

# 磁性材料新近进展\*

都 有 为<sup>†</sup>

(江苏省纳米技术重点实验室 南京大学固体微结构物理国家重点实验室 南京 210093)

**摘 要** 磁性材料是应用广泛、品种繁多的一类重要的功能材料,20世纪90年代以后发展十分迅速.稀土-3d过渡族磁性合金材料,如稀土永磁、巨磁致收缩材料、巨磁热效应材料、磁光效应材料等,以及非晶、纳米微晶磁性材料相继问世.1988年巨磁电阻效应的发现已获广泛应用,如读出磁头、传感器以及磁随机存储器等,并发展成为自旋电子学的新学科.文章简要介绍了近年来磁性材料的一些新进展.

**关键词** 磁性材料,永磁,软磁,纳米磁性材料,自旋电子学材料

## Development of magnetic materials in recent years

DU You-Wei<sup>†</sup>

(Jiangsu Provincial Laboratory for Nano Technology and National Laboratory of Solid State Microstructures Nanjing University, Nanjing 210093, China)

**Abstract** Magnetic materials are important functional materials which have wide applications and consist of a wide variety. The development of magnetic materials was extremely rapid during the 1990s, when magnetic alloys of the rare earth-3d iron group, such as rare earth permanent magnets, giant magnetostriction materials, giant magnetocaloric materials, magneto-optic materials, magnetic amorphous materials, and nanocrystalline magnetic materials, appeared one by one. The discovery of giant magnetoresistance led to a new research domain - spintronics. Today it is used in various types of devices such as read-out heads, sensors and magnetic random access memories. An overview of new advances in the development of magnetic materials will be presented.

**Keywords** magnetic material, hard magnetic material, soft magnetic material, nanostructured magnetic material, materials for spintronics.

## 1 引言

磁性材料是应用广泛、品类繁多、与时俱进的一类功能材料,人们对物质磁性的认识源远流长.据传说,公元前4世纪黄帝大战蚩尤于涿鹿,迷雾漫天,伸手不见五指,黄帝利用磁石指南的特性,制备了能指示方向的原始型的指南器,遂大获全胜.古时的磁石为天然的磁铁矿,其主要成分为 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,古代取名为慈石,所谓“慈石吸铁,母子相恋”十分形象地表征磁性物体间的相互作用.磁性材料的进展大致上分几个历史阶段:当人类进入铁器时代,除表征生产力的进步外,还意味着金属磁性材料的开端,直到18

世纪金属镍、钴相继被提炼成功,这一漫长的历史时期是3d过渡族金属磁性材料生产与原始应用的阶段.20世纪初期(1900—1932), $\text{FeSi}$ 、 $\text{FeNi}$ 、 $\text{FeCoNi}$ 磁性合金人工制备成功,并广泛地应用于电力工业、电机工业等行业,成为3d过渡族金属磁性材料的鼎盛时期,从此以后,电与磁开始了不解之缘.20世纪后期,从50年代开始,3d过渡族的磁性氧化物(铁氧体)逐步进入生产旺期,由于铁氧体具有高电阻

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号:2005CB623605)、国家自然科学基金(批准号:10374044)、江苏省高技术基金(批准号:BG2004033)资助项目

2006-03-23 收到

<sup>†</sup> Email: dlyw@nju.edu.cn

率,高频损耗低,从而为当时兴起的无线电、雷达等工业的发展提供了所必需的磁性材料,标志着磁性材料进入到铁氧体的历史阶段;1967年,SmCo合金问世,这是磁性材料进入稀土-3d过渡族化合物领域的历史性开端。1983年,高磁能积的钕铁硼(Nd-Fe-B)稀土永磁材料研制成功,现已誉为当代永磁王。TbFe<sub>2</sub>巨磁致收缩材料与稀土磁光材料的问世更丰富了稀土-3d过渡族化合物磁性材料的内涵。1972年的非晶磁性材料与1988年的纳米微晶材料的呈现,更添磁性材料新风采。1988年,磁电阻效应的发现揭开了自旋电子学的序幕。因此从20世纪后期延续至今,磁性材料进入了前所未有的兴旺发达时期,并融入到信息行业,成为信息时代重要的基础性材料之一。

据国际科技文献检索,1976—2005年间,以磁性材料为关键词所发表的SCI论文数如图1所示:

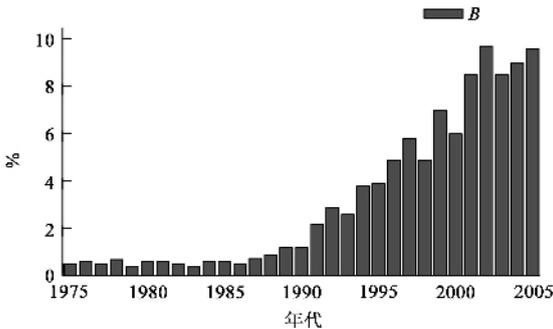


图1 1975年至2005年10月期间有关磁性材料的SCI论文数

由图显见,1990年之后,有关磁性材料每年发表的SCI论文数显著地增长。本文将简要地介绍其进展。

## 2 磁性材料的分类

磁性材料应用十分广泛,品种繁多,存在以下多种分类方式。

按物理性质分类(1)按静磁特性:即根据静态磁滞回线上的参量,如矫顽力、剩磁等来确定磁性材料的类型。例如:永磁属高矫顽力一类磁性材料;软磁属低矫顽力的一类磁性材料;矩磁属高剩磁、低矫顽力的一类磁性材料;磁记录介质属于中等矫顽力同时,具有高剩磁的一类磁性材料,而磁头却要求低矫顽力、高饱和和磁化强度。(2)按交叉耦合效应:分为磁光、磁热、磁致收缩、旋磁、吸波材料。按反常霍尔效应:分为铁电/铁磁、巨磁阻抗材料等。(3)按与

自旋相关的输运性质:有自旋电子学材料。

按化学组成分类:可分为金属(合金)、无机(氧化物)、有机化合物及其复合磁性材料。

按维度分类:可分为纳米(零维、一维、二维)、颗粒膜、非晶、纳米微晶、块体磁性材料。

按磁有序结构分类:可分为铁磁、亚铁磁、反铁磁、超顺磁材料。

按应用分类:可分为永磁、软磁、磁记录、旋磁、磁致收缩、磁传感器、隐身、磁制冷等材料。

按市场的产值来排序,可用图2来表述,其顺序为:磁记录材料、软磁材料、永磁材料。然而其产量却正好是相反的顺序。

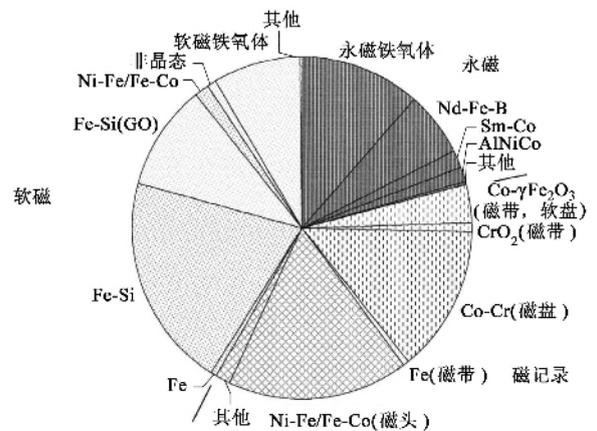


图2 软磁、永磁、磁记录材料在市场上的占有率<sup>[1]</sup>

以下拟简要介绍主要磁性材料最近的进展。

## 3 永磁材料

### 3.1 铁氧体

永磁铁氧体的基本化学组成是(Sr, Ba)Fe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>。自20世纪50年代进入规模生产以来,基本上取代了金属永磁材料,与铝镍钴型金属永磁材料相比较,可谓价廉物美,风靡环球,至20世纪末雄踞顶峰。其主要缺点是温度稳定性不如铝镍钴,由于亚铁磁性,饱和磁化强度不高,因此在磁性能上远低于新兴的稀土永磁材料。21世纪以来,其产值已低于稀土永磁,但因其价格低廉,产量依然居首位。近年来主要的进展是用稀土元素La部分取代(Sr, Ba),使磁能积达到40kJ/m<sup>3</sup>(5MGOe),如日本TDK公司推出的FB9系列产品。在工艺上采用纳米量级尺度的添加物粉体,代替原微米尺寸的粉体,有利于更好地控制晶粒尺寸,使成品率与性能有所提高。

### 3.2 稀土永磁

稀土永磁的发展经历了 3 个历史阶段:1967 年的  $\text{SmCo}_5$ , 1975 年的  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  以及 1983 年的  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , 其进展可用图 3 来表征, 其晶体结构与基本磁性列于表 1. 根据铁磁学理论, 永磁材料的磁能积与材料的饱和磁化强度的平方成正比例, 如下式所示:

$$(BH)_m(\text{理论}) = \mu_0 m M_s^2 / 4.$$

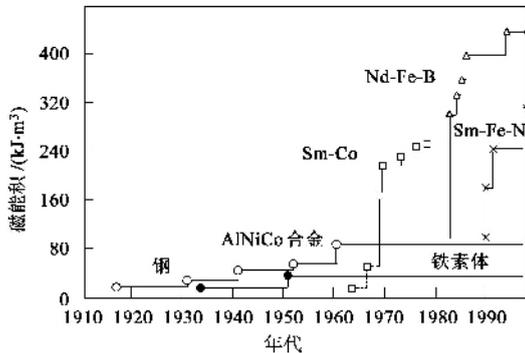


图 3 稀土永磁材料发展的进程<sup>[1]</sup>

表 1 稀土永磁材料的基本特性

	第一代	第二代	第三代	第四代
稀土永磁	$\text{SmCo}_5$	$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	?
晶体结构	$\text{CaCu}_5$ 型六角晶系	六角或菱形结构	四方晶系	低对称晶系
$J_s/T = m_0 M_s$	1.14	1.25	1.6	$\geq 1.8$
$T_c/^\circ\text{C}$	727	920	320	$> 300$
$H_A/T$	25—44	6.5	7	$\geq 7$
$(BH)_m/(kJ/m^3)$	200(259)*	250(310)*	462(512)*	$\geq 600$

\* 括号内的数值是根据磁能积公式计算得到的理论值

对于这三代稀土永磁材料, 其磁性能的变化基本上遵从此规律, 生产的最高水平大致上可达到理论数值的 (80—90%), 近年来烧结稀土永磁材料的性能取得很大的提高, 已接近理论值的 90%, 主要是合理地控制组成, 使相组成正分但稍富 Nd, 并采用片铸 (strip casting)、氢粉碎、软模等静压、双合金化等工艺, 使结晶细小、均匀, 无  $\alpha - \text{Fe}$  析出以及高取向排列。目前, 人们关心的是第 4 代永磁材料何时问世? 在表 1 中作者列出了第 4 代永磁材料应当具有的基本要求: 从晶体结构考虑, 必须属低对称性晶系, 这样才有可能获得高磁晶各向异性, 饱和磁化强度应高于 1.8T, 这样从理论上才有可能获得 600

$\text{kJ/m}^3$  的磁能积, 因钕铁硼的磁能积理论值为  $512 \text{ kJ/m}^3$ , 第 4 代的性能应高于第三代, 此外, 从实用出发, 居里温度必须高于  $300^\circ\text{C}$ 。从目前研究进展来看, 第 4 代永磁材料尚未浮出水面。

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, 通过交换耦合作用, 就有可能获得兼具二者优点的复合永磁材料, 这种纳米复合双相稀土永磁材料从 1988 年起就吸引科学家与企业界的莫大兴趣与研究热情。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, 晶粒尺寸大致上为 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<sup>[2]</sup>:  $\text{NdFeB} + \alpha - \text{Fe}$  为  $800 \text{ kJ/m}^3$ ,  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3 + \alpha - \text{Fe}$  为  $880 \text{ kJ/m}^3$ ,  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3 + \text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$  为  $1 \text{ MJ/m}^3$ 。

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如下:

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha - \text{Fe}$  (30vol%),  $B_r = 1.25 \text{ T}$ ,  $\mu_0 H_c = 0.53 \text{ T}$ ,  $(BH)_m = 185 \text{ kJ/m}^3$ 。

$\text{Sm}_7\text{Fe}_{93}\text{N}$ ,  $B_r = 1.1 \text{ T}$ ,  $H_c = 312 \text{ kA/m}$ ,  $(BH)_m = 200 \text{ kJ/m}^3$ 。

实验与理论的巨大差距, 除了实验上很难制备理论上所要求的纳米微结构, 尚需晶粒取向, 制备各向异性的致密的磁体, 此外, 在理论上还应考虑纳米尺度下有效磁晶各向异性的降低。这方面最近有了新的突破, 美国代顿大学采用热压/热变形的工艺, 选用准正分成分的  $(\text{Nd, Pr, Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha - \text{Fe}$  快淬磁粉, 得到高致密度、各向异性的纳米复合磁体, 其性能为  $B_r = 1.51 \text{ T}$ ,  $H_c = 1144 \text{ kA/m}$  (14.3kOe),  $(BH)_m = 441.6 \text{ kJ/m}^3$  (55.2 MGOe)<sup>[3]</sup>。

作为基础研究取得如此的进步是可喜的, 但其工艺要在生产中实施是困难的, 其性能进一步提高的空间似乎有限, 从目前看来, 作为第 4 代的永磁材料可能性不大。

近年来, 随着微机电系统 (MEMS) 的发展, 需要高性能的、膜厚为微米级的永磁薄膜, 原则上所有的永磁材料都可以通过磁控溅射、激光沉积等工艺制备成薄膜, 但需要有垂直于膜面的磁各向异性, 目前报道的性能如下:

$\text{SmCo}_5 \sim 160 \text{ kJ/m}^3$ ;  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17} \sim 136 \text{ kJ/m}^3$ ;

$NdFeB \sim 240kJ/m^3$ ;  $(Pt/Fe)_n \sim 320kJ/m^3$

## 4 软磁材料

软磁材料是应用最广、品种丰富的一类磁性功能材料,主要产品分三类(1)高磁导率材料: $\mu_i > 10000$ ,主要应用于电感元件、抗电磁干扰(EMI)、滤波器、宽带脉冲变压器等(2)低功耗材料:具有高饱和磁通密度、宽频、宽温、低损耗,主要应用于开关电源变压器、脉冲变压器等。(3)电力工业用的软磁材料,目前仍以铁硅合金为主,为了降低损耗,也采用激光退火、细化晶粒的工艺。

### 4.1 铁氧体软磁材料

前两类材料目前仍以铁氧体磁性材料为主,作为开关电源应用的功率铁氧体材料的进展列于表2。

表2 功率铁氧体材料的进展

牌号	PW1( PC30)	PW2( PC40)	PW3( PC44)	PW4( PC50)	PW5
f/kHz	15—100	25—200	100—300	300—1MH	1—3MHz

开关电源的应用日趋广泛,并要求体积小、重量轻,因此功率铁氧体发展的总趋势是向高频、低损耗以及宽温方向发展,提高使用频率主要的工艺手段是采用合适的添加物,如Ca, Ta, Si, V, Nb, Hf, Zr, Al, Co等氧化物,以提高晶界电阻,细化晶粒。纳米尺度的添加物粉体比微米量级的粉体更有利于均匀分散在晶界,有利于微结构的控制。

### 4.2 纳米微晶软磁材料

20世纪70年代金属非晶材料的出现,为磁性合金材料的发展开拓了新领域。

非晶磁性合金可分三类:

- (1)过渡金属-类金属(B, C, Si, P)合金,如: FeSiB
- (2)稀土-过渡族合金,如: NdFeB
- (3)过渡族-过渡族合金,如: FeZr(B), CoZr(B)

表3 纳米微晶软磁材料系列

年代	1988	1990	1998
牌号	FINEMET	NANOPERM	HITPERM
组成	$Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3$ $Cu_1(FeSiCuNbB)$	$Fe_{90}Zr_7B_3$ (Fe-M-Cu-B) M = Zr, Nb, Hf, Ta	$(Fe_{88}Co)_{88}M_7B_4Cu_1$ M = Zr, Nb, Hf, Ta

80年代在其基础上开发出纳米微晶软磁材料

进一步提高了性能。目前纳米微晶软磁材料大体上分为表3所示的三大类。

各类纳米微晶软磁材料性能的对比,如图4所示

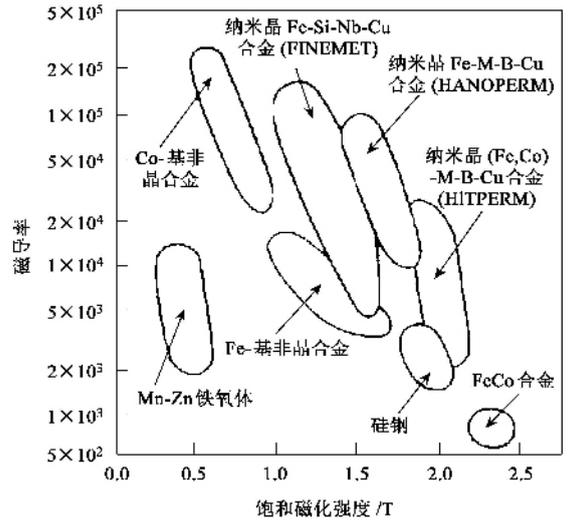


图4 各类软磁材料性能的对比<sup>[4]</sup>

### 4.3 块体非晶材料

非晶材料具有优良的力学性能,如 $Fe_{80}B_{20}$ 非晶的断裂强度达3629MPa,而纳米微晶材料通常呈现脆性,给应用带来不便。上述的非晶与纳米微晶软磁材料,其冷却速度( $R_c$ )均需大于 $10^5 K/s$ ,因此只能制备成厚度低于 $100\mu m$ 的薄带,要制备厚的块体非晶材料,必须降低临界冷却速度,以致能从液相直接制备成块体非晶。通常多组元合金熔点低于二元合金,因此块体非晶的组成常采用三元或更多元的成分,目前研究的体系大致上为:

锆基( $ZrAlTM$ ), 铝基( $AlRTM$ ), 镁基( $MgRTM$ ), 镧系( $LaBCTM$ ) 钯基( $PdNiP$ )等,其中TM指3d过渡族元素,R指稀土族元素。

块体非晶合金(金属玻璃)与传统的非晶材料有所不同,传统非晶的晶化过程是在晶化温度( $T_g$ )由非晶态转变为晶态,然后在熔点温度( $T_m$ )转化成液体,而对于块体非晶,在非晶态转变为晶态前还存在一个过冷液体的温区( $\Delta T_x = T_x - T_g$ ), $T_g, T_x, T_m$ 三者关系可用表4表示。

表4  $T_g, T_x, T_m$ 三者关系

非晶固态		晶态		液态
非晶固态	过冷液体	晶态	晶态	液态
低温	$T_g$	$T_x$	$T_m$	高温

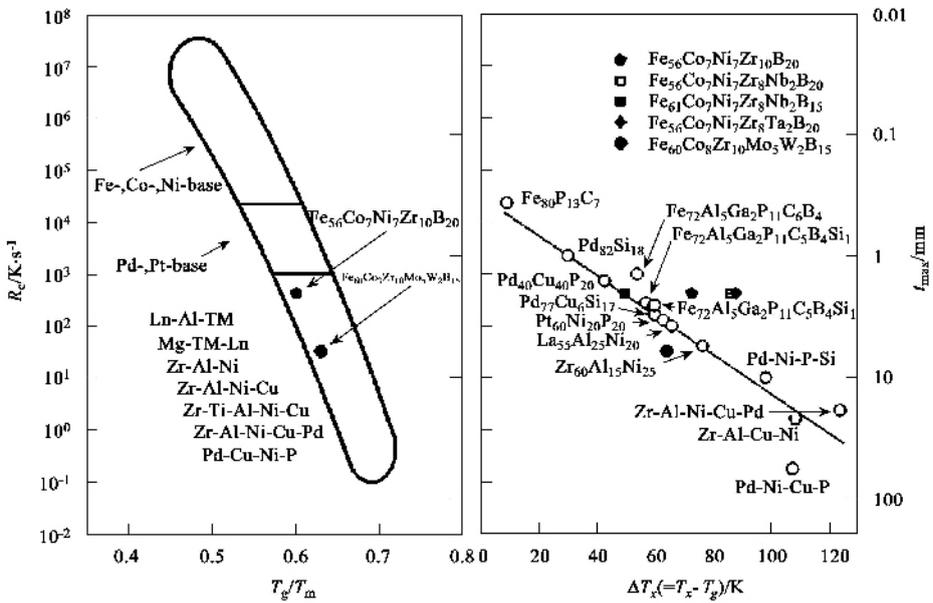


图5 玻璃态生成的临界冷却率  $R_c$ 、生成玻璃态的最大厚度  $t_{max}$  与过冷温区  $\Delta T_x$ 、折合玻璃化转变温度  $T_g/T_m$  之间的关系曲线<sup>[5]</sup>

而玻璃态生成的临界冷却率  $R_c$ ，生成玻璃态的最大厚度  $t_{max}$  与  $\Delta T_x$ 、 $T_g/T_m$  之间的关系见图5。

由图5可见： $\Delta T_x$  大  $R_c$  低  $t_{max}$  厚  $T_g/T_m$  高  $R_c$  低  $t_{max}$  厚。因此为了获得块体非晶，即金属玻璃态 (BMG)，必需存在一个过冷液体的温区，在该温区原子排列似液体状的混乱，从热力学角度考虑，如组成中的原子半径相差大，将有利于该情况的出现，例如稀土元素的原子半径均值约在  $1.80\text{\AA}$  附近，Zr 原子为  $1.60\text{\AA}$ ，Ta 原子为  $1.46\text{\AA}$ ，Pd 原子为  $1.37\text{\AA}$ ，而 3d 过渡族元素的原子半径小，约为  $1.26\text{\AA}$  左右，P 为  $1.28\text{\AA}$ ，B 为  $0.98\text{\AA}$ ，其组合有可能形成金属玻璃态。实验表明，原子尺寸差别应大于 12%，通常由大、中、小三类原子组成，此外，主要组成间应可能形成化合物。金属玻璃态具有力学强度高，动态断裂韧性高，例如在  $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$  金属玻璃态时，总延伸率高达 15000%，是优秀的结构材料。块体非晶磁性材料，可以是软磁，也可制备成永磁，目前的研究作为软磁材料性能较佳。块体非晶软磁材料一些典型的磁性如表5所示。

据 Inoue<sup>[6]</sup>报道，组成为  $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$  的块体非晶软磁材料具有优秀的力学性质，如断裂强度可高达 5185MPa，杨氏模量为 268GPa，具有甚高的比强度  $6.0 \times 10^5 \text{Nmkg}^{-1}$  与甚高的比杨氏模量  $31 \times 10^6 \text{Nmkg}^{-1}$ ，同时它又具有甚高的磁导率 550000。

最近 Chin 在 YFeB 三元系中发现，它由具有很好软磁性能的块体非晶组成<sup>[7]</sup>，如  $\text{Y}_4\text{Fe}_{76}\text{B}_{20}$  的  $J_s = 1.56\text{T}$ 。

#### 4.4 软磁颗粒膜

非晶、纳米晶软磁材料因低电阻率的禀性只能应用在低频段，为了增加电阻率以利于高频段的应用，可采用磁性颗粒镶嵌在绝缘的薄膜(氧、氮、碳等化合物)中而构成软磁颗粒膜，例如：

$\text{Co}(\text{Fe})\text{-Al}(\text{Zr})\text{-O}$ ； $\text{Co-Pd-Al-O}$ ； $\text{CoFeB-SiO}_2$ ； $(\text{Fe}, \text{Co})\text{-M-O}$ 。其工作频率可高达千兆赫频段，见图6<sup>[8]</sup>。软磁颗粒膜可应用于射频电感器，超高密度磁记录磁头、微型高频滤波器、变压器。FeCo合金是

表5 块体非晶软磁材料的特性

	$J_s/\text{T}$	$H_c/\text{Am}^{-1}$	$\mu_m(\text{DC})$	$\mu_c(1\text{kHz})$	$T_c/\text{K}$	$\Delta T_x$
$\text{Fe}_{65.5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Ga}4\text{P}_{12}\text{B}_{5.5}\text{C}_5$	0.8	0.40	280000	49		
$\text{Fe}_{78}\text{Sn}_3\text{P}_{12}\text{B}_{20}\text{Si}_4$	1.23	4.0	116000	$P_{1/50}0.07\text{W/kg}$	598	40
$\text{Fe}_{56}\text{Co}_7\text{Ni}_7\text{Zr}_{7.5}\text{Nb}_{2.5}\text{B}_{20}$	1.61	1.44	100000	21500		
$\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$	0.49	0.25	460000	42100		72
$\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Ni}_1\text{Mo}_2\text{Si}_{12}\text{B}_{12}$	0.7	0.4	600000	30000	638	

目前饱和磁化强度最高的软磁材料,有关综述性论文可查阅文献[9]

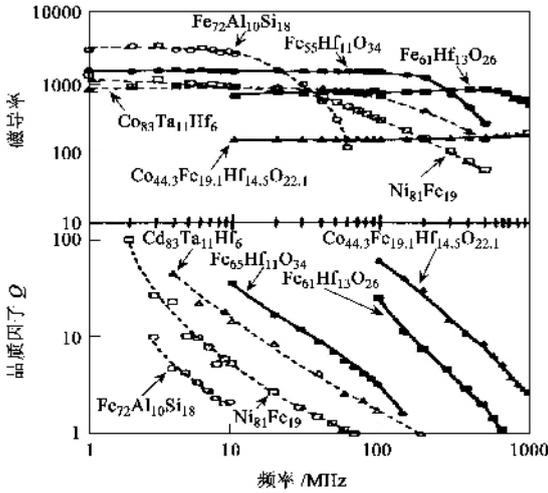


图6 颗粒膜软磁材料的频谱曲线<sup>[8]</sup>

## 5 磁记录材料

磁记录是当今信息存储与处理的主要方式,为了提高磁记录密度,磁记录的模式由传统的纵向记录模式向垂直磁记录模式发展,相应的磁记录介质亦由纳米颗粒转向纳米线有序阵列.由于超顺磁性尺寸的限制,纵向磁记录密度已接近极限,2005年,希捷公司推出110Gbit/in<sup>2</sup>的硬盘.另一个方式是采用垂直记录的模式,已推出200Gbit/in<sup>2</sup>的记录密度,近期可望达到400Gbit/in<sup>2</sup>,远期目标为≥1TB/in<sup>2</sup>.磁记录密度与记录模式、介质及其发展趋势如图7所示.

超顺磁性决定了磁性介质保持磁记录信息不丧失的最小尺寸,从而在理论上确定了磁记录的最高记录密度.超顺磁性的概念是从顺磁性延伸过来的,对于相互作用可忽略的单畴磁性微颗粒体系,设颗粒体积为 $V$ ,通常颗粒内含有 $10^5$ 以上的原子,颗粒内原子磁矩之间相互交换耦合在一起,颗粒磁矩为 $VM_s$ .假如将颗粒看成具有磁矩 $\mu$ 为 $VM_s$ 的“超原子”,并且该体系具有与顺磁性相似的特性,则称为超顺磁性,其磁化强度与温度的关系亦遵从描述顺磁性的朗之万函数关系.考虑简单的单易磁化轴的球状单畴颗粒,其磁各向异性常数为 $K$ ,随着颗粒尺寸减少,使颗粒磁矩保持在易磁化方向的磁能 $KV$ 亦随体积减少而减少,当磁能 $KV$ 与热能 $kT$ 相当时,在热扰动作用下,不能保持原磁矩方向,磁矩可

以克服势垒 $\Delta E = KV$ 而反转,磁矩反转的几率 $p \sim \exp(-KV/kT)$ , $k$ 为玻尔兹曼常数.当我们测量该体系的磁矩时,如在所测量的时间内,颗粒磁矩已反转多次,以至于所测量到的磁矩平均值为零,则该颗粒体系的行为就类似于顺磁性原子体系,颗粒磁矩在空间作无规分布.利用 $KV = kT$ 公式,可以对超顺磁临界尺寸进行粗略地估算.有文章认为,纳米线有序阵列可克服超顺磁性对磁记录密度的限制,显然,这种观点是错的,在相同体积的条件下,圆柱状的纳米线直径 $d$ 与球状直径关系可表述为 $d = (2D^3/3h)^{1/2}$ ,其中 $h$ 为纳米线长度,如 $h > D$ ,则纳米线产生超顺磁性的临界直径应小于球状颗粒,从而可提高记录密度的上限,但无法避免超顺磁的极限.除利用纳米线来提高记录密度外,采用高磁晶各向异性常数( $K$ )的磁性材料是目前研究工作的主攻方向,例如FePt,CoPt,稀土永磁,铁氧体永磁等, $K$ 提高后,超顺磁性的临界尺寸可减小,但同时矫顽力又将显著增加,而记录磁头所产生的磁化场是有限的,为了有效地记录信息,现采用热辅助磁记录(TAR)方式,记录时局部加热,以辅助记录磁场录入信息,如记录介质为高矫顽力的FePt/FeRh交换耦合薄膜,采用垂直记录模式可望达到10Tbit/in<sup>2</sup>.颗粒型磁记录密度的最终极限,从物理上考虑,将取决于宏观量子隧道效应.

## 6 高温磁制冷材料

磁致冷是以磁性材料为工质的制冷技术,其基本原理是借助磁致冷材料的磁热效应,即磁致冷材料等温磁化时,磁熵减少,相当于气体制冷中的压缩过程,自旋系统向外界放出热量,而等温退磁时,磁熵增大,相当于气体制冷中的气体膨胀过程,自旋系统从外界吸取热量,达到制冷目的.与通常的压缩气体致冷方式相比较,原理相通,都是利用熵的变化,但磁致冷使用的是固态工质,它具有较大的熵密度,从而可以使致冷机体积小,只有活塞式压缩机的一半.磁致冷机是利用磁场变化来取代压力变化,这样整个系统就省去了压缩机、膨胀机等运动机械,因此结构相对简单,振动和噪音也大幅度降低,无污染.另一方面,固态工质使得所有的热交换能在液态和固态之间进行,因而功耗低,效率高,可达到气体致冷机的10倍.由于气体致冷工质使用的氟里昂气体对大气中臭氧层有破坏作用而被国际上所禁用,从而更促使磁致冷成为引人瞩目的国际前沿研究课

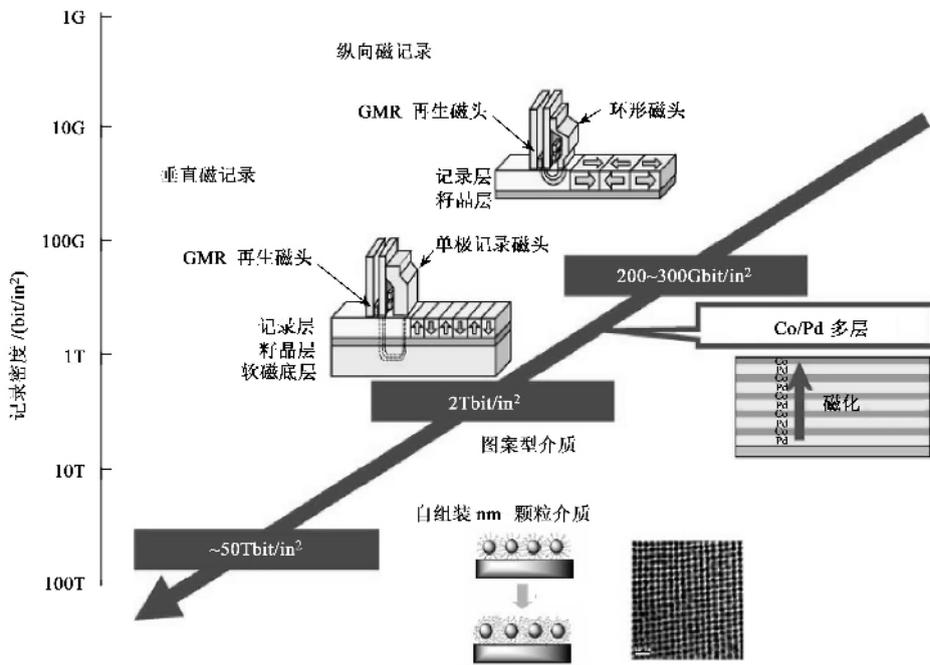


图7 磁记录密度的进展<sup>[10]</sup>

题. 磁致冷总的研究趋势是从低温向高温发展, 通常在磁制冷的概念中, 低温是指温度低于 20K, 主要利用顺磁盐作为制冷工质. 低温磁制冷已是十分成熟的技术, 是目前获得超低温十分有效的手段, 已普遍使用, 目前利用铜核磁矩来进行制冷的温度可抵达 2nK<sup>[11]</sup>

高温是指温度高于 20K, 需用磁有序材料作制冷工质. 20K—室温磁致冷是人类梦寐以求的目标, 如能实现则将产生巨大的社会效应与经济效益, 人们可以在无噪音的环境下安渡酷暑与严寒, 液氢可以成为最清洁而又廉价的能源, 廉价的液氮将极大地开拓高温超导体的应用, 超导磁悬浮列车将在环球兴起……1976 年, Brown 采用金属钆在 7T 磁场下首先实现了室温磁致冷, 致冷温差达 80K, 迈出了十分可喜的第一步, 但由于工作磁场需超导磁场, 稀土金属钆因居里温度单一、价格昂贵、易氧化等因素而未能实用化. 虽然磁制冷尚未进入实用化阶段, 但因其具有巨大的应用前景, 以及低能耗、高效率、低噪音、小体积等优点, 从而成为科学家孜孜以求, 难以割舍的研究对象. 2004 年, 美国 Ames 实验室研制成永磁型的室温磁制冷原型机, 但其制冷工质依然是金属钆(Gd), 见图 8.

高温磁制冷实用化的关键是需要寻找一类磁致冷工质, 它在中等磁场下(1—2T)尚有较高的磁熵变, 此外, 价廉、稳定. 三十年来, 室温磁致冷工质的

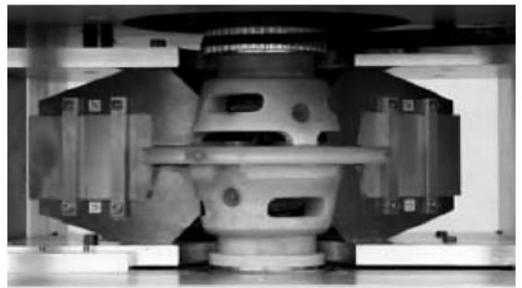


图8 永磁型的室温磁制冷原型机<sup>[12]</sup>

研究取得了较大进展, 从相变的角度考虑, 高温磁制冷材料大致上分为二类, 现分别介绍如下.

### 6.1 利用一级相变的磁性材料

从热力学观点对相变进行分类, 凡热力学势连续而其一阶导数不连续的相变称为一级相变, 在相变点呈现明显的体积、潜热的变化, 如其一阶导数连续, 二阶导数不连续, 则称为二阶相变, 此时无明显的体积、潜热的变化, 但却呈现磁化率、比热等突变.

在磁性材料中, 通常由于结构相变会导致磁有序的剧变, 从而产生巨磁熵变, 例如: 铁磁—反铁磁相变可导致大磁熵变, 典型的化合物为: FeRh, Pr<sub>1/2</sub>Sr<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub> 等. 近十年来磁制冷工质的研究很大部分集中在由于结构相变导致的巨磁熵变: 代表性的工作例如: Gd<sub>5</sub>(Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>)<sup>[13]</sup>, MnFeP<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub><sup>[14]</sup>, LaFe<sub>1-x</sub>

$\text{Si}_x$  [15]等.在这些材料中确实发现巨磁熵变,人们甚至为之兴高采烈,认为磁制冷机即将问世,然而,在一阶相变温度处,存在磁化的不可逆性,会产生磁滞、热滞等现象,从而使磁制冷的效率大为降低.此外,巨磁熵变往往呈现在高于 2T 的磁场区,难以进入实用化. Provenzano 等人 [16]为了降低相变点的磁滞,对 GdSiGe 材料进行掺铁,如组成为  $\text{Gd}_5\text{Ge}_{1.9}\text{Si}_2\text{Fe}_{0.1}$ ,实际上是形成复相,发现掺铁后可产生磁的纳米结构,抑制结构相变,从而降低磁滞 90% 以上,使磁制冷效率有所增加.

## 6.2 利用二级相变的磁性材料

通常铁磁-顺磁相变(居里点)属二级相变,如 Gd, Al 以及部分钙钛矿化合物 [17]等,其磁熵变没有上述材料那么高,但由于相变温度处磁化可逆,其制冷效率并不太低,例如至今钆依然是典型的室温磁制冷工质,并在原型机中得到应用.非金属钙钛矿型化合物作为磁制冷工质的研究拓宽了磁制冷工质研究的思路,其优点是在低磁场下具有高的磁熵变、价廉、化学稳定性佳、居里温度可在很宽的温区内调控.其缺点是单位体积的磁熵变较低,热传导率低于合金,但至今仍为研究的热点之一.从应用的角度考虑,磁制冷工质至今尚未取得突破性的进展.

磁性材料手册第 12 卷 [18]对磁制冷工质进行了全面的介绍.文献 [19]为最近有关磁制冷工质进展的综述性论文,

## 7 自旋电子学材料

微电子工业是当今信息社会的基础,微电子是奠基在电场对电荷运动的控制上.随着集成度的不断地提高,元件的密集度越来越高,微电子已面临量子效应的局限,于是利用量子效应的共振隧穿器件、单电子器件应运而生,促成了纳电子学的诞生,但它依然是利用电场对电荷运动控制的原理.1988 年,巨磁电阻效应(GMR)的出现,表明混乱取向的电子自旋,通过合适的磁性纳米结构材料后可产生自旋极化,从而利用磁场可以控制电子自旋的输运性质,因而可以制成新颖的磁电子器件.1999 年,美国科学院和工程院的科学家对 20 世纪 100 年来在凝聚态物理领域对人类有重大影响的大事进行了回顾,将各向异性磁电阻效应与巨磁电阻效应均列入有重大影响的基础研究与应用研究成果,这充分表明了科学家对磁电阻效应的高度重视.巨磁电阻效应不

仅具有重要的基础研究意义,而且有着巨大的经济效益.除利用巨磁电阻效应的自旋阀器件已在读出磁头、MRAM(磁随机存储器)、磁传感器中得到了应用外,全金属晶体管等新型自旋器件的研究方兴未艾,磁电子学的发展导致磁与半导体的有机结合,从而构建成一门颇受青睐的新学科——自旋电子学.从物理的观点考虑,为电子器件增加了电子自旋这一新的自由度,除了电控外,尚可磁控,此外其光学性质也颇受重视,因此,磁学与电子学的有机结合,必然会导致一系列新颖器件的诞生,例如量子计算机中的量子比特、自旋场效应晶体管、自旋光跃迁二极管等,其影响极为深远.自旋电子学器件涉及到电子的自旋极化,极化自旋注入到非磁性的半导体材料中,极化自旋的输运与控制以及极化自旋的检测,研制室温自旋极化率为 100% 的半金属材料,探索具有高自旋极化的室温稀释磁性半导体等是当前自旋电子学材料研究中的热点.

原则上,金属多层膜的 GMR 效应可以作为自旋极化源,但由于金属的电阻率远低于半导体材料,二者阻抗不匹配,通过磁性金属多层膜与半导体材料欧姆接触的自旋注入效率低于 2%.利用隧道磁电阻效应(TMR)亦可成为自旋极化源,以往隧道结中的绝缘层通常采用氧化铝,最近新的突破是采用氧化镁为绝缘层,在 Fe/MgO/Fe 隧道结中发现甚高的 TMR 效应,20K 与室温的 TMR 效应分别为 247% 与 180% [20],此外,弹道磁电阻效应(BMR)也取得很好的进展,如金属镍纳米接触导致的 BMR 值室温可高于 3000% [21].但作为自旋极化源,同样存在阻抗匹配的问题.从理论上考虑,自旋极化为 100% 的半金属材料(如  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 钙钛矿化合物, Heusler 合金等)也是很好的自旋极化源 [22],注入效率可以很高.现有半金属材料虽在低温有大的自旋极化率,但在室温条件下显著地下降,难以实用化,目前正在探索室温具有 100% 磁电阻效应的半金属材料.显然,稀释磁性半导体与相应半导体之间不存在阻抗失配问题,如能作为自旋极化电子源是十分理想的材料,因此成为目前研究的热点.通常将少量的 3d 过渡族离子,如 Mn, Fe, Co, Ni, Cr 等,掺入非磁性半导体内,从而产生具有极化自旋的磁性体,称为稀磁半导体,研究较多的是 II-VI 族,如: ZnO, ZnS, ZnSe, CdS, CdSe, CdTe,  $\text{TiO}_2$  与 III-V 族,如: InN, InP, InAs, GaN, GaAs, GaSb, AlN, AlP, AlAs, AlSb 稀磁半导体 [23],这些半导体已广泛地应用在光电与高速电子元件中,有可能在其稀磁半导体中将电、磁与

光特性相互结合起来. 在 II - VI 族稀磁半导体中, 目前主要研究的是 ZnO, TiO<sub>2</sub> 宽禁带半导体, III - V 族稀磁半导体主要研究 GaN, GaAs, 在制备稀磁半导体中, 主要是如何将磁性离子掺入到晶格中, 尤其对固溶度甚低的掺杂, 此外尚需控制其 n 或 p 型电输运性质. Ohno 等人<sup>[24]</sup>采用非平衡态生长工艺成功地在 GaAs 基片上外延生长 (In, Mn)As 稀磁半导体薄膜, 为有效地将 Mn 离子掺入到半导体中提供了实用的方法. 根据理论与实验的结果, 居里温度与磁性离子的浓度成比例, 据报道 (Ga, Mn)As 稀磁半导体的居里温度可达 159K<sup>[25]</sup>. 理论上预测, 掺入 5% Mn 的 p 型稀磁半导体, 其居里温度可用图 9 来表述<sup>[26]</sup>.

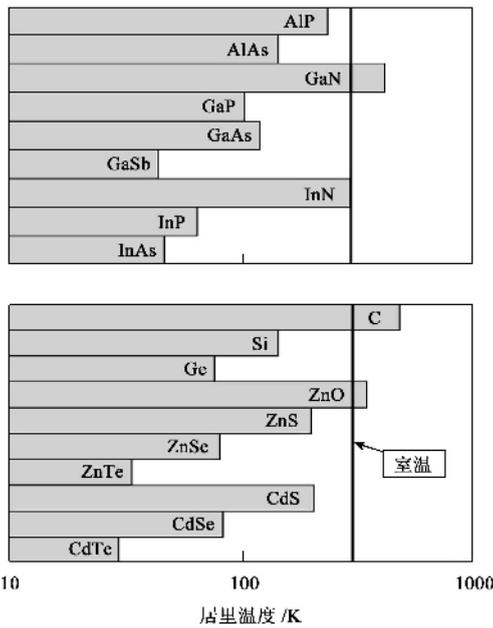


图 9 理论预测掺入 5% Mn 的 p 型稀磁半导体的居里温度<sup>[26]</sup>

近年来, 对常规半导体, 如 Ge, Si 等稀磁半导体的研究也取得了很好的进展. Cho 等人<sup>[27]</sup>制备成 Ge<sub>0.94</sub>Mn<sub>0.06</sub> 单晶体, T<sub>c</sub> 为 285K; 张凤鸣等人<sup>[28]</sup>制备成 Si - Mn 薄膜, Mn 含量约为 5%, 实测居里温度超过 400K; 继后 Bolduc 等人<sup>[29]</sup>也报道了相似的结果. 硅基半导体是微电子工业的基础, 如在稀磁半导体研究中取得突破, 更有利于向器件方向转化.

目前, 稀磁半导体研究中主要是表征问题. 在传统的稀磁半导体概念中, 磁性离子应当均匀分布在晶格中, 不应形成团簇, 磁性离子间应当是铁磁耦合, 并产生自旋极化的磁有序. 作者认为该概念可拓宽为: 如在非磁半导体中掺入少量磁性原子(离子), 从而产生自旋极化的现象, 均可认为属稀磁半

导体. 这意味着即使存在磁性的团簇, 只要团簇间存在相互作用, 而导致自旋极化亦应归属于稀磁半导体, 该定义有利于理解目前已有的一些实验事实. 稀磁半导体研究中目前面临的主要问题是尚无十分有效的手段能一锤定音地进行判断自旋极化的情况. 在机理方面尚待进一步研究, 现有的理论对某些稀磁半导体的居里温度预测与实验结果定量上尚存在差距.

## 8 结束语

20 世纪 80—90 年代是磁性材料发展史上辉煌的一页 (3d - 4f) 稀土磁性材料(稀土永磁、巨磁致收缩材料、稀土磁光材料、磁热效应材料等); 非晶、纳米晶磁性材料; 自旋电子学材料等横空出世, 开创了磁性材料新纪元. 现在, 正处于蓄势待发的相对平静时期; “于无声中听惊雷”, 有待于我们加强基础, 勇于探索, 进行创新性的研究, 来迎接“暴风雨”的来临, 争取在未来的国际磁性材料领域中, 中国的自主知识产权占相当的比例. 我国已成为磁性材料生产的大国, 但要成为强国尚需学术界、企业界共同努力, 携手并进.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Coey J M D. J. Alloys and Compounds, 2001, 326 : 2
- [ 2 ] Skomski R, Coey J M D. Phys. Rev. B, 1993, 48 : 15812 ; Schrefl T, Fischei R, Fidler T *et al.* J Appl. Phys., 1994, 76 : 7053
- [ 3 ] 罗阳, 刘世强. 磁性材料及器件, 2005, 5 : [ Luo Y, Liu S Q. Journal of Magnetic Materials and Devices, 2005, 5 : (in Chinese) ]
- [ 4 ] Makino A, Inoue A, Masumoto T. Materials Transactions, JIM, 1995, 36 : 924
- [ 5 ] Inoue A, Zhang T. J. Non - Cryst Solids, 1999, 250 : 252
- [ 6 ] Inoue A, Shen B, Koshiba H *et al.* Nature Materials, 2003, 2 : 661
- [ 7 ] Lin C Y, Tien H Y, Chin T S. Appl. Phys. Lett., 2005, 86 : 162501
- [ 8 ] Makino A, Inoue A, Masumoto T. Nano-structured Materials, 1999, 12 : 825
- [ 9 ] Sundar R S, Deevi S, C. International Materials Review, 2005, 50 : 157
- [ 10 ] Osaka T, Asahi T, Kawaji J *et al.* Electrochimica Acta, 2005, 50 : 4576
- [ 11 ] Hakoner P J. Phys. Rev. Lett., 1990, 64 : 2707
- [ 12 ] Science Now Daily News, 2004, June 23
- [ 13 ] Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A. Appl. Phys. Lett., 1997, 78 : 4494

- [ 14 ] Tegus O , Bruck E , Buschow K H J *et al.* Nature , 2002 415 : 150
- [ 15 ] Hu F X , Shen B G *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2002 , 80 : 826
- [ 16 ] Provenzano V , Shapiro A J , Shull R D. Nature , 2004 429 : 853
- [ 17 ] Guo Z B , Du Y W *et al.* Phys. Rev. Lett. , 1997 78 : 1142
- [ 18 ] Tishin A M. Handbook of Magnetic Materials . Ed. Buschow K H J. Amsterdam : Elsevier , 1999. 395
- [ 19 ] Gschneidner Jr K A , Pecharsky V K , Tsokol A O. Rep. Prog. Phys. , 2005 , 68 : 1479
- [ 20 ] Yuasa S , Jaro N , Akio F *et al.* Nature Mater. , 2004 3 : 868
- [ 21 ] Chopra H D , Hua S Z. Phys. Rev. B 2002 66 : 020403
- [ 22 ] Schmidt G , Molenkamp L W. Semicond. Sci. Technol. , 2002 17 : 310
- [ 23 ] Dietl T , Ohno H. MRS Bulletin , 2003 ( 10 ) : 714
- [ 24 ] Munekata H , Ohno H. Phys. Rev. Lett. , 1989 68 : 1849
- [ 25 ] Edmonds K W , Boguslawski P , Wang K Y *et al.* Phys. Rev. Lett. , 2004 , 92 : 037201
- [ 26 ] Dietl T , Ohno H , Matsukura F. Science , 2000 287 : 1019
- [ 27 ] Chu S , Choi S , Hong S C *et al.* Phys. Rev. B , 2002 , 66 : 033303
- [ 28 ] Zhang F M , Liu X C , Gao J *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2004 , 85 : 786
- [ 29 ] Bolduc M , Awo - Affouda C , Stollenwerk A *et al.* Phys. Rev. B 2005 71 : 033302

· 物理新闻和动态 ·

## 鹅卵石之谜

从亚里斯多德时代开始 ,人们一直不能确切地描述出鹅卵石的形状 ,过去大多数学者都是用“纵横比”来表征鹅卵石的形状 ,所谓“纵横比”就是一块鹅卵石的长轴与短轴之比。但这个参数并不能区分各个鹅卵石之间的差别 ,也不能为地质学家们提供任何有关鹅卵石被侵蚀变化的信息。地质学家们感兴趣的是在湖中、河中、海岸边和沙漠内的岩石是如何被侵蚀和演化成为鹅卵石的。

最近法国 Strasbourg 大学的 Marques C 教授和美国 Pennsylvania 大学的 Durian D 教授以及他们的同事对此开展了研究工作。他们设计了一组实验 ,用 5mm 厚的粘土制作模具 ,并生成各种形状的石块 ,如方形的、三角形的、多边形的等。然后将这些不同形状的石块放在一个旋转的金属容器内 ,并观察和拍摄下石块在容器内滚动、相互侵蚀成为鹅卵石的模拟过程。研究组发现 ,在侵蚀过程时第一步磨损的是石块的棱角 ,接着在石块体积逐渐变小下呈现为光滑的椭圆形状 ,直到最后所有鹅卵石的形状变得愈来愈相似。这就是鹅卵石的侵蚀过程。

在此基础上 ,研究组对每一块被侵蚀石块的周线计算它们的曲率分布并绘出分布图。有趣的是 :曲率分布曲线是一条高斯分布曲线 ,也就是一条钟形曲线。鹅卵石与规则的物体不同 ,它表面各处有着不相同的曲率。为此以 Marques 教授为首的 Strasbourg 小组的科学家设计了一套数学程序 ,对不论是何种初始形状的石块在经受侵蚀后变成光滑的鹅卵石形状的演化过程进行“解码” ,这样就把石块形状的变化与侵蚀过程有机地联系起来。

(云中客 摘自 Physical Review Letters , 13 July 2006)

## 沙丘的曲调

几个世纪以来 ,许多环球探险家 ,例如马可波罗在中国和达尔文在智利游历时 ,都曾在沙漠中听到过沙堆崩塌时发出一些奇异的声音。这些声音可传播 10 公里以上 ,频率约在 65—110Hz 之间 ,它的声调有时像低速飞行的喷气式飞机 ,有时像一台管风琴的吹奏。长期以来 ,科学界一直认为 ,这是由于沙堆的振动所形成的。最近有一群科学家 ,他们分别来自法国巴黎大学、美国哈佛大学、巴黎 CNRS 实验室和摩洛哥的 Ibn Zohr 大学 ,组成了一个研究小组来研究这个自然界的奇妙现象。研究组从理论与实验两个方面开展了工作。现在他们确认沙堆的发声不是来自于沙粒块在沙堆表面上的滑动所产生的(例如小提琴的弓在弦上滑动一样) ,也不是来自于沙堆振动的共振效应(例如长笛管内空气的共振效应) ,而是来自于沙堆雪崩的临界自组织现象 ,其物理机理是沙堆在崩塌时 ,表面上大小不同的沙粒块同时发生滑动时 ,会产生出各种频率的振荡 ,这些振荡得到放大 ,最后形成同步效应。研究组在摩洛哥实验室中还证实 ,要使沙堆在崩塌时能发出声音 ,必需要让沙粒块的滑动速率保持在 0.45m/s 以上 ,否则就不会发出声音。除此以外 ,研究组还发现 ,沙堆表面的状态对发声也有一定的影响 ,如果沙堆是干燥的 ,在它的表面涂上一层硅胶后就极易发声 ,反之若沙粒块比较湿润 ,则沙堆崩塌时就不会发声。

现在研究组在网络上放置有来自中国、阿曼、摩洛哥和智利等国家沙堆发声的录音 ,读者可在网上自由收听。

(云中客 摘自 Physical Review Letters , 12 July 2006)