{r} dv \quad (1.8)$$

dv 是磁荷所在处的体积，其所产生的磁场强度

$$H = -\operatorname{grad} \varphi_m$$

由此可见，只有在磁性材料的磁化强度发生变化的地方才产生磁荷；在外空间才能产生磁场。磁记录介质记录讯号后，其剩磁随记录讯号而变化，在剩磁变化的地方产生磁荷，故在记录介质不同表面处产生大小和方向不同的散磁场。

第二节 材料的一些磁参数之间的关系

实际上磁化强度 \vec{I} 是外加磁场 H 使材料磁化而产生的。现在讨论磁化强度 \vec{I} 随 \vec{H} 的变化。它可分为两种情况：

① \vec{I} 和 \vec{H} 成正比

所有非铁磁材料都属于这种情况，它的磁化强度

$$\vec{I} = \chi \vec{H} \quad (1.9)$$

比例常数 χ 称为磁化率。 μ 的定义如下：

$$M = \mu H; \quad \mu = 1 + 4\pi\chi \quad (1.10)$$

这里 M 是材料的磁感应强度。

一般从 χ 的符号来区分材料的种类。 χ 为负， $\mu < 1$ 的材料称为抗磁材料。 χ 为正， $\mu > 1$ 的都称为顺磁材料。由于抗磁和顺磁材料的 χ 都比 1 小得多 ($\sim 10^{-3} - 10^{-5}$)，所以对一般技术应用来说，可以把抗、顺磁材料的 μ 当作 1。

② 铁磁材料

一般说来，铁磁材料在外磁场中呈现强磁性，所产生的强的附加磁场，其方向与外磁场方向相同。实际上 I 和 H 的关系很复杂，至今未能用公式来表达，只能用磁化曲线进行描述。现以铁为例来说明磁化曲线的性质 (图 1.5)。

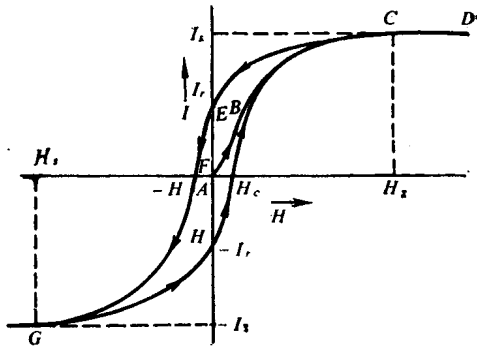


图 1.5 一条磁化曲线和磁滞回线

现以铁为例来说明磁化曲线的性质 (图 1.5)。

将一块未磁化过的铁 (先经过加热处理) 放到从零慢慢增大的磁场 H 中，就可以观察到 I 随 $ABCD$ 曲线变化，这曲线称为起始磁化曲线。 I 从 A 点出发，开始线性地，随后较陡地增长；过 B 点后 I 又缓慢地增长；到 C 点后达到 I_s 饱和值。

对铁来说,达到饱和的 H_s 约在500Oe左右。若外磁场再增大到1000Oe, I 实际亦不再增长。若把磁场减小时, I 将沿另一DCEF曲线减小,在磁场 $H=0$ (E点), I 不等于零,它的数值称为剩余磁化强度,或简称剩磁 I_r 。一般说, $I_r \sim \frac{1}{2} I_s$ 。从E点出发,磁场变为负值,在F点, $\overline{AF} = H_c$ 时, I 变为零, H_c 称为矫顽力。根据 H_c 的大小来区分软磁或硬磁材料。表1.1是一些材料的矫顽力。

表1.1 软磁和硬磁材料的矫顽力

材 料 名 称	矫顽力 H_c (Oe)
78巨姆齐合金	0.006—0.02
M_n-Z_n 铁氧体	0.02—0.05
$\gamma-Fe_2O_3$ 磁粉	250—400
CrO_2 磁粉	500—600
$BaFe_{12}O_{19}$	4000

磁场向负方向进一步增大,当 $H \sim -H_s$ 时,材料又磁化到饱和。从 $-H_s$ 出发,增大磁场, I 随GHIC曲线变化,它和CEFG曲线相对 I, H 轴是对称的。整条曲线称为“本征”的磁滞回线。如果外加磁场 H 未达到 H_s ,例如从 $+H_1$ 到 $-H_1$ 之间往返磁化,就得到另外一条回线。图1.6给出不同最高磁场 H_1 和 $-H_1$ 反复磁化的磁滞回线。

当磁场很小而周期地变化时,磁滞回线变成较平的柳叶状曲线;当 $H_1 \rightarrow 0$,柳叶状磁滞回线变成通过零点的可逆的直线,因此,如想将材料退磁,使它回到A点(当 $H=0$,

$I = 0$), 就应使用一交流磁场加在材料上, 使它的振幅从 $H > H_s$ 逐渐变小到零。

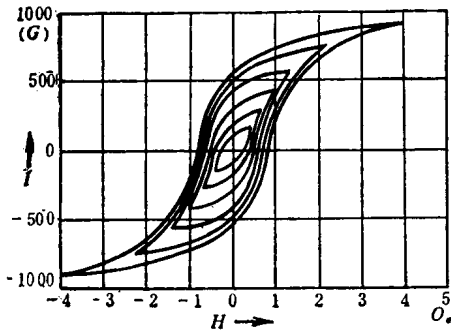


图1.6 从不同最大磁场出发而得到的磁滞回线

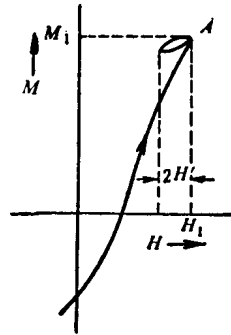


图1.7 定义可逆磁导率图

从上面所描述的复杂情况可以看到, 我们不可能简单地说出材料某一状态的磁导率, 实际上有一系列的磁导率, 下面是一些磁导率的定义:

①从起始磁化曲线上找出某一磁场 H 值时的磁感应强度 M , 根据 $\mu = M/H$ 的定义求得总磁导率:

$$\mu_{(tot)} = M/H \quad \text{在起始磁化曲线上求得}$$

它和 H 有关: 在起始磁化曲线上的拐点处有极大值; H 很大时趋于 1。

②从 $M-H$ 曲线上某一点的斜率来定义某一磁化状态的微分磁导率:

$$\mu_{(diff)} = dM/dH \quad \text{在磁滞回线上求得}$$

③在磁滞回线上某一 A 点 (H_1, M_1) (见图 1.7), 叠加一振幅尽可能小的交流磁场 H' , 在 A 点附近, M 沿一小的

柳叶状的回线而变化，当 $H' \rightarrow 0$ 时，柳叶状的边界变成一可逆的直线，将这直线的斜率定义为 A 点的可逆磁导率：

$$\mu_{(rev)} = dM/dH \quad \text{叠加一小的交流磁场测出}$$

由于测量 $\mu_{(diff)}$ 时除了测量 M 的可逆变化的部分外，还测量了不可逆变化的部分，所以 $\mu_{(diff)} = \mu_{(rev)} + \mu_{(irrev)}$ ，

其中 $\mu_{(irrev)}$ 称为不可逆磁导率

④材料退磁状态的可逆磁导率称为起始磁导率 $\mu_{(a)}$ 。在起始磁化曲线的始点， $\mu_{(a)}$ 、 $\mu_{(diff)}$ 和 $\mu_{(tot)}$ 是彼此相同的。一般说，沿起始磁化曲线不同点所得的 $\mu_{(rev)}$ 总是不断下降的，

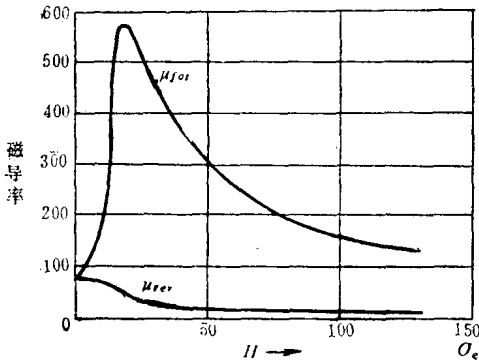


图1.8 沿起始磁化曲线测得的可逆磁导率和总磁导率

图 1.8 给出 μ_{tot} 和 μ_{rev} 随磁场 H 的变化情况。

第三节 退磁因子和磁化曲线的修正

到现在为止，总是把 H 理解为外加磁场，这只在一些特别情况下是正确的。一般情况下，如果材料的磁化强度 I 有变化，则它可以按 (1.7) 式产生退磁场 Hd ，而叠加在外磁场上。只有当 Hd 等于零时，所测得的磁化状态才能和外加磁场所磁化的状态相同，否则要作较大的修正。下面讨论有

縫隙的铁环和椭圆的情况。

为了清楚起见，把没有铁磁材料时由线圈产生的磁场称为 H_{sp} 。从图1.9可以看出，一个绕有 n 匝，其轴线长为 l 的线圈，通以电流 i 时在轴线上产生的磁场

$$H_{sp} = 0.4\pi \frac{n}{l} i$$

如绕线的直径比线圈的直径小得多，环状线圈内的磁场是均匀的。设在线圈内有—闭合的铁环，它到处的 $\text{div} I = 0$ ，则在铁环内的磁场 $H = H_{sp}$ 。如在铁环开—长 l_1 的缝，铁环其余长为 l_2 ， $l_1 + l_2 = l$ 。设在空气缝内的磁场为 H_1 ，铁环内的磁场为 H ，根据磁路法则：

$$H_1 l_1 + H l_2 = H_{sp} l$$

将縫隙开得这样小：使得没有明显的磁力线从縫隙射出，又由于 $\text{div} M = 0$ ，故在縫隙内的 M_1 和在铁环内的 M_2 是相等的。縫隙内的 $M_1 = H_1$ ，但铁环内的 $M_2 = H + 4\pi I$ ；同样， $H_1 = H + 4\pi I$ ，将这些关系代入上式得：

$$H = H_{sp} - 4\pi \frac{l_1}{l} I.$$

在此情况下，有效磁场 H 比外加磁场减小了 $4\pi \frac{l_1}{l} I$ ；故作

用在材料内的磁场

$$H = H_{sp} - NI \quad (1.11)$$

N 称为退磁因子，只有材料内是均匀磁化，退磁场 Hd 亦是均匀的情况，才有退磁场 $Hd = -NI$ 这样简单的形式。有縫隙

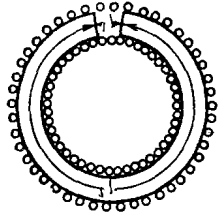


图1.9 内装有縫隙铁环的圆环状线圈