

磁性材料进展*

都有为

(南京大学固体微结构物理国家重点实验室 南京大学物理系 南京 210093)

摘要 磁性材料大体上分为两类:其一为铁磁有序的金属磁性材料;其二绝大多数为亚铁磁有序、具有半导体电性质的非金属磁性材料。50年代以前,金属磁性材料占绝对优势;50年代以后,非金属磁性材料发展成为磁性材料的主流,除电力工业用的高饱和磁化强度 FeSi 合金外,铁氧体几乎应用于各个领域。历史似乎按螺旋形的方式发展,90年代后,金属磁性材料又以新的面貌出现,3d(4f,4d,5d,5f...)合金与化合物、非晶、纳米微晶磁性材料重领风骚,其性能远超越铁氧体。纳米磁性材料将成为新的功能材料。文章重点介绍了永磁材料与软磁材料,其他如磁记录材料、磁致冷材料、磁致伸缩材料等将作简单介绍。

关键词 磁性材料,金属磁性材料,非金属磁性材料,纳米磁性材料

THE DEVELOPMENT OF MAGNETIC MATERIALS

DU Your Wei

(National laboratory of Solid State Microstructures and Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract Magnetic materials can be divided into two kinds, metal magnetic materials which have ferromagnetic order and non metal magnetic materials such as ferrites which have mostly ferri magnetic order and semiconductor properties. Before the fifties, metal magnetic materials were the most widely used. However, after the 1950's, non metal magnetic materials gradually replaced metal magnetic materials except for FeSi alloy which is used in the electric power industry because it has higher saturation magnetization than ferrites. In the nineties, new metal magnetic materials, such as alloys and compounds of 3d(4f,4d,5d,5f...) elements, amorphous magnetic materials and nanostructured magnetic materials surpassed ferrites with their superior characteristics.

Key words magnetic materials, metal magnetic materials, non metal magnetic materials, nanostructured magnetic materials

1 引言

综观磁性材料的发展,将有助于我们了解其过去、现在与未来,在市场经济的茫茫大海中正确地掌握航向。现将磁性材料发展进程列于表1。

磁性材料总的发展趋势大致上可归纳如下:

50年代前为金属磁的一统天下;50—80年代为铁氧体的黄金时代,除电力工业外,各应用领域中铁氧体占绝对优势;90年代以来,纳米结构的金属磁性材料的崛起,成为铁氧体有力的竞争者。磁性材料由3d过渡族金属与合金的研究扩展到3d(4f,4d,5d,5f)合金与化合物的研究与应用。1988年,(Fe/Cr)_n多层膜巨磁电阻效应(GMR)的发现开拓了一

代全新的磁电子器件,形成了磁电子学新学科。磁性材料的进展亦反映在材料制备工艺上的演变,由冶金工艺发展到粉末冶金、陶瓷工艺,随着纳米磁性材料的发展,制备纳米微粒、薄膜、颗粒膜、多层膜、纳米有序阵列等所需的多种物理、化学工艺发展起来了。未来纳米结构的磁性材料将会普遍地采用半导体工艺。从材料微结构上考虑,总的趋势由三维向低维方向发展,例如纳米微晶、微粒、丝、纳米薄膜、多层膜等。从表征的手段看来,由单一的金相、X射线技术已发展为多种形式的扫描探针显微技术,如原

* 国家重点基础研究发展规划项目,国家自然科学基金资助项目,全国第十届磁学会议邀请报告
1999-10-13收到初稿,1999-12-10修回

表1 磁性材料发展进程

年份	金属磁性材料	非金属磁性材料
BCI 400	Fe	
1751	Ni	
1773	Co	
1900	FeSi	
1905	磁畴和分子场理论	
1909		人工合成铁氧体
1921	Fe Ni	
1932	Al NiCo	反铁磁理论
1935		尖晶石铁氧体
1946		软磁铁氧体生产
1948		亚铁磁理论
1949		旋磁性理论
1951		微波铁氧体, 钙钛矿磁性化合物
1952		BaFe ₁₂ O ₁₉
1956		YIG(石榴石), 平面六角铁氧体
1960		Fe ₃ O ₄ 型磁性液体
1967	SmCo ₅	CrO ₂ , RFeO ₃ , 磁泡
1970	FeSiB 非晶态合金	
1972	Sm ₂ Co ₁₇	
1975	Fe/ Ge/ Co, TMR	
1976	纳米铁钴	
	室温磁制冷(Gd)实验	
1983	Nd ₂ Fe ₁₄ B	
1988	GMR, Fine met	
1993	量子磁盘, 65 Gb/in ²	
1994	CMR, 庞磁电阻效应	
1997	Gd ₅ (Si ₂ Ge ₂) 巨磁卡效应	

子力显微镜, 磁力显微镜, 扫描隧道显微镜等。

90年代以来, 磁性材料处于蓬勃发展的全盛时期, 除传统的永磁、软磁、磁记录等磁性材料在质与量上均有显著进展外, 新颖的磁性功能材料, 如巨磁电阻、巨磁阻抗、巨霍尔效应、巨磁致伸缩、巨磁热效应、巨磁光效应等, 利用特大的磁-电、磁-力、磁-热、磁-光等交叉效应的磁性功能材料为未来磁性材料的发展开拓了新领域。本文将侧重于从生产、应用的角度鸟瞰磁性材料发展的总趋势, 着重于永磁与软磁材料。

2 永磁材料

90年代全球永磁材料增长率为12%, 预计2000年产值将达到65亿美元, 占磁性材料总产值的70%。永磁材料在电机领域的应用约占50%, 电声为20%, 测量与控制器件约占20%, 其余占10%。永磁材料主要为AlNiCo、铁氧体、稀土永磁三大系列, 当前以铁氧体与NdFeB稀土永磁为主。随着稀土永磁材料的开发与生产, 永磁材料性能取得

了突破性的进展, 从1910年至1985年, 标志永磁材料主要性能的最大磁能积的进展大致可用指数函数来描述^[1]:

$$(BH)_m = 9.6 \exp[(\text{年份} - 1910)/\tau]$$

其中周期 τ 为20年, 这意味着每隔20年磁能积增长 $e(2.7)$ 倍。永磁材料进展见图1。据1998年报道, 烧结NdFeB磁体最大磁能积已达 446 kJ/m^3 (55.8 MGOe), 21世纪初能否突破 800 kJ/m^3 (100 MGOe), 目前尚未见端倪。从理论上考虑, 在理想的条件下, 最大磁能积 $(BH)_m = \mu_0 M_s^2/4$ 。因此, 材料的 M_s 值决定了永磁材料 $(BH)_m$ 理论值的上限, 通常实际材料可能达到的磁能积大约为理论值的90%左右。高 M_s 是获得高 $(BH)_m$ 的必要条件, 此外, 尚需足够高的矫顽力 H_C 。AlNiCo永磁材料主要依靠结晶的形状各向异性而获得高 H_C , 而永磁铁氧体与稀土永磁材料的 H_C 主要取决于高磁晶各向异性。为了充分利用形状各向异性与磁晶各向异性去获得高 H_C , 严格控制产品的显微结构十分必要。永磁材料的发展始终围绕着相组成与显微结构两方面而取得进展。

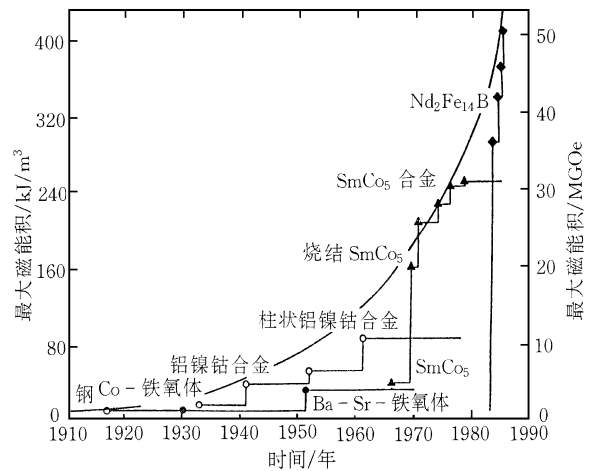


图1 永磁材料的进展^[1]

2.1 永磁铁氧体

1995年, 我国永磁铁氧体产量已达8.5万吨, 跃居世界首位。1997年, 全球产量约为35.3万吨, 我国约10万吨。预计2000年全球产量将达40万吨, 我国为15万吨。回顾永磁铁氧体发展历程, 1952年, 各向同性钡铁氧体问世, 1963年锶铁氧体投入生产, 经过数十年不懈努力, 在合理的基本配方基础上, 通过掺杂与严格工艺有效地控制了显微结构, 使结晶细小、均匀、致密、高取向度, 性能达到很高的水平。现将TDK公司FB6系列永磁铁氧体性能列于表2。

表2 TDK公司FB6系列永磁铁氧体性能

牌号	B_r / mT	$j H_c / \text{kA/m}$	$(BH)_m / \text{kJ/m}^3$
FB6H	400	302.5	32
FB6B	420	302.5	35
FB6N	440	258.8	38.5

钕、镨铁氧体的性能已接近理论值,永磁铁氧体进一步发展的方向如何?人们曾探讨 M_s 更高的 W 型铁氧体,但因工艺复杂难以进入规模生产阶段.提高 M_s 的另一途径是以 Zn 离子取代 M 型永磁铁氧体的 Fe 离子, Zn^{2+} 择优 $4f_2$ 晶位,有利于提高 M_s , La^{3+} 作为电荷补偿, ($\text{La}^{3+} \text{Zn}^{2+}$) 代换有利于提高 M_s 值,有可能增进 $(BH)_m$ [2], 例如配方为 $[\text{SrO}_{0.143} (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.957}]_{98} (\text{La}_2\text{O}_3)_2$ 的永磁铁氧体的性能如下: $J_m = 0.435 \text{ T}$, $J_r = 0.425 \text{ T}$, $j H_c = 244 \text{ kA/m}$, $B H_c = 236 \text{ kA/m}$, $(BH)_m = 36.0 \text{ kJ/m}^3$ [3].

1997年,TDK公司推出FB9高性能镨铁氧体,报道的基本配方为 $\text{Sr}_{1-x} \text{La}_x \text{Fe}_{12-x} \text{Zn}_x \text{O}_9$, 其性能如表3所示.

表3 FB9高性能镨铁氧体性能

牌号	B_r / mT	$H_c / \text{kA/m}$	$j H_c$ 温度系数 / %/°C
FB9B	450	358	0.18
FB9H	430	398	0.18

将FB9H用作起动电动机,在-40°C温度以及同样抗退磁条件下,磁体厚度可比FB6H减少19%,体积缩小25%,有利于电机小型、轻型化.

在市场经济培育下,我国部分厂家,例如899、梅州、力源等磁性材料厂已能部分生产较高档的永磁铁氧体.从发展的趋势来看,充分发挥规模经济的优越性,依托科技进行高档产品的大规模集约化的生产,将我国的永磁铁氧体生产推向新的发展阶段是十分紧迫而必要的.

2.2 稀土永磁材料

60年代,人们对稀土-过渡族金属间化合物进行了大量的基础研究.1967年, SmCo_5 稀土永磁材料问世,树立了永磁材料发展史上的新里程碑.70年代,第二代稀土永磁 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 研制成功.80年代,第三代稀土永磁 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 材料以其优异的性能和较低廉的价格奠定了稀土永磁材料在永磁材料中的霸主地位.目前烧结钕铁硼与粘结钕铁硼是产量最大的一类稀土永磁材料.1994年,日本稀土永磁材料的产值首次超过永磁铁氧体.预计全球烧结NdFeB的产值在2000年将达到30余亿美元,并超过永磁铁氧体.由于受到价格的约束,在产量上铁氧

体仍将稳居首位.现将1995年国际永磁材料产品性能、价格和产量对比列于表4:

表4 1995年国际永磁材料产品性能、价格和产量对比

永磁材料	$(BH)_m / \text{kJ/m}^3$	产量/万吨	价格 / \$/t	(价格/性能)比 / \$/t
NdFeB	295	0.47	170000	4.3
Sm-Co	191	0.06	280000	12.3
AlNiCo	56	0.86	52000	6.8
铁氧体	25.9	28.00	5500	1.08

近年来,各类磁性材料的性能都有不同程度的提高,产量与价格亦有不同幅度的变化,但(价格/性能)比的大体趋向并没有根本的变化,因此铁氧体与稀土永磁将会长期共存,AlNiCo磁钢亦因其高剩磁和低温系数而占据一席之地.一些永磁材料典型的特性见表5.

表5 一些永磁材料典型的特性

材料	$\mu_0 M_s / \text{T}$	B_r / T	$j H_c / \text{kA/m}$	$B H_c / \text{kA/m}$	$(BH)_m / \text{kJ/m}^3$	$T_c / \text{°C}$
铁氧体	0.48	0.4	280	240	35	450
AlNiCo	1.35	1.25	50	50	40	> 760
SmCo_5	1.07	0.73	955	517	200	710
$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	1.27	0.96	414	398	240	880
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	1.61	1.10	1350	677-812	400	312

NdFeB稀土永磁虽然磁性能最高,但居里温度偏低,通常工作温度低于150°C,剩磁温度系数较高,为0.13%/°C,而且抗腐蚀性能差.90年代后,人们积极探索新型稀土永磁材料,以期提高磁性能或降低成本,并在3:29,1:12,2:17的氮化物和碳化物中取得了可喜的成绩.例如 R_2Fe_{17} 为易面金属间化合物,掺入N,C后可成为主轴型、高矫顽力的永磁材料,N原子处于晶格间隙位置,导致晶格膨胀,Fe-Fe相互作用增强,从而改变K与 T_c 值. $\text{R}_3(\text{Fe}, \text{M})_{29}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}$; $\text{M} = \text{V}, \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Mn}$) 亦为易面化合物,掺入氮原子后可变易面为易轴,并提高居里温度.这些化合物中的N,C原子超过400°C时会逸出晶格而导致相分离,因此不宜作为烧结磁体,适宜作为粘结永磁体磁粉.现将具有潜在应用前景的这些化合物特性列于表6.

我国是稀土大国,稀土的蕴藏量占全球的80%.我国科学家在稀土永磁材料研究中作出了十分出色的创新性工作,但遗憾的是在初始研究中我国慢了一步,以致专利均为国外所垄断,从而使我国永磁材料的发展受制于美国和日本.从当前世界经济的格局看来,要发展民族经济,必须有自己的知识产权,这就要求我们在基础研究上要投入更多的人力、物力,要勇于创新,及时申请专利.十分可喜的

是,北京大学杨应昌院士已获得 1:12 稀土永磁的专利,并积极地推向生产。

表 6 具有潜在应用前景的新型稀土永磁化合物材料的特性

类型	化合物	σ_s / Am ² / kg	H_a / (kA/ m) (室温)	T_C / K
1: 12	SmFe ₁₁ Ti	121.51	8.4	600
	NdFe ₁₁ TiN _x	139.61	6.3	740
	NdFe _{10.5} Mo _{1.5} N _x	122.9	8.8	635
	NdFe _{10.5} Vi _{1.5} N _x	139.1	8.1	784
	PrMo _{1.5} Fe _{10.5} N _x	120.85	8.8	640
3: 29	Sm ₃ (Fe _{0.93} Ti _{0.07}) ₂₇		平面	486
	Sm ₃ (Fe _{0.93} Ti _{0.07}) ₂₇ N _x	140	10.2	750
2: 17	Sm ₂ (Fe _{0.7} Co _{0.3}) ₁₆ Ga	126.8	c 轴	785
	Sm ₂ Fe ₁₇ Ga ₂ C ₂	102.3	11.0	635
	Nd ₂ Fe ₁₇ N ₃	158	—	734

稀土永磁材料研究中另一个重要方向是纳米复合双相稀土永磁材料^[4]。通常软磁材料的饱和磁化强度高于永磁材料,而永磁材料的磁晶各向异性又远高于软磁材料。如将软磁相与永磁相在纳米尺度内进行复合,就有可能获得兼具二者优点的复合永磁材料。理论表明,当晶粒尺寸处于交换耦合尺寸 $L_{ex} = (A/K)^{1/2}$ 之内时,晶粒尺寸大致为 10nm 左右。由于交换耦合有可能增大剩磁值,而不过多地降低 H_C 值,对理想的层状结构,纳米复合永磁体的最大磁能积理论值如下^[5]: NdFeB + α Fe 为 800kJ/m³, Sm₂Fe₁₇N₃ + α Fe 为 880kJ/m³, Sm₂Fe₁₇N₃ + Fe₆₅Co₃₅ 为 1 MJ/m³。

目前实验结果虽已证明交换耦合的存在,但实际磁能积远低于理论值,例如,各向同性的复合永磁体的性能参数如下: Nd₂Fe₁₄B + α Fe (30vol%) : $B_r = 1.25$ T, $\mu_0 H_C = 0.53$ T, $(BH)_m = 185$ kJ/m³^[6]。Sm₇Fe₉₃N : $B_r = 1.1$ T, $j H_C = 312$ kA/m, $(BH)_m = 200$ kJ/m³。

虽然性能并不理想,但由于稀土含量减小,铁含量增加,有利于降低成本,此外稀土永磁相微晶被 α Fe 所包围,可以有效地阻止稀土被氧化腐蚀,增进化学稳定性。此类磁粉已进入粘结永磁体的应用领域。

粘结永磁材料是永磁材料重要的分支。其性能虽低于烧结磁体,但它可以制备小型、异型的永磁体,广泛地应用于微型电机、办公用品、自动控制等领域。根据 1995 年统计,全球永磁体市场总销售额为 36 亿美元,粘结磁体占 28%,其中 NdFeB 粘结永磁体是增长最快的一类材料。目前粘结 NdFeB 磁体产量为 2000 余吨,年增长率为 20%—35%。

目前稀土永磁的发展有两个趋向:其一是降低

稀土与钴的含量,例如 1:12 相,纳米复合,掺 N, C 等,以期降低成本,提高市场竞争力;其二是改进和提高性能,如研制高温下 (> 400℃) 使用的稀土永磁材料等。最大磁能积超过 800kJ/m³ 仍是人们今后努力的方向。

3 软磁材料

软磁材料是应用广泛、种类最多的一类磁性材料。在铁氧体尚未问世之前,金属软磁材料垄断了电力、电子、通信各领域。金属磁饱和和磁化强度远高于铁氧体,因此电力工业中的变压器、电机等至今仍是铁硅合金材料。随着使用频率的增加,金属磁的低电阻率的特性导致趋肤效应,涡流损耗限制了在高频段的应用。40 年代开始,软磁铁氧体由实验室走向工业生产,金属软磁材料(如高磁导率的 Fe-Ni 合金),在较高频段使用的 Fe-Si-Al 合金以及羰基铁粉均相继退出应用市场,仅局限于某些特殊的应用。50 年代至 90 年代,铁氧体在软磁行业中独占鳌头。软磁材料的性能常因应用而异,但通常希望高磁导率、低损耗。根据传统的磁畴理论,对软磁材料除了磁晶各向异性常数和磁致伸缩系数必须尽可能降低外,因矫顽力与晶粒尺寸成反比,因此以往追求的材料显微结构是结晶均匀,晶粒尺寸尽可能大。1970 年,Fe-Si-B 非晶态合金研制成功,1988 年,Fe-Si-B-Nb-Cu 纳米微晶软磁材料问世^[7],均发现了非常优异的软磁特性。根据混乱各向异性理论,在交换作用长度 $L_{ex} = (A/K)^{1/2}$ 内,如有 N 个晶粒,则其平均磁晶各向异性常数将降低 $N^{1/2}$ 倍,矫顽力与晶粒尺寸呈六次方关系,软磁材料的矫顽力与晶粒尺寸的关系见图 2。于是软磁材料的研制又进入另一个极端,要求晶粒尺寸尽可能小,以致达到纳米量级。90 年代后,非晶与纳米微晶金属软磁材料逐步成为软磁铁氧体的新的竞争对手,在性能上它远优于铁氧体,但在(性能/价格)比上尚处于劣势,在市场占有率上一时还不会对铁氧体构成威胁,但在高技术领域的应用中它将大显身手。

3.1 软磁铁氧体

世界软磁铁氧体的产量由 1985 年 11 万吨增长到 1997 年的 22 万吨,其中我国与东南亚增长速度最快。1985 年我国产量约 7 千吨,到 1997 年已发展到 5 万吨。相反的,美国却呈负增长,而西欧的增长率近似为零。目前我国软磁铁氧体的生产量已居世界首位,预计 2000 年世界产量将达到 26 万吨,我国

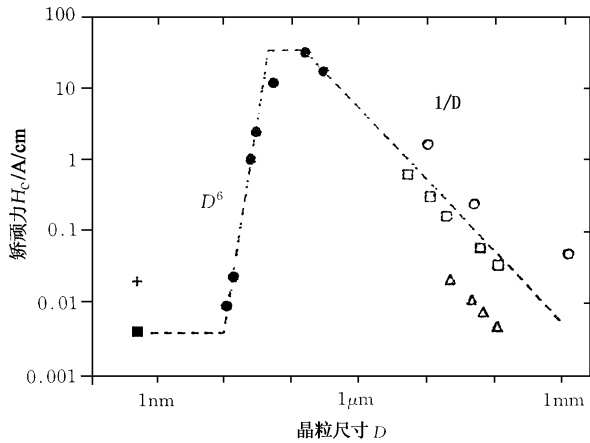


图2 软磁材料的矫顽力与晶粒尺寸的关系^[8]

[(+) 非晶态 Co(Fe) 基; ● 纳米微晶 Fe-Cu₀₋₁Nb₃(SiB)_{22.5};
○ Fe-Si 6.5 wt %; □ 50 Ni-Fe; △ 坡莫合金]

表7 高 μ 铁氧体的生产水平

生产厂家及牌号		μ	$\frac{\lg \delta}{\mu} / 10^{-6}$	B_s / mT	$H_c / \text{A} \cdot \text{m}^{-1}$	$\alpha_T / 10^{-6} \cdot \text{C}^{-1}$	θ_T / C	$\rho / \Omega \cdot \text{m}$
0 TDK	H5 C2	10000 \pm 30 %	7 (10kHz)	400	7.2	- 0.5 - 1.5	> 120	0.15
	H5 D	15000 \pm 30 %	< 15 (100kHz)	320	2.7	- 1.5 - 1.5	> 120	0.02
	H5 E	18000 \pm 30 %	—	440	2.8	- 0.5 - 2.0	> 115	0.05
TOKIN	700 H	7000 \pm 30 %	45 (100kHz)	350	4.5	0 - 2.0	> 110	—
	12001 H	12000 \pm 30 %	< 15 (10kHz)	340	2.6	- 0.5 - 1.5	> 120	—
日立铁氧体	GP-11	10000	7 (10kHz)	400	6.4	0 - 1.0	120	0.05
荷兰飞利浦	3 E5	10000 \pm 20 %	75 (100kHz)	380	—	0 - 1.2	120	—
德国西门子	T38	10000 \pm 30 %	—	380	4.0	0.5	130	0.01
美国 CMI	MNI 00	10000	15 (100kHz)	450	7.2	—	170	1.0
涑水磁材厂	R1 2K	12000 \pm 30 %	15 (10kHz)	340	2.6	- 0.5 - 2.0	120	—
淄博磁材厂	R1 0K	10000 \pm 30 %	< 10 (10kHz)	380	6.0	0 - 1.5	120	0.15
898 厂	R1 0K	10000 \pm 30 %	7 (10kHz)	400	7.2	- 0.5 - 1.5	150	—

表8 不同添加物对 $\text{Mn}_{0.74}\text{Zn}_{0.18}\text{Fe}_{2.06}\text{O}_4$ 样品的室温涡流损耗 (P_e) 与直流电阻率 ρ 的影响

添加物	不含 SiO_2 - CaO 样品	含 SiO_2 - CaO 样品	Al_2O_3	HfO_2	Nb_2O_5	SnO_2	Ta_2O_5	TiO_2	V_2O_5	ZrO_2
$P_e (\text{k W} / \text{m}^3)$	4800	720	710	390	670	720	460	580	490	550
$\rho (\Omega \cdot \text{cm})$	0.8	390	540	3150	750	470	2140	680	1100	1600

功率铁氧体 70 年代后开始发展起来,主要工作在高功率状态,作为开关电源中变压器磁芯,要求高饱和磁化强度、低损耗。随着电子产品向小型化方向发展,开关电源体积日趋缩小,重量减轻。根据变压器原理,输出电压与频率成正比, $V_m = KfB_m AN$, 要缩小体积,十分有效的途径就是提高开关电源的频率,从而要求功率铁氧体在所使用的高频段具有低损耗。

早期开关电源的工作频率为 20kHz,随后提高到 100—200kHz,90 年代后又发展到 0.5—1 MHz,并向 2 MHz 方向推进。由于磁性材料使用的截止频率 f_r 与晶粒尺寸 D 成反比例, $f_r(\mu - 1) = 3 M_s^2 / D$,因此为了提高工作频率,必须严格控制软磁铁氧

将占 1/4,这表明软磁铁氧体的生产重心已由欧美转移到我国和东南亚地区。在软磁铁氧体的产量中,功率铁氧体约占 25%,高磁导率材料约占 20%,宽带射频铁氧体、电子镇流器约占 15%,其他如抗电磁干扰 (EMI)、偏转磁芯等也有较多应用。

软磁铁氧体的进展大致如下:40—50 年代,确立了软磁铁氧体的基本配方,如 MnZn, NiZn, MgZn 平面六角铁氧体等;60—70 年代,对制备工艺、气氛、相组成与显微结构进行了研究;80—90 年代,对三元组成与性能的关系,添加物的影响进行了系统的研究,数十年的不懈努力,使软磁铁氧体制备工艺日益完善,性能日臻完美。高 μ 铁氧体的实验室水平可达 $\mu \sim 4 \times 10^4$,生产水平见表 7。

体产品的显微结构,使晶粒细小、均匀,减少空隙率,提高密度。此外,尚需进行合理的掺杂,增进晶界电阻率,以降低高频涡流损耗,例如,不同添加物对 $\text{Mn}_{0.74}\text{Zn}_{0.18}\text{Fe}_{2.06}\text{O}_4$ 样品在 1 MHz 和 50 mT 高频磁场测试条件下所获得的室温涡流损耗 (P_e) 与直流电阻率 ρ 的影响如表 8 所示^[9]。

现将国内外生产功率铁氧体的部分产品性能列于表 9。

目前我国部分厂家的产品水平虽与国外大致相当,但从规模效益上都远低于国外。例如日本 TDK 公司和韩国三和电子公司年产量分别达到 2.4 万吨与 2 万吨,而我国仅数家工厂年产量可达 2 千吨。此外我国高档软磁铁氧体的生产与国外还有一定的差距。

表 9 功率铁氧体的部分产品性能

生产厂家及牌号	μ	B_s / mT	B_r / mT	$H_c / \text{A} \cdot \text{m}^{-1}$	$\theta_r / ^\circ\text{C}$	$T_o / ^\circ\text{C}$	$\rho / \Omega \cdot \text{cm}$	$f_{\text{max}} / \text{kHz}$	$P / \text{mW} \cdot \text{cm}^{-1}$ (100kHz, 200mT)		
									25 $^\circ\text{C}$	60 $^\circ\text{C}$	100 $^\circ\text{C}$
TDK PC40 PC50	2300 $\pm 25\%$ 1400 $\pm 25\%$	510 (1194 A/m) 470 (1600 A/m)	95 190	14.3 31.0	> 215 > 240	90	650	500 1000	600 130	450 80	410 80
FDK H49N H63B	1600 $\pm 20\%$ 2000 $\pm 20\%$	500 500	150 150	12.8 10.2	> 230 > 200	100 100	100 100	100 300	640	440	410
TOKIN 2500B2 2500B3	2500 $\pm 20\%$ 2500 $\pm 20\%$	500 500	130 80	15.1 15.1	205 205			300 500		410 200	
飞利浦 3C85 3F3	2000 $\pm 20\%$ 2000 $\pm 20\%$	500 500	150 140		≥ 200 ≥ 200			200 500	230 110	165 80	(100 mT) (100 mT)
日立 SB7C SB9C	2400 2600	500 490		12.7 11.9	220 > 200	90 90	500 500	200 300	680	450	400
1409 所 R2KDP	2300 $\pm 20\%$	510 (1194 A/m)		16.0	≥ 215			500	560	410	450
898 厂 R2KBI	2300 $\pm 25\%$	510 (1194 A/m)		14.4 (25 $^\circ\text{C}$)	230				120	94	83 (mW/g)

3.2 非晶与纳米微晶金属软磁材料

非晶态磁性材料是磁性材料发展史上重要的里程碑,它超越了传统晶态磁性材料的范畴.从晶态到非晶态和纳米微晶态,大大地拓宽了磁性材料研究、生产与应用的领域.与晶态相比,非晶态材料通常具有高强度、高耐腐蚀性与高电阻率的特性.非晶态软磁材料大致上可归纳为三大类:(1)过渡金属-类金属非晶合金,B,C,Si,P等类金属加入过渡金属中更有利于生成非晶态合金.例如铁基非晶态合金,Fe₈₀B₂₀,Fe₇₈B₁₃Si₉等,具有较高的B_s(1.56/1.80T);铁镍基非晶态合金,如Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆,Fe₄₈Ni₃₈Mo₄B₈,具有较高磁导率;钴基非晶态合金,如Co₇₀Fe₅(Si,B)₂₅,Co₅₈Ni₁₀Fe₅(Si,B)₂₇等适宜作为高频开关电源变压器.(2)稀土-过渡族非晶合金,如TbFeCo,GdTbFe等,可作磁光薄膜材料.(3)过渡金属-过渡金属非晶态合金,如FeZr,CoZr等,添加一定量的类金属元素可形成非晶态铁磁性合金.

铁基非晶带的损耗仅为传统Fe-Si合金的1/3,在电力工业中应用可以显著地降低损耗,但由于成本较高,目前尚难以大量取代传统的材料,但在高功率脉冲变压器、航空变压器、开关电源等方面已获得应用.传统Fe-Si合金近年来通过提高Si含量(由

3%提高到6.5%)以及进行多次结晶,亦显著地降低了损耗,增强了与非晶材料的竞争力.

非晶材料在晶化温度之上进行退火处理,可以转变为晶态,如在FeSiB非晶组成中再添加Cu,Nb元素,以细化晶粒并限制在退火过程中晶粒长大,就可以获得纳米微晶材料,例如著名的Fine met纳米微晶软磁材料,其组成为Fe_{73.5}Si_{13.5}B₉Cu₁Nb₃,其晶粒尺寸约为10nm,具有优异的软磁特性,现已发展为几种牌号,其中牌号为Fine met FT-1KM的纳米微晶材料的特性与MnZn铁氧体、非晶材料对比见表10.

Fine met居里温度为570 $^\circ\text{C}$,远高于MnZn铁氧体和Co基非晶材料,其饱和磁化强度接近Fe基非晶材料,为MnZn铁氧体的3倍,饱和磁致伸缩系数仅为Fe基非晶材料的1/10,因此在高频段应用优于Fe基非晶态合金.此外,它不存在非晶态材料老化的问题,目前在电磁兼容(EMC)元件上得到广泛的应用.纳米微晶软磁材料近年来发展甚快,除上述的FeSiB系列外,尚有Fe-M-B系(M=Zr,Hf,Nb),Fe-M-C系(M=V,Nb,Ta)等,按含Fe量不同大致上可分为两类^[10]:

- (1) Fe类金属合金,Fe(70%—80%),B_s = 物理

1.2—1.4 T. 如 Fe-Si-B-Nb-Cu, Fe-Si-B-Nb-Au, Fe-Si-B-V-Cu, Fe-P-C-Ge-Cu 等.

(2) Fe-M-B 合金, Fe(85%—90%), $B_s = 1.5—1.7$ T. 如 Fe-Zr-B, Fe-Hf-B, Fe-Nb-B 等系列. 例如牌

号为 NANOPERM 的产品配方为 $Fe_{88}M_7B_4Cu_1$, 其中 Fe 以 FeCo 合金代换, 可进一步改善高温磁性, 其商业牌号为 HITPERM. 一些纳米微晶材料的磁特性与损耗对比见表 11.

表 10 纳米微晶材料的特性与铁氧体、非晶材料对比

		Fine met FT-1 KM	MnZn 铁氧体	Co 基 非晶	Fe 基 非晶
磁导率 μ	10 kHz	≥ 50000	5300	90000	4500
	100 kHz	$16000 \pm 30\%$	5300	18000	4500
饱和磁通密度 B_s	(T)	1.35	0.44	0.53	1.56
矫顽力 $H_c^{1)}$	(A/m)	1.3	8.0	0.32	5.0
磁矩比(B_r/B_s) ¹⁾		0.60	0.23	0.50	0.65
磁芯损耗 P_c ²⁾	(kW/m ³)	350	1200	300	2200
居里温度 T_c	(°C)	570	150	180	415
饱和磁致伸缩常数 λ_s	($\times 10^{-6}$)	+2.3		~0	+27
电阻率 ρ	($\Omega \cdot m$)	1.1×10^{-6}	0.20	1.3×10^{-6}	1.4×10^{-6}
密度 d_s	(Mg/m ³)	7.4	4.85	7.7	7.18

1) 最大磁化场 800 A/m 时的直流磁性;

2) 在 199 kHz, $B_m = 0.2$ T 下测量.

表 11 纳米微晶材料的磁特性与损耗对比

成分	$t/\mu m$	B_s/T	μ^*	$H_c/(A/m)$	$\lambda \times 10^{-6}$	$\rho \times 10^{-8} \Omega \cdot m$	$W_{14/50}$ /(W/kg)	$W_{10/1K}$ /(W/kg)	$W_{2/100K}$ /(W/kg)
Fe ₉₁ Zr ₇ B ₂	18	1.70	16000	7.2					
Fe ₉₀ Zr ₇ B ₃	20	1.63	29000	4.2	-1.1	44	0.21	2.27	79.7
Fe ₈₉ Zr ₇ B ₃ Cu ₁	20	1.64	34000	4.5	-1.1	51		1.96	85.4
(Fe _{0.985} Co _{0.015}) ₉₀ Zr ₇ B ₃	19	1.64	27000	4.2	0		0.12	2.53	63.7
(Fe _{0.995} Co _{0.005}) ₉₀ Zr ₇ B ₃	21	1.62	34000	3.5					
Fe ₈₉ Zr ₇ B ₃ Pd ₁		1.62	30000	3.2					
Fe ₈₉ Hf ₇ B ₄	18	1.59	32000	4.5	-1.2	48	0.14	1.70	59.0
Fe ₈₄ Nb ₇ B ₉	22	1.50	36000	7.0	0.1	58	0.14	2.50	75.7
Fe ₈₄ Nb ₇ B ₉	10								35.1
Fe ₈₄ Nb ₇ B ₉	6								20.8
Fe ₈₃ Nb ₇ B ₉ Ga ₁	19	1.48	38000	4.8		70	0.22	1.66	47.0
Fe ₈₃ Nb ₇ B ₉ Ga ₁	14								35.4
Fe ₈₃ Nb ₇ B ₉ Ge ₁	24	1.47	29000	5.6	0.2	69		1.89	69.2
Fe ₈₃ Nb ₇ B ₉ Gu ₁	19	1.52	49000	3.8	1.1	64		1.30	54.7
Fe ₈₄ Nb _{3.5} Zr _{3.5} B ₈ Cu ₁	19	1.53	100000	1.7	0.3	61		1.06	58.7
Fe ₈₅ Nb _{3.5} Hf _{3.5} B ₇ Cu ₁	20	1.44	92000	1.3	0.2	58	0.06		64.2
Fe ₇₈ Si ₉ B ₁₃	20	1.56	10000	3.5		137	0.28		166
Co _{70.5} Fe _{4.5} Si ₁₀ B ₁₅	21	0.88	70000	1.2	0	147			62
Fe _{73.5} Si _{13.5} B ₉ Nb ₃ Cu ₁	20	1.28	85000	1.0					49.4
Fe _{73.5} Si _{13.5} B ₉ Nb ₃ Cu ₁	18	1.24	100000	0.53	2.1	115			39.1

纳米软磁材料、非晶软磁材料、软磁铁氧体磁性的对比见图 3.

3.3 纳米结构的高频软磁材料

巨磁电阻读出磁头的应用使磁盘记录密度轻易地超过 1 Gb/in², 随着记录密度的提高, 要求写入磁头能在高频下工作, 其使用频率高达 100 MHz. 此外, 高频薄膜电感器、变压器等均希望磁性材料具有

高 B_s 、低损耗. 铁氧体虽在高频段损耗很低, 但 B_s 仅为金属磁的 1/4 左右. 上述的纳米微晶软磁材料又难以应用于几百兆周. 90 年代后, 一类新颖的金属-O,N 纳米结构的软磁材料都显示出很好的高频特性. 1993 年, 首先报道了纳米结构的 $Fe_{55-82}M_7-22O_{10-34}$ ($M = Hf, Zr, R^{[1]}$) 等薄膜具有很好的高频特性, 这些薄膜是由 bcc 纳米铁磁晶粒, 尺寸小

于10nm,嵌于高 M-O 组成的高电阻率的非晶相中,其应用频率可超过 100 MHz.例如 $\text{Fe}_{62}\text{Hf}_{17}\text{O}_{27}$ 薄膜, $\mu_0 M_s = 1.3 \text{ T}$, $\mu' \approx 1400$, $f = 100 \text{ MHz}$; $\text{Co}_{44.3}$

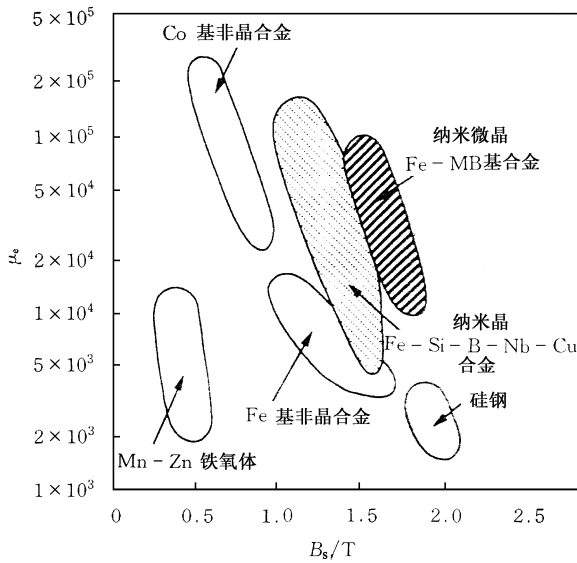


图3 纳米软磁材料、非晶软磁材料、软磁铁氧体磁性的对比^[10]

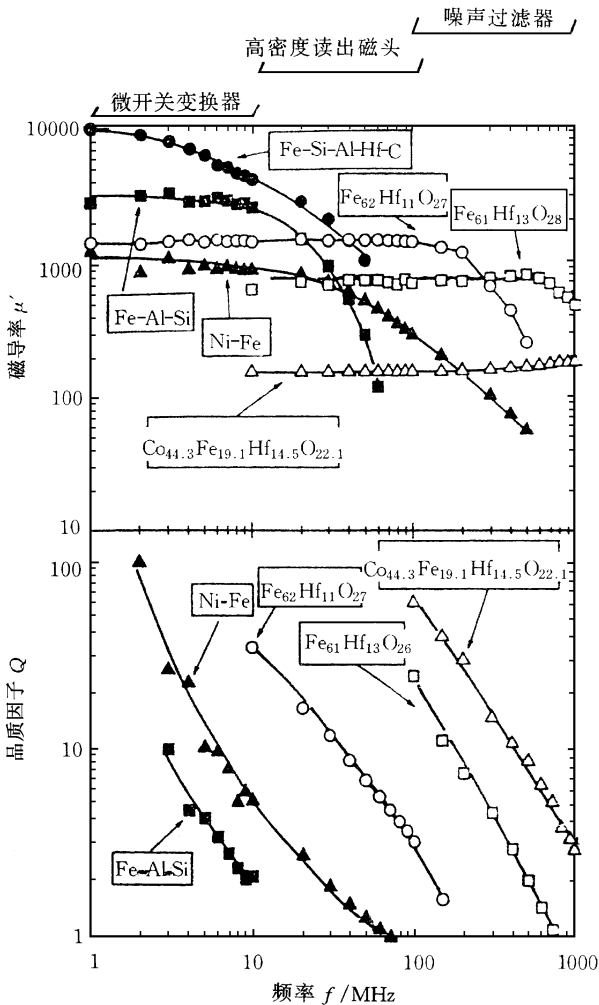


图4 纳米高频软磁性材料的频率特性^[13]

$\text{Fe}_{19.1}\text{Hf}_{14.5}\text{O}_{22.1}$ 薄膜,100 MHz 频率下的 Q 值可达 61, $\mu' = 170$.这类薄膜具有很好的抗腐蚀性,其磁性与频率的关系见图 4.

近年来,还发现 Fe-Cr-Ta-N 纳米微晶软磁合金薄膜可以工作在 GHz 超高频段^[12].例如,组成为 Fe4.6%,Cr0.2%,Ta7.4%的氮化物薄膜, $H_C = 95.3 \text{ A/m}$, $\mu_0 M_s = 2 \text{ T}$,具有矩形 $M-H$ 回线,铁磁共振频率为 3.7 MHz,而其中的 Ta,Cr 氮化物可限制铁磁晶粒长大,从而产生纳米微晶结构,因此薄膜的性质与制备过程中氮的含量关系密切.

电子器件发展的总趋势是,随着集成程度提高,体积将日益缩小,重量将降低,因此磁性元件的薄膜化与小型化甚至集成化是必然的趋势,高性能磁性材料,如高 B_s 、高 H_C 、高 μ 等是元件小型化的必要前提.

4 磁记录材料

自从 1898 年发明钢丝录音以来,磁记录介质经过 101 年的发展历史.1930 年,以 Fe_3O_4 微粒作为磁记录介质涂布于赛璐珞上做成磁带.1954 年,针状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉投入生产.1967 年,杜邦公司研制成性能优良的 CrO_2 磁带.1973 年,Co- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 高性能磁粉用于录像带.1976 年,Fe,Co 微粉用于高密度磁带.1983 年,掺 Ti,Co 的钕铁氧体磁粉用于涂布型磁记录介质.1987 年,推出蒸镀金属录像带,将记录密度推上新台阶.因此磁记录介质亦是经历了金属-非金属-金属的历史进程.但目前大量应用仍以磁性氧化物微粒录磁介质为主.磁记录介质大体上可分为非连续介质与连续介质两大类.为了提高磁记录密度,磁记录介质总的发展趋势是向高 H_C 、

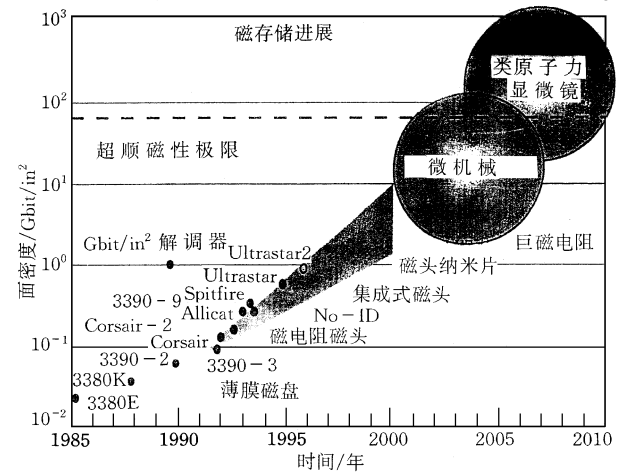


图5 磁记录密度的进展

高 B_r 方向发展.80 年代后期,人们曾认为磁盘将被光盘等其他高密度存储方式取代,然而到 1994 年,IBM 公司将巨磁电阻效应用于读出磁头,轻易地将存储密度提高 17 倍,目前已超过 5 Gb/in^2 .因制备磁盘是十分成熟的工艺,采用巨磁电阻效应读出磁头以及纳米结构金属软磁材料为写入磁头,其记录密度已超过光盘,于是重新确立了磁盘在磁记录中的主导地位.磁记录另一发展动向是采用纳米刻蚀的工艺^[14,15],形成金属磁性颗粒的有序阵列,即所谓“量子磁盘”,可望将磁记录密度提高到 400 Gb/in^2 .磁记录材料已成为磁性材料中产值最高的材料,成为信息社会重要的组成部分.磁记录密度的进展见图 5.

5 磁致冷材料

磁致冷是利用自旋系统磁熵变的致冷方式,与通常的压缩气体致冷方式相比,它具有效率高、功耗低、噪音小、体积小、无污染等优点.磁致冷发展的总趋势是由低温向高温发展.30 年代,利用顺磁盐作为磁致冷工质,采用绝热去磁方式成功地获得 mK 量级的极低温.80 年代,采用 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG) 型的顺磁性石榴石化合物,成功地应用于 1.5—15 K 的磁致冷.90 年代用磁性铁离子取代部分非磁性镱离子,由于 Fe 离子与 Gd 离子之间存在超交换作用,使局域磁距有序化,构成磁性的纳米团簇,当温度高于 15 K 时,其磁熵变超过 GGG,从而成为 20 K 温区最佳的磁致冷材料^[16].1976 年, Brown 首先采用金属 Gd,在 7 T 磁场下实现了室温磁致冷^[17],但要实用化必须研制成功在永磁体所能达到的低磁场下(通常低于 2 T)具有大的磁熵变材料.近年来,由于氟里昂气体制冷剂的禁用,室温磁致冷更成为国际前沿研究课题.80 年代以来,人们在磁致冷材料方面开展了许多研究工作.1997 年报道钙钛矿磁性化合物磁熵变超过金属 Gd^[18-19],同年报道 $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ 化合物的磁熵变可高于金属 Gd 一倍^[20].尽管室温磁致冷离实际应用还有一定的距离,但它正一步步走向实用化.室温磁致冷如能实现,必将产生巨大的经济效益和深远的社会影响.

6 磁致伸缩材料

磁致伸缩是指材料的尺寸或形状随磁化状态变化而改变的现象,通常这种尺寸的变化小于 10^{-5} 量

级.从 70 年代起,人们就注意到在稀土-过渡族化合物系列中,如 TbFe_2 , SmFe_2 具有巨大的磁致伸缩效应^[21],其值为 10^{-3} 量级,称为巨磁致伸缩效应,但饱和磁场太高,为了达到实际应用的目的,主要是尽量降低饱和磁场值.近年来已取得了重要进展,如 $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{2-x}$ ($x = 0.05-0.1$) 合金在 600 A/m 磁场下,磁致伸缩系数约为 1500×10^{-6} ^[24].在 Tb-Dy-Fe-Mn 四元系统中,用 Mn 取代 10% Fe,磁致伸缩效应可增加 50%^[23],采用与软磁纳米复合的方式亦可降低饱和磁场.利用相变产生巨磁致伸缩效应已成为当前研究重点之一.巨磁致伸缩材料在声纳、传感器、超声发生器、微距器等方面有着广泛的应用.

7 磁电阻效应

由于磁化状态的改变而引起材料电阻率变化的现象称为磁电阻效应.对一般金属材料,其值甚小,通常不予考虑;对铁、镍、钴等磁性材料,一般约为 1%;铁镍合金具有较大的各向异性磁电阻效应,室温值约为 3%.1988 年发现 Fe/Cr 多层膜的磁电阻效应在低温高达 50%,故称为巨磁电阻效应(见图 6)^[24].随后在众多多层膜、颗粒膜、钙钛矿磁性化合

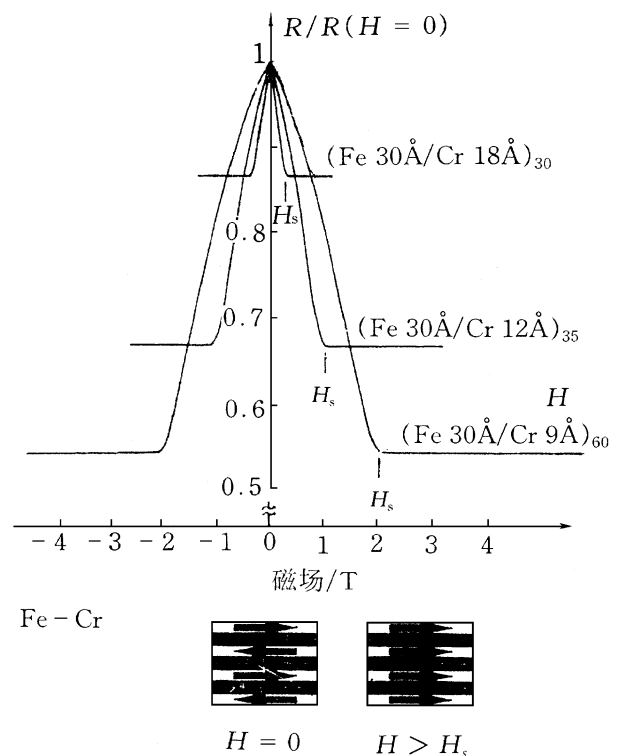


图 6 (Fe/Cr) 多层膜的巨磁电阻效应^[24]

物以及金属-绝缘体夹层膜中均发现各向同性的巨磁电阻效应,其机制不同于各向异性磁电阻效应,而与输运过程中自旋相关散射有关,从而形成磁电子学新学科^[25],有关综述文献读者可参考《物理学进展》1997年第17卷第2期.与自旋相关的磁输运现象已成为纳米材料体系中较普遍的现象.巨磁电阻效应不仅具有重要的基础研究意义,而且有巨大的经济效益,利用巨磁电阻效应的自旋阀器件已在磁头、磁随机存储器、磁传感器中得到应用,磁电子晶体管等器件正在研制中^[26].

8 结束语

磁性是物质的基本属性,磁性材料是古老而年轻的功能材料,磁性材料的应用已渗透到国民经济、国防各个领域中.磁性材料发展的总趋势将由3d过渡族合金、化合物向3d(4f,4d,5d,5f...)多元合金、化合物方向发展;由三维向低维方向发展.纳米磁性材料将成为重要的磁性功能材料.

致谢 曹庆琪博士等人为本文打印付出辛勤劳动,在此表示感谢.

参 考 文 献

- [1] Long G J, Grandjean F. *Supermagnets Hard Magnetic Materials*. Kluwer Academic Publishers, 1991, 1
- [2] 都有为, 陆怀先, 张毓昌等. 物理学报, 1983, 32:168 [DU You Wei, LU Hua-xian, ZHANG Yu-Chang *et al.* *Acta Phys. Sinica*, 1983, 32:168 (in Chinese)]
- [3] Yamamoto H *et al.* *IEEE Trans. Magn.*, 1990, MAG-26:371
- [4] Kneller E F, Hawiz R. *IEEE Trans. Magn.*, 1991, MAG-27:3588
- [5] Skomski R, Coey J. M. D. *Phys. Rev. B*, 1993, 48:15812
- [6] Bauer J, Secger M, Zern A *et al.* *J. Appl. Phys.*, 1996, 80:1667
- [7] Yoshizawa Y, Ogu ma S, Yamagudu K. *J. Appl. Phys.*, 1988, 64:6044
- [8] Herzer G. *IEEE Trans. Magn.*, 1990, MAG-26:1397
- [9] Otsuka T, Otsuka E, Sato T *et al.* *Digests of the Sixth International Conference on Ferrites*. Tokyo, Japan, 1992, 91
- [10] Makino A, Masumoto T. *Materials Transactions, JIM*, 1995, 36:924

- [11] Makino A, Hayakawa Y. *Jpn. Inst. Metall*, 1993, 57:1301
- [12] Jin S, Zhu W, Van Dover R B *et al.* *Appl. Phys. Lett.* 1997, 70:3161
- [13] Hayakawa Y, Makino A, Fujimori H *et al.* *J. Appl. Phys.*, 1997, 81:3747
- [14] Chou S Y. *Proc. IEE.*, 1997, 85:652
- [15] Devolder T *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74:3383
- [16] McMichael R D, Ritter J J, Shull R D. *J. Appl. Phys.*, 1993, 73:6946
- [17] Brown G V. *J. Appl. Phys.*, 1976, 47:3673
- [18] Guo Z B, Du Y W, Zhu J S *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 78:1142
- [19] Zhong W, Chen W, Ding W P *et al.* *Eur. Phys. J. B*, 1998, 3:169
- [20] Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 78:4494
- [21] Bushow K *et al.* *J. de Physique*, 1971, 32:C1-672
- [22] Clark A K. *Proc. 11th. Rare Earth Research Conf.* Oak Ridge, U. S. A., 1974, 872
- [23] Sahashi M *et al.* *Proc. 10th. Inter. Workshop on Rare Earth Magnets and their Application*. Kyoto, Japan, 1989, Part 1:347
- [24] Baibich M N, Broto J M, Fert A. *Phys. Rev. Lett.*, 1988, 61:2473
- [25] Simonds John L. *Physics Today*, 1995(4):26
- [26] Prinz G A. *Science*, 1998, 282:1660



作者简介

都有为,男,64岁,南京大学物理系教授,博士生导师.1985—1988年美国 Johns Hopkins 大学天文物理系客座教授.获省、部级奖8项.编著《铁氧体》、《磁记录材料》等书,发表学术论文200余篇.长期从事磁学与磁性材料的教学与研究,目前主要开展纳米材料磁性的研究工作.现任中国物理学会磁学专业委员会副主任、中国电子学会磁学专业委员会委员、中国科学院物理研究所国家磁学开放实验室学术委员会委员、兰州大学应用磁学开放实验室学术委员会主任、南京大学固体微结构物理国家实验室学术委员会委员、南京大学纳米科学与技术中心主任、国家重点基础研究发展规划项目“纳米材料和纳米结构”学术顾问.