

新功能磁性材料及其应用

龙 毅 张正义 李守卫 编

机械工业出版社

本书介绍了磁性材料在信息处理、计算机及其低温技术等领域的最新应用。本书第1章简介磁性材料的基本性能。第2章和第3章介绍磁记录材料和磁光材料的性能和应用原理,并且介绍了作为电话卡、信用卡使用的磁卡存储材料。第4章和第5章讲述以微粒子形式存在的磁性材料的性能及应用,其中包括磁性流体和纳米级软磁。第6章介绍近年新型永磁材料发展的动态。第7章介绍磁性材料在低温技术中的新应用。第8章介绍超磁致伸缩材料。

本书可供从事磁性材料研究以及从事电子、电力、仪表、计算机研究的有关人员参考,也可以作为高等院校有关专业师生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

新功能磁性材料及其应用/龙毅等编. -北京:机械工业出版社, 1997

ISBN 7-111-05421-0

I. 新… II. 龙… III. 磁性材料 IV. TM271

中国版本图书馆CIP数据核字(96)第20561号

出版人:马九荣(北京市百万庄南街1号 邮政编码100037)

责任编辑:王海峰 版式设计:霍永明 责任校对:宁秀娥

封面设计:姚毅 责任印制:王国光

北京市密云县印刷厂印刷·新华书店北京发行所发行

1997年4月第1版第1次印刷

787mm×1092mm^{1/32}·6.875印张·148千字

0 001—2 000册

定价:14.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

前 言

磁性应用的历史非常悠久。在公元前 6 世纪，中国这个文明古国就已经会使用磁铁作为指南针来判断所在的地理和方向。但是，直到本世纪前期，磁性的应用仅仅局限在产生磁场空间和传导磁通。一旦磁化后，移去磁场也能保持磁性的材料称永磁材料，它可以用于产生磁场空间。而具有高磁导率、高饱和磁化强度、低磁滞损耗的材料则被称为软磁材料，常用作变压器等器件中传导磁通的铁心材料。

从本世纪 50 年代开始，随着通信技术、电子学、计算机的飞速发展，磁性材料的应用领域迅速扩大。一方面，传统的永磁和软磁材料的应用范围不断扩大，材料性能不断提高。另一方面，人们开始研究磁和电、光、热的相互作用，探索由此产生的各种效应的应用可能性。例如，磁和光相互作用，会使光的偏振状态发生变化，产生磁致旋光效应。磁致旋光效应已被用于磁光记录中。红外线或可见光辐照了某些磁性材料后，会导致材料的磁性能，如各向异性、磁导率和矫顽力等发生变化。又如磁性材料在磁场作用下会出现磁致伸缩现象，目前，超大磁致伸缩稀土化合物在声纳和致动器方面的应用令人注目。另外，由超微粒子组成的磁性流体既有流动性又有磁性，因此磁性流体有许多特殊的性能，它的各种应用正在开发中。总之，随着磁和电、光、热的相互作用规律不断被揭示，磁性的应用已经不再局限于传统的永磁和软磁。各种磁性功能材料正在迅速被开发和应用，以满足日新

月异的科学技术的需要。为了使读者了解磁性功能材料应用的最新发展,本书介绍了近年来已经实用了的主要新型功能磁性材料。

本书共分9章,第1、3、4、7、8章由北京科技大学龙毅副教授编写,第2章由电子工业部33所高级工程师李守卫编写,第5、6章由北京科技大学张正义副教授编写。全书由龙毅主编。为了保留各位作者的风格,主编过程中没有对各章内容作很大改动。由于编者水平有限,书中难免有谬误和不妥之处,恳请读者指正。

龙 毅

1996年于北京科技大学

目 录

前言

第1章 绪论	1
1 磁性的来源	1
2 磁性材料的特点	5
3 磁性材料的磁化曲线和磁滞回线	11
第2章 信息存储功能磁性材料——磁记录材料	15
1 磁记录原理	15
2 高密度磁记录技术	19
3 高密度磁记录材料	25
4 磁卡	47
5 我国磁记录材料的工业现状	53
第3章 信息存储功能磁性材料——磁光材料	56
1 磁光记录原理	57
2 磁光记录薄膜材料	63
3 下一代的磁光记录技术	73
第4章 磁性微粒子功能材料——磁性流体 及其应用	85
1 磁性流体的组成和稳定性	86
2 磁性流体的特性	92
3 磁性流体材料及制备	106
4 磁性流体的应用	109
第5章 磁性微粒子功能材料——非晶、纳米晶软 磁材料及其应用	115

1 非晶态合金的特点	115
2 非晶态合金的制作方法	119
3 非晶态软磁合金	123
4 纳米晶软磁合金	130
第 6 章 高性能新型永磁材料	134
1 永磁材料的特性	135
2 稀土钴永磁合金	139
3 钕铁硼永磁合金	146
4 粘结永磁体	155
5 永磁材料研究新进展	161
第 7 章 高熵密度磁性材料及其在制 冷工程中的应用	167
1 磁制冷材料及其应用	169
2 磁性蓄冷材料及其应用	178
第 8 章 超磁致伸缩材料及其应用	189
1 RFe ₂ 相超磁致伸缩材料的特性	191
2 Tb _{0.27} Dy _{0.73} Fe _x 材料研究	196
3 超磁致伸缩材料的应用	201
参考文献	206

第1章 绪 论

物质的磁性是指其在外磁场 H 中能够感应出磁矩的性能。物质磁性的强弱可由磁化强度 M 来表示。 M 的定义为单位体积中的磁矩矢量总和。物质内的磁感应强度 B 定义为 $B = \mu_0 (H + M)$ ，式中， μ_0 为真空磁导率，其值为 $4\pi \times 10^{-7}$ 亨每米 (H/m)，磁场强度和磁化强度单位是安每米 (A/m)，磁感应强度单位为特斯拉 (T)[⊖]。另外，磁化率 $\chi = M/H$ 反映了物质磁化的难易程度。根据 χ 的大小，物质可分为抗磁性、顺磁性、反磁性、铁磁性、亚铁磁性五大类。其中顺磁性物质的磁性很弱，其磁化率 χ 在 $10^{-3} \sim 10^{-6}$ 数量级；铁磁性和亚铁磁性的磁化率 χ 在 $10 \sim 10^6$ 数量级，一般统称为强磁性。通常实用的磁性材料属于强磁性物质。本章简单介绍磁性的来源和磁性材料的一些主要特性。

1 磁性的来源

材料的磁性起源于材料中原子的磁矩。在原子内，处于旋转运动状态下的电子可以简单地看成是一个电流闭合回路，因此旋转状态的电子必然伴随有磁矩产生。在自由空间，

⊖ 该式是用国际单位 SI 制来表示的。如果用 CGS 制来表示，则是 $B = H + 4\pi M$ 。式中 B 的单位为高斯 (G)， H 的单位是奥斯特 (Oe)， $4\pi M$ 的单位是高斯 (G)。磁感应强度 B 在 CGS 制中的单位和在 SI 制中的单位之间的换算为：1G = 10^{-4} T。磁场强度 H 在 CGS 制中的单位和在 SI 制中的单位之间的换算为：1Oe = $\frac{10^3}{4\pi}$ A/m = 79.577 A/m。

不受其他环境影响的自由原子的磁矩有两个主要来源，一个是电子绕原子核旋转的轨道角动量产生的电子轨道磁矩，另一个是电子本身的自旋运动产生的电子自旋磁矩。电子的总磁矩与电子的总角动量（轨道角动量与自旋角动量的矢量和）成正比。对于多电子的自由原子或离子，其磁性由未填满壳层的电子产生的轨道磁矩和自旋磁矩提供。当电子填满壳层以后，各个电子的轨道运动与自旋运动取向占据了所有可能的方向，这些方向呈对称分布，因此总角动量为零，对原子磁矩没有贡献。铁族过渡族元素，如 Fe, Ni, Co 等，原子磁矩来源于未填满壳层的 $3d$ 电子。稀土元素的磁性则来源于未填满壳层的 $4f$ 电子。自由原子或离子的磁矩可以根据洪特法则来计算^[1]。常用的铁族和稀土离子的未填满壳层的电子组态、总轨道角动量量子数 L 、总自旋量子数 S 、总角动量量子数 J 和根据洪特法则计算出的磁矩 $g\sqrt{J(J+1)}$ 列于表 1-1 和表 1-2 中。这里 g 称朗德 (Lande) 因子，它的大小反映了轨道磁矩和自旋磁矩对原子总磁矩贡献程度。如果 $g=1$ ，则原子磁矩都是由轨道磁矩贡献；如果 $g=2$ ，则原子磁矩都是由自旋磁矩贡献。

材料的磁性，也受到材料的组成和结构的影响。由铁族元素组成离子键磁性材料，如铁氧体材料时，对磁性有贡献的 $3d$ 电子基本局限在所属原子核周围运动，又由于 $3d$ 电子处于外层轨道，因此它们的运动会受到邻近原子的核库仑场及其他电子的作用。这一作用可以等效为一个晶场，晶场和晶体的对称性有密切关系。在晶场作用下， $3d$ 电子的轨道角动量消失，铁族离子的磁性仅来源于电子的自旋磁矩。这一现象称为轨道淬灭。如表 1-1 所示，由于轨道淬灭的原因，按 $3d$ 自由离子计算出来的铁族离子磁矩 $g\sqrt{J(J+1)}$ 和实验

值有较大的差别，而仅用自旋角动量计算出来的磁矩值 $2\sqrt{S(S+1)}$ 则与实验值比较接近。所以实际考虑铁族离子的磁矩时，仅仅考虑它的自旋磁矩。

另一方面，因为 $4f$ 稀土元素对磁性有贡献的 $4f$ 电子处于原子深层，受到外面的 $5s$ 和 $5p$ 电子很好的屏蔽，相对来说受晶场影响较小，因此对于 $4f$ 稀土元素组成的化合物或金属，按自由离子计算得到的磁矩与实验值相差不大。

另外，铁族元素组成金属键晶体磁性材料，如纯铁、纯镍和铁镍合金时，因为这些金属（合金）不是离子晶体结构，它们的外层电子可以在金属中自由运动，其 $4s$ 、 $3d$ 电子的能级组成了能带。这样， $3d$ 过渡族金属或合金中平均原子的磁矩，与上述假定对磁性有贡献的电子全部局限在原子核附近计算出的原子磁矩相比，就有很大的差别，它们的平均原子磁矩是其 $(3d+4s)$ 电子数的函数。图 1-1 所示的是 $3d$ 族金属和合金的平均原子磁矩实测值与电子数 $(3d+4s)$ 的关系，也称为斯特莱·泡林格曲线。图中，平均原子磁矩是以玻尔磁

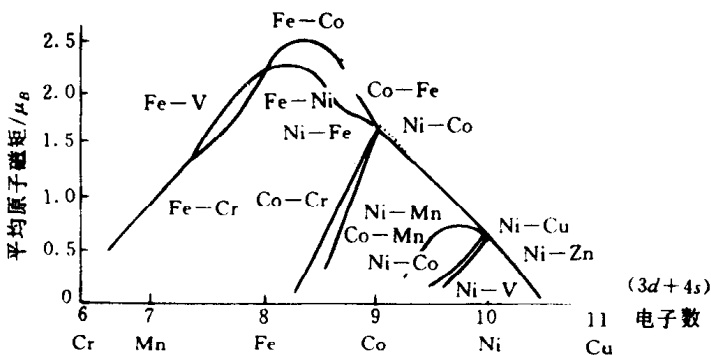


图 1-1 斯特莱·泡林格曲线

表 1-1 3d 过渡族元素离子的有效玻尔磁子

离子	电子组态	光谱项	J	L	S	$g\sqrt{J(J+1)}$	$2\sqrt{S(S+1)}$	实验值
V^{4+}	$3d^1$	${}^2D_{3/2}$	3/2	2	1/2	1.55	1.73	1.75~1.79
Ti^{2+}	$3d^2$	3F_2	2	3	1	1.63	2.83	—
V^{3+}	$3d^2$	3F_2	2	3	1	1.63	2.83	2.76~2.85
V^{2+}	$3d^3$	${}^4F_{3/2}$	3/2	3	3/2	0.77	3.87	3.81~3.86
Cr^{3+}	$3d^3$	${}^4F_{3/2}$	3/2	3	3/2	0.77	3.87	3.68~3.86
Mn^{4+}	$3d^3$	${}^4F_{3/2}$	3/2	3	3/2	0.77	3.87	4.00
Cr^{2+}	$3d^4$	5D_0	0	2	2	0	4.90	4.80
Mn^{3+}	$3d^4$	5D_0	0	2	2	0	4.90	5.05
Mn^{2+}	$3d^5$	${}^6S_{5/2}$	5/2	0	5/2	5.92	5.92	5.2~5.96
Fe^{3+}	$3d^5$	${}^6S_{5/2}$	5/2	0	5/2	5.92	5.92	5.4~6.0
Co^{3+}, Fe^{2+}	$3d^6$	5D_4	4	2	2	6.70	4.90	5.0~5.5
Co^{2+}	$3d^7$	${}^4F_{9/2}$	9/2	3	3/2	6.04	3.87	4.4~5.2
Ni^{2+}	$3d^8$	3F_4	4	3	1	5.59	2.83	2.9~3.4
Cu^{2+}	$3d^9$	${}^2D_{5/2}$	5/2	2	1/2	3.55	1.73	1.8~2.2

表 1-2 稀土族元素三价离子的有效玻尔磁子

离子	电子组态	光谱项	J	L	S	g	$g\sqrt{J(J+1)}$	实验值
铈 Ce^{3+}	$4f^1$	${}^2F_{5/2}$	5/2	3	1/2	6/7	2.54	2.37~2.77
镨 Pr^{3+}	$4f^2$	3H_4	4	5	1	4/5	3.58	3.20~3.51
钕 Nd^{3+}	$4f^3$	${}^4I_{9/2}$	9/2	6	3/2	8/11	3.02	3.45~3.62
钷 Pm^{3+}	$4f^4$	5I_4	4	6	2	3/5	2.68	—
钐 Sm^{3+}	$4f^5$	${}^6H_{5/2}$	5/2	5	5/2	2/7	0.84	1.32~1.63
铕 Eu^{3+}	$4f^6$	7F_0	0	3	3	—	0	3.6~3.7
钆 Gd^{3+}	$4f^7$	${}^8S_{7/2}$	7/2	0	7/2	2	7.94	7.81~8.2
铽 Tb^{3+}	$4f^8$	7F_6	6	3	3	3/2	9.72	9.0~9.8
镱 Dy^{3+}	$4f^9$	${}^6H_{15/2}$	15/2	5	5/2	4/3	10.63	10.5~10.9
镱 Ho^{3+}	$4f^{10}$	5I_8	8	6	2	5/4	10.60	10.3~10.5
铒 Er^{3+}	$4f^{11}$	${}^4I_{15/2}$	15/2	6	3/2	6/5	9.59	9.4~9.5
铥 Tm^{3+}	$4f^{12}$	3H_6	6	5	1	7/6	7.57	7.2~7.6
镱 Yb^{3+}	$4f^{13}$	${}^2F_{7/2}$	7/2	3	1/2	8/7	4.54	4.0~4.6

子 μ_B 为单位。从图 1-1 可得纯铁金属的平均原子磁矩大约为 $2.2\mu_B$ ，纯镍的磁矩为 $0.6\mu_B$ ，纯钴的磁矩为 $1.7\mu_B$ ，远小于铁、镍、钴自由原子的磁矩。这些金属和合金的磁性要用能带理论来解释和计算^[1]。

2 磁性材料的特点

磁性材料的最主要特点是有自发磁化。如上所述，物质的磁性来源于原子磁矩，然而尽管原子磁矩不等于零，如果这些原子磁矩混乱排列，物质只会显出顺磁性。而磁性材料由于材料内部自身的力量会使被称为磁畴的小区域的全部原子或离子的磁矩平行或反平行排列，因此即使没有外加磁场，磁性材料也处于一种自发磁化的状态，具有自发磁化强度。所以在外加磁场时，材料会显示出强磁性。但是，因为各个磁畴内的自发磁化矢量的取向是随机的，所以，磁性材料未经外加磁场磁化，不显示出宏观磁性。强磁性又可分为铁磁性、亚铁磁性等等。铁磁性和亚铁磁性的区别在于原子的磁矩排列方式不同。铁磁性材料的原子或离子磁矩全部平行排列，如图 1-2a 所示。亚铁磁性材料中存在着磁矩排列方向相反的两种原子或离子，分别被称为 A 位原子和 B 位原子，如图 1-2b 所示。由于 A 位原子和 B 位原子的磁矩没有完全抵消，所以仍余留净磁矩，使亚铁磁性材料也具有自发磁化，但是比铁磁体的自发磁化弱。

磁性材料的自发磁化与温度有关。当温度升高到某一温度时，材料的原子或离子磁矩的排列变得混乱起来，自发磁化消失，如图 1-2c 所示，这时材料只显示出顺磁性，这一温度称居里温度。居里温度是决定磁性材料使用温度的重要参数。磁性材料的自发磁化强度随温度变化的热磁曲线如图 1-

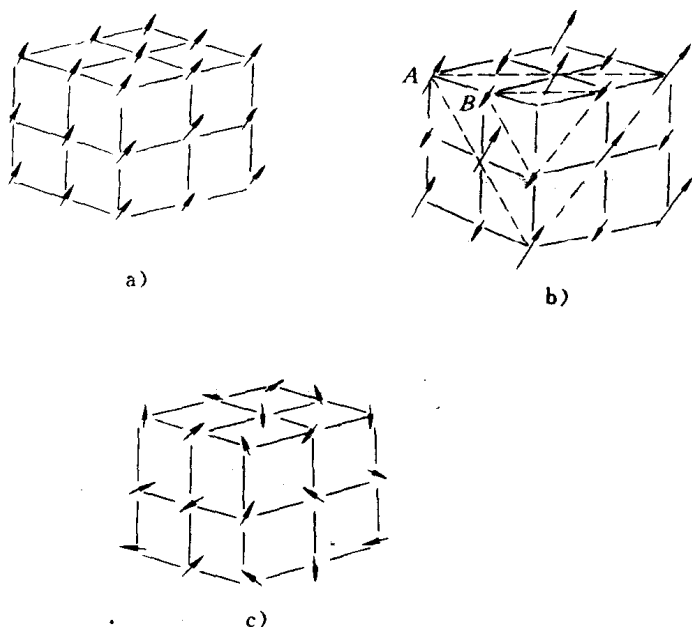


图 1-2 磁性材料中的磁矩排列

a) 铁磁性 b) 亚铁磁性 c) 顺磁性

3 所示。注意到亚铁磁性材料中 A 、 B 两种原子的磁矩反平行排列，自发磁化取决于 A 、 B 原子产生的磁化强度之差，因此它的热磁曲线有各种类型，如图 1-3b 所示。其中 N 型热磁曲线值得一提。由于 A 、 B 原子产生的磁化强度随温度的变化不一样，因此在温度小于居里温度的某一温度上， A 、 B 原子产生的磁化强度可能正好抵消，使自发磁化强度为零，形成 N 型热磁曲线。这一温度称补偿温度 T_{comp} 。在补偿温度时的自发磁化虽然和高于居里温度时的情况一样，自发磁化为零，但是在补偿温度时原子的磁矩仍然是有序排列。居里温度和补

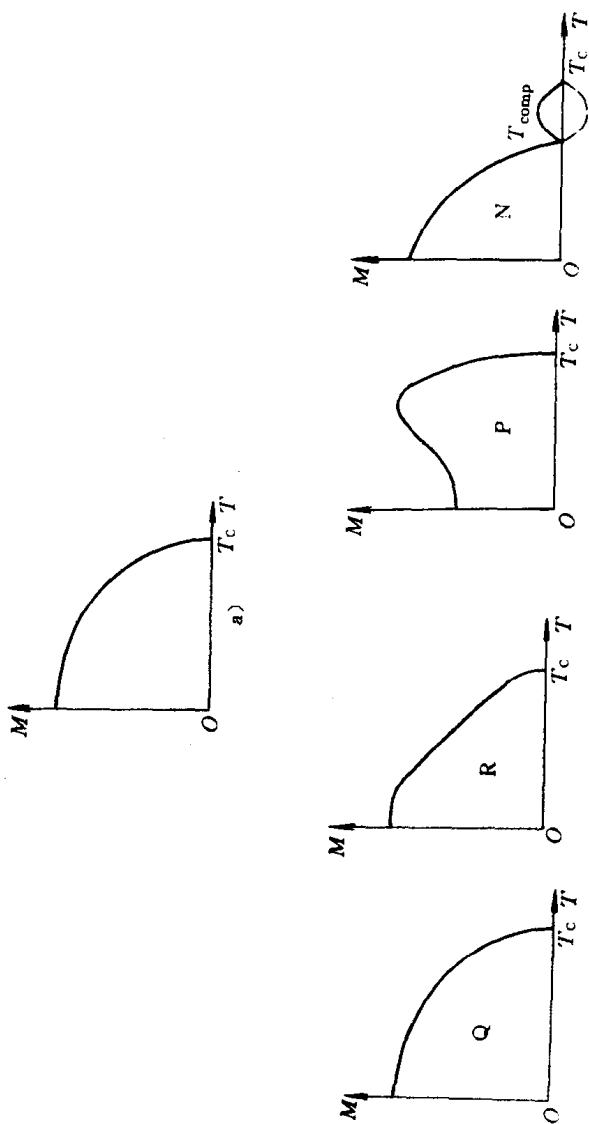


图 1-3 磁性材料的热磁曲线
a) 铁磁性热磁曲线 b) 亚铁磁性热磁曲线

偿温度附近的磁性变化都可以用作热磁记录。另一方面，强磁性物质的磁矩从有序排列到无序排列时，由于系统的磁熵会发生变化，导致材料产生吸热或放热。第7章将介绍这种磁热效应的应用。

造成原子或离子磁矩有序排列的原因是邻近原子间的电子的静电交换作用，它是一种量子力学效应。为了使静电交换作用产生的交换能最小，磁性材料中的磁性原子或离子的磁矩必须有序排列。另一方面，任何微观粒子，包括原子或离子，都处于热扰动运动之中，其能量为 kT ，这里 k 为玻耳兹曼常数， T 为热力学温度。当交换能大于原子的热扰动能时，原子的磁矩可以克服热扰动而有序排列。随着温度升高，热扰动能逐渐增大。一旦温度升高到居里温度时，热扰动能大于交换能，原子的磁矩则由于热扰动从有序排列变成无序排列。这时，磁性材料就由强磁性变成了顺磁性。居里温度就是描述这种交换作用大小的宏观物理量。

磁性材料具有和自发磁化强度方向有关的能量各向异性，称磁各向异性。也即自发磁化强度指向某些特定的方向时，材料的内部能量小于磁化强度指向其他方向时的内能，这些特定的方向称为易磁化方向。其宏观表现是对磁性材料加磁场磁化时出现对外磁场方向的各向异性。如果沿着易磁化方向加磁场磁化，则可利用较小的磁场得到较高的磁化强度。磁性材料沿某个方向磁化到饱和（材料中的磁矩都朝磁场方向排列）时所需的能量和沿易磁化方向磁化时所需的能量之差，称为该方向的磁各向异性能。主要的磁各向异性有单轴各向异性和立方对称各向异性等。单轴各向异性就是在某个轴的正负方向上，各向异性能为最小。设磁化强度和易磁化轴的夹角为 θ ，单轴各向异性能 E_u 可以以 $\sin\theta$ 的偶次幂级数

表示。由于第二项以后的值很小，一般计算时可忽略，即

$$E_u = K_u \sin^2 \theta \quad (1-1)$$

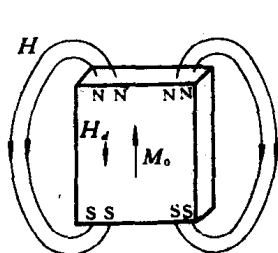
式中， K_u 是单轴各向异性常数。引起单轴各向异性的原因有很多，其中由结晶性质引起的称为磁晶各向异性。而制备工艺，如磁场处理、压延、形状各向异性等也可以引起单轴各向异性。单轴各向异性在应用上有很重要的作用。在立方晶系材料中，通常会出现立方对称的磁晶各向异性。例如立方铁单晶体的易磁化方向是 $\langle 100 \rangle$ ，而镍单晶的易磁化方向是 $\langle 111 \rangle$ 。立方对称各向异性能的表达式参见第 8 章的第 1 节。

对磁性材料外加磁场磁化时，它的长度和体积会发生变化，这种现象称为磁致伸缩现象。如果限制材料的长度和体积的变化，材料内部会产生应力，这时磁化就比较困难，需要用较高的磁化能量，这样磁性材料受到应力时，由于磁致伸缩，会使材料产生各向异性的磁弹性能。磁化强度矢量指向特定的应力方向时磁弹性能最低。第 8 章将详细介绍磁致伸缩现象的应用。

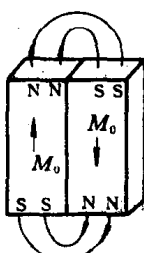
磁性材料的另一主要特点是具有磁畴结构，如图 1-4a 所示。大块磁性材料一般是由许多原子磁矩有序排列的小区域组成，这些区域称为磁畴。磁畴的体积约为 10^{-9}cm^3 左右。在每一个磁畴内，磁矩平行或反平行地有序排列，产生自发磁化。而不同磁畴的自发磁化矢量则是随机排列。所以，磁性材料虽然具有自发磁化，但是在未加外磁场时其宏观磁化强度仍然为零。磁畴形成的原因是材料内的自发磁化矢量平衡分布要满足能量最小原理，其中主要是为了降低退磁能。如图 1-4b 所示，为了使交换作用能和各向异性能最小，材料中的磁矩将平行排列，并指向易磁化方向。但是这样排列会使磁性材料的界面出现大量的净磁荷，由此在磁性材料内部产



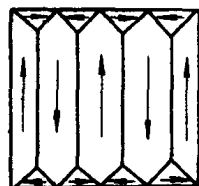
a)



b)



c)



d)

图 1-4 磁畴形成的原因

生一个很大的、和强磁性物质内部磁化强度方向相反的磁场，又称退磁场，与此相应的退磁能将使物质处于高能状态。如果磁性材料内分成两个自发磁化矢量反平行排列的磁畴，如图 1-4c 所示，邻近磁畴界面的异号磁荷相互作用，单位体积的退磁能则会大大降低。根据粗略估计，将图 1-4b 所示材料分成 N 个磁畴，单位体积的退磁能可以降低到 $1/N$ 。但是磁畴不能无限分下去，因为这样又会生出无限个畴壁，增大畴壁能。总之，材料的内能，例如交换作用能、磁各向异性能、退磁能、磁弹性能和畴壁能等，处于最小时，磁畴结构才能稳定存在。又如图 1-4d 所示的封闭磁畴结构，由于材料表面附近出现了三角形封闭畴，使磁通量闭合在材料内，材料的

端面没有净磁荷，退磁能为零。这时主要考虑的是畴壁能和三角形封闭畴的自发磁化矢量偏离易磁化方向而产生的磁各向异性能，以及由三角形封闭畴内的自发磁化引起的磁致伸缩受到主畴的挤压而产生的磁弹性能。除图 1-4c、d 所示的磁畴结构外，还有许多其他的磁畴结构。实际材料中可能稳定存在哪种磁畴结构，将取决于它具有的磁各向异性能、交换能、退磁能等能量的大小。

磁畴和磁畴之间的边界称为畴壁。从一个磁畴到另一个磁畴，原子磁矩的方向是在磁畴壁内逐渐转变的，畴壁的厚度为 10^{-5}cm 左右。由于畴壁中的原子磁矩不再相互平行，磁矩间的交换作用能就有所提高，同时，由于磁矩偏离了易磁化方向，磁各向异性能也有所提高。因此和畴内相比，畴壁是高能区域。

磁畴结构和材料在磁场中的磁特性有密切的关系，直接影响材料的应用。另外，如果材料的线度非常小，以至材料形成单畴时的退磁能小于形成多畴时的畴壁能，则磁性材料呈现单畴结构。例如，磁性流体中的磁性微粒、磁记录用磁粉等都是单畴结构。

3 磁性材料的磁化曲线和磁滞回线

磁性材料的磁化曲线和磁滞回线是材料在外加磁场时表现出的宏观磁特性。图 1-5 给出了磁性材料内部的磁感应强度随外加磁场变化的曲线。假设对一个完全无磁性的磁性材料从零开始外加磁场，当 H 开始增大时，磁感应强度 B 也从零开始增加。此时磁感应强度增加的速率用初始磁导率 $\mu_i =$

$\lim_{H \rightarrow 0} \frac{B}{\mu_0 H}$ 来表示。对于那些工作在弱磁场下的软磁材料，如信