

1.3 宏观物质的磁性

固体磁性

原子、离子的磁矩（顺、抗磁）

孤立

晶体结构和晶场类型（自旋、轨道贡献）

配位

相邻原子、电子间的相互作用（磁有序）

关联

研究凝聚态物质各种磁性表现的起因是磁性物理的主要任务，其中强磁性物质在技术领域有着突出作用，所以影响强磁性物质磁性的机理是我们课程最为关注的。

一. 物质磁性的分类

为了研究物质磁性的起因，一般按其在磁场中的表现进行分类， 主要依据**磁化率的正负、大小及其温度关系**，分类是否科学取决于是否反映了内在磁性机理上的不同。随着研究的深入，分类也在不断完善和细化，到上个世纪70年代为止，**在晶状固体里，共发现了五种主要类型的磁结构物质**，它们的形成机理和宏观特征各不相同，**对它们的成功解释形成了今天的磁性物理学核心内容。**

上世纪70年代以后，随着**非晶材料**和**纳米材料**的兴起，又发现了一些新的磁性类型，对它们的研究尚在深化之中。

1. 抗磁性 (Diamagnetism)

这是19世纪后半叶就已经发现并研究的一类弱磁性。它的最基本特征是磁化率为负值且绝对值很小， $\chi < 0$ ， $|\chi| \ll 1$

其磁化强度和磁场强度反向，在不均匀的磁场中被推向磁场减小的方向，所以又称逆磁性。典型抗磁性物质的磁化率是常数，不随温度、磁场而变化。有少数的反常。

深入研究发现，典型抗磁性是轨道电子在外磁场中受到电磁作用而产生的，因而所有物质都具有一定的抗磁性，但只是在构成原子（离子）或分子的磁距为零，不存在其它磁性的物质中，才会在外磁场中显示出这种抗磁性。在外场中显示抗磁性的物质称作抗磁性物质。除了轨道电子的抗磁性外，传导电子也具有一定的抗磁性，并造成反常。

自然界中很多物质都是抗磁性物质：周期表中三分之一的元素、绝大多数的有机材料和生物材料都是抗磁性物质。

包括：

稀有气体：He, Ne, Ar, Kr, Xe

多数非金属和少数金属：Si, Ge, S, P, Cu, Ag, Au

不含过渡族元素的离子晶体：NaCl, KBr

不含过渡族元素的共价键化合物： H_2 , CO_2 , CH_4 等

几乎所有的有机化合物和生物组织：

水；

反常抗磁性物质：Bi, Ga, Zn, Pb, 磁化率与磁场、温度有关。

广义地说，超导体也是一种抗磁性物质， $\chi = -1$ ，它的机理完全不同，不在我们讨论之内。

表 1-3 惰性气体原子的 $\chi_{\text{抗}}$ 值 (10^{-6} 密度 原子量 $\times 10^{-6}$)

| 元 素 | Z | 电子组态 | $\chi_{\text{抗}}$ (实验) | ρ | n | χ |
|-----|----|--------|------------------------|--------|-------|--------|
| He | 2 | $1s^2$ | -1.9 - 2.02 | 0.205 | 4 | 0.097 |
| Ne | 10 | $2p^6$ | -7.2 - 6.96 | 1.51 | 20.18 | 0.43 |
| Ar | 18 | $3p^6$ | -19.4 - 19.23 | 1.77 | 39.95 | 0.85 |
| Kr | 36 | $4p^6$ | -28.0 - 28.02 | 3.09 | 83.80 | 1.03 |
| Xe | 54 | $5p^6$ | -43 - 42.02 - 44.1 | 3.78 | 131.3 | 1.24 |

注：此表引自 S. V. Vonsovskii, Magnetism(1974)。

Kittel 书数据 (2002)

它们的电子壳层都是满壳层，所以原子磁矩为零。

在CGS单位制下，抗磁磁化率的典型值是 $10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 。

统一换成**体积磁化率**的数值，量级是 10^{-6} 。

换成 SI 单位制下应乘以 4π ，量级在 10^{-5} 。

一些抗磁性金属在20℃时的克分子磁化率（CGS单位）：

表 VII 抗磁性金属在 20℃ 时的原子磁化率

| 金 属 | $\chi_A (10^{-6})$ | 金 属 | $\chi_A (10^{-6})$ |
|-----|--------------------|------|--------------------|
| 銅 | - 5.4 | 銦 | -12.36 |
| 銀 | -21.56 | 銻[2] | -49.05 |
| 金 | -29.59 | 鍺 | - 8.9 |
| 鉍 | - 9.02 | 鉛 | -24.86 |
| 鋅 | -10.26 | 砷 | - 5.5 |
| 鎘 | -19.6 | 銻 | -107 |
| 汞 | -33.8 | 鉍 | -265 |
| 硼 | - 6.7 | 碲 | -26.5 |
| 鎵 | -16.8 | 碲 | -40.8 |

见冯索夫斯基《现代磁学》(1953) p74

2. 顺磁性 (Paramagnetism)

这是19世纪后半叶就已经发现并研究的另一类弱磁性。它的最基本特征是**磁化率为正值且数值很小**， $0 < \chi \ll 1$ 。

顺磁性物质的磁化率是**温度的函数**，服从**居里定律**或**居里-外斯 (Curie-Waiss) 定律**。

$$\chi = \frac{C}{T}$$

$$\chi = \frac{C}{T - T_p} \quad \text{或:} \quad \chi = \frac{C}{T + T_p}$$

C 称作居里常数，
 T_p 称作居里顺磁温度

服从居里-外斯定律的物质都是在某一个温度之上才显示顺磁性，这个温度之下，表现为其它性质。

典型顺磁性物质的基本特点是含有具有**未满足壳层**的原子（或离子），具有一定的磁矩，是**无规分布**的原子磁矩在外磁场中的取向产生了顺磁性。此外，**传导电子**也具有一定的顺磁性。

顺磁性物质也很多，常见的顺磁性物质：

过渡族元素、稀土元素和镧系元素金属：Mn, Cr, W, La, Nd, Pt, Pa等

含有以上元素的化合物： MnSO_4 , FeCl_3 , FeSO_4 , Gd_2O_3 等

碱金属和碱土金属：Li, Na, K, Ru, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba

包含有奇数个电子的原子或分子：

HCl, NO等，有机化合物中的自由基

少数含有偶数个电子的化合物：

O_2 , 有机物中的双自由基等

3. 铁磁性 (Ferromagnetism)

这是人类最早发现并利用的强磁性，它的主要特征是：

1. $\chi \gg 0$ ，磁化率数值很大， $\chi \approx 10^0 \sim 10^5$
2. 磁化率数值是温度和磁场的函数；
3. 存在磁性转变的特征温度——居里温度 T_C ，温度低于居里温度时呈铁磁性；高于居里温度时表现为顺磁性，其磁化率温度关系服从居里-外斯定律。

$$\chi = \frac{C}{T - T_p}$$
4. 在居里温度附近出现比热等性质的反常。
5. 磁化强度 M 和磁场 H 之间不是单值函数，存在磁滞效应。

构成这类物质的原子也有磁矩，但宏观表现却完全不同于顺磁性，解释铁磁性的成因已成为对人类智力的最大挑战之一，虽然经过近100年的努力已经有了比较成功的理论，但仍有很多问题有待后人去解决。

表现为铁磁性的元素物质只有以下几种：

一些过渡族元素和稀土元素金属：

| 物质 | Fe | Co | Ni | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | fccPr | fccNd |
|----------|------|------|-----|-------|-------|----|----|----|----|-------|-------|
| $T_c(K)$ | 1043 | 1403 | 631 | 293.4 | 219.5 | 89 | 20 | 20 | 32 | 8.7 | 5.7 |

室温以上，只有4种元素是铁磁性的。

但以上面元素为主构成的铁磁性合金和化合物是很多的，它们构成了铁磁性材料的主体，在技术上有着重要作用，例如：

Fe-Ni (Permalloy坡莫合金), Fe-Si, Fe-Co, AlNiCo,

CrO₂, EuO, GdCl₃,

表 1 铁磁性晶体

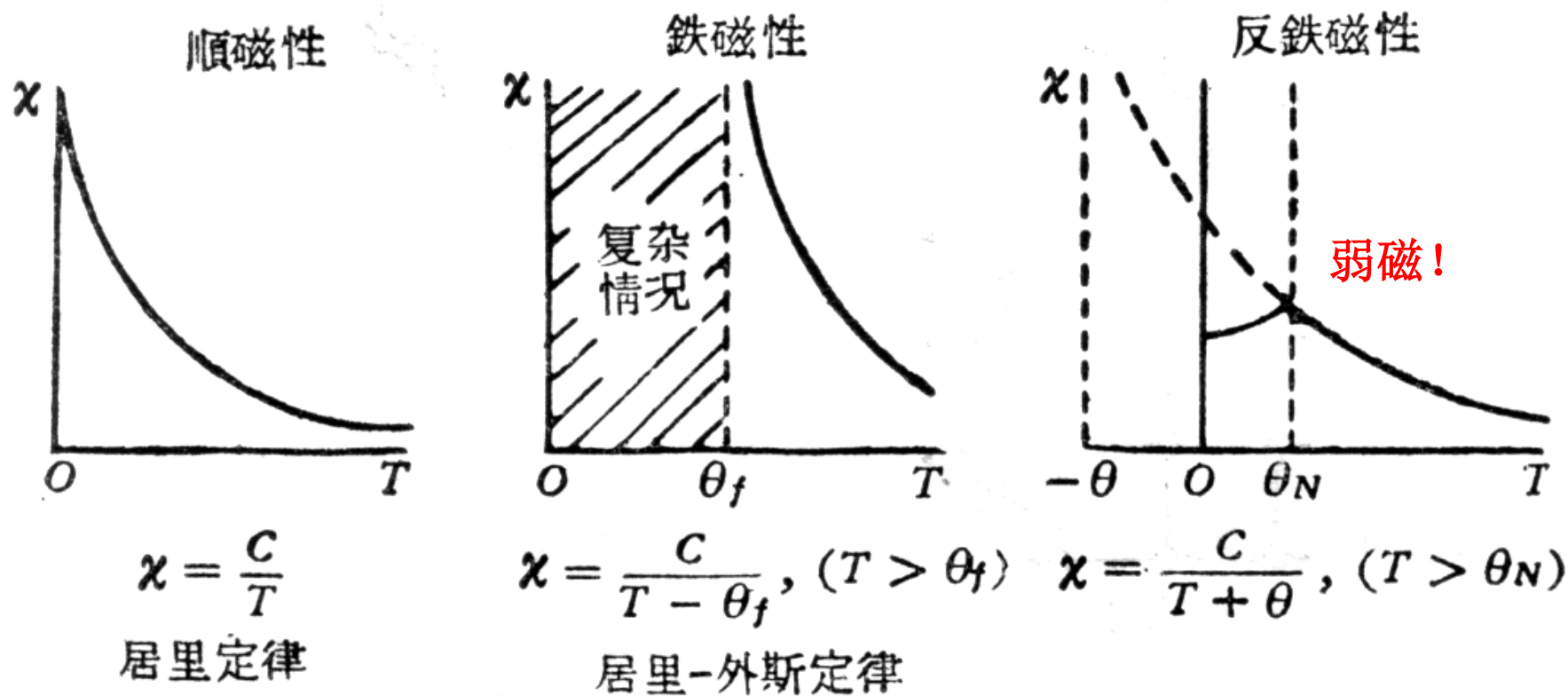
$$M_s(0\text{ K}) = n g_J J \mu_B$$

| 物 质 | 磁化强度 M_s/G | | n_B /化学式单元 (0K) ← - - - - - → | 居里温度 /K |
|--|--------------|------|------------------------------------|------------|
| | 室 温 | 0K | | |
| Fe | 1707 | 1740 | 2.22 | 1043 |
| Co | 1400 | 1446 | 1.72 | 1388 |
| Ni | 485 | 510 | 0.606 | 627 |
| Gd | — | 2060 | 7.63 | 292 |
| Dy | — | 2920 | 10.2 | 88 |
| MnAs | 670 | 870 | 3.4 | 318 |
| MnBi | 620 | 680 | 3.52 | 630 |
| MnSb | 710 | — | 3.5 | 587 |
| CrO ₂ | 515 | — | 2.03 | 386 |
| MnOFe ₂ O ₃ | 410 | — | 5.0 | 573 |
| FeOFe ₂ O ₃ | 480 | — | 4.1 | 858 |
| NiOFe ₂ O ₃ | 270 | — | 2.4 | (858) |
| CuOFe ₂ O ₃ | 135 | — | 1.3 | 728 |
| MgOFe ₂ O ₃ | 110 | — | 1.1 | 713 |
| EuO | — | 1920 | 6.8 | 69 |
| Y ₃ Fe ₅ O ₁₂ | 130 | 200 | 5.0 | 560 |

见Kittel 固体物理学8版p227，姜书p52也有此数据，稍有差别。

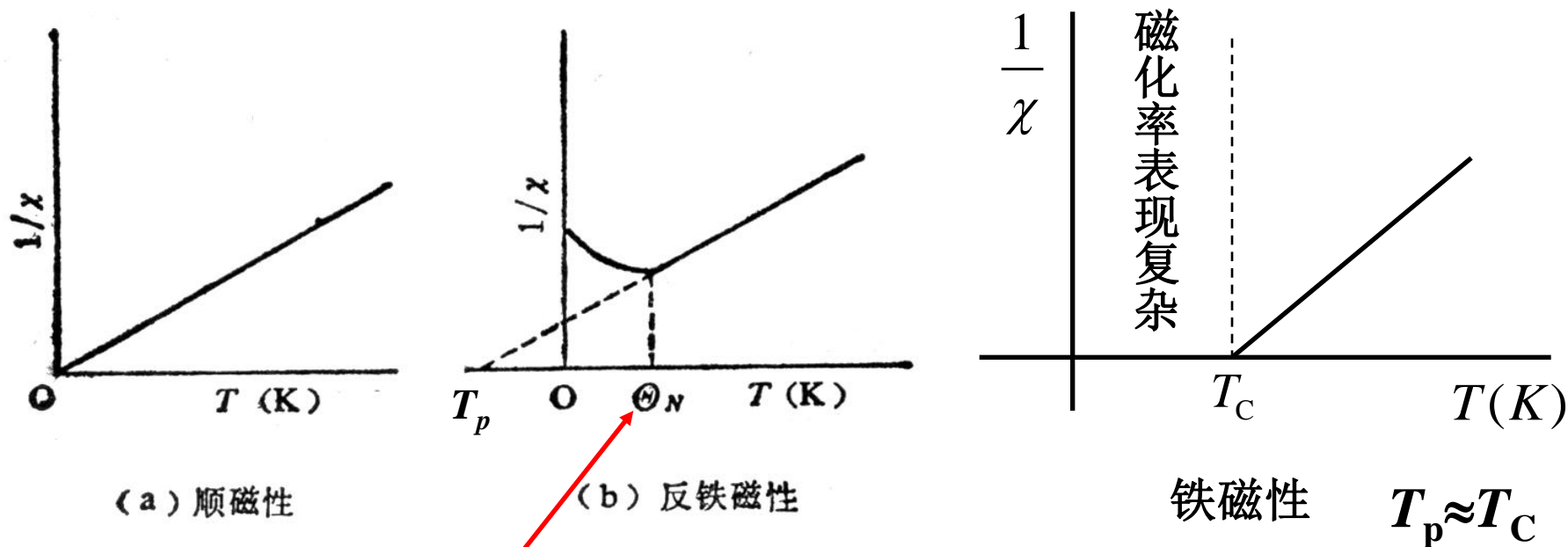
4. 反铁磁性 (Antiferromagnetism)

反铁磁性是1936年首先由法国科学家Neel从理论上预言、1938年发现，1949年被中子实验证实的，它的基本特征是存在一个磁性**转变温度**，在此点磁化率温度关系出现**峰值**。



三种磁介质的磁化率对温度的依赖关系曲线示意图。

文献中也常绘成磁化率倒数和温度关系：（见应用磁学P9）



低温下表现为反铁磁性的物质，超过磁性转变温度（一般称作Neel温度）后变为顺磁性的，其磁化率温度关系服从居里-外斯定律：

注意与铁磁性的区别！

$$\chi = \frac{C}{T + T_p}$$

Ba₂LnSbO₆ and Sr₂LnSbO₆ (Ln=Dy, Ho, Gd) double perovskites: Lanthanides in the geometrically frustrating fcc lattice

Karunadasa et al. PNAS, Vol. 100, P8097 (2003).

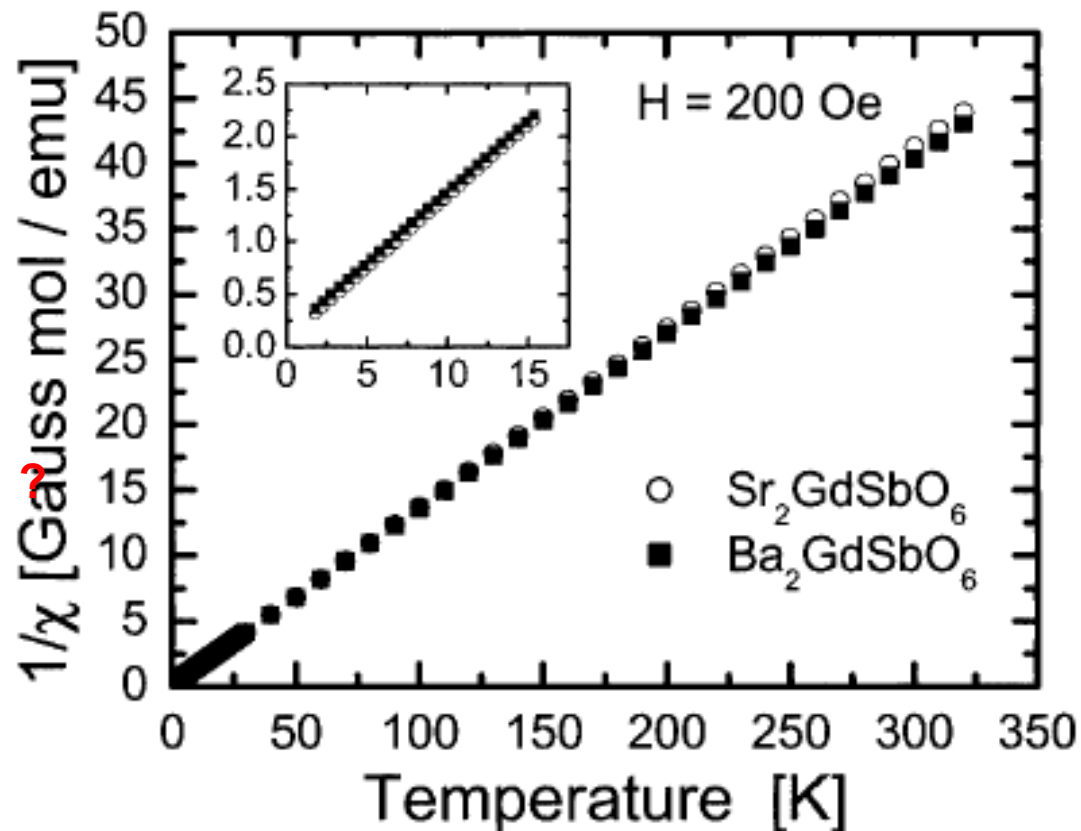


Fig. 8. Temperature dependence of the inverse magnetic susceptibilities for $\text{Ba}_2\text{GdSbO}_6$ and $\text{Sr}_2\text{GdSbO}_6$. (Inset) Detail of the low-temperature region.

反铁磁物质主要是一些过渡族元素的氧化物、卤化物、硫化物，如：

FeO , MnO , NiO , CoO , Cr_2O_3 ,

FeCl_2 , FeF_2 , MnF_2 ,

FeS , MnS

右图是1938年测到的 MnO 磁化率温度曲线，它是被发现的第一个反铁磁物质，转变温度 122 K。

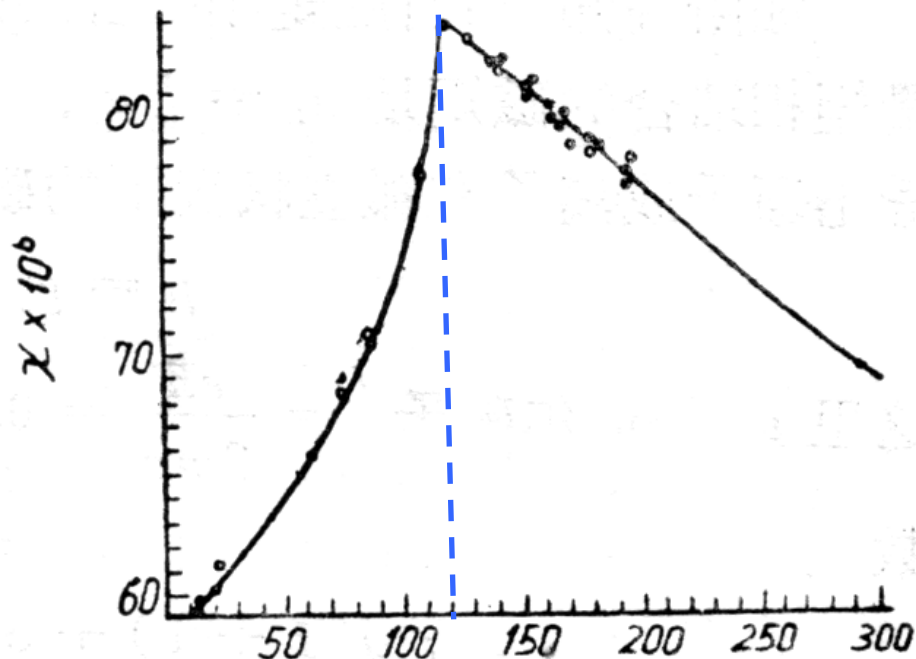


图 3.4 MnO (粉末状样品)的磁化率对温度的实验曲线。

表 2 反铁磁性晶体

不是晶体吧？

| 物 质 | 顺磁离子 晶 格 | 转变温度 T_N/K | 居里-外斯 T_p θ/K | θ/T_N | $\frac{\chi(0)}{\chi(T_N)}$ |
|-------------------|-------------|-----------------|---------------------------|--------------|-----------------------------|
| MnO | 面心立方 | 116 | 610 | 5.3 | 2/3 |
| MnS | 面心立方 | 160 | 528 | 3.3 | 0.82 |
| MnTe | 六角分层 | 307 | 690 | 2.25 | |
| MnF ₂ | 体心四方 | 67 | 82 | 1.24 | 0.76 |
| FeF ₂ | 体心四方 | 79 | 117 | 1.48 | 0.72 |
| FeCl ₂ | 六角分层 | 24 | 48 | 2.0 | <0.2 |
| FeO | 面心立方 | 198 | 570 | 2.9 | 0.8 |
| CoCl ₂ | 六角分层 | 25 | 38.1 | 1.53 | |
| CoO | 面心立方 | 291 | 330 | 1.14 | |
| NiCl ₂ | 六角分层 | 50 | 68.2 | 1.37 | |
| NiO | 面心立方 | 525 | ~2000 | ~4 | |
| <u>Cr</u> | 体心立方 | 308 | | | |

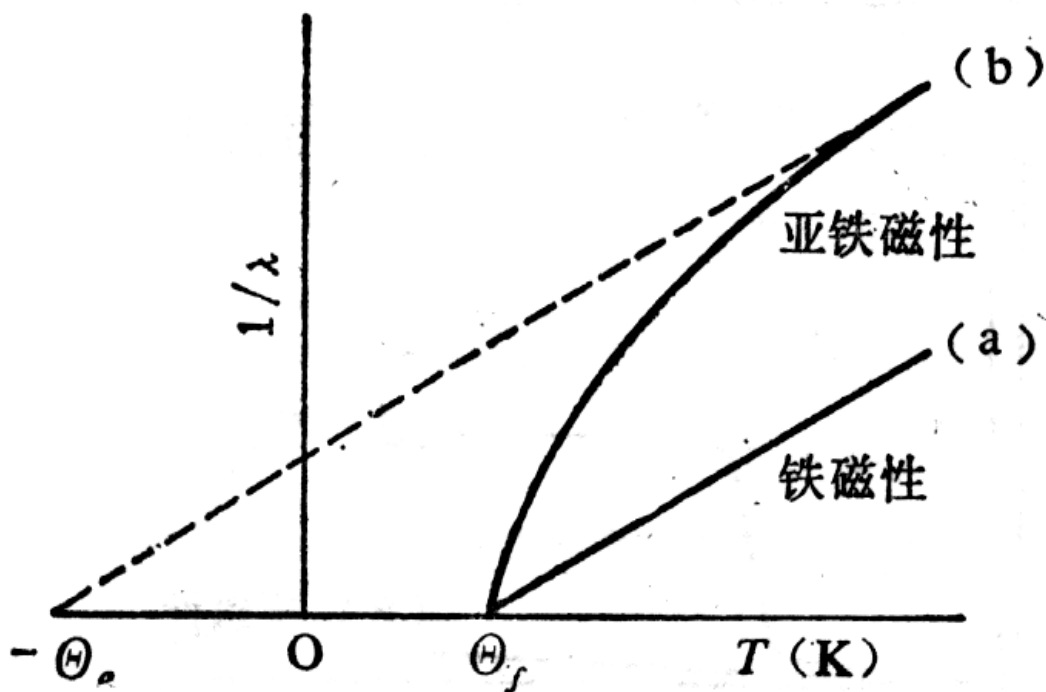
该表取自Kittel 书2005中文版p236，从中看出反铁磁物质的
转变温度一般较低，只能在低温下才观察到反铁磁性。

5. 亚铁磁性 (Ferrimagnetism)

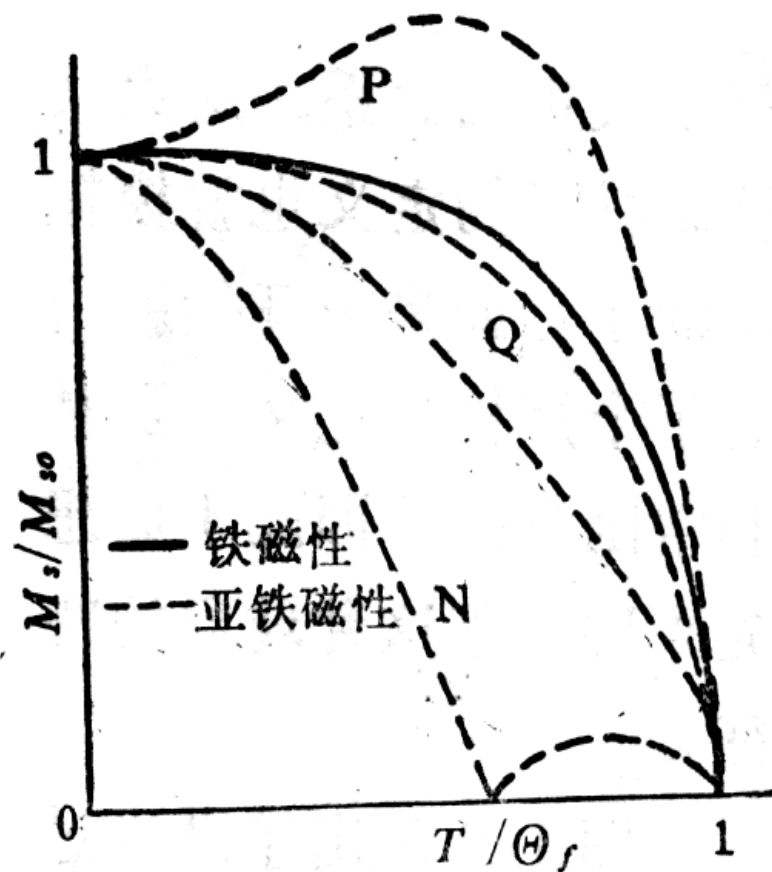
人类最早发现和利用的强磁性物质天然磁石 Fe_3O_4 就是亚铁磁性物质，上世纪30~40年代开始在此基础上人工合成了一些具有亚铁磁性的氧化物，但其宏观磁性质和铁磁物质相似，很长时间以来，人们并未意识到它的特殊性，1948年 Neel在反铁磁理论的基础上创建了亚铁磁性理论后，人们才认识到这类物质的特殊性，在**磁结构**的本质它和**反铁磁**物质相似，但**宏观表现**上却更接近于**铁磁**物质。对这类材料的研究和利用克服了金属铁磁材料电阻率低的缺点，极大地推动了磁性材料在高频和微波领域中的应用，成为今日磁性材料用于信息技术的主体。**强磁！**

铁磁性和亚铁磁性的宏观区别

磁化率倒数和温度关系



饱和磁化强度温度关系



亚铁磁物质的磁化率和磁化强度一般比铁磁物质低，但其电阻率要高得多。

亚铁磁物质主要是一些人工合成的含过渡族元素或稀土元素的某些特定结构的氧化物，例如：

尖晶石结构： Fe_3O_4 , MnFe_2O_4 , CoFe_2O_4

石榴石结构： $\text{A}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, (A=Y,Sm,Gd,Dy,Ho,Er,Yb)

磁铅石结构： $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$,

钙钛矿结构： LaFeO_3 (不是吧！)

五种主要磁性的原子磁距分布特点

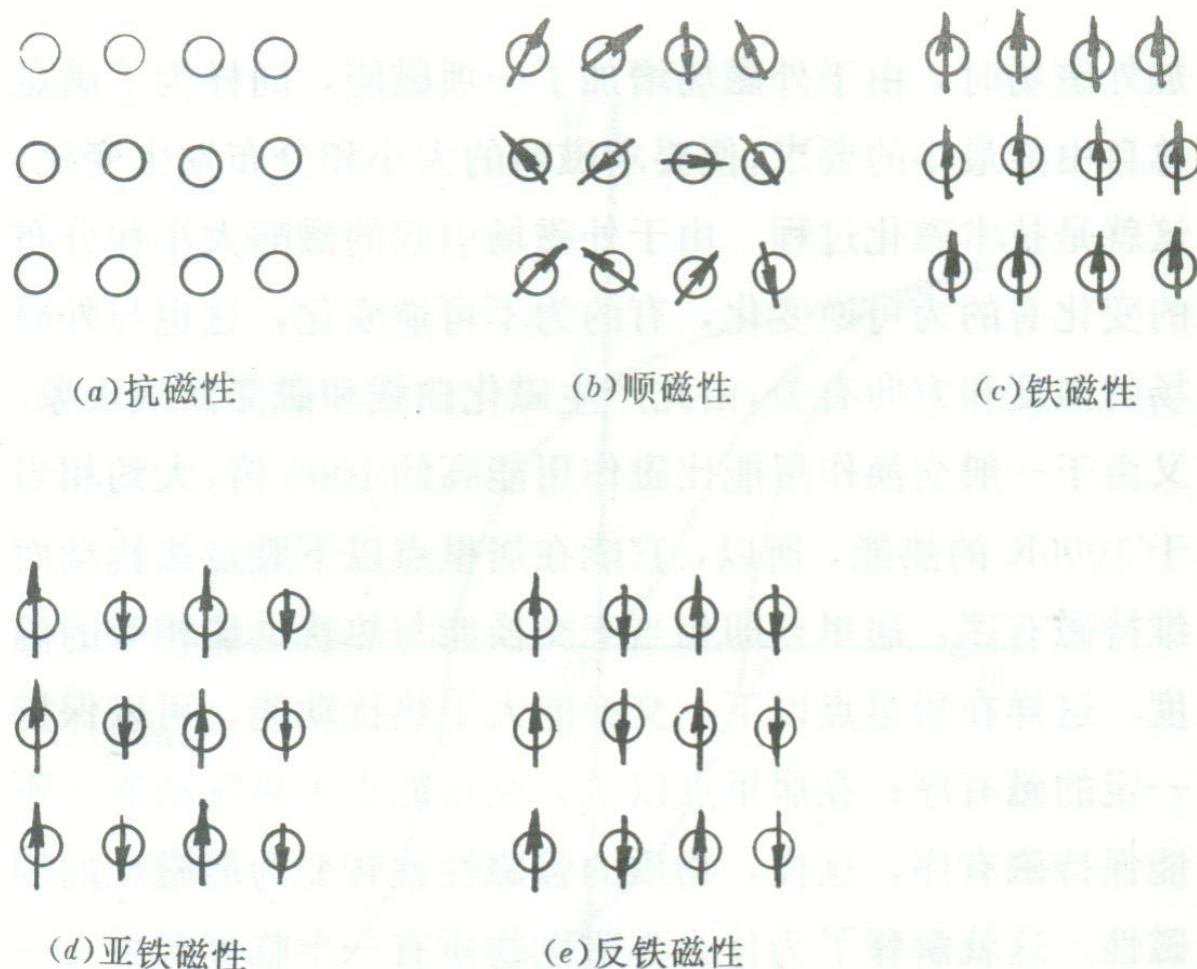


图 1-5 几种磁性示意图：

(a) 抗磁性 (b) 顺磁性

(c) 铁磁性 (d) 亚铁磁性

(e) 反铁磁性 (○——原子, ↑——原子磁矩)

小结

1. 把晶体中的磁性归为五类并分析出它们的起因是人类对物质磁性认识的一次飞跃，1950年前后出版了第一批以解释五种磁性起因为主的现代磁学理论专著，标志着磁学成为一个独立完整的学科。它极大地推动了20世纪后半叶磁性材料的基础研究和开发利用。50年后的今天，我们不但对上述五种磁性有了更深入的认识，而且发现了一些新的磁结构。

2. 严格说来上面的分类是针对物质磁性质进行的，同一物质在不同的温度区域可以呈现出不同的磁类型，而且与其晶体结构有密切关系：例如室温附近的金属铁为铁磁性，超过居里温度（1040 K）后变为顺磁性，它受到高于 1.5×10^{10} Pa的高压时，其结构从bcc变为hcp,磁性变为非铁磁性。我们只可以说常温常压下铁是铁磁性物质。

上面几种磁有序结构，都是共线的，或平行，或反平行。20世纪70年代后，主要在稀土金属和合金里发现了一些非共线结构，在微粉和纳米磁性材料里，在非晶材料里，也都发现了一些新的结构类型，它们极大地丰富了我们物质磁性的认识。

6. 螺旋型磁结构(Helimagnetism)

20世纪70年代后，随着稀土元素的研究和观测技术的提高，人们又在晶状材料中发现了很多**非共线的磁结构**，即在这些材料的不同原子层中的原子磁矩或在原子层平面内、或在与原子平面成一定角度的锥面内，**以一定的旋转角度做螺旋式排列**（见下页图）产生平面螺旋磁性或锥面螺旋磁性，通称螺旋型磁结构。虽然在磁性结构上，它和铁磁性、反铁磁性有所不同，但其宏观表现上是相似的。

例如：Gd： $T < 221\text{ K}$ ，是平面型简单铁磁性。

$221\text{ K} < T < 228\text{ K}$ ，是平面型螺旋反铁磁性。

Multiferroics: noncollinear spin-spiral systems

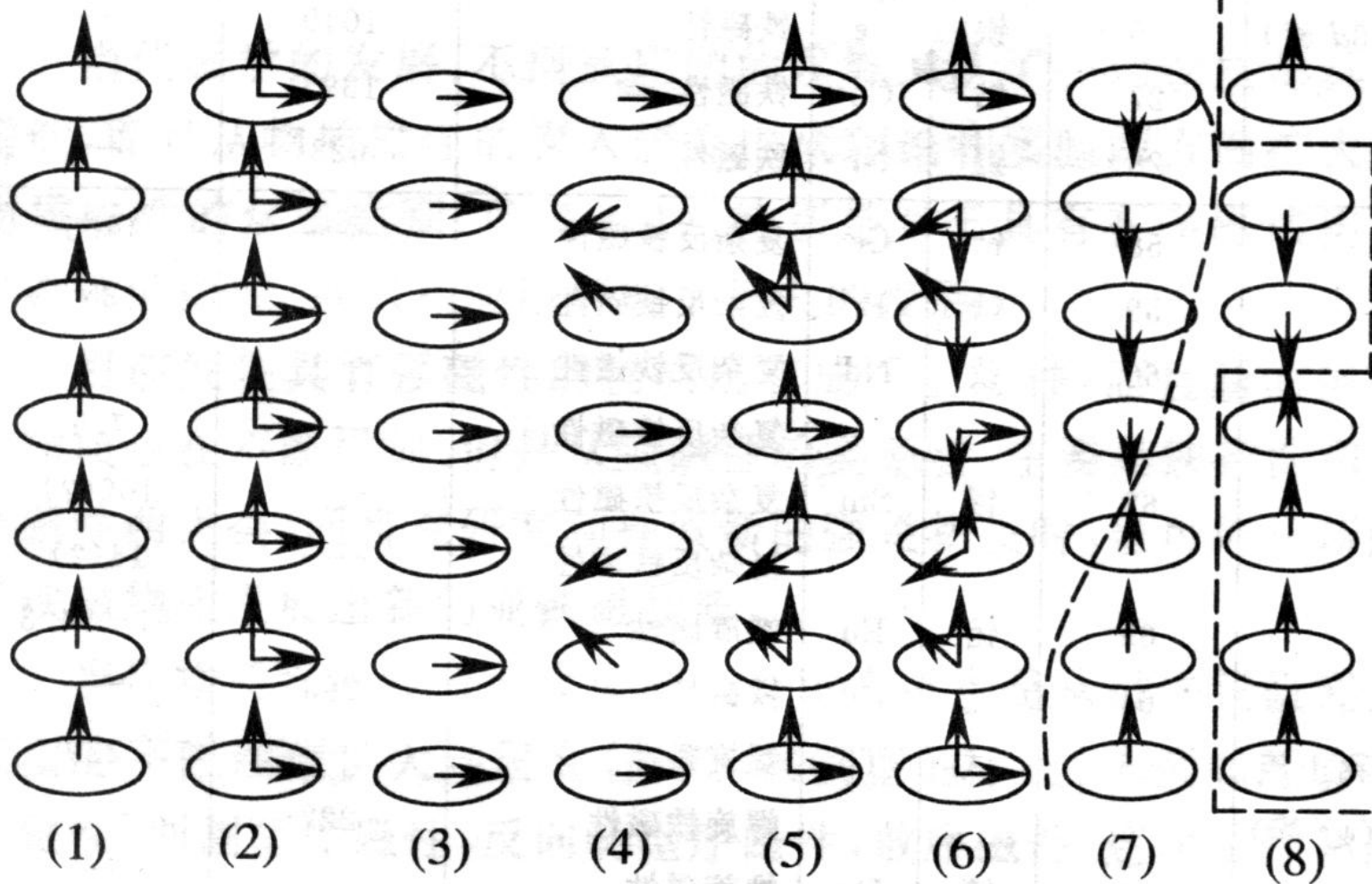
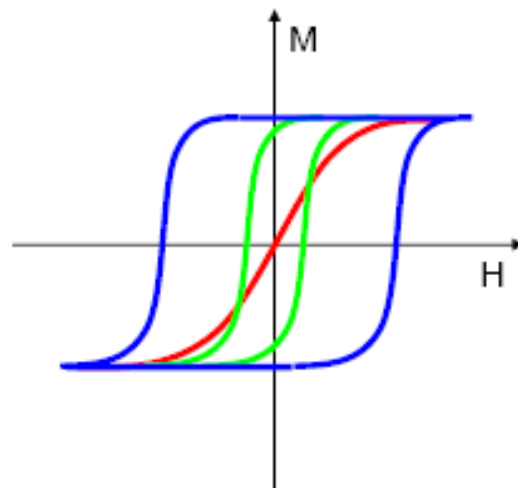
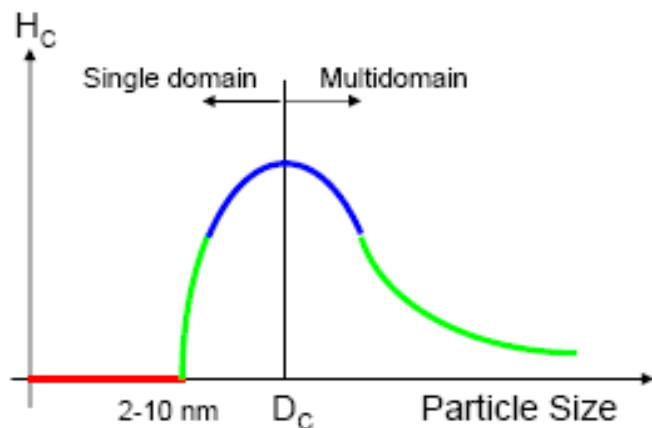


图 4.3 若干简单和复杂序磁性示意图

- (1) 轴型简单铁磁性, (2) 锥形简单铁磁性,
 (3) 面型简单铁磁性, (4) 面型螺旋反铁磁性,
 (5) 锥型螺旋铁磁性, (6) 锥型螺旋反铁磁性,
 (7) 轴型调制反铁磁性, (8) 轴型反向畴亚铁磁性

7. 超顺磁性 (Superparamagnetism)

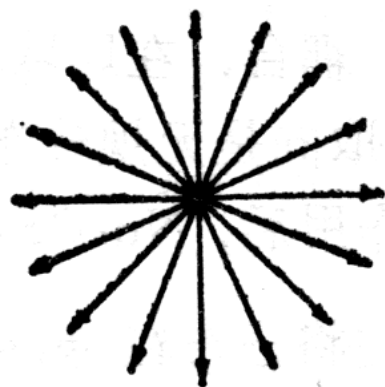
当铁磁颗粒减小到临界尺寸以下(1~10 nm), 微粒的各向异性能远小于热运动能量, 微粒的磁化矢量不再有确定的方向时, 铁磁粒子的行为类似于顺磁性一样。这些磁性颗粒系统的总磁性叫做**超顺磁性**。普通顺磁性是具有固有磁矩的原子或分子在外磁场中的取向, 而**超顺磁性是均匀磁化的单畴粒子的原本无序取向的磁化矢量在外磁场中的取向**。每个单畴粒子包含较大数目的原子所以有大得多的磁矩。



Superpara-:
High M_s , no M_R ;
Para- ?

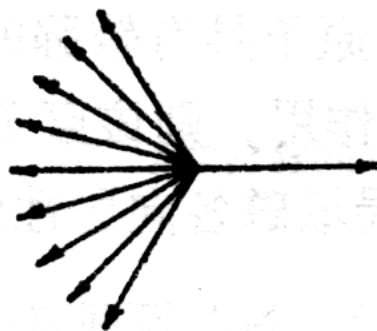
8. 散磁性

这是在某些**非晶材料**中发现的一种磁结构，由于非晶材料中原子磁矩间的间距有一定分布，从而使得原子磁矩不再有一致的排列，而是有了一定的分散排列，这种虽然分散但仍有序的磁矩排列称作散磁性，按其基本趋向又可以细分为**散铁磁性**、**散反铁磁性**和**散亚铁磁性**。



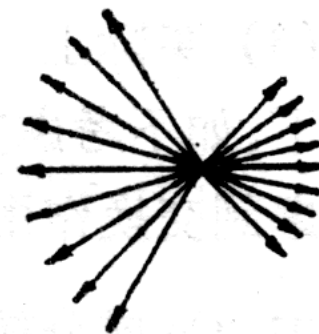
TbAg

(a)



DyCo

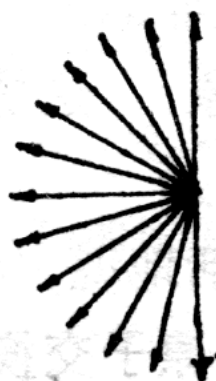
(c)



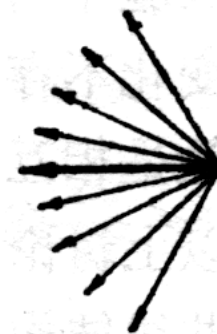
DyFe



NdFe



DyNi



NdCo

(b)

姜书p117

图2.56 (a) 散反铁磁性; (b) 散铁磁性; (c) 散亚铁磁性。

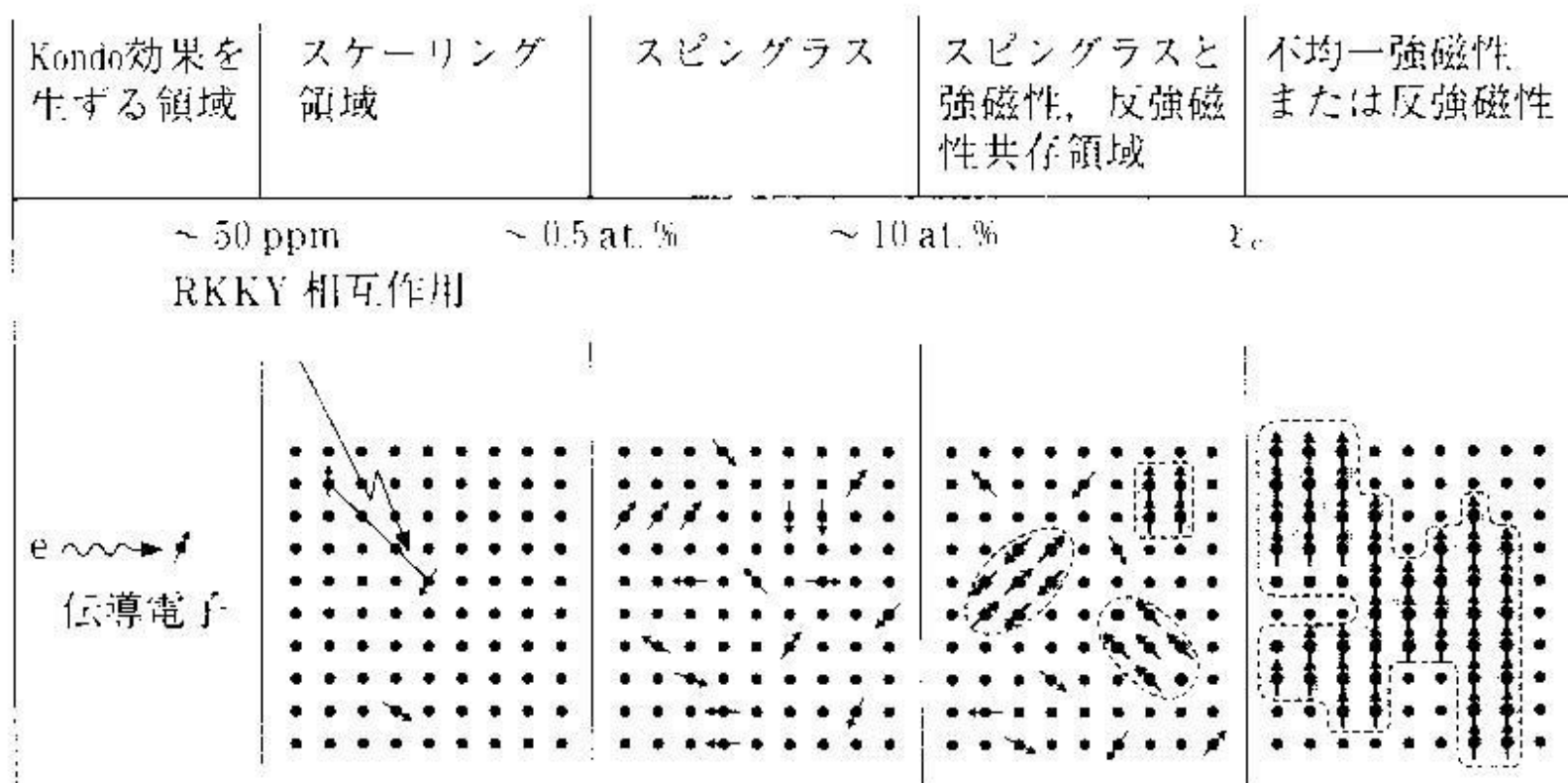
9. 其它 在抗磁性基体中掺入磁性原子，随浓度的逐渐增加，会出现各种磁性现象：

近藤效应

自旋玻璃态

混磁性

不均匀铁磁性



5 - 40 図 スピングラス状態を中心とした組成の増大によるスピン状態の変遷 [26] の(1)

表 2.1 物质的磁性分类^[1]

| 物 态 磁 序 | 电 子 磁 性 | | | | | 原子核磁性 |
|------------------|------------|-------------|------------|-----------|---------------|-----------------------|
| | 晶态系统 | | 非晶态 系统 | 磁微粒 系统 | 磁稀释 系统 | |
| | 磁矩共线 排列 | 磁矩非共 线排列 | | | | |
| 磁无序 | 抗磁性 顺磁性 | | 抗磁性 顺磁性 | —— 顺磁性 | —— 顺磁性 | 核抗磁性 核顺磁性 (核磁性) |
| 磁 有 序 | 铁磁性 | 非共线 铁磁性 | 散铁磁性 | 超铁磁性 | 自旋玻璃 (玻磁性) | 核铁磁性 |
| | 反铁磁性 | 非共线 反铁磁性 | 散反铁 磁性 | 超反铁 磁性 | 混磁性 | 核反铁 磁性 |
| | 亚铁磁性 | 非共线 亚铁磁性 | 散亚铁 磁性 | —— | | 核亚铁 磁性 |
| | 超顺磁性 | | 超顺磁性 | 超顺磁性 | 超顺磁性 | |

物质磁性分类是一个复杂问题，存在着不同观点

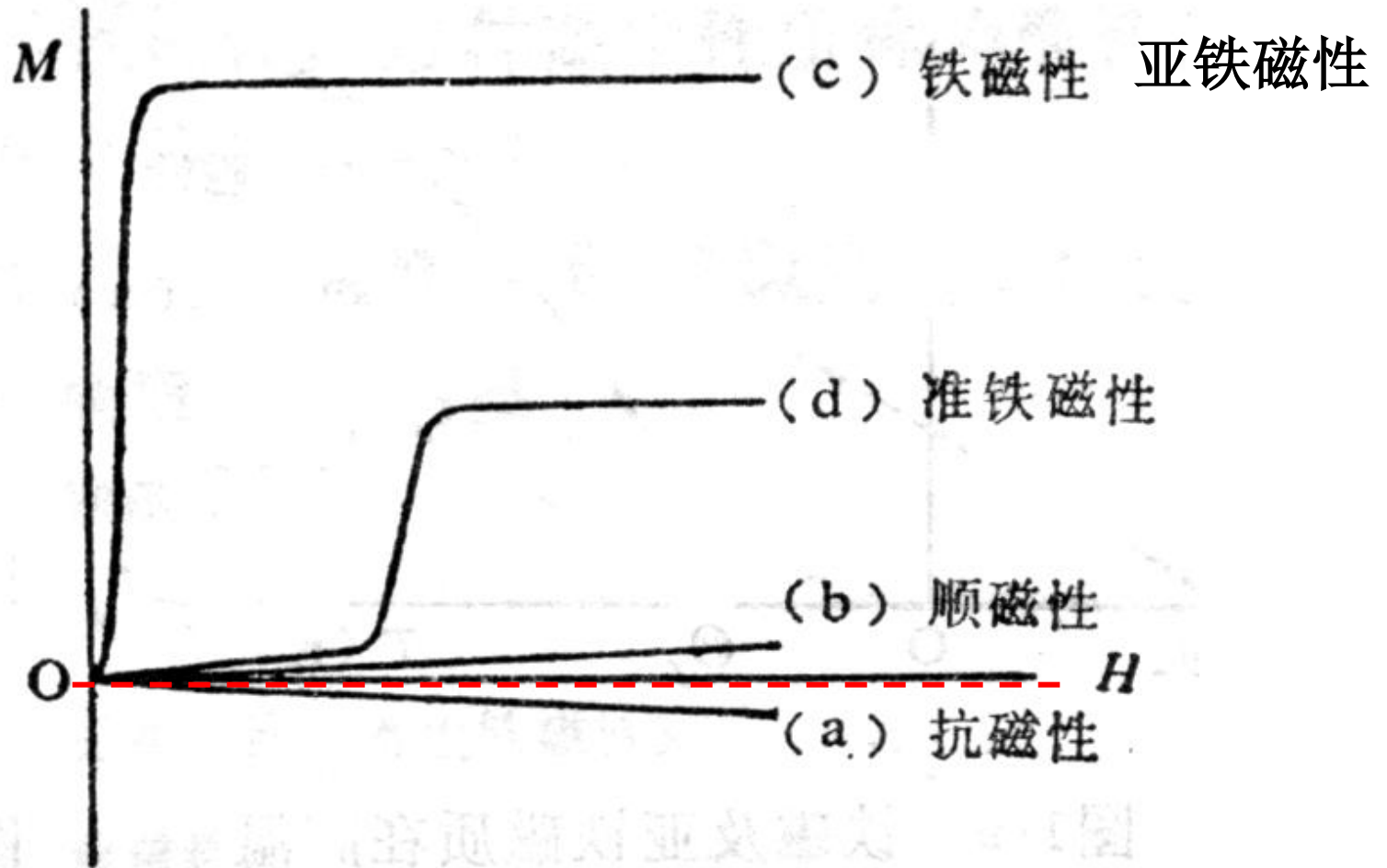
(见应用磁学一书p11)

表1·1 物质的磁性分类

| | | |
|-----|---|--------------|
| 铁磁性 | { | 铁磁性 |
| | | 亚铁磁性 |
| | | 弱铁磁性 (寄生铁磁性) |
| | { | 准铁磁性 |
| 顺磁性 | { | 顺磁性 |
| | | 反铁磁性 |
| | | 螺旋磁性 |
| 抗磁性 | { | 抗磁性 |
| | | 完全抗磁性 |

这是一种弱磁场中显示顺磁性，超过某一磁场值后，显示铁磁性的材料。

各种磁性的磁化曲线特征



见《应用磁学》P9

Kittel 《固体物理导论》一书对**磁有序**结构的描述：

见2005年版

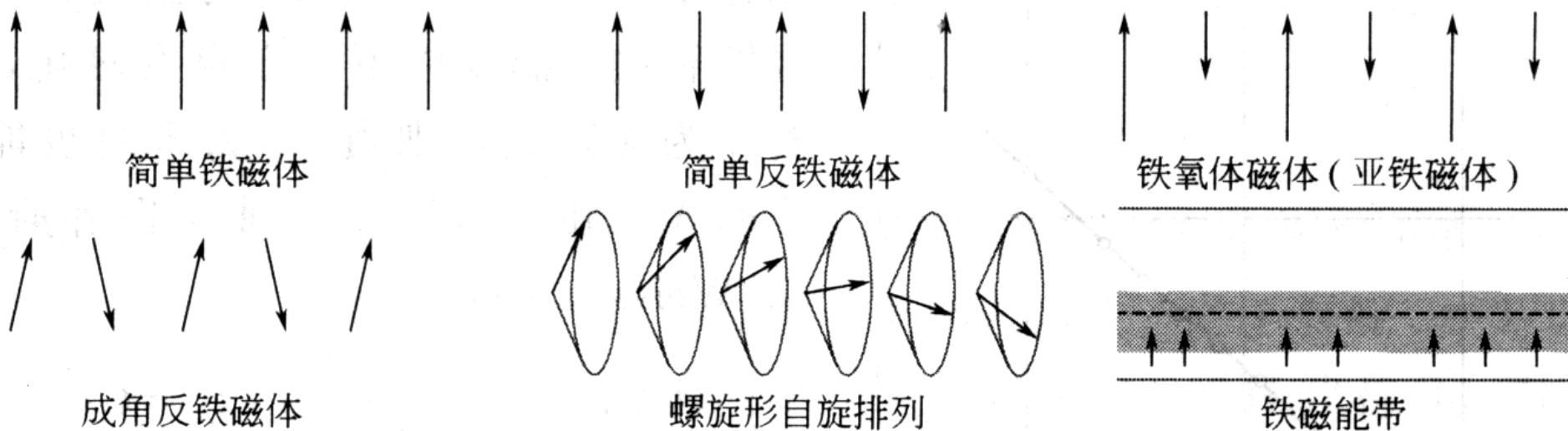


图 1 电子自旋的有序排列。

二. 强磁材料的宏观磁性质

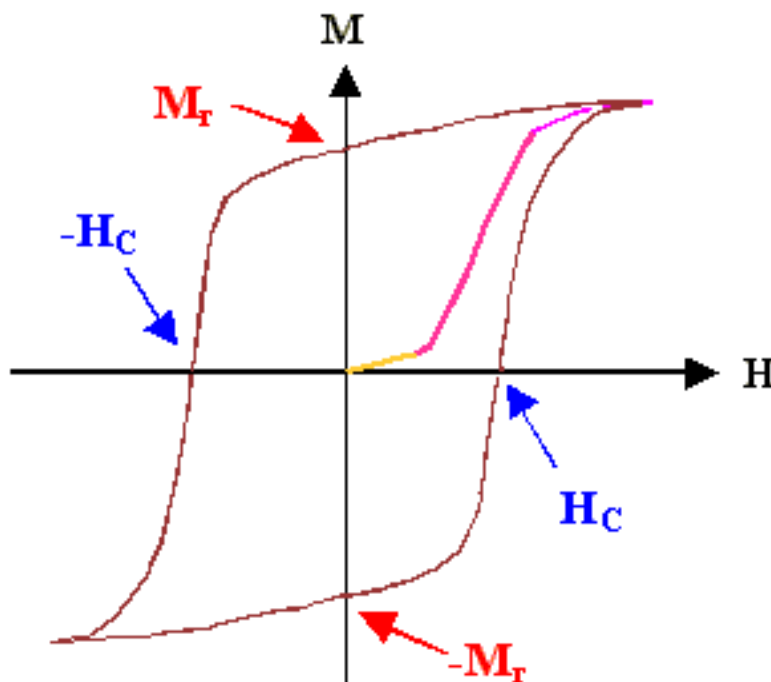
铁磁/亚铁磁物质在磁场中表现出强烈的磁性，它们的磁化率约为 $1\sim 10^5$ ，在技术上有着重大应用，我们通称为**强磁性材料**。它们在磁场中的行为（技术磁化过程）也是磁性物理研究的重要内容。

1. 退磁状态和退磁方法
2. 磁化曲线: M_s ; μ_a ; μ_{\max}
3. 磁滞回线: B_r, M_r, H_c
4. 饱和磁化强度-温度关系，居里温度 T_c
5. 磁能积 $(BH)_{\max}$
6. 静磁能
7. 强磁材料按组成与结构的分类
8. 强磁材料的应用

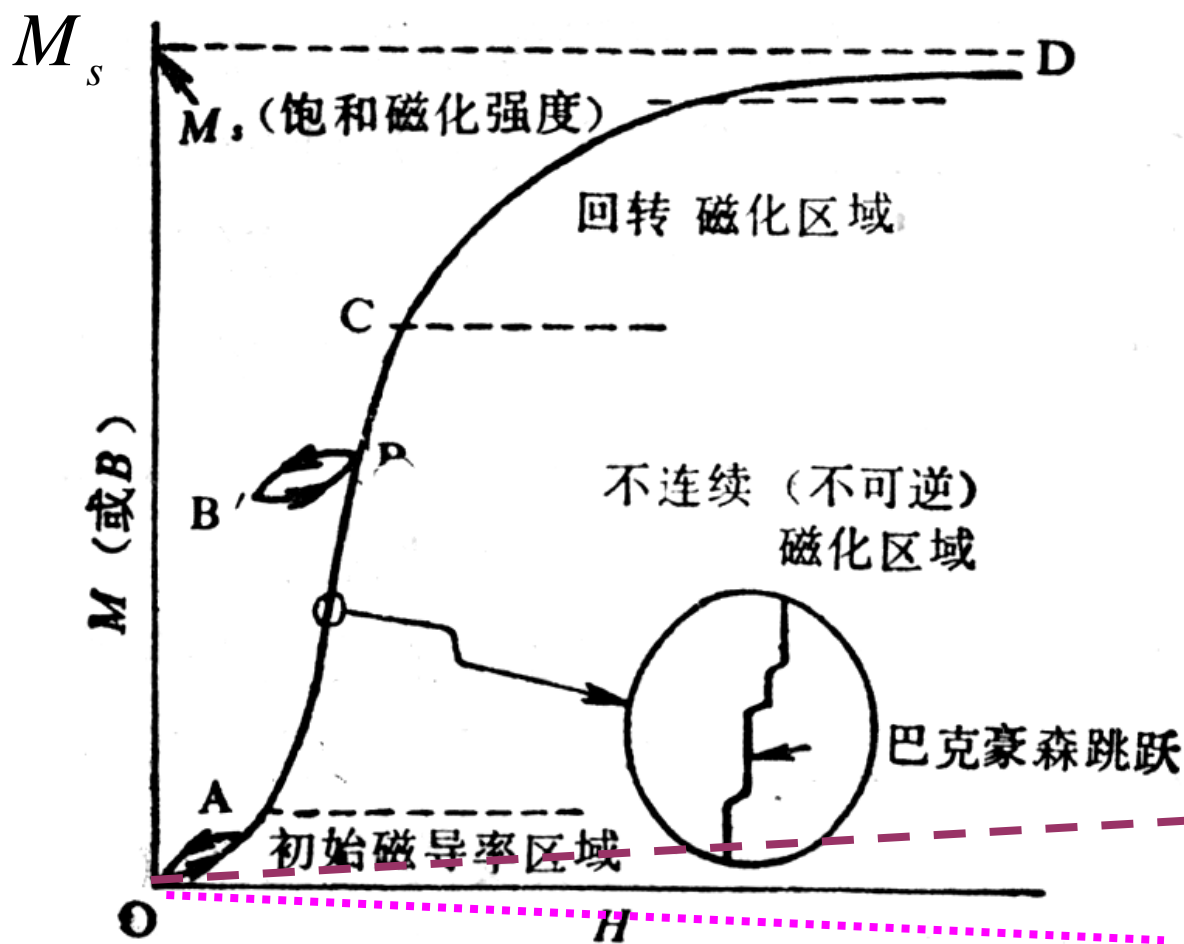
1. 退磁状态和退磁方法

无外磁场作用下，强磁体磁化强度 $M = 0$ 的状态。这是我们讨论材料磁性能时必须统一的参考点。

在测量材料磁化曲线前可以通过交流退磁；形变退磁；热退磁等方法，使材料达到退磁状态。



2.磁化曲线 反映材料特性的基本曲线，从中可以得到标志材料的参量：饱和磁化强度 M_s 、起始磁化率 χ_a 和最大磁化率 χ_m



M_s 可以理解为该温度下的自发磁化强度 M_0

顺磁性物质磁化曲线

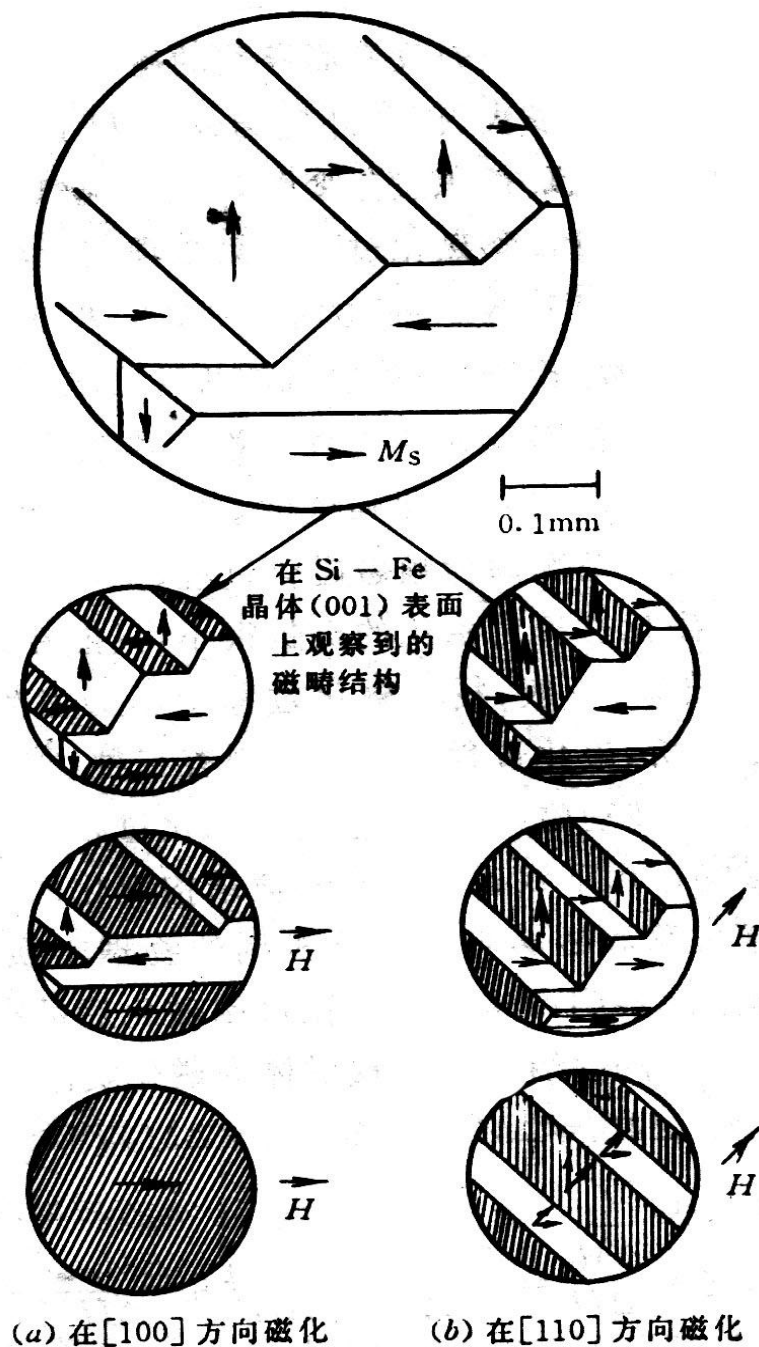
铁磁质的初始磁化曲线

抗磁性物质磁化曲线

铁磁体的磁化过程

低于居里温度，形成自发磁化的小区域——**磁畴**。为了降低退磁能，磁畴磁化矢量不同取向，总磁化强度为零，处于退磁状态。

施加磁场后，磁畴结构发生变化，在磁场方向出现磁化强度。



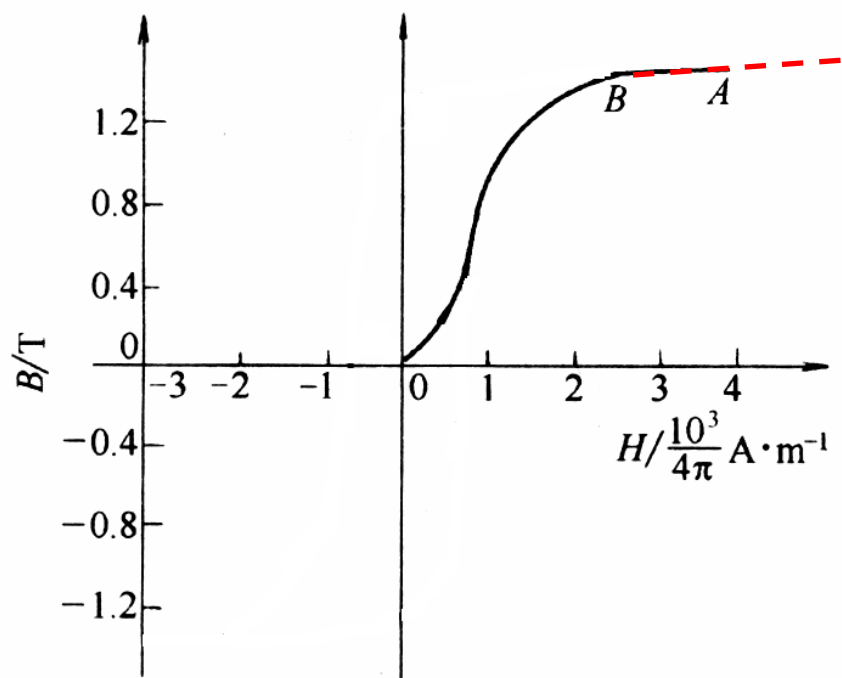
或从**B-H**曲线上得到:

$$B = \mu_0(M + H)$$

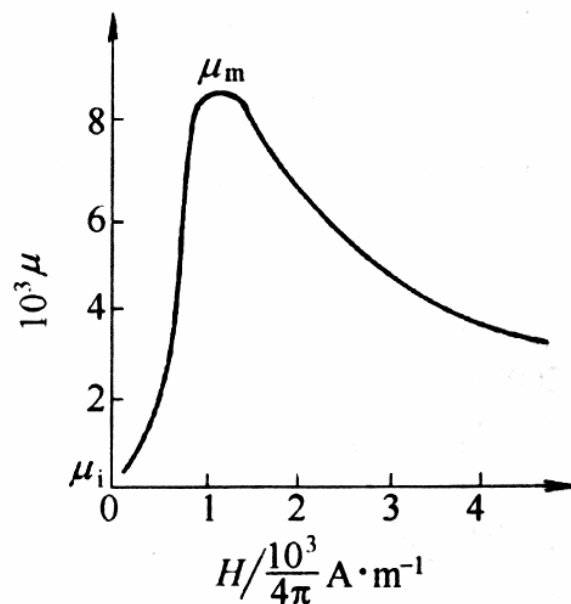
起始磁导率 $\mu_a = \frac{1}{\mu_0} \lim_{H \rightarrow 0, \Delta H \rightarrow 0} \frac{B}{H}$

最大磁导率 $\mu_{\max} = \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{B}{H} \right)_{\max}$

B无饱和!



铁的磁化曲线和磁滞回线

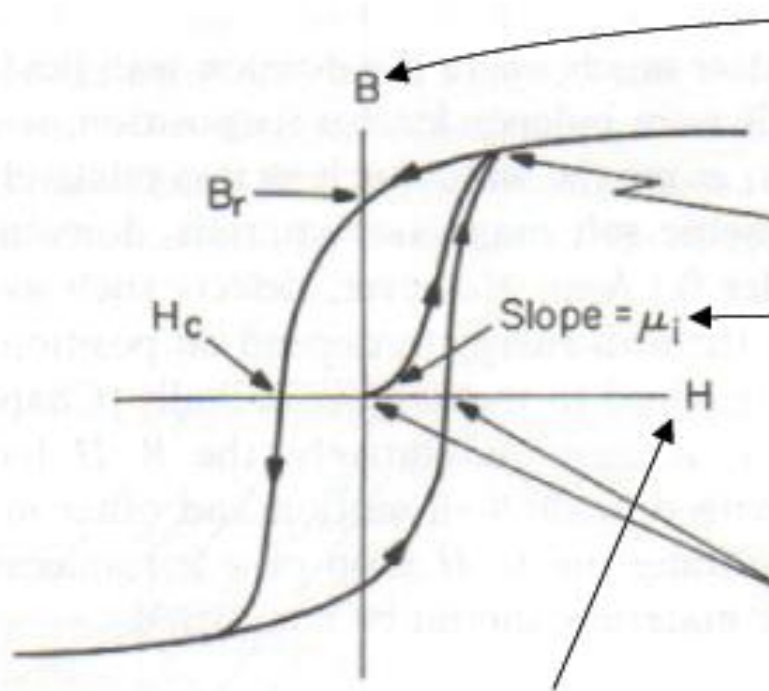


铁的磁导率对磁场的依赖性
(μ_i 为初始磁导率; μ_m 为最大磁导率)

3. 磁滞回线

剩余磁化强度 M_r ，矫顽力 H_c

[RCO] Fig. I.14



Flux density:

$$B = \mu H = \mu_0 (H + M)$$

Permeability:

$$\mu = \Delta B / \Delta H$$

Magnetic Field:

$$H = NI / l$$

B - H 回线和 **M - H** 回线的区别。

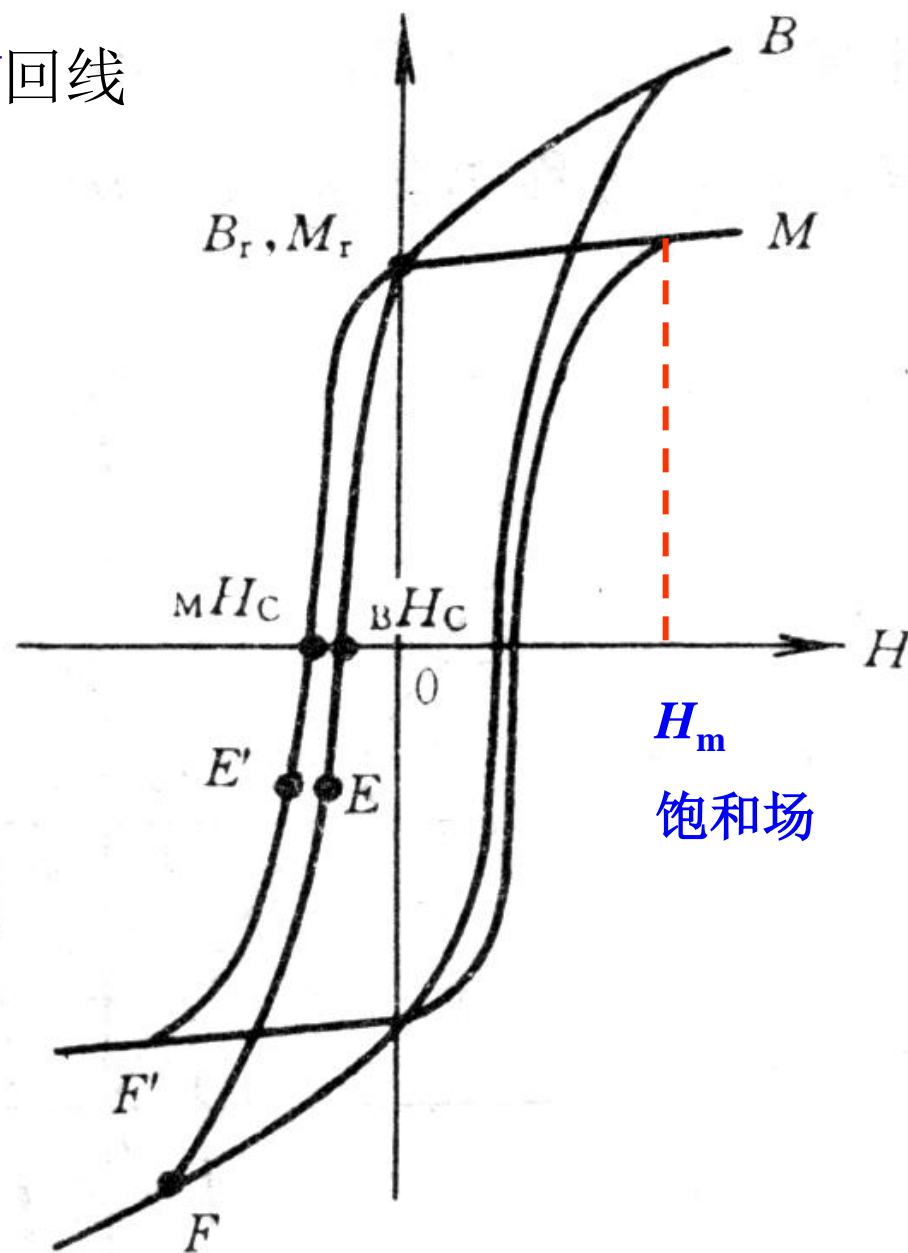


图 1-13 磁性材料的磁滞回线

不同的回线形状反映了不同的磁性质，有着不同的应用。

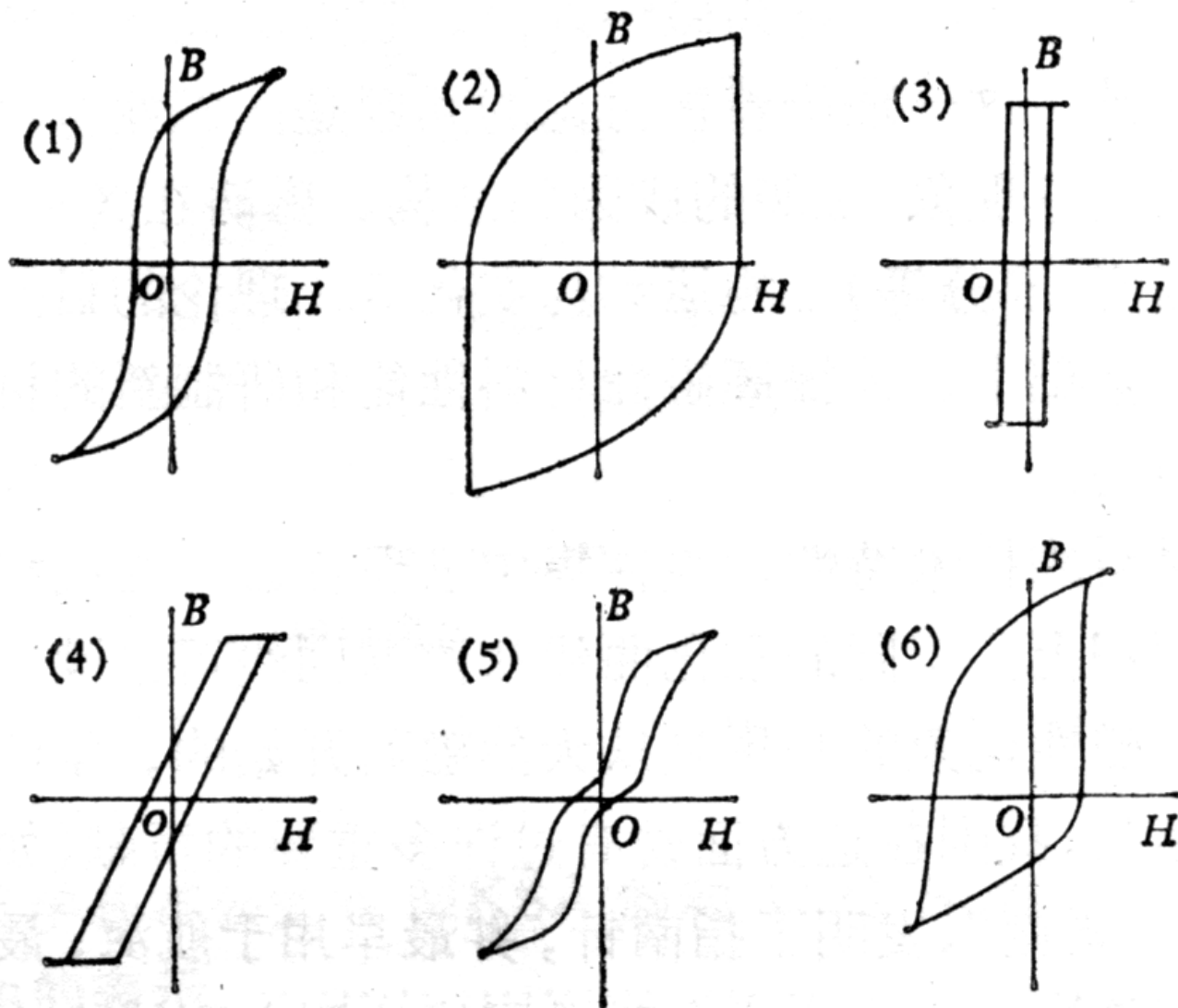
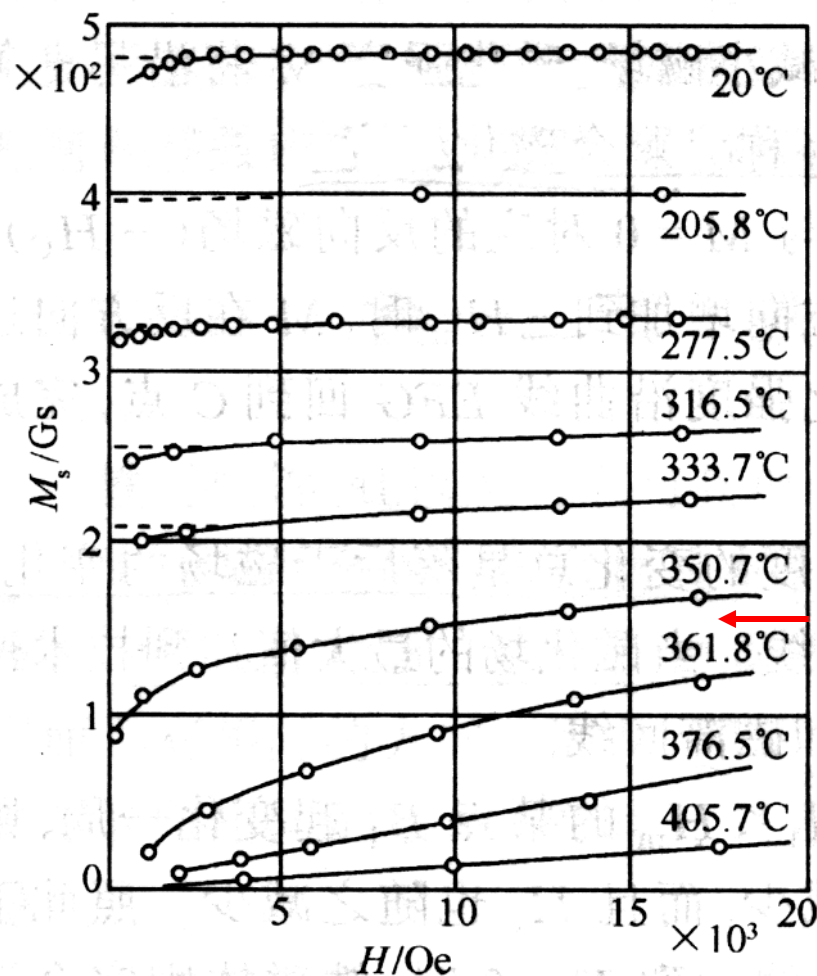


图1 六种不同类型的磁滞回线：
(1)狭长型；(2)肥胖型；(3)长方形；
(4)退化型；(5)蜂腰型；(6)不对称型。

4. 饱和/自发磁化强度-温度关系, 居里温度

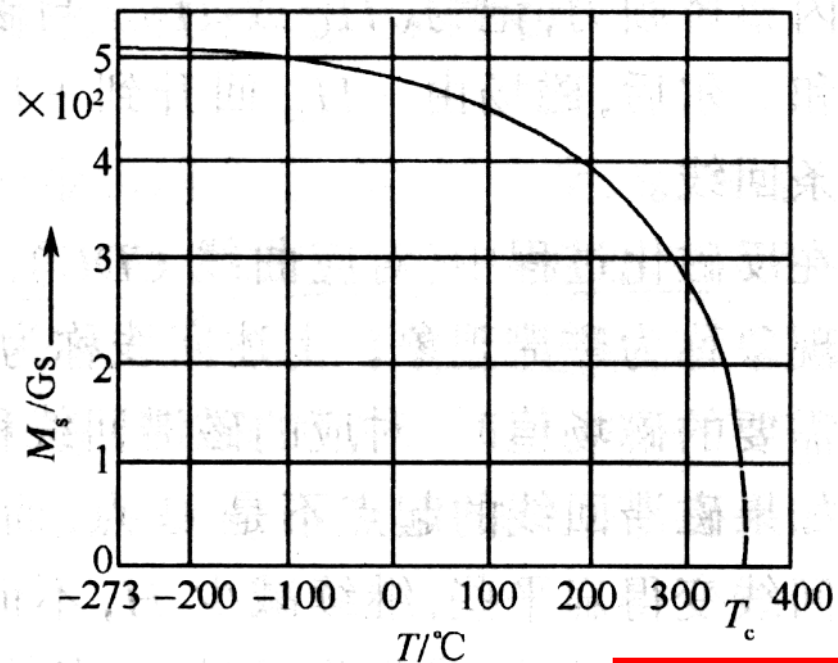


$T < T_c$

$T \approx T_c$

$T > T_c$

$$M_s(0 \text{ K}) = n g_J J \mu_B$$



$$T_c = 354^\circ\text{C}$$

图 1-15 不同温度下 Ni 的磁化曲线
(Weiss-Forrer, 1926)

图 1-16 Ni 的 M_s 与 T 的关系
(Weiss-Forrer, 1926)

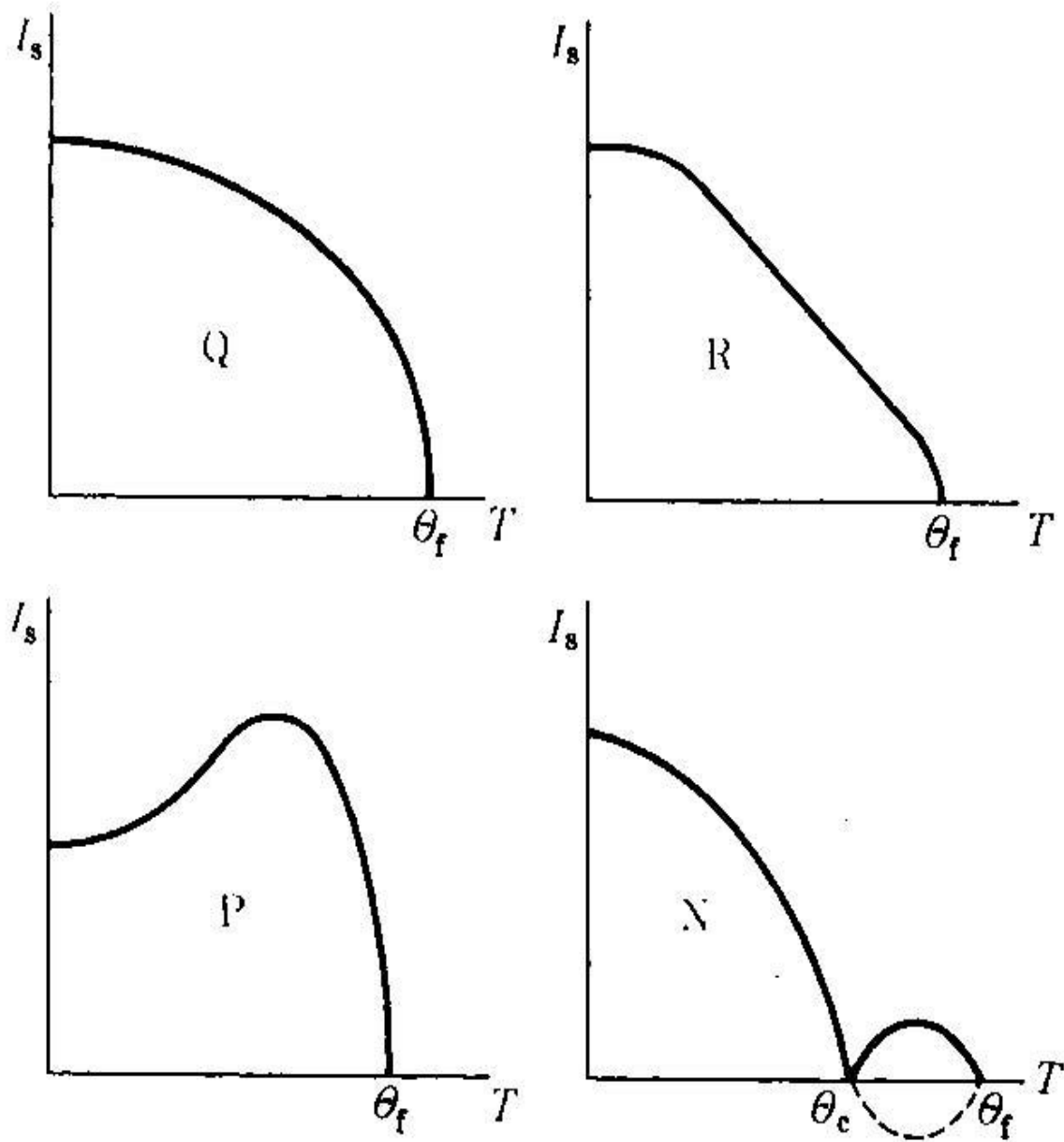


图 7.12 亚铁磁体中自发磁化强度的温度依赖性的四种类型

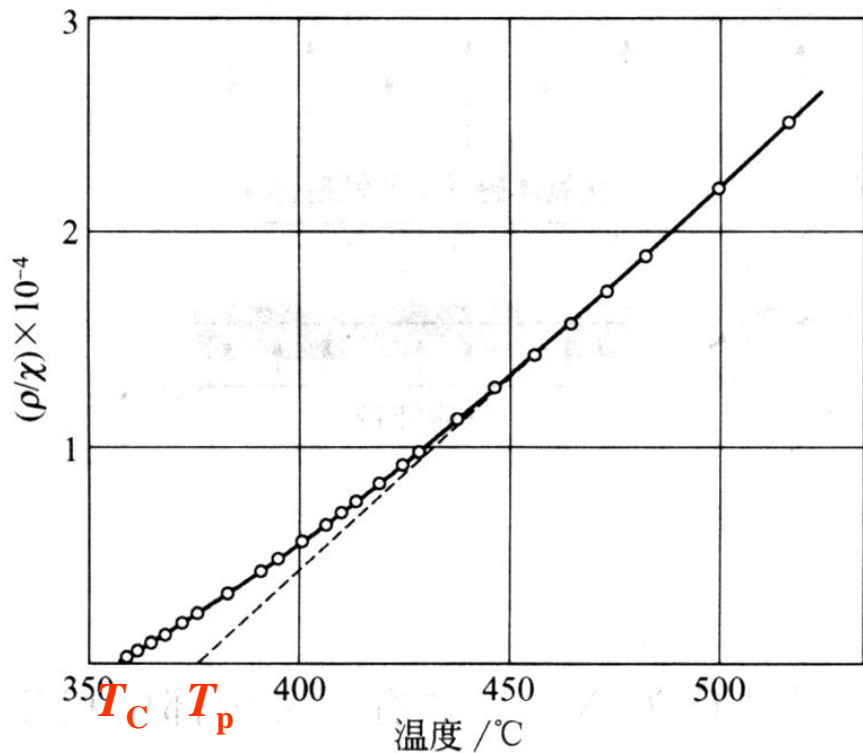


图 2 在居里温度 (358°C) 附近, 每克镍的磁化率的倒数曲线。密度为 ρ 。虚线是高温段的线性外推。引自 P. Weiss and R. Forrer。

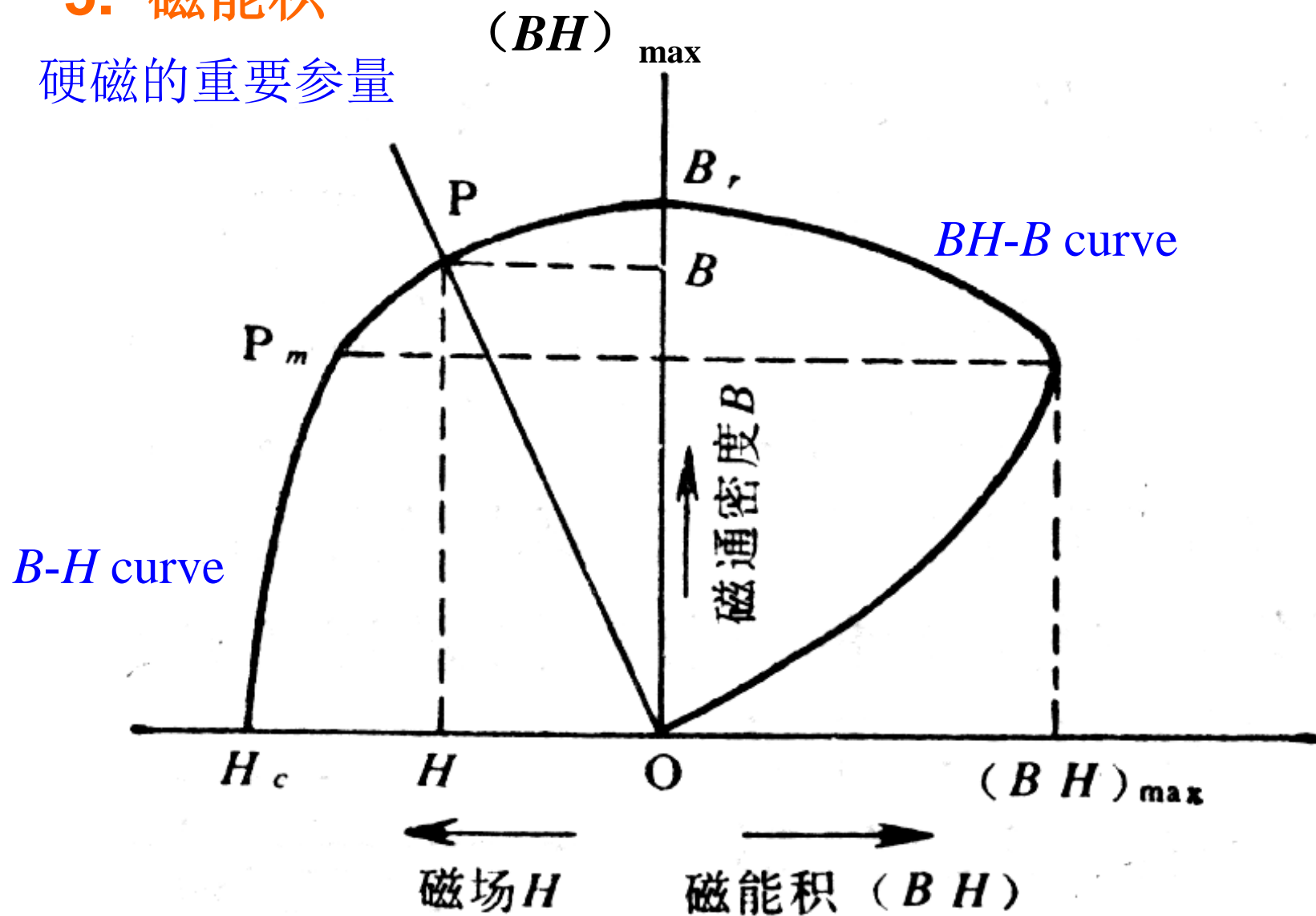
左图见Kittel p224

下表见黄昆书p406

| | Fe | Co | Ni | Gd | Dy | Ho | Er |
|---------------------|------|------|-----|-----|-----|----|----|
| 铁磁居里温度 θ_f K | 1043 | 1388 | 627 | 292 | 85 | 20 | 20 |
| 顺磁居里温度 θ_p K | 1093 | 1428 | 650 | 317 | 154 | 85 | 42 |

5. 磁能积

硬磁的重要参量



永久磁铁的工作状态

6. 静磁能

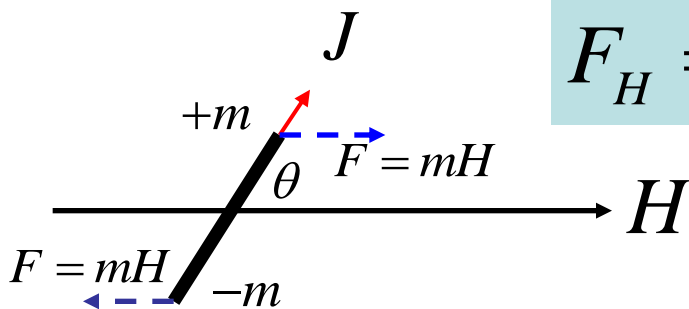
(参考姜书p210-214)

(1) **外磁场能**: 磁极化强度为 \mathbf{J} 的磁体, 处在外磁场 \mathbf{H} 中, 将受到一个力矩作用: $\vec{L} = \vec{J} \times \vec{H}$

该力矩的作用是使磁极化强度和外磁场同向。如果把磁体转动, 使 \mathbf{J} 和 \mathbf{H} 的夹角 θ 增加, 就要对磁体做功, 因而磁体的能量增加, 假定磁性体在外力作用下使其夹角由 θ_0 到 θ , 它所增加的磁势能为:

$$\Delta F_H = \int_{\theta_0}^{\theta} L d\theta = \int_{\theta_0}^{\theta} JH \sin \theta d\theta = -JH \cos \theta + JH \cos \theta_0$$

为方便使用, 取 $\theta_0 = \frac{\pi}{2}$ 为零点, 于是磁性体在外磁场中, **单位体积**的能量为:



$$F_H = -JH \cos \theta = -\vec{J} \cdot \vec{H} = -\mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H}$$

q_m & H

(2) 退磁场/能：被磁化的**非闭合**磁体将在磁体两端产生**磁荷**，如果磁性体内部不均匀，还将产生体磁荷，面磁荷和体磁荷都会在磁性体内部产生磁场，其方向和磁化强度方向相反，有减弱磁化的作用，我们称这一磁场为**退磁场**。

如果磁性体还同时受到外磁场的作用，这时磁性体内部的有效磁场为：

$$\vec{H}_{eff} = \vec{H}_{ex} + \vec{H}_d$$

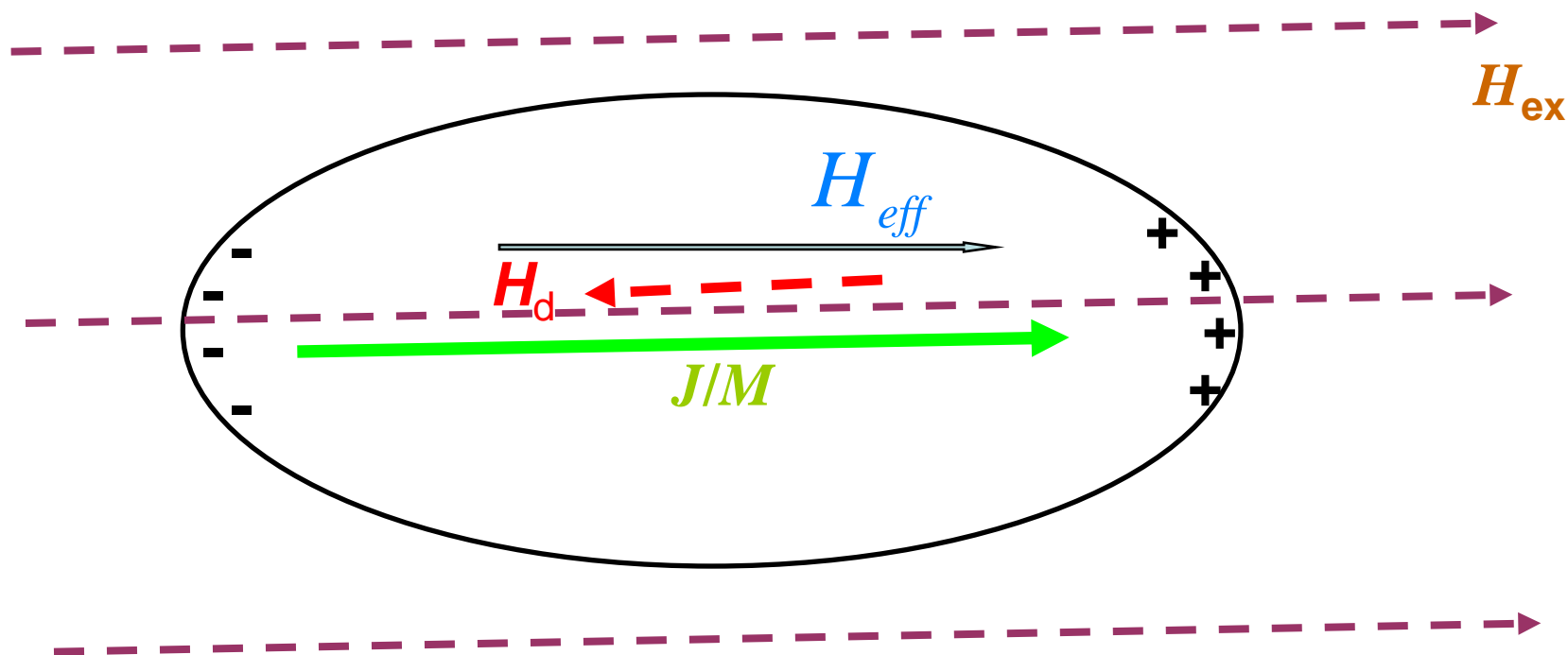
若椭球磁性体磁化是均匀的，则退磁场也是均匀的，可以表示为：

$$\vec{H}_d = -\vec{N} \cdot \vec{M}$$

N 称作**退磁因子**，它的大小与 **M** 无关，只依赖于样品的几何形状及所选取的坐标，一般情况下它是一个二阶张量。

均匀磁化的磁性体中外磁场、退磁场、有效 磁场三者关系示意图

$$\vec{H}_{eff} = \vec{H}_{ex} - N\vec{M}$$



椭球形状样品的磁化是均匀的，我们选取坐标系与椭球的主轴重合，则三个方向的退磁场可以表示为：

$$(H_d)_x = -N_x M_x$$

$$(H_d)_y = -N_y M_y$$

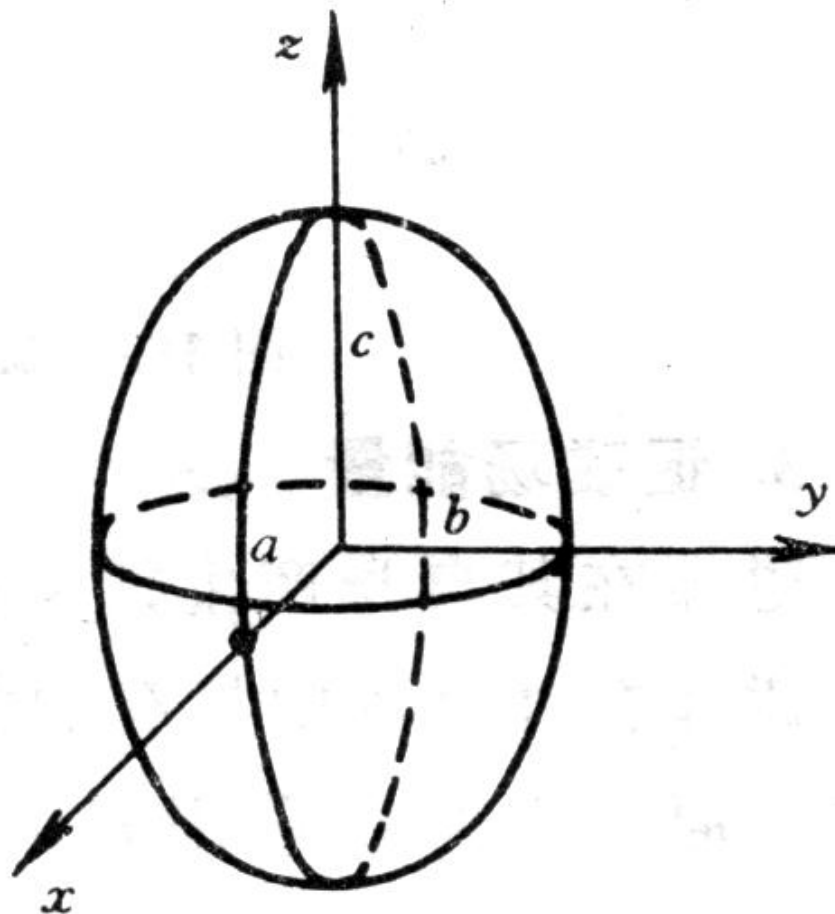
$$(H_d)_z = -N_z M_z$$

$$N_x + N_y + N_z = 1$$

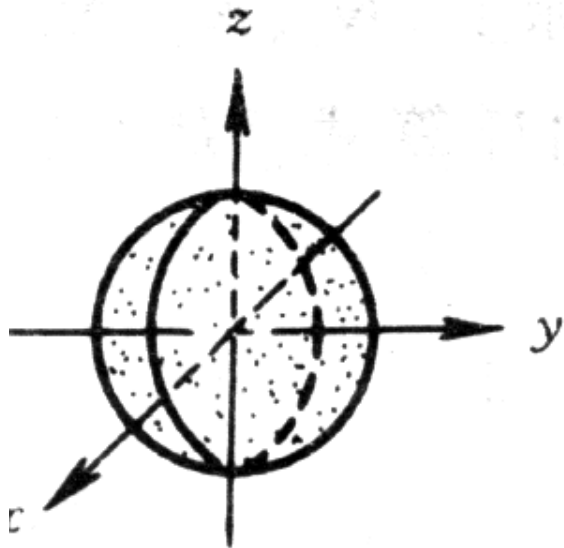
在CGS单位值中

$$N_a + N_b + N_c = 4\pi$$

如果磁性体不是椭球形状，即使在均匀外场中，磁化也是不均匀的，这时退磁场的大小和方向随位置而变，很难用退磁因子来表示。但往往向其靠拢。

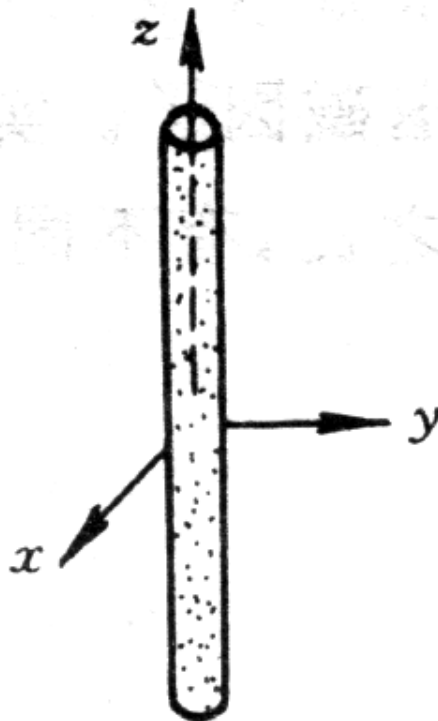


旋转椭球的极限情况：



$$a = b = c$$

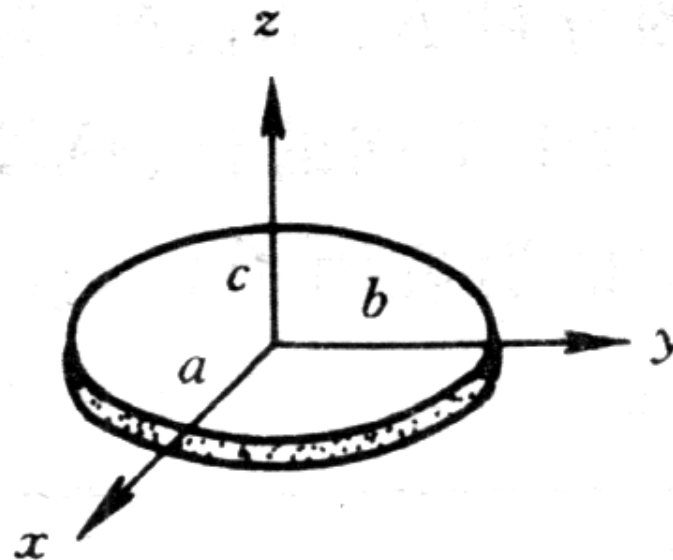
$$N_a = N_b = N_c = \frac{1}{3}$$



$$a = b \ll c$$

$$N_a = N_b = \frac{1}{2},$$

$$N_c \approx 0$$



$$a, b \gg c$$

$$N_a = N_b \approx 0$$

$$N_c = 1$$

显然，磁性体在磁化过程中，也将受到自身退磁场的作用，产生**退磁场能**，它是在磁化强度逐步增加的过程中外界做功逐步积累起来的，**单位体积内**

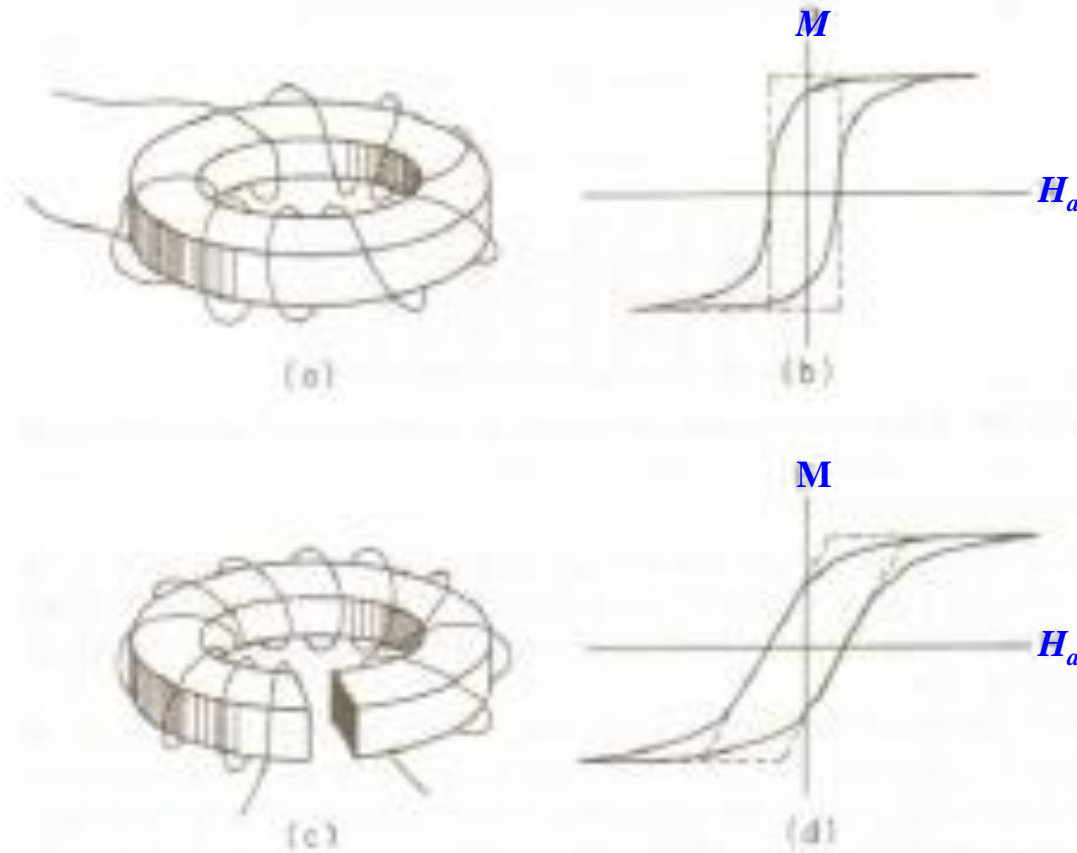
$$F_d = -\int_0^J H_d dJ = -\mu_0 \int_0^M H_d dM$$

对于均匀材料制成的椭球样品，容易得出；

$$F_d = \mu_0 \int_0^M NM dM = \frac{1}{2} \mu_0 NM^2$$

N 是磁化方向的退磁因子。对于非球形样品，沿不同方向磁化时退磁场能大小不同。这种由形状造成的退磁场能随磁化方向的变化，通常也称**形状各向异性能**。**退磁能的存在是自
发磁化后的强磁体出现磁畴的主要原因。**

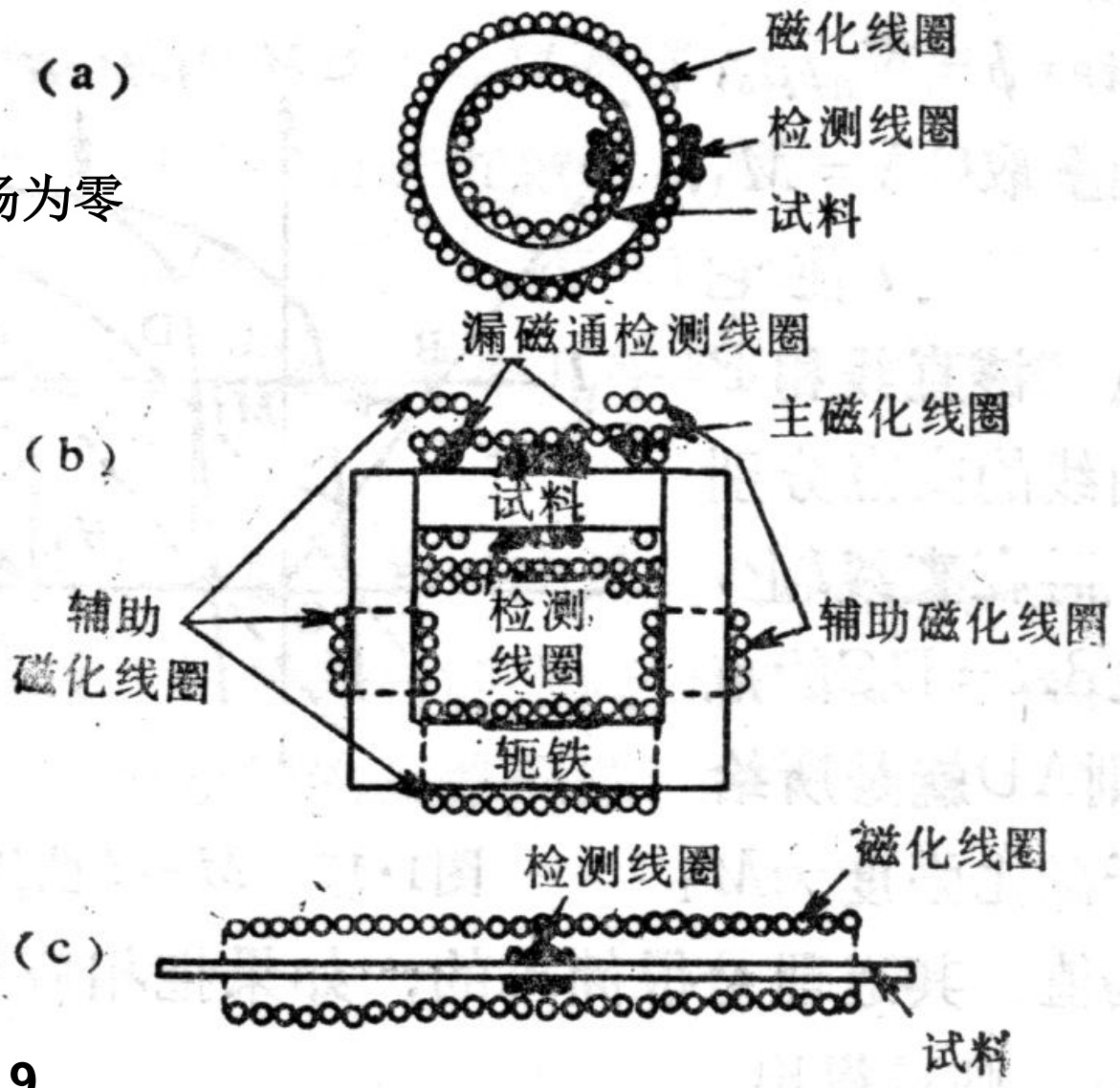
退磁场对样品磁性能的影响是明显的：



有退磁场时曲线更倾斜

所有材料性能表给出的磁导率等数值都是针对**有效磁场**的数值，材料性能的实际测量中往往是**外磁场**，必须尽量克服退磁场的影响。

环状样品退磁场为零



(a) 环形试料法 (b) 磁导率法 (c) 棒状试料法

图1.16 排除退磁场影响后, 各种磁化性质测量法

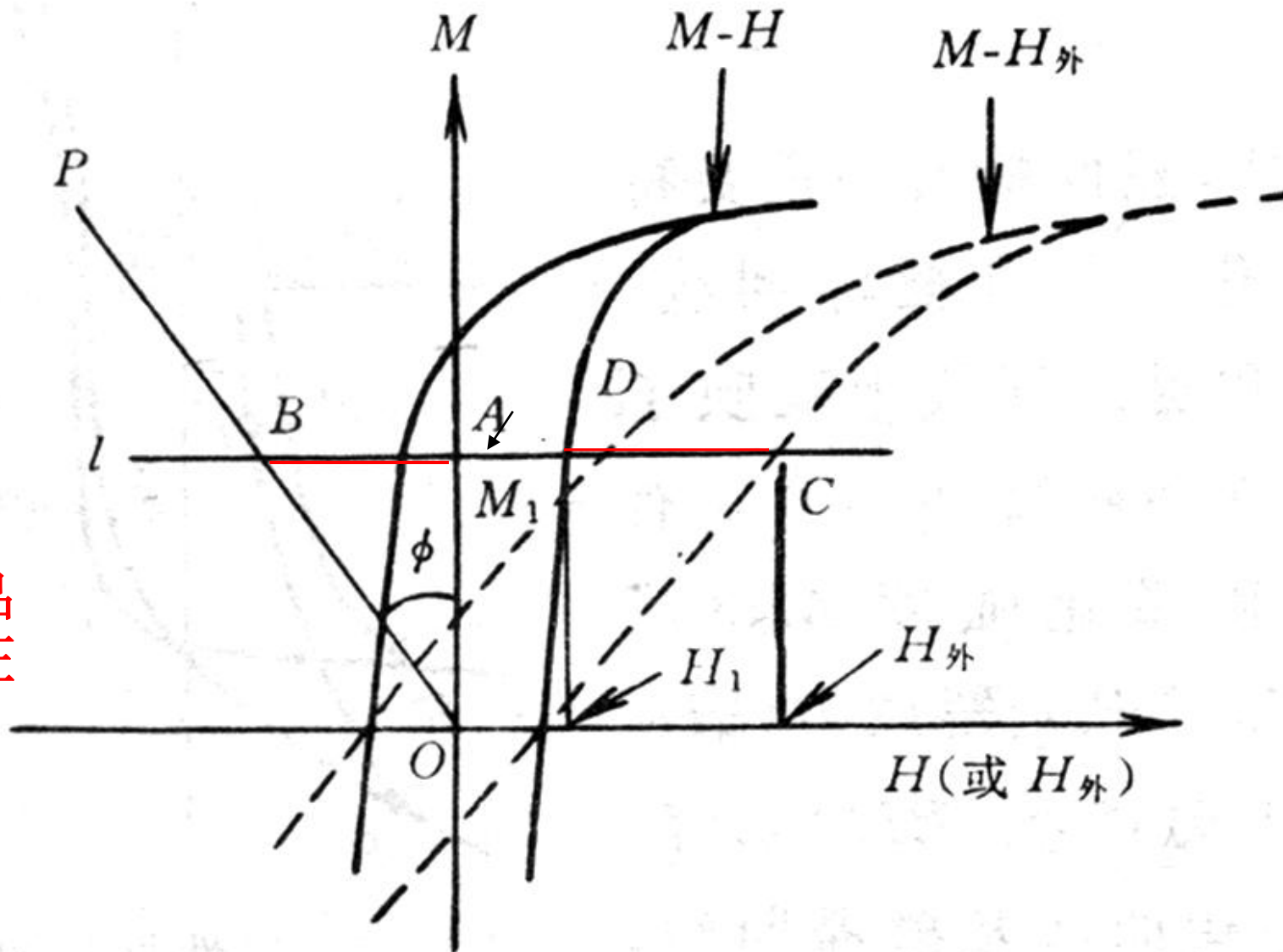
见<应用磁学>p19

球形样品
容易修正

$$N_x = \frac{1}{3}$$

$$\tan \varphi = \frac{1}{3}$$

$$H_d = -NM$$



见应用磁学p20

图 1-14 $M-H$ 曲线的校正

7. 强磁材料按组成与结构的分类

(1) 单质：室温下只有Fe,Co,Ni,Gd四种金属

(2) 合金：以铁族元素为基的合金：Fe-Ni;Fe-Co;Fe-Si;

以非铁磁性元素构成的铁磁合金：MnBi;ZrZn₂;

郝斯勒合金Mn-Cu-M(=Sn,Al,Ge,Zn, ...

(3) 非金属化合物：

铁氧体：含铁及其它过渡族元素的氧化物。

其它：如：EuO,CrO₂,钙钛矿型化合物RMnO₃,

(4) 非晶铁磁合金：

8. 强磁材料的应用

- (1) **软磁材料**：高磁导率，低矫顽力，易磁化又易退磁的材料，交变场下磁损耗小，是电工和电子技术的基础材料，用于电机，变压器，继电器，电感，互感等。
- (2) **永磁（硬磁）材料**：高矫顽力、高剩余磁化强度的材料，用作产生磁场。综合指标是磁能积 $(BH)_{\max}$ 。
- (3) **磁记录材料**：包括磁记录介质材料和磁读出头及写入头。磁随机存储器（MRAM）等。
- (4) **旋磁材料**：利用旋磁性的材料，用于微波器件。
- (5) **特殊磁性材料**：利用磁致伸缩，磁光、磁卡等效应的材料，磁性液体等。

1.4 磁性体的热力学基础

参考：姜书1.6节p19-24

讨论磁性体在磁场的行为，既可以仔细分析磁性体从初始状态到终态的动力学磁化过程，也可以**采用热力学的方法，只研究初始平衡态到终态平衡态的变化。**

为了使热力学函数（内能 U , 自由能 F , 吉布斯函数 G ）能够描述磁性体的磁化过程，除了一般的热力学参数 p, T, V, S 以外，还必须增加一些描述磁性系统的参量，如磁场强度 H , 磁化强度 M 等。

一. 磁化功： 物体磁化，改变其磁化强度，外界需要做功

$$\begin{aligned} A_m &= \int_0^{B_1} H dB = \mu_0 \int_0^{H_1} H dH + \mu_0 \int_0^{M_1} H dM \\ &= \frac{1}{2} \mu_0 H_1^2 + \mu_0 \int_0^{M_1} H dM \end{aligned}$$

第一项是真空中磁场能量密度，第二项是使单位体积磁性体磁化所做的功。

所以，对磁化的微小变化而言，磁化功

$$\delta A_m = \mu_0 H dM$$

二. 内能

$$\begin{aligned} dU &= TdS + \delta A \\ &\quad \downarrow \\ &= TdS - PdV + \underline{\mu_0 H dM} \end{aligned}$$

该式告诉我们：在绝热 ($dS = 0$) 等容 ($dV = 0$) 过程中，
磁化功等于磁体内能的增加。



三. 自由能

$$F = U - TS$$

$$dU = TdS - PdV + \mu_0 HdM$$

$$dF = dU - TdS - SdT$$

$$= -SdT - PdV + \mu_0 HdM$$

该式告诉我们：**等温、等容过程中，磁场做的磁化功等于体系自由能的增加。**

只是等容过程，可以得出：

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_M = -S$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial M} \right)_T = \mu_0 H$$

如果能从理论上给出自由能的表达式 $F(M, T)$ ，则可获得一定温度下的 M - H 关系式。

四. 吉布斯函数（也称热力学势）

$$G = F + PV - \mu_0 HM$$

$$dG = dF + PdV + VdP - \mu_0 MdH - \mu_0 HdM$$

考虑到： $dF = -SdT - PdV + \mu_0 HdM$

于是： $dG = -SdT - \mu_0 MdH + VdP$

此时，吉布斯函数是**温度**、**压强**和**磁场**的函数。

$$\therefore \text{有：} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H,P} = -S$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_{T,P} = -\mu_0 M$$

知道了**G**,即可求出磁化强度。

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,H} = V$$

有时热力学势也可以改写作： $G = F - \mu_0 MH$

于是： $dG = dF - \mu_0 M dH - \mu_0 H dM$

同样考虑到： $dF = -SdT - PdV + \mu_0 H dM$

所以： $dG = -SdT - \mu_0 M dH - PdV$

$$\therefore \text{有:} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H,V} = -S$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_{T,V} = -\mu_0 M$$

知道了 G , 即可求出磁化强度。

$$\left(\frac{\partial G}{\partial V} \right)_{T,H} = -P$$

考虑不可逆过程: $dU = dQ - pdV + \mu_0 HdM$

$$TdS \geq dQ$$

有 $dU \leq TdS - pdV + \mu_0 HdM$

写

$$F = U - TS - \mu_0 HM$$

$$G = U - TS + pV - \mu_0 HM$$

有

$$dF \leq -SdT - pdV - \mu_0 MdH$$

$$dG \leq -SdT + Vdp - \mu_0 MdH$$

小结: 自由能 F 和热力学势 G 可以作为磁化过程的判据, 磁性体稳定的磁化状态应该是使 F 和 G 处于极小值。

五. 配分函数 Z

统计物理中的配分函数（状态和）是系统微观状态的总体反映，由它可以导出宏观量：

$$Z = \sum_n g_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}}$$

$$G = -k_B T \ln Z$$

ε_n 是某一微观态的能量， g_n 是与这一状态相应的简并度。

结合前面的结果，可以给出：

$$M = -\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial G}{\partial H} = \frac{k_B T}{\mu_0} \frac{\partial}{\partial H} (\ln Z)$$

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{k_B T}{\mu_0 H} \frac{\partial}{\partial H} (\ln Z)$$

小结：通过量子力学求出原子系统在外磁场中的能量本征值及相应的简并度后，即可计算其磁化强度。

习 题

- 1.4. 模仿姜书p45页图，将 5 种磁性的磁化率温度关系绘制到一张图内，以比较它们的不同特点和相对大小。（同时绘出磁化率倒数和温度关系）
- 1.5. 依据 **Fe** 的饱和磁化强度测量值估算其平均原子磁距，并和孤立原子磁矩做比较（ α -Fe, bcc, $a=0.2863$ nm; 比重 7.8 g/cm³; 摩尔质量 56 g/mol）。
- 1.6. 试估算出使铁球样品磁化到饱和时最低的磁场强度。
($H_s \sim 42$ Oe)

金属Ni，fcc结构， $a=3.45 \text{ \AA}$ ，密度 $\rho=8.90 \text{ g/cm}^3$ ，原子量58.7。其室温比饱和磁化强度为54.56 emu/g。求SI制的体积磁化强度，及其平均原子磁矩是多少玻尔磁子。