

永 磁 学 进 展¹⁾

曾 训 一

(中国科学院上海冶金研究所, 上海 200050)

回顾了 30 年来永磁材料的发展。细长单畴微粉的开发,令人扫兴。铝镍钴的发展,已到顶峰,很难利用形状各向异性发展更高性能永磁材料。人们的注意力转到具有高磁晶各向异性的稀土-过渡族化合物,因而涌现三代稀土永磁,而且还在发展中,讨论了所需内秉磁性以及为获得高永磁性而必须创造的条件。最后介绍了新近提出的交换耦合复合永磁。

关键词 永磁材料,形状各向异性微粒,稀土永磁,交换耦合复合永磁

Abstract

This review covers the development of permanent magnet materials in recent some three decades. The development of elongated single domain material is disappointing. Alnicos have reached the zenith of their development. It appears that it will be difficult to utilize fine particles with shape anisotropy to realize even higher performance of the permanent magnet materials. Thus, attention has been shifted to rare earth-transition metal intermetallics with high magneto-crystalline anisotropy. Three generations of RE permanent magnet materials have emerged and further research is in progress. The intrinsic magnetic properties necessary and the conditions to be met for high performance permanent magnet materials are discussed. Finally the newly suggested exchange-coupled composite material is introduced.

Key words permanent magnet material, fine particles with shape anisotropy, rare earth permanent magnet material, exchange-coupled composite permanent magnet material

永磁材料量大面广,是重要的功能材料。产量以万吨计,产值十多亿美元。

永磁的发展源远流长。我国古代四大发明之一的司南是最古老的永磁体。它出现在传说中的黄帝大战蚩尤时,约在公元前 2600 年。它是天然磁铁矿 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 制品。论近代史,从 1880 年用碳钢作永磁起计算,迄今也有百余年。磁能积 $(BH)_m$ 值从碳钢的 2kJm^{-3} 到 NdFeB 的 415kJm^{-3} ^[1],随着年代的前进而以指数形式增长,相应地磁体小型化并涌现新的应用。

本文回顾近 30 年来永磁材料的发展。期

物理

间作者一直从事永磁材料的研究。欣逢其时,永磁材料发展迅速。

直到现在,永磁材料的发展仍然主要依靠实验研究,不过也不像早期那样纯粹凭经验,现在多少有了一些原则。这些原则,不妨叫现代永磁学,不妨以单畴理论^[2]为起点。这是 36 年来永磁材料发展迅速的历史背景。

1) 1992 年 9 月,在新型稀土永磁研讨会上,作者应邀发言,题为“试论永磁材料的发展”。讲稿后刊于《磁性材料与器件》和《电子合金》上,都是当年第 4 期。同时索稿但后一篇业经修改。现再增改并更改了题名。

一、形状各向异性微粒材料

早期的永磁材料,由碳钢发展到合金钢.矫顽力小于 20kAm^{-1} (250Oe),都是畴壁位移体钉扎机制.

根据 SW 模型^[2],形状各向异性单畴颗粒的内秉矫顽力

$$H_{cm} = \frac{1}{2\mu_0} J_s(1-p), \quad (1)$$

式中 $J_s(=\mu_0 M_s)$ 是磁饱和及极化强度, p 是颗粒的堆集密度.颗粒设为无限长,沿长轴反磁化.集体长轴平行排列,考虑了颗粒相互作用的退磁场的影响.而剩磁

$$B_r = J_s \cdot p, \quad (2)$$

$$\begin{aligned} (BH)_m &= (B_r - \mu_0 H_{cm}) H_{cm} \\ &= \frac{1}{4\mu_0} \cdot J_s^2 \cdot (-1 + 4p - 3p^2) \\ &= \frac{1}{4\mu_0} \cdot J_s^2 f(p). \end{aligned} \quad (3)$$

当 $p = 2/3$ 时, $(BH)_m$ 值最大,等于 $J_s^2/12\mu_0$. 对 Fe 有 302kJm^{-3} (38MGO); 对 Fe-35%Co 合金, $(BH)_m$ 可达 378kJm^{-3} (47.5MGO)^[3].

B_r, H_{cm} 和 $f(p)$ 与 p 的关系示于图 1^[3].

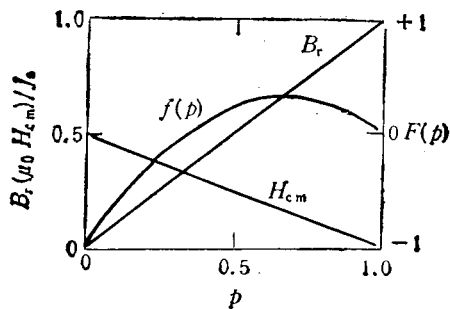


图1 无限长单畴颗粒集体沿取向轴反磁化的永磁性(SW模型)

50年代起,出现制备细长单畴(ESD)永磁的热潮,但结果令人扫兴^[4],参看表1. $(BH)_m$ 仅达预期值的13%.水银中电解所得细长微

粒呈落花生状,反磁化不是 SW 模型的均匀转动,但尺寸小于 100nm 的晶须,形状规则,表面光滑,反磁化也非均匀转动^[5].

近年来又复出现 Fe 纤维的研究^[6],永磁性所达到的水平列于表1,是有进步的,但看来不会有大的突破.

表1 一些形状各向异性微粒材料的永磁性

材 料	B_r T	H_{cm} kAm^{-1} (Oe)	H_{cb}^* kAm^{-1} (Oe)	$(BH)_m$ kJm^{-3} (MGO)
Fe,ESD	0.915	61(765)		34.2(4.3)
Fe-Co,ESD	1.08	78(980)		51.7(6.5)
Fe 纤维	1.19		30(380)	25.5(3.2)
FeCoCr	1.30		86(1080)	78(9.8)
铝镍钴9	1.09		111(1400)	88(11)

* H_{cb} 代表矫顽力.

铝镍钴合金的永磁性来源于微粒的形状各向异性.长期的研究知,它经成分起伏分解得富 Fe 和 Co 的强磁性形状各向异性微粒弥散于非磁性或弱磁性的富 Ni 和 Al 相中.经获得柱晶和热磁处理达到微粒磁易轴取向完善且 p 达优值而永磁性优异.但要进一步提高性能,潜力已经不大^[7].

在铝镍钴系列发展史上最后攻关的是铝镍钴9,它是铝镍钴8的柱晶品种.铝镍钴8,含 Co 高并含 Ti,热磁处理是等温方式^[8].Ti 细化晶粒,难于获得柱晶.我们曾用区熔方法,但性能不够高, $(BH)_m = 56\text{kJm}^{-3}$ (7MGO),且生长率很低.后获悉 S 可促进柱晶生长.1966 年秋,我们便获得了高性能铝镍钴9,性能列于表1. $(BH)_m$ 为普通多晶的2.2倍.每炉可获得大量大块磁体,并稳定地批量生产.还有一种含 Co 和 Ti 更高、具有超高矫顽力 [H_{cb} 为 160kAm^{-1} (2000Oe)] 和高 $(BH)_m$ 的柱晶品种也相继问世.

70年代出现的 FeCoCr 合金的磁硬化机理和铝镍钴的类似.表1列其永磁性^[9],也无多大潜力.

由于反磁化低位垒机制,加上 p 值的约束,看来很难利用形状各向异性微粒制备性能更高

的永磁材料。

二、磁晶各向异性材料

正当形状各向异性材料的发展山穷水尽之时,另一类 H_{cm} 来源于高的磁晶各向异性(常数为 K) 的稀土永磁材料异军突起。它们是人们研究稀土(RE)和过渡族金属(TM)合金的磁性而逐渐被认识和发展起来的。

1. 概述

我们从技术指标谈起。

作为普遍形式

$$B_r = J_s \cdot p \cdot m_r, \quad (4)$$

式中约化剩磁

$$m_r = \overline{\cos \theta}, \quad (5)$$

这里 θ 是优化轴与微粒易轴间夹角。

为了获得高的永磁性,制备磁体乞援于宏观各向异性。微粒易轴取向完善意味着 $m_r = 1.0$, (4)式蜕化为(2)式。此时沿优化轴反磁化,磁滞回线 $\mu_0 M_s(H)$ 为矩形,退磁曲线 $B(H)$ 是斜率为 μ_0 的直线,因而有

$$\begin{aligned} (BH)_m &= \frac{1}{2} \cdot J_s \cdot p \cdot \frac{1}{2\mu_0} \cdot J_s \cdot p \\ &= \frac{1}{4\mu_0} \cdot J_s^2 \cdot p^2. \end{aligned} \quad (6)$$

上式成立的条件是材料的 H_{cm} 很高,满足条件 $\mu_0 H_{cm} \geq \frac{1}{2} B_r = \frac{1}{2} \cdot J_s \cdot p$, 否则 $(BH)_m$ 的潜力不能充分发挥。形状各向异性材料的 $(BH)_m$ 低, $\mu_0 H_{cm} \ll \frac{1}{2} \cdot J_s \cdot p$ 是原因之一。当 p 等于 1.0 时,有

$$(BH)_m^T = \frac{1}{4\mu_0} J_s^2. \quad (6')$$

根据上式求得的 $(BH)_m$ 称理论值。高 $(BH)_m$ 要求高的 J_s 。

对 H_{cm} 来源于 K 的永磁材料,高的 H_{cm} 要求高的各向异性场 $H_s (= 2K/\mu_0 M_s)$ 。

此外,材料的热磁稳定性应该良好。高的居里温度 T_c 是必要条件。

物理

机械强度和抗蚀性是材料的重要实用性能。

对 H_{cm} 源于 K 的永磁材料,它的永磁性与 p 的关系示于图 2。除微晶材料,在 $p \rightarrow 1.0$ 时, $H_{cm}(p)$ 的走向有些疑问,故用虚线。与图 1 比较可知,源于形状各向异性与源于磁晶各向异性微粒集合体的永磁性的 $H_{cm}(p)$ 与 $(BH)_m(p)$ 关系截然不同。对源于 K 的材料,可以比较放手地提高 p 以实现高 $(BH)_m$ 。

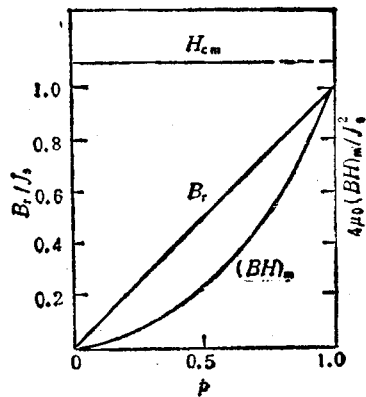


图 2 H_{cm} 源于 K 的永磁材料的永磁性与 p 的关系

晶体结构为立方的材料,或为三易轴 ($K > 0$),或为四易轴 ($K < 0$)。这种材料没有织构, m_r 也很高,分别为 0.832 和 0.866, 远高于单易轴材料的 0.5^[2]。高的 m_r , 免去织构的追求。工艺与装备大为简化,可惜立方结构材料的 K 值低。例外的是拉弗斯相 RFe_2 ^[10], 见表 2。但 Tb 和 Dy 太稀缺昂贵,只好追求单易轴材料。但若 $K < 0$, 则为面各向异性,材料的 H_{cm} 将为零。

表 2 RFe_2 相的内秉磁性

R	J_s (T)	$K(10^6 \text{kJm}^{-3})$	T_c (K)	$\rho_s(10^3 \text{kgm}^{-3})$
Tb	1.0	2.1	706	9.06
Dy	1.0	-7.6	635	9.28

单易轴材料,常有主晶轴,例如六方和四方对称性材料。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_2$ 为低对称的菱形对称性的 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 结构,但可表示为六角轴,仍为单易轴材料。

发展新的永磁材料，首先必须寻找在单易轴前提下具有内秉磁性 J_s 、 H_s 和 T_c 三者都高的物质，再攻关实现 H_{cm} 、 m_r 和 p 三者都高的状态，实现高永磁性。

SmCo_5 和 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型永磁的发展，都经历了发展的两个阶段。但 Sagawa 等^[11]找到 NdFeB 时，对其磁性相了无所知，不知道化合物 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ，更不知道其晶体结构，也不知道它和 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系列的内秉磁性。

2. TM 与 RE 合金

TM 指过渡族金属。电子结构是 $[\chi]\text{Kd}^n(K+1)s^{1-2}$ 。从磁性角度论，人们最感兴趣的是 $[\chi]$ 为 Ar 的 3d 族，Fe, Co 和 Ni 属之。它们的特点是原子序数较小，原子较小，约 0.12 到 0.13nm。3d 电子壳层未填满。外层仅有一或两个 4s 电子。3d 电子直接交换导致高的 T_c ，但磁矩 μ_{TM} 小。

稀土 RE 是 Y, Sc 和 La 系的总称，共 17 个元素。我们感兴趣的是 La 族。它们的原子序数较大，原子较大，约 0.17 至 0.19nm。4f 电子壳层未填满。4f 电子外层有众多电子 $(5s)^2(5p)^6(5d)^1(6s)^2$ ，形象化地说：“4f 电子深深隐居于原子之中”（诺贝尔奖得主 J. H. VanVleck 语）。4f 电子间接交换而 T_c 低，但磁矩 μ_{RE} 大。

合乎逻辑的是研究 TM 与 RE 的合金看两类金属的磁性可否取长补短，结果发现 TM-RE 合金是金属间化合物的世界。原因是，TM 与 RE 的原子半径之差高达 21%—51%，远大于 15%。根据休姆-罗瑟里的经验规律，超出固溶范围。

固溶体的物性常数服从韦加定律而化合物的物性可以和组成元素的截然不同。面貌全新，天地广阔。人们可能找到永磁化合物。Strnat 被尊为稀土永磁之父。1966 年他和 Hoffer^[12]发现 YCo_5 具有很大的单轴性 K 和很高的 $(BH)_{\text{m}}^{\text{I}}$ 值，提出它可以成为高性能永磁。次年，几个研究小组，包括 Strnat 及其同事，证明在 RCO_5 族中 SmCo_5 是最合适的。两年后 Das 找到成材工艺^[13]， $(BH)_{\text{m}}$ 达 159kJm^{-3} (20MGO)。

在 TM 元素中，Co 的用途很多而资源有限，价格昂贵，宜不用或少用，最好用 Fe。

设 D 为原子间距， d 为 3d 壳层直径，Mn 的 $D/d = 1.3$ ，略小于 1.5。根据 Slater-Bethe 曲线，Mn 为反铁磁性。如果通过某种途径如组成合金使 D 增大，Mn 可以成为铁磁性。事实上有 MnBi ， MnAl ， Ag_5MnAl 和 Cu_2MnAl 等铁磁材料。Mn 的资源丰富，主要在海底，值得重视。

关于 RE 的选用，参看表 3。

表 3 RE 的选择

	LR						HR						
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
对 M_s 的影响, $\mu_{\text{R}^{3+}}, \mu_{\text{B}}$	0	0	+3.58	+3.62	+0.85	-7.94	-9.72	-10.64	-10.60	-9.58	-7.56	-4.53	0
对 K 的贡献	0	0	+	+	+	0	+	+	+	+	+	+	0
对 T_c 的影响, $(g-1)^2 J(J+1)$	0	0	0.8	1.84	4.46	15.75	10.50	7.08	4.5	2.55	1.17	0.32	0
资源: 很丰富 \checkmark , 丰富 \checkmark , 稀少 \times	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\times	\times	\times	\times	\times	\times	\times	\times

表 3 未包括放射性元素 Pm 和不常用的 Eu。对轻稀土 LR, $\mu_{\text{R}^{3+}}$ 与 μ_{TM} 平行, $\mu_{\text{R}^{3+}}$ 记为正。对重稀土 HR, $\mu_{\text{R}^{3+}}$ 与 μ_{TM} 反平行, $\mu_{\text{R}^{3+}}$ 记为负。La 和 Ce 资源很丰富，但 La 没有 4f 电子，Ce 常为 Ce^{4+} ，也没有 4f 电子。Lu 的 4f 为满壳层。故它们对磁性没有贡献。Gd³⁺ 为球形离子，对 K 无贡献。对 K 有贡献的 R^{3+} ，还

要具体看它的原子近邻情况，看 $K > 0$ 还是 $K < 0$ 。

实际上可用作主要组元的 RE 元素仅 Pr, Nd 和 Sm。从 Gd 至 Yb，仅可用作少量合金元素。在 HR-TM 化合物中， $\mu_{\text{R}^{3+}}$ 和 μ_{TM} 反平行。温度升高， $\mu_{\text{R}^{3+}}$ 下降快，在一定温区，化合物的 M_s 的温度系数为正。在 SmCo_5 中加 HR

表4 Sm₂Fe₁₇N_x 与 NdFe₁₁TiN_y 的内秉磁性

化合物	结构		点阵常数 (nm)		c/a	$\frac{\Delta V}{V}$ %	J _s		$\mu_0 H_A$ T	T _C	
	类型	空间群	a	c			T	变化%		K	变化%
Sm ₂ Fe ₁₇	Th ₂ Zn ₁₇	R $\bar{3}m$	0.8553	1.2438	1.45	—	1.07	—	面	396	—
Sm ₂ Fe ₁₇ N _x	Th ₂ Zn ₁₇	R $\bar{3}m$	0.8727	1.2639	1.45	5.8	1.54	+4.4	22.0	746	+90
NdFe ₁₁ Ti	ThMn ₁₂	I ₄ /mmm	0.8574	0.4907	0.57	—	1.30	—	面	529	—
NdFe ₁₁ TiN _y	ThMn ₁₂	I ₄ /mmm	0.8701	0.4844	0.56	1.7	1.34	+3.0	8.6	740	+40

可改善其磁通温度系数^[14], 常加的 HR 为 Gd, Dy, Ho 和 Er, 它们的 $\mu_{R^{3+}}$ 大, 效果显著. 在 NdFeB 中, 掺 Dy 可提高其 H_A , 以获得超高矫顽力. 掺 Tb 亦可, 但它太昂贵. 加 HR 都要以牺牲 $(BH)_m$ 为代价.

R-Fe 二元合金, 没有永磁化合物. NdFeB 的突破在于引入第三组元. R-Fe-N 永磁化合物的发现^[15,16]是多元化的又一进展. N(C) 引入 RE-TM, 极大地改善永磁所要求的内秉磁性, 参看表 4. N 进入 α Fe, 形成 Fe₃N, 其 J_s 增大 35%^[17], 成为材料 J_s 之最. 现在甚至出现 Nitromagnetics 一词, 1994 年还将有相应的国际会议.

在 RE-TM 永磁化合物中, M_s 和 T_C 主要决定于 TM. 对 LR, RE 对 M_s 可以有贡献. 对 HR, $\mu_{R^{3+}}$ 与 μ_{TM} 反平行, RE 的存在将使 M_s 减小, 极大地危害高 $(BH)_m$ 的获得. K 主要来源于 RE (参看表 5). 表 5 中 Nd₂Fe₁₄B 的数据取自文献[18]. 人们当年不知道 K 主要来源于 4f 电子的晶场效应, 在 SmCo₅ 出现前, 首先研究的是 YCo₅. $R = Sm, Er$ 和 Tm, 它们的二次 Stevens 系数 $\alpha_J > 0$, 它们的磁晶各向异性行为(指 K 的符号)在同一晶场环境即同样晶体结构中是一致的. $R = Pr, Nd, Tb, Dy$ 和 Ho,

$\alpha_J < 0$, 它们的 K 值反号. 还有 TM 的磁晶各向异性, 它们的 K 值可正可负, 发现复杂些的情况即所谓自旋为取向. 有趣的是 bcc 的 α Fe 的 K 值仅 $4.8 \times 10^4 \text{Jm}^{-3}$, 而 Nd₂Fe₁₄B 的 Fe 次晶格的 K 值高达 $1.1 \times 10^6 \text{Jm}^{-3}$. RE 对 T_C 的影响按 de Gennes 因子[表 3, $(g-1)^2 J(J+1)$] 稍有上浮.

表5 RE-TM 永磁化合物内秉磁性的来源(%)

材料	M _s		K		T _C	
	RE	TM	RE	TM	RE	TM
SmCo ₅ ^[14]	-10	110	51	49	10	90
Nd ₂ Fe ₁₄ B ^[18]	13	87	76	24	0.3	99.7

3. 三高物质

在 (6) 式中, J_s 是以平方出现的, 故它对 $(BH)_m$ 的影响很大. 表 6 示出三代稀土永磁材料的 J_s 与 $(BH)_m$. 可见 NdFeB 的真正优势是它的 J_s 高, 原因是 μ_{Fe} 和 μ_{Nd} 高且二者平行耦合. 还可以看出, $(BH)_m$ 的实际值与理论值之比 r 可达 73%—81%.

图 3 示三代稀土永磁 $(BH)_m$ 的攀高情况. 图中虚线是理论极限.

对 J_s 的要求当然是它越高越好. 室温时

表6 三代稀土永磁材料的 J_s 与 $(BH)_m$

材料	J _s (T)	(BH) _m [kJm ⁻³ (MGO)]		r (%)	文献
		实际	理论		
SmCo ₅	1.12	196(24.6)	250(31.4)	78	[14]
Sm(Co _{0.7} Cu _{0.05} Fe _{0.15} Zr _{0.01}) _{4.5}	1.28	239(30.0)	326(41.0)	73	[14]
NdFeB	1.61	415(52.2)	516(64.8)	80.6	[1]

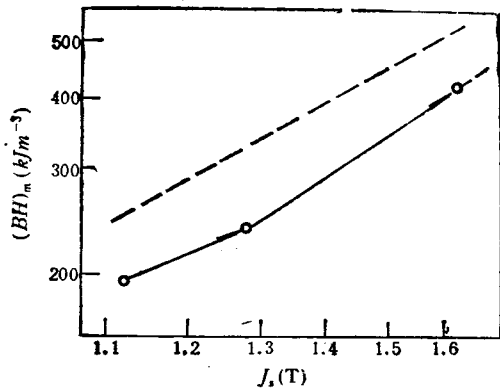


图3 三代稀土永磁材料的 J_s 与 $(BH)_m$

J_s 最高的材料曾是 Fe-35%Co 合金, 其 J_s 达 $2.4T$ 。可惜 Fe-Co 合金的矫顽力低, $(BH)_m$ 达不到 1150kJm^{-3} (144MGO)^[19]。后来发现 Fe_8N 的 J_s 高达 $2.9T$ ^[17], 其 H_c 实际仅约 1kAm^{-1} (10Oe)。没有根据判断它可能获得高 H_{cm} 。 $(BH)_m$ 无从达到 1674kJm^{-3} (210MGO) 水平。

就目前所知, J_s 最高的永磁化合物是 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 。只知道其 $4c, 8j_2, 16k_1$ 和 $16k_2$ 诸晶位 Fe 的原子磁矩都明显大于 bcc Fe 的 $2.2\mu_B$ ^[20], 而在 Fe_8N 中, μ_{Fe} 高达 $3.5\mu_B$ ^[17]。磁学是神秘的, 一直到现在我们仍不能从第一原理预见铁是强磁性的。人们无法预见有无更高 J_s 的永磁化合物。当然人们也可以不执着地单纯追求高 $(BH)_m$ 。

物质的高 H_s 保证材料的高 H_{cm} 。两者的定量关系较复杂。实际结果示于图 4。钕铁氧体、

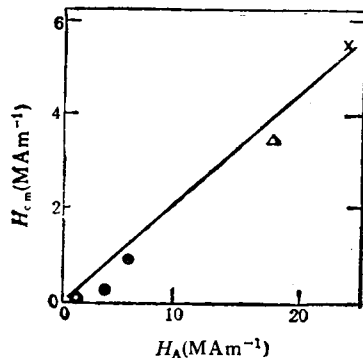


图4 H_{cm} 与 H_s 的关系(铁氧体 \circ , MnAl \bullet , NdFeB \circ , SmCo, \times , $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_2$, Δ)

SmCo_5 和 MnAl 的数据引自文献[19]。NdFeB 的数据见文献[11,18]。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_2$ 的数据采自文献[15,21]。

我们有

$$H_{cm} = 0.22H_s \quad (7)$$

$$H_s = 4.5H_{cm} \quad (7')$$

H_{cm} 的下限是 $J_s/2\mu_0 = M_s/2$, 于是有

$$H_s/M_s \geq 2.2 \quad (8)$$

必须强调, 以上是经验关系。一些系数具有近似性。为保障永磁性的热稳定性, 高的 T_c 是必要的。

定义磁性量 m 的温度系数

$$\alpha_m = (m_2 - m_1)/m_1 \times 100\% / (T_2 - T_1) \quad (9)$$

我们首先讨 α_{B_s} 。在(2)式和(4)式中, P 与温度 T 无关, 只有 $M_s (=J_s/\mu_0)$ 是 T 的函数, 因此

$$\alpha_{B_s} = \alpha_{M_s} \quad (10)$$

可知决定 B_s 的温度系数的是 M_s 的温度系数, 而 M_s 的温度系数与 T_c 密切相关。

M_s 随温度的变化为布里渊函数 $B_J(x)$ 。常表示为约化坐标 $\sigma-\tau$ 。这里 $\sigma = M_s(T)/M_s(0)$ 。对铁基合金, 可以取 $\sigma = B_{1/2}(x) = \tanh(x)$, 而 $\tau = T/T_c = \sigma/x$ 。 T_c 高则 τ 小, M_s 随温度变化小, $|\alpha_{M_s}|$ 小。 T_c 低则反是。

设讨论 α_{M_s} 的温度区间为 T_1 至 T_2 , 则

$$\alpha_{M_s} = (\sigma_{T_2/T_c} - \sigma_{T_1/T_c}) / \sigma_{T_1/T_c} \times 100\% / (T_2 - T_1) \quad (9')$$

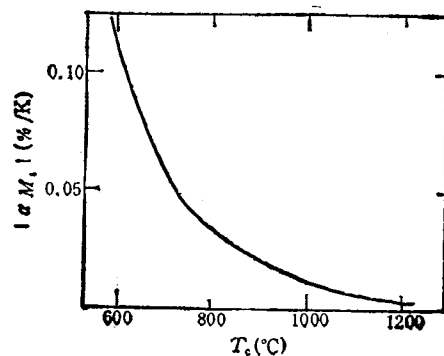


图5 $|\alpha_{M_s}|$ 与 T_c

对不同 T_c 的材料, 可求得其 α_{M_s} , 结果如图 5 所示。

应该强调, 无论 H_c 源于微粒的形状各向异性还是磁晶各向异性, (10)式都成立。对钢铁氧体, (10)式已为测量所证明^[22]。从李东等^[23]的数据判断 Sagawa 等^[24]测得 NdFeB 的 α 的温区为 20—150°C。我们计算 α_{M_s} 包括图 5 数据均用 $T_1 = 293K$ 和 $T_2 = 423K$ 。但计算铝镍钴 5 的 α_{M_s} 用 $T_1 = 273K$ 和 $T_2 = 473K$ 与测 α_{B_r} ^[25] 之温区一致, 见表 7 和图 6。Nd₁₅·(Fe_{0.9}Co_{0.1})₇₇B₈ 样品简作 Co₂NdFeB。掺 Co 更多的样品其结构有复杂情况, 有关数据没有采用。从图 6 我们有 $\alpha_{B_r} = 1.0\alpha_{M_s}$, 证实(10)式。从图 6 可见, 铝镍钴的 $|\alpha_{B_r}|$ 小一量级, 优势明显。掺 Co 可提高 NdFeB 的 T_c , 降低其 $|\alpha_{B_r}|$, 但效果有限。

根据(1)–(3)式, 估计铝镍钴 5 的 $|\alpha_{H_c}|$ 和 $|\alpha_{(BH)_m}|$ 都很低, 分别约为 0.01 和 0.02%/K。铝镍钴还是一种耐热材料。铝镍钴作为高性能永磁材料独领风骚 40 年。近年来它的生产萎缩。由于其 T_c 高, 加上其 H_c 源于形状各内异性微粒, 它的热磁稳定性良好, 适用于仪表。看

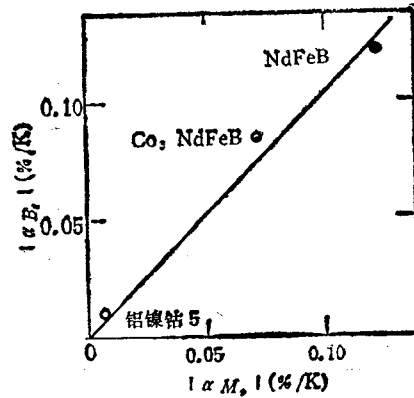


图 6 $|\alpha_{M_s}|$ 计算值与 $|\alpha_{B_r}|$ 测量值

来其生存还有一席之地。

NdFeB 的 $|\alpha_{H_c}|$ 很大(参看表 7)。从 H_{cm} 比例于 $H_s (=2K/\mu_0 M_s)$ 知 $\alpha_{H_{cm}}$ 是 α_{M_s} 和 α_K 的叠加。据此, 估计 NdFeB 的 $|\alpha_K| \approx 0.7\%/K$, 远大于 $|\alpha_{M_s}|$ 。 $|\alpha_K|$ 很大, 相应 $|\alpha_{H_s}|$ 和 $|\alpha_{H_{cm}}|$ 很大。看来这是 H_{cm} 来源于磁晶各向异性材料所固有的。笨办法是追求超高 H_{cm} 。

合理要求 $|\alpha_{B_r}| \leq 0.05\%/K$, 据(10)式和图 5, 我们应有

$$T_c \geq 740K. \quad (11)$$

表 7 铝镍钴与 NdFeB 的永磁性温度系数

	T_c (K)	$-\alpha$ (%/K)			
		B_r	H_c	$(BH)_m$	M_s
铝镍钴 5	1173 ^[17]	0.01 ^[25]	(0.01)	(0.02)	0.007
Nd ₁₅ Fe ₇₇ B ₈ ^[24]	585	0.123	0.8		0.122
Nd ₁₅ (Fe _{0.9} Co _{0.1}) ₇₇ B ₈ ^[24]	671	0.085			0.0714

4. 三高状态

高 H_{cm} 是实现高 $(BH)_m$ 的必要条件。实现高 H_{cm} 的充要条件是高的 H_s 和恰当的显微组织。前者是内秉的 (intrinsic), 后者是外存的 (extrinsic)。 H_{cm} 是 $M(H_{cm}) = 0$ 之反磁化场, 并非内秉。真正的内秉矫顽力是在 4.2K 观察到的在 Dy₃Al₂ 中的窄畴壁行为^[26]。

根据 SW 模型, 取向混乱时约化矫顽力 $h_c^* (=H_{cm}/H_s)$ 为 0.479^[2] (取向时 $h_c^* = 1.0$)。取向可使 H_{cm} 提高 109%。但实验未观到这一效

果^[2]。新近计算结果为 $h_c^* = 1.16$ ^[27], 即取向导致 H_{cm} 下降 14%。实验知, H_{cm} 降低 27% 以上^[28]。

据论证, 对来源于 K 的永磁, $H_{cm} = H_s$ 。实际上, $H_{cm} \ll H_s$, 参看(7)式。这一矛盾被称为布朗佯谬。于是出现了关于矫顽力机制的许多文章。讨论如何实现高 H_{cm} , 实难一概而论, 只好以烧结 NdFeB 为例, 举一些影响 H_{cm} 的因素, 是作者从文献中总结出来的。

(1) 成份中肯: 研究 Nd₂Fe_{12-x}B₈ ($x =$

13—15) 系列知, 当 $x > 15$ 时, x 增大, H_{cm} 升高。 x 不得低于 12.8。 研究 $Nd_{15}Fe_{85-y}B_y$ ($y = 4-17$) 系列知, y 增大, H_{cm} 提高。 y 不得小于 6。

(2) 脱氧: 氧使 H_{cm} 严重下降, 1wt% O_2 可使 H_{cm} 降低 $541kAm^{-1}(6.8kOe)$ 。 因此, 球磨时间不可过长, 粉应严加保护。

(3) 合金化: 参看表 8 和表 9。

表 8 1at% R 代 Nd 导致的 H_{cm} 变化

R	合金系列	ΔH_{cm} , [$kAm^{-1}(kOe)$]
Y	$Nd_{16-x}Y_xFe_{76}B_8$	-106(-1.33)
La	$Nd_{15.5-x}La_xFe_{77}B_{7.5}$	-200(-2.5)
Pr	$Nd_{16-x}Pr_xFe_{76}B_8$	+150(+1.8)
Tb	$Nd_{15-x}Tb_xFe_{77}B_8$	+478(+6.0)
Dy	Dy:NdFeB	+435(+5.46)
Ho	$Nd_{15.4-x}Ho_xFe_{76}B_{6.6}$	+29.2(+0.37)
Er	$Nd_{16-x}Er_xFe_{76}B_8$	-84(-1.06)

表 9 1at% M 代 Fe 导致的 H_{cm} 变化

M	合金系列	ΔH_{cm} [$kAm^{-1}(kOe)$]
Mg	$Nd_{15}Fe_{79-x}Mg_xB_6$	+444(+5.6)
Al	Al:NdFeB	+128(+1.6)
Si	$Nd_{14.5}Fe_{78-x}Si_xB_{7.5}$	-324(-4.07)
Mn	$Nd_{16}Fe_{76-x}Mn_xB_8$	+90(1.1)
Ni	$Nd_{16}Fe_{76-x}Ni_xB_8$	-100(-1.2)
Cu	$Nd_{16}Fe_{76-x}Cu_xB_8$	-180(-2.3)
Ga	$Nd_{16}Fe_{76-x}Ga_xB_8$	+906(+11.4)
Nb	$Nd_{16}Fe_{76-x}Nb_xB_8$	+100(+1.26)
Mo	$Nd_{16}Fe_{76-x}Mo_xB_8$	+70(+0.9)

(4) 晶粒宜细: 分析文献数据, 得经验关系

$$H_{cm} = 3.8/D, \quad (12)$$

式中 H_{cm} 的单位为 kAm^{-1} , 晶粒直径 D 的单位为 nm。 烧结温度不可过高, 以致晶粒长大。 一般言之, $D > D_c$ (二单畴临界尺寸 = $18\gamma/\mu_0 M_s^2$, γ 是畴壁能量), 经验是 $D/D_c \approx 3$ 。 微晶的 H_{cm} 高, 快淬或机械合金化得之。

(5) 热处理: 烧结后, 一般要在 $600^\circ C$ 左右热处理, 热处理后快冷。 经过热处理, H_{cm} 显著增大。 高 H_{cm} 样品在约 $460^\circ C$ 加热, H_{cm} 大降, 但可在 $\sim 600^\circ C$ 加热快冷而回复。

磁易轴混乱排列, $m_r = 0.5$, 取向完善, 则 $m_r = 1.0$, 即 B_r 提高一倍, $(BH)_m$ 将大大提高。 根据经验, B_r 有微高迹象, $(BH)_m$ 便明显地高一些。 生产中 m_r 可能波动 $\pm 2.4\%$ [29], 导致 $(BH)_m$ 波动 $\pm 5\%$ 。

磁易轴取向实即晶体织构。 获得织构的冶金方法有铸造和压力加工。 铝镍钴成功地用柱晶大幅度地提高 $(BH)_m$ 。 铸造织构也曾用于 $Ce(Co, Fe, Cu)_3$, 但所得合金太脆, 不曾实用。 压力加工如 $FeCoCr$ [9]。

制备磁体常用粉未经磁场压制而后烧结的方法。 粉末颗粒应为单晶。 由于颗粒形态, 对钕铁氧体压力方向宜与磁场方向平行, 对 $SmCo_5$ 和 $NdFeB$ 则宜垂直 [23, 30]。 脉冲磁场排列为等静压, 取向效果最好。 烧结时织构不会被破坏且有改善。 钕铁氧体和 $SmCo_5$ 如此, 但 $NdFeB$ 经烧结 m_r 并不提高 [29]。

p 值对 $(BH)_m$ 的影响是很大的, 参看(6) 式。 事实上 $(BH)_m^I$ 未能实现的潜力在 p 值。 例如, $NdFeB$ 磁体的 p 值仅约 0.8 [30]。 但是如果实现 $p = 1.0$, H_{cm} 将很低。

实际磁体是多相的。 例如 $NdFeB$ 的组成为: 主相 $Nd_2Fe_{14}B$, 少量富 Nd 和富 B 相。 此外, 还有氧化物和孔穴。 氧化物主要是制粉时引进的。

不难证明

$$p = p' r_p, \quad (13)$$

式中 p 和 p' 分别是烧结磁体和合金原铸态中磁硬化相的堆集密度; r_p 是约化密度, 是烧结磁体与合金原铸态密度之比。

为了提高 p 值, 我们应尽可能地提高 p' 和 r_p 。

为了提高 p' , 对 $NdFeB$, 必须调整合金成分。 减少 Nd 含量以减少富 Nd 相。 但 Nd 不得低于 12.8at%, 以保障高 H_{cm} 。 可用高 Nd 低 B 合金, 例如 $Nd_{18.5}Fe_{75}B_{6.5}$, 以避免出现无益的

富 B 相而得到两相合金^[31]。

压制态磁体约有孔穴 1/3。通过烧结尽可能清除之,达到 $r_p = 1.0$ 。为此必须有促进烧结的液相。例如 SmCo₅, 用富 Sm 合金, NdFeB 中则为富 Nd 相。它们促进烧结并保障高 H_{cm} 。在晶粒不过分长大的前提下尽量提高烧结温度。氢脆法制粉压块的烧结温度低^[32]是新鲜表面易于烧结的迹象。

5. 新工艺

制备永磁出现了一些新工艺,成功的当数快淬。由于 Co 危机以及 Sm 资源较少而价格昂贵, SmCo₅ 永磁的推广应用,步履艰难。Croat 等^[33]希望发展 R-Fe 永磁。R 应为 LR, 它们的资源丰富且有 $\mu_{R^{3+}}$ 平行于 μ_{Fe} , 将有高 J_s 及高 $(BH)_m$ 。但在 R-Fe 二元中没有永磁化合物。为寻找亚稳化合物,为寻求微晶(单畴),他们乞援于快淬工艺。为了合金易于非晶化而加 B, 终于成为 Nd₂Fe₁₄B 型永磁的快淬工艺。产品为各向同性, $(BH)_m$ 约 106kJm^{-3} (14MGO), 其晶粒尺寸为 20—100nm。快淬产品的抗蚀性良好,储运方便,可用以制造市场广阔的粘结磁体。烧结 NdFeB 粉碎后 H_{cm} 很低,不能制备粘结磁体。

Mc Cullum 等用快淬方法制备得的各向同性 NdFeB, 性能远优于早期的快淬产品, $(BH)_m$ 可达 $150-160 \text{kJm}^{-3}$ (19—20MGO), $m_r = 0.6$, 大于 0.5。高 $(BH)_m$ 源于高 \hat{B}_r 。合金加 Si, 晶粒被细化至 20—25nm。Manaf 等^[34]揭示, m_r 与晶粒大小有关。晶粒尺寸小于 30nm 有 m_r 增大的现象, $m_r = 0.6 > 0.5$, 是静磁耦合引起的。

微粒间的静磁耦合早有蛛丝马迹。在铝镍钴中, 沉淀尺寸为 nm 量级, 但粉纹可见到磁畴^[7], Bates 等称之为静磁相互作用畴。洛伦兹电镜观察快淬后适当回火的 Y₂Fe₁₄B 和 Tb₂Fe₁₄B 样品也见到静磁相互作用畴^[35]。样品的晶粒很细。Y₂Fe₁₄B 样品的晶粒尺寸约为 20nm。60 年代初, 我们注意到各向同性的铝镍钴 8 的 m_r 为 0.61^[6], 表明沉淀微粒间有相互作用。

三、复合永磁材料

1. 概述

复合永磁材料是 80 年代末出现的^[36], 逐渐出现有关的理论^[37, 38], 是一值得注意的新突破新动向。

在上面讨论 H_{cm} 源于高 K 物质的 $(BH)_m$ 时提到, 高 K 物质的 J_s 值有限, Nd₂Fe₁₄B 的 J_s 保持这类材料的记录。能否找到 J_s 更高的永磁化合物, 没有把握。另一方面, 有些物质, 例如 αFe , FeCo 合金和 Fe₈N, 它们的 J_s 很高但 K 值又很低。下面我们将要介绍的是一种很自然的想法即把两种材料复合在一起而构成的永磁材料。复合是有条件的。相界之间要交换耦合且相的线度在纳米范围方能构成整体的高永磁性行为。

2. 理论

受 Coehoorn 等的工作^[36]的启迪, Kneller 等率先提出复合永磁并进行了初步的理论探讨^[37]。

定义

$$\kappa = K/(J_s^2/4\mu_0) = 4K/\mu_0 M_s^2. \quad (14)$$

κ 表示微材料的磁性行为, 若 $\kappa \gg 1$, 则材料的磁性行为主要决定于磁晶各向异性。这种材料叫硬磁材料 (k-材料)。若 $\kappa \ll 1$, 磁性行为主要决定于静磁能, 这种材料叫软磁材料 (m-材料)。根据这样的分类, 只有 k-材料才能趋近极限式 (6')。

考察两类材料的磁性 (表 10, 注意我们对文献 [37] 中的表 1 进行了修订), 可以看出, 钕铁氧等是硬磁, αFe 等是软磁, 而 Co 介乎软硬磁之间。还可看出, 多数 k-材料的 J_s 低但满足 (8) 式。事实上, $H_s/M_s \gg 2.2$, 说明 H_{cm} 远大于极限式 (6') 之需求。

为此考虑由两类材料适度弥散交换耦合构成复合永磁。一为 k-类材料提供足够大的不可逆反磁化形核场, 另一类是 M, 尽可能大的 m-材料以得到高的平均磁饱和。

下面, 所有的量, 属于 k-相或 m-相者, 都

表 10 一些硬磁(K-类)与软磁(m-类)材料室温时的磁性数据

类别	材 料	晶 体 对 称 性	T_C (K)	M_s ($10^6 A/m$)	K ($10^6 J/m^3$)	κ	H_A ($10^6 A/m$)	$\mu_0 H_A$ (T)	J_s (T)	$J_s^2/4\mu_0$ ($10^6 J/m^3$)	H_A/M_s
k	BaFe ₁₂ O ₁₉	六方	723	0.38	0.30	7.0	1.35*	1.7	0.48	0.45	3.6
	SmCo ₅	六方	1003	0.89	13.4	54	24*	30	1.12	2.5	27
	Nd ₂ Fe ₁₄ B	四方	585	1.28	4.5	9	5.6*	7	1.61	5.1	4.4
	Sm ₂ Fe ₁₇ N ₂	菱形	746	1.22	13.4	29	17.5*	22	1.54	4.7	14.3
m	Co	六方	1404	1.42	0.45	0.71	0.5*	0.6	1.79	6.3	0.4
	α Fe	立方	1033	1.70	0.05	0.05	0.8**	1.1	2.14	9.0	0.47
	Fe-35%Co	立方	1259	1.95	0.01	0.01	1.0**	1.2	2.45	11.9	0.51
	Fe ₃ B	四方	783	1.28	0.2	0.4	0.6**	0.8	1.61	5.0	0.47
	Fe ₂₃ B ₆	立方	698	1.35	0.01	0.02	0.7**	0.9	1.70	5.7	0.52

* $H_A = 2K/\mu_0 M_s$, ** $H_A = M_s/2$.

注以相应的下标。

图 7 是交换耦合复合永磁材料的一个一维模型。沿 X 方向有一系列 m-和 k-相区，其宽度分别为 $2b_m$ 和 $2b_k$ ，在相界存在交换耦合。为简单起见，假定两个相的磁晶各向异性都是单易轴性。易轴 (EA) 都与 Z 轴平行并垂直于 X 轴。图 7(a) 是饱和剩磁态。当 H (平行于 Z 轴) 增大时，反磁化必定无疑地在 m-相中开始。 b_m 较大时，在 m-相中将可逆地形成两个平衡的 180° 畴壁。当 H 再增大时 [图 7(c)]，这些畴壁将可逆地向 k-相压缩。这些畴壁中的能量密度 E_r 将增长，高于平衡值 E_{r0} 。此时 M_k 岿然不动。当 E_{rm} 逼近 E_{r0k} 值时，m-相中的畴壁入侵 k-相，导致 m-相和 k-相都不可逆地反磁化，此时反磁化场为 H_{no} 。

要实现磁性上的交换耦合，m-与 k-相的相界面从晶体学上说必须有共格，即两相的晶面与晶向有固定关系。

H_{cm} 与 b_m 有关。可获得最大 H_{cm} 的 b_m 的临界值

$$b_{cm} = \pi(A_m/2K_k)^{1/2}, \quad (15)$$

式中 A 是交换常数。取 $A_m = 10^{-11} Jm^{-1}$, $K_k = 2 \times 10^6 Jm^{-3}$, 得 $b_{cm} \approx 5nm$ 。经论断, $b_{ck} \approx b_{cm}$ 。就是说, 要实现复合, m-和 k-相的显微尺度应为纳米量级。

假定在 m-相中均匀沉淀 k-相而 k-相以体

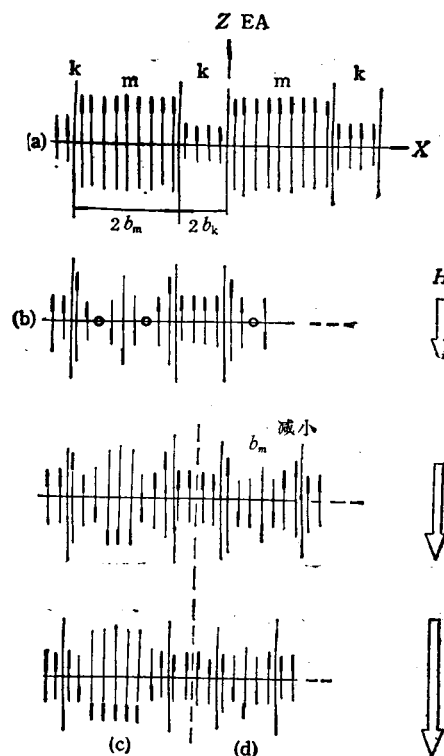


图 7 交换耦合复合永磁的显微组织与微磁结构的一维模型

心立方形式排列, 可求得 $p_k = 0.085$; 以面心立方形式排列, $p_k = 0.09$ 。因为 p_k 小而 $M_{sm} > M_{sk}$, 材料的平均磁饱和高, 可实现高 $(BH)_m$ 。

根据上面反磁化的分析, 饱和磁化后, 当 $H < H_{no}$ 时, 即 k-相开始反磁化以前, 退磁曲线

是可逆的,如图 8(a)和 8(b)所示。一般单一铁磁相磁体,其退磁曲线基本上反映临界反磁化场的分布,因而是不可逆的[图 8(c)]。交换耦合复合磁体的回复磁导率 μ_r 比一般磁体的大五倍。 $b_m \doteq b_{cm}$ 时, $M(H)$ 的形式为凸出曲

线。 $b_m \gg b_{cm}$, 曲线凹入。但是,退磁曲线总是表现为均匀材料的行为,没有磁硬度两相截然不同的任何迹象。如果没有交换耦合,则退磁曲线为蜂腰式,如图 8(d)。

很难定量计算一般情况下的 m_r 。经论证

知,各向同性 $m_r \geq 0.5$ 。 m_r 高和退磁曲线的大部是可逆的这两个特点是存在交换耦合机制的判据。

H_{no} 与 H_{cm} 问题复杂,粗略估计得

$$H_{no} \leq \frac{1}{2} \cdot \frac{2K_k}{\mu_0 M_{sm}} \quad (16)$$

当 $b_m = b_{cm}$ 时, $H_{cm} \doteq H_{no}$ 。当 $b_m > b_{cm}$ 时,

$$H_{cm} \doteq \frac{A_m \pi^2}{2 \mu_0 M_{sm}} \cdot \frac{1}{b_m^2} \quad (17)$$

当 $b_m = b_{cm} = \pi(A_m/2K_k)^{1/2}$ [(15)式], (17)式变成(16)式, $H_{cm} \doteq H_{no}$ 。数值估计 $H_{no} \doteq 10^3 \text{ kAm}^{-1}$ (12.6kOe), 在 $b_m = 10 \text{ nm}$ 时, $H_{cm} \doteq 300 \text{ kAm}^{-1}$ (3.8 kOe)。

从(16)式, H_{no} 与 H_{cm} 与温度 T 的关系,将取决于 K_k/M_{sm} 与 T 的关系。若 $T_{ck} < T_{cm}$, 随着 T 升高, H_{cm} 将迅速下降。在 $T = T_{ck}$ 时, H_{cm} 降至 m -相的 H_{cm} 水平。

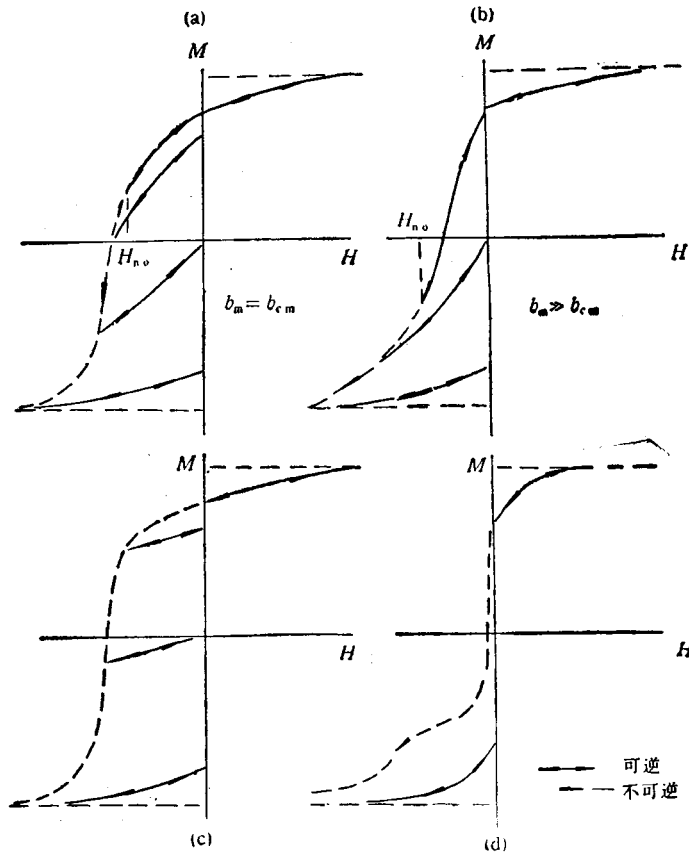


图 8 退磁曲线示意图

(a) 交换耦合 $b_m = b_{cm}$; (b) 交换耦合但 $b_m > b_{cm}$; (c) 单一铁磁相磁体; (d) 磁硬度很不同的两独立铁磁相混合物

表 11 $(\text{Fe}_3\text{B})_{1-x}(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})_x$ 系永磁的研究进展

合金成份	工 艺	B_r (T)	H_{cm} [kAm^{-1} , (kOe)]	$(BH)_m$ [kJm^{-3} , (MGO)]	m_r	μ_r	晶粒尺寸 (nm)	p_k	附 注
$\text{Nd}_4\text{Fe}_{77}\text{B}_{19}$ [36]	快淬	1.2	318(4.0)	95(12)	0.8			0.15	
$\text{Nd}_{3.8}\text{Fe}_{73.3}\text{B}_{18}\text{Si}_{1.5}\text{V}_{1.5}$ [37]	快淬, 715°C 回火	1.29	300(3.8)	105(13)	0.76	5		0.2	
$\text{Nd}_5\text{Fe}_{70.5}\text{Co}_3\text{B}_{18.5}\text{Ga}_1$ [40]		1.18	340(4.3)	121(15)			<20		
$\text{Nd}_5\text{Fe}_{70.5}\text{Co}_3\text{B}_{18.5}\text{Si}_1$ [39]	快淬, 回火	1.16	330(4.2)			大	20		无 Co, Si, 晶粒尺寸 50nm

Skomski 等^[30]计算了两相的易轴平行的宏观各向异性的复合磁体的反磁化成核场 H_{no} 。表明要获得高的 H_{cm} , m-相必须弥散。若为球形, 其直径应在 20nm 以下, 此时 H_{no} 趋近于 H_{nok} 。此外, 要有一定量的 k-相, 估计 $p_k \approx 0.05$, 否则 m-相易反磁化。设 k-相为 $Sm_2Fe_{17}N_x$, 则 Fe- $Sm_2Fe_{17}N_x$ 系统的 B_r 将达 2T, $(BH)_m$ 将达 $900kJm^{-3}$ (113MGO)。如果 m-相为 Fe-Co 合金, 则 $(BH)_m$ 将达 $1000kJm^{-3}$ (125MGO)。为此, 他们提出向 $1MJm^{-3}$ 进军。

3. 典型系统

目前知道的典型系统是 $(Fe_3B)_{1-x}(Nd_2Fe_{14}B)_x$ 。快淬的低 Nd 的 NdFeB 表现出引人注目的永磁性早有报道。Coehoorn 等^[36]明确提出这类材料的磁硬化机理为交换耦合。k-相是 $Nd_2Fe_{14}B$ 。m-相是 Fe_3B ($p_{m1} = 0.73$)和 αFe ($p_{m2} = 0.12$)。Kneller 等^[37]发现晶化时首先形成 $Fe_{23}B_6$, 继而沉淀出 $Nd_2Fe_{14}B$, 伴生 Fe_3B 。故 m-相为 $Fe_{23}B_6$ 和 Fe_3B 。 $Fe_{23}B_6$ 的结构为立方对称性(表 10), 有助于获得高 m_r 。表 11 列出低 Nd 的 NdFeB 系的研究进展。从三元到多元, 加 Si, V^[37]; 加 Co, Si^[39]和 Co, Ga^[40]。合金元素有细化晶粒的作用。这类材料的 m_r 和 μ_r 很高。 $H_{cm}(T)$ 与预见相符。 T 上升, H_{cm} 下降, 至 $Nd_2Fe_{14}B$ 之 T_c 时 H_{cm} 降至 m-相之 H_{cm} 水平^[37]。材料用 Nd 量仅为原高 Nd 材料的 1/3, 故价格低廉。 $Nd_2Fe_{14}B$ 为 m-相包围, 抗蚀性看好^[37]。其 $|\alpha_B|$ 为 0.074—0.048%/K^[40], $|\alpha_{H_{cm}}|$ 为 0.34%—0.36%/K^[37, 40], 优于高 Nd 材料。

回顾了 30 年来永磁材料的发展, 可以看出

1. 铝镍钴合金作为形状各向异性微粒高性能永磁成功的代表, 已经发展到顶峰。它曾经称雄市场 40 年, 现在生产不景气。由于其热磁稳定性良好, 其生存仍将有一席之地。

2. RE-TM 合金可以找到永磁化合物。稀土永磁历经三代。NdFeB 的出现, 意义重大。其 $(BH)_m$ 达 $415kJm^{-3}$ (52.2MGO), 创室温值的记录。所用原材料资源丰富。它的抗蚀性差

且热磁稳定性不好, 特别是 $|\alpha_{H_{cm}}|$ 高。这是 H_{cm} 源于高 K 物质所固有的。这类材料还在发展。至于 $(BH)_m$ 是否还能突破, 难以预见。

3. 复合永磁是新出现的, 概念上有突破, 原则上 $(BH)_m$ 可以很高, 技术上如何实现, 拭目以待。现在指望非晶态的晶化得到多相弥散的纳米状态。但样品为薄带, 不能大块磁体。过饱和固溶体沉淀分解不知可否实现交换耦合永磁。

- [1] 王新林, 王琦安, 金属功能材料, No. 1(1994), 4.
- [2] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, *Phil. Trans. Roy. Soc. London A*, **240**(1948), 599.
- [3] T. O. Paine, Proc. 2nd Conf. on Magnetism and Magnetic IEEE Publications, (1956), 101.
- [4] F. E. Luborsky, *J. Appl. Phys.*, **32**(1961), 171a.
- [5] Idem., *Ibid.*, **35**(1964), 2055.
- [6] G. Dublin et al, *Ibid.*, **53**(1982), 8335.
- [7] R. A. McCurrie, in *Ferromagnetic Materials*, ed. by E. P. Wohlfarth, Vol. 3, North-Holland Publishing Company, (1982), 107.
- [8] 曾训一等, 物理学报, **20**(1964), 1027.
- [9] S. Jin et al., *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-16**(1980), 1050.
- [10] A. E. Clark, in *Ferromagnetic Materials*, ed. by E. P. Wohlfarth, Vol. 1, North-Holland Publishing Company, (1980), 531.
- [11] M. Sagawa et al., *J. Appl. Phys.*, **55**(1984), 2083.
- [12] G. Hoffer, K. Strnat, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-2**(1966), 487.
- [13] D. K. Das, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-5**(1969), 214.
- [14] K. Kumar, *J. Appl. Phys.*, **63**(1988), R13.
- [15] J. M. D. Coey et al., *J. Magn. Magn. Mat.*, **104/107**(1992), 1098.
- [16] Y. C. Yang et al., *J. Appl. Phys.*, **70**(1991), 6001.
- [17] Y. Sugita et al., *J. Appl. Phys.*, **70**(1991), 5977.
- [18] M. Sagawa et al., *Jpn J. Appl. Phys.*, **26**(1987), 785.
- [19] H. Zijlstra, same as [8], 37.
- [20] D. Givord et al., *J. Appl. Phys.*, **57**(1985), 4100.
- [21] C. Kuhrt et al., *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 3316.
- [22] H. Stäblein, same as [8], 441.
- [23] D. Li et al., *J. Appl. Phys.*, **57**(1985), 4140.
- [24] M. Sagawa et al., *IEEE Trans., Magn.*, **MAG-20**(1984), 1584.
- [25] D. Hadfield, *Permanent Magnets & Magnetism*, NY John Wiley & Sons, Inc., (1962), 449.
- [26] B. Barbara et al., *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-7**(1971), 654.
- [27] K. -D. Durst et al., *J. Magn. Magn. Mat.*, **68**(1987), 63.

- [28] D. Eckert et al., Proc. 12th Int. Workshop RE Magnets & their Appl., Canberra, (1992), 180.
- [29] C. H. Zheng et al., *J. Less-Common Metals*, **159**(1990), 69.
- [30] X. Y. Zeng et al., *Mater. Lett.*, **7**(1989), 350.
- [31] G. Schneider et al., Proc. 5th Symp. Mag. Anis. & Coercivity RE-TM Alloys, Bad Soden, (1987), 347.
- [32] E. Rozendaal et al., Proc. 9th Int. Workshop RE Magnets & their Appl., Bad Soden, (1987), 275.
- [33] J. P. Herbst et al., *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **16** (1986), 467.
- [34] A. Manaf et al., same as [28], 1.
- [35] G. C. Hajipanayis et al., *J. Magn. Magn. Mat.*, **66**(1987), 390.
- [36] R. Coehoorn et al., *J. Magn. Magn. Mat.*, **80** (1989), 101.
- [37] E. Kneller et al., *IEEE Trans Magn.*, **MAG-27** (1991), 3588.
- [38] R. Skomski et al., *Intermag. Digest*, (1993), **ED-01**.
- [39] H. Kanekiyo et al. *ibid.*, **ED-02**.
- [40] S. Hirose et al., *J. Appl. Phys.*, **73** (1993), 6488.

有机及聚合物材料的电致发光¹⁾

彭俊彪 刘行仁

(中国科学院长春物理研究所, 长春 130021)

有机和聚合物材料电致发光是近几年来取得突破性进展而倍受关注的新兴研究领域。它们的电致发光薄膜器件激发电压低, 易得到彩色显示, 发光效率高, 而且器件薄易实现大屏幕平板化。综述这类薄膜电致发光的发光原理、发光材料、器件的制备方法以及在发光机理研究方面取得的最新进展。

关键词 聚合物, 有机材料, 薄膜电致发光, 发光, 发光二极管

Abstract

In recent years, studies on electroluminescence (EL) of organic materials and polymers have been made with an outstanding progress, and close attention is paid on what is going on in their development. Their advantages are as follows: low exciting voltage, easiness of color light emission and high EL efficiency of electroluminescent cells in thin films. In this paper, electroluminescent principle, selection of luminescent materials, preparation of cells and the new progress on the EL mechanism of electron-hole carrier recombination in organic thin film electroluminescence are introduced briefly.

Key words Polymer, Organic material, Thin film electroluminescence, Luminescence, luminescent diode

在 1992 年国外相继报道, 用发橙黄色聚合物电致发光 (electroluminescence, 简称 EL) 薄膜制成柔韧可弯曲的发光二极管, 可用作壁挂式大屏幕, 引起世人关注。聚合物 EL 薄膜被美国评为 1992 年度化学领域十大成果之一。显然, 有机和聚合物 EL 的发展, 必将在 EL 及其显示显像领域中引起一次变革, 因为以往都

是无机发光材料所统治。本文就此作一综合介绍。

从 60 年代, 就有人开始构想并实施用有机材料制备电致发光器件, 其主要原因是有机材料的广泛选择性及荧光的高效率。大量的可随

¹⁾ 中国科学院八五重大基础性研究项目和中国科学院长春物理研究所所长资助课题。