

[美] J. 施密特 编

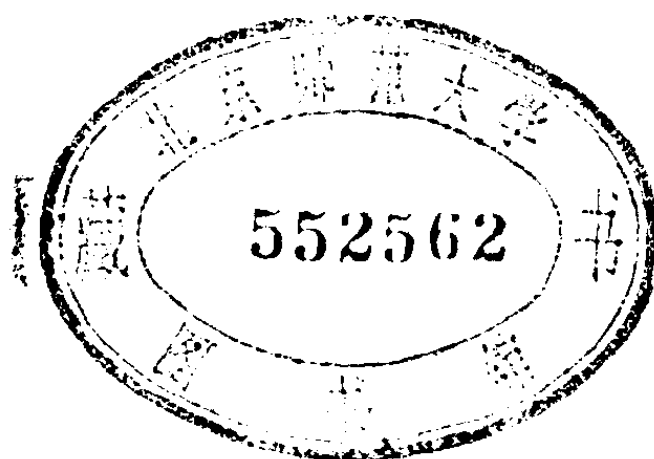
材 料 的 磁 性

科 学 出 版 社

材 料 的 磁 性

〔美〕 J. 施密特 编

中国科学院物理研究所磁学室 译



科 学 出 版 社

1 9 7 8

内 容 简 介

本书扼要论述磁性的一些概念,介绍铁氧体的晶体学、化学和制备工艺,并重点讨论了射频铁氧体、矩形回线铁氧体、记录磁带材料和磁性薄膜,对微波频率下的磁性和晶体的磁光性质也进行了较深入的探讨。

本书可供从事磁学、磁性材料和磁性器件等方面工作的广大工人、科技人员以及高等院校有关专业的师生参考。

Jan Smit, Editor

MAGNETIC PROPERTIES OF MATERIALS

McGraw-Hill, 1971

材 料 的 磁 性

[美] J. 施密特 编

中国科学院物理研究所磁学室 译

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1978 年 3 月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1978 年 3 月第一次印刷 印张: 13 1/8

印数: 0001—9,630 字数: 297,000

统一书号: 13031·662

本社书号: 961·13—3

定 价: 1.60 元

511155/19

原 序

在战后这些年代里,特别是在五十年代,铁磁学这一领域在新材料的发现以及在基础磁现象的理解和控制方面发展得非常迅速。这领域中的研究工作现在也许不如一、二十年前那样地激动人心。然而,得到微妙应用的一些新成就却比过去更给人以深刻的印象和更为重要。

我们希望,本书将对那些运用磁性来工作的人们有所帮助。但这并不意味着,这本书包括了磁学的一切方面。现已表明,某些概念比其他概念更直接有用,尽管在将来也许需要来一次重新估价。一方面,有些课题已为人们所熟悉,因此无需对它们详细叙述,例如外斯畴结构、布里渊函数、居里定律等,正如它们的命名所提示的,都是一些很成熟的概念。另一方面,高度数学性的、对实用特性不一定马上有效用的理论也被略去了。最后,对于所论题材力求提供广泛的讨论,所以只是为了更进一步了解细节,而不是为了对基础的了解,才需要去查阅参考文献。

J. 施密特

目 录

第一章 磁性的一些概念	JAN SMIT 1
1. 引言	1
2. 交换相互作用	2
3. 轨道角动量的猝灭	8
4. 磁晶各向异性	10
5. 磁致伸缩.....	17
6. 铁磁材料的动态性质	20
第二章 铁氧体的晶体学、化学和制备工艺	
.....	GERHARD WINKLER 25
1. 晶体结构.....	25
尖晶石结构	26
石榴石结构	31
磁铅石结构及与此相关的六角铁氧体.....	36
2. 铁氧体化学	41
3. 多晶铁氧体的标准制备工艺	51
烧结和晶粒生长的一些情况	53
铁氧体的制备(标准工序)	61
热压	64
4. 铁氧体单晶体的标准工艺	64
石榴石	65
六角铁氧体	68
尖晶石	70
第三章 射频铁氧体	JAN VERWEEL 79
1. 引言	79
2. 磁导率和损失	80

测量方法	82
麦克斯韦电桥	82
共振电路	83
驻波法	84
磁导率机制	84
壁移磁导率	85
转动磁导率	86
磁导率贡献的分离	88
3. 磁化过程动力学	91
铁磁共振	91
畴结构共振	92
壁移磁导率的频散	92
克喇末-克朗尼格关系	93
4. 磁导率谱	94
几个典型的例子	94
基本特性	100
转动磁导率	100
壁移磁导率	101
其他畴壁弛豫	103
减落	104
5. 射频铁氧体的设计	104
基础性质	105
尖晶石铁氧体的饱和磁化强度和居里温度	106
μ 铁氧体的设计	109
低频铁氧体	111
温度关系	114
减落	116
损失	116
高频铁氧体	120
杂项应用的铁氧体	126
第四章 微波频率下的磁性	JAN SMIT 132
1. 自旋波和磁弹波模	132

交换波模	132
退磁场	137
静磁波模	138
电磁相互作用	144
非均匀场中的传播	146
同声波的相互作用	149
非均匀磁场中的磁声波	152
2. 非线性效应	153
自旋波在高功率级下的激发	153
自旋波在阈值以上的参量激发	157
声波的磁激发	159
第二级 Suhl 不稳定性	161
3. 铁氧体的微波应用	165
未饱和铁氧体的微波磁化率	165
线性应用	169
非线性应用	173
阻尼和线宽增大	173
4. 扩散阻尼	178
第五章 磁性晶体的磁光性质..... J. F. DILLON, JR.	182
1. 引言	182
2. 基本的磁光关系	182
介电张量	182
磁圆振双折射和二向色性; 法拉弟旋光	184
克尔效应	188
线振磁双折射和二向色性	191
能级的磁调谐	194
3. 磁光实验数据	197
亚铁磁性石榴石	197
吸收	197
旋光	200
线振磁双折射	204

尖晶石铁氧体	205
其他材料	207
正铁氧体和钡铁氧体	207
二价钕化合物	209
铬的三卤化物	212
金属	215
磁性材料中法拉弟旋光的综述	218
4. 磁光效应的微观来源	221
三溴化铬	221
钕的硫族化合物	223
稀土石榴石	225
5. 磁光效应的应用.....	226
实验上的应用	226
磁畴观察	226
磁光抵消点存储器	229
静磁自旋波的观察	232
实际应用	236
一些典型器件	236
宽带红外调制器	238
YIG 激光器	241
第六章 矩形迴线铁氧体	R. S. WEISS 248
1. 引言	248
2. 重要的特性	250
迴线的矩形性	250
开关时间和峰值时间	253
输出电压	255
干扰特性	256
矫顽力	258
温度效应	259
力学性质	259
3. 矩形迴线行为的物理学.....	260
自发矩形迴线	261

磁场退火感生的矩形迴线	266
开关作用的动力学	267
4. 矩形迴线铁氧体化学	271
自发矩形迴线	271
Mg-Mn 铁氧体	271
Cu-Mn 铁氧体	274
Ni-Zn-Mn 铁氧体	276
Ni-Mn-Fe 铁氧体	278
Li 铁氧体	277
混合铁氧体	278
磁场退火感生的矩形迴线	278
Ni-Zn-Co 铁氧体	278
Ni-Fe 铁氧体	279
5. 矩形迴线铁氧体的制备	282
6. 特性摘要	286
第七章 记录磁带磁性材料..... J. C. MALLINSON	291
1. 引言	291
2. 记录理论概述	292
记录磁场	292
磁带磁化图形	293
再生	295
3. 微颗粒的性质	299
单畴尺寸范围	299
矫顽力	300
矩形比	305
开关(翻转)速率	307
超顺磁性	309
相互作用场	312
4. 材料	313
立方结构氧化物	313
六角氧化物	318
二氧化铬	320

铁、钴及其合金	321
镀敷材料	325
第八章 薄膜 S. MIDDELHOEK	327
1. 引言	327
2. 薄膜存储元件	328
3. 信号振幅.....	331
饱和磁化强度	332
膜厚	334
开关时间	336
4. 单轴各向异性	338
单畴理论	338
各向异性场 H_k 的测量	343
单轴各向异性的物理起源	345
各向异性场 H_k 与制备.....	346
形状各向异性	353
5. 偏离(skewness)和分散(dispersion)	355
各向异性分散的物理起源	356
退磁效应引起的角分散	360
偏离和分散的测量	361
6. 畴壁运动和蠕移.....	363
畴壁运动	364
布洛赫壁和奈耳壁	364
十字壁	367
磁场对畴壁形状的影响	368
畴壁运动中的其他因素	375
制备因素对矫顽力 H_c 的影响.....	377
畴壁蠕移	386
畴壁蠕移与薄膜厚度的关系	389
避免畴壁蠕移的方法	392
7. 备用的选择方案.....	394
与易向平行的场	394
与易向作一交角的平行场	396
垂直场	398
索引	404

第一章* 磁性的一些概念

JAN SMIT

1. 引言

在这开始的一章中，我们将讨论关于磁性的一些原理。这些原理对于理解以后各章中所要论述的磁性材料的实用性质是必要的。磁性的基本理论在很多固体物理的书籍中可以找到，我们设想读者是熟悉这方面的理论的，本书就不作详尽的理论讨论了，只提供材料作补充阅读用。

磁相互作用的理论还远没有完备，最多只能推断一些量的数量级。为说明金属或者绝缘体的基本物理性质，可以利用一些相当粗糙的近似方法。例如，一只箱子中充满了无相互作用的电子可作为金属的模型，从而可以推断它的导电性和热学性质。离子化合物的许多性质，可通过假设离子是带一定电量(由它的原子价决定)的小球来理解。这类模型哪一个也不能精致到足以说明磁性。处理的技巧在于，仅考虑与磁性有关的精细部分，而忽略其余部分。

磁性体看起来颇强有力，但在一个原子尺度的范围内，磁相互作用却比纯粹电的作用要小得多。磁性对于电性是一个相对论性的修正，两者的大小之比是 v/c 。这里 v 是粒子的速度， c 是光的速度。对于原子中不太靠近原子核的电子，这个比值是 10^{-2} 的数量级。幸而在更小的尺度范围，电子似乎以接近光速的速度飞快地环行着，造成达 38 安培那样一个强

* 本章译稿系北京大学物理学褚圣麟教授提供的。

环形电流。这样,不仅使粒子具有一个机械角动量 $\hbar/2 \approx 5 \cdot 10^{-27}$ 尔格·秒,而且还有一个可察觉的磁偶极矩 $e\hbar/2mc \approx 10^{-20}$ 尔格/高斯 $\approx 10^{-19}$ 安培·厘米²。这个磁矩称为玻尔磁子 μ_B 。在这里采用的厘米·克·秒单位制中,电场和磁场的单位是相同的,所以一个玻尔磁子是等价于由一个电子相对于正电荷中心移动一个距离 $\hbar/2mc = 0.002 \text{ \AA}$ 所构成的电偶极子。在铁电体中,存在着约 $0.1 \text{ \AA}$ 这样的移动,所以典型的电偶极子比磁偶极子要强到 10^3 倍的数量级。在电的情形,这类相互作用已经强到足以在室温下产生铁电性。而磁力却只能在 1 K 数量级的温度下产生铁磁性。可是,在宏观规模,这些“微小”的力,正是永磁体吸引一块铁时我们所感觉到的吸引力的根源。

2. 交换相互作用

自旋之间除了有经典的偶极子与偶极子的相互作用外,还存在着另一种相互作用,在电方面没有类似的情况。推想这种相互作用是观察到的磁性有序结构的原因,这就是交换作用。这个名称原来是从一种特殊机制中得来的,但是现在也用于另一些机制了。下面将讨论这些机制。

交换作用是这样一个事实的结果,这就是自旋必须被当作一个额外的内部自由度,必须分开标记。电子(以及许多其他粒子)的总波函数,对于粒子的空间坐标和自旋坐标,看来必须是反对称的;这就是 $f(x_1, x_2) = -f(x_2, x_1)$ 。这样,如果两个粒子的坐标对换,波函数必须改号(例如 $f = x_2 - x_1$)。我们将考虑由此得出的几个推论,而不对这句话进行深入探讨。

第一个推论是泡利原理。设若有两个自旋互相平行的电子处在同一轨道上,那么,把它们对换不产生任何变化。因

此,这样的状态是不能存在的。如果自旋相反,那么对换就等于把两个电子的自旋倒转过来。这样,与反对称法则并不相悖。在氢原子的基态,两个电子都在 $1s$ 轨道上,自旋是相反的。如果我们强迫它们的自旋互相平行,那么至少其中一个电子必须激发到较外层的轨道上去(比方说 $2s$ 轨道),那里能量较高。这样,泡利原理给出这个最粗糙的例子,说明若干电子的能量是随它们的自旋的相互取向而定的。由于自旋反平行的电子有较多的轨函数,所以这个组态一般具有最低能量。

反对称法则的一个更微妙的推论是,两个自旋平行的电子不能同时在同一位置上。即使它们的轨道不同,倘若 $\alpha_1 = \alpha_2$ 而自旋又相同,那么把电子 1 和 2 对换就等于没有换;这样,波函数必然等于零。这就是说,发生这样情况的几率为零,自旋平行的两个电子不能同时在同一地点被发现。由于库仑斥力,两个电子自然彼此回避,无论如何不见得跑到一处去;然而,这个反对称效应把它们更多地分隔开。因此,如果其他因素相同,估计自旋平行时的库仑作用 e^2/r_{12} 会比反平行时低,因而总能量也是这样。这个效应对较高的轨道,例如 d 和 f 轨道,起决定电子组态的作用。在一个壳层中,每一个 d 轨道具有同样的能量,所以电子(如果数目小于 10)可以有所选择。它们利用这一自由度尽可能进到不同轨道去,而且把自旋尽量在泡利原理许可的范围内排在一个方向。这就是所谓洪德第一法则。一个原子的总自旋磁矩常用 $n_B \mu_B$ 表示。例如 Cr^{3+} 具有 $3d^3$ 电子组态,它的 $n_B = 3$,而 Fe^{2+} 具有 $3d^6$ 组态, $n_B = 4$, 因为有 5 个自旋向上,一个向下。最后一个轨道有两个电子占据。

当两个电子分别属于邻近的原子时,类似的效应起着作用,形成自旋间的耦合。这种耦合是磁性结构所必需的。可能

发生的最简单的情况是与导致有关最大自旋矩的洪德法则同一类型的效应。如果它们的自旋是平行的，两个电子不能同时处在两个邻近轨道重叠的区域，它们的库仑能因而要降低。这样一个机制虽然原则上或可应用在铁磁金属铁、钴、镍上，但是情况大概不是这样，因为计算表明，其值甚小，差得远。另一个设想是传导电子起着重要作用。因为 d 轨道只有一部分被电子占着，传导电子（或自由电子）穿过晶格时会用小部分时间在每一个原子的空着的 d 轨道上环行。根据泡利原理，它的自旋必然同原子的净自旋反平行。由于传导电子不见得在路上改变自旋方向，只有当所有原子自旋是平行的情况，传导电子才能按上述方式运动。

为什么电子会这样运动呢？一般解答是，这样运动，其能量较低。在经典力学中，具有最低位能的状态是稳定的。然而，按照量子力学的观点，一个粒子是不断运动着的（由于测不准原理）；况且，正是总能量（位能 + 动能）在基态取最小值。一个量子力学系统一般可以利用任何新自由度（另加轨道）来降低能量，即使这个另加轨道具有较高能量。这是态的叠加原理的结果。合成的态是轻微极化或变形的。

由此我们得到一个结论：如果原子的自旋都是平行的，传导电子的能量，因而全系统的能量，是较低的。这样，每一个铁原子具有磁矩 $2\mu_B$ ，而由于泡利原理的间接效果，邻近的自旋是互相平行地耦合着的。

在离子绝缘体中，必然另有一种效应；因为没有传导电子，而且金属离子常常是被一个负离子隔开的。这个负离子具有惰性气体的组态，所以其自旋是零。这样，金属离子之间的耦合即使不是零，也是很弱的。

为什么固体中的离子有一定的原子价 (Fe^{3+} , O^{2-} 等) 呢？在固体中邻近原子的轨道是相互重叠的，有些电子的部分转

移看来是难以避免的。但是,这不会发生传导性,因为电子受留下的空穴很强地吸引,它不会走得比最邻近的原子更远,所以不会脱离。图 1 给出了这样转移的一个例子。这只能在给出电子的轨道和接受电子的轨道有可以察觉的重叠的情况才能出现。因此,只有负离子的那伸向正离子的 p 轨道被选择。此外,接受电子的轨道还必须是空着的。这轨道由于突出在负离子的方向,它的能量是高的,因此会尽可能长时间地空着。因为只有自旋同正离子的自旋相反的电子才能进入这个轨道,我们就获得这种相互作用怎样与自旋有关的线索。

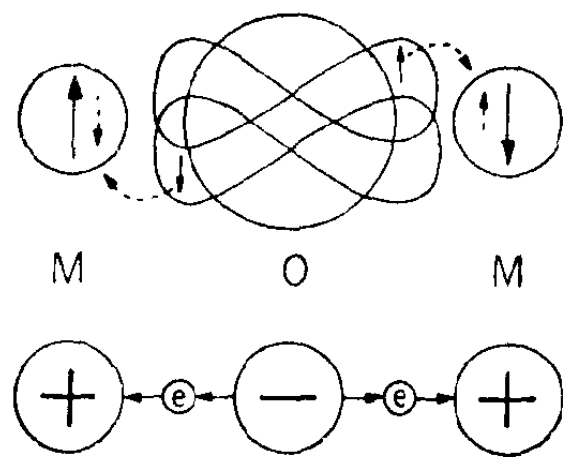


图 1 从负离子同时转移两个电子到两个邻近的金属离子上所产生的间接交换作用

在图 1 中考虑了两个电子同时从一个 p 轨道到两个金属轨道的转移。这只能在两个金属离子具有相反自旋的情况才能发生。这个过程的发生有百分之几的几率,而且能量要下降(由于类似于上面讨论过的原因)。如果金属离子的自旋是平行的,这个过程不会出现;这样,与自旋有关的能量以下列形式存在着:

$$E_{ij} = -2 J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \tag{2.1}$$

式中 $\mathbf{S}_i$ 和 $\mathbf{S}_j$ 分别是邻近金属离子 i 和 j 的无量纲的自旋矢量(对 Cr^{3+} , $S = \frac{3}{2}$ 等)。平行和反平行的自旋组态之间的能

量差为

$$E_{\uparrow\uparrow} - E_{\uparrow\downarrow} = -2JS(2S+1). \quad (2.2)$$

所以在上述例子中, J 是负的. 实际上这是在化合物中占优势的情况, 虽然铁磁性的相互作用确实出现 (CrO_2 , CrBr_3 , CuCr_2S_4 , EuO).

虽然 J 值通常在表上可查, 从上面的讨论看来, 式(2.2)代表的能量差有更直接的物理意义. 常常有一个轨道对交换作用具有重要性, 不论其他轨道是否填满. 图 2 表示不同金属的二价或三价离子的式(2.2)数值, 这些离子出现在那些它们显出最大 J 值的氧化物和氟化物中. 从此图我们得到如下两个重要的结论: (1) 对同一种金属, 在氧化物中的交换作用大于氟化物; (2) 金属离子交换作用随原子价增加而增加. 这些事实定性地向这样一个模型符合: 即如果电子来自高度带负电的离子, 而且被高度带正电的金属离子更强地吸引, 它们就更容易转移.

能量可以由绝对温度表示. 对简单的铁磁体或反铁磁体, 外斯场理论给出居里温度 T_c ,

$$kT_c = \frac{2}{3} zJS(S+1) \approx \frac{z}{6} |E_{\uparrow\uparrow} - E_{\uparrow\downarrow}|, \quad (2.3)$$

式中 z 是对每一离子起作用的邻近离子数目. 我们看到, 三价的氧化铁似具有最高的居里温度. 幸而它们的自旋矩也是最大的 ($S = \frac{5}{2}$). J 值在 NiO ($S=1$) 中最大. 倘若 Co^{3+} 在氧化物中也有磁性的话, 它就很可能具有同铁的 T_c 高低相仿的居里温度了.

式(2.1)表示的相互作用可以同 S_i 与磁场 H 之间的相互作用比较. 后者可以表示如下:

$$E = -2\mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}_i.$$

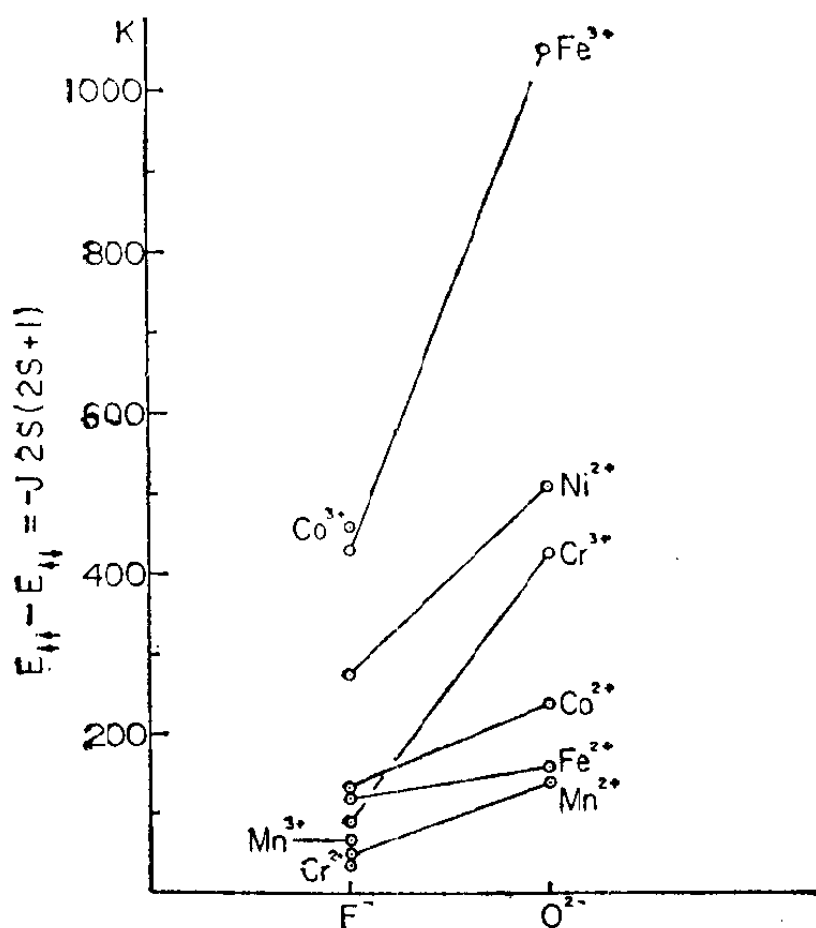


图 2 氧化物和氟化物中成对离子的平行和反平行自旋组态之间的能量差

这表明交换作用形式上同 $\mathbf{S}_i$ 与下列磁场之间的相互作用等效:

$$\mathbf{H}_w = - \sum_j \frac{J_{ij}}{\mu_B} \mathbf{S}_j, \quad (2.4)$$

这个磁场称为外斯场或分子场。当然,它不是真的磁场,不能用磁强计或类似的仪器测出的。如果磁化可被看作是均匀的(虽然在原子尺寸它决不是均匀的), S_j 近似地等于它的平均值 $M_s/2N\mu_B$, 这里 N 是每立方厘米中 j 型的原子数。这样,我们就得到外斯在 1907 年提出的著名的表达式

$$\mathbf{H}_w = W \mathbf{M}, \quad \text{其中 } W = \frac{zJ}{2N\mu_B^2}. \quad (2.5)$$

这个场是同居里温度直接有关的: