

МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Казин Павел Евгеньевич
к. лекц. БХА,
тел. 8 495 939 34 40,
E-mail: kazin@inorg.chem.msu.ru

*Магнитные материалы – материалы,
сильно взаимодействующие с магнитным полем
и (или) сами создающие магнитное поле*

Электрон, нуклоны $\rightarrow$ спин $\rightarrow$ магнитный момент (μ)

Движущиеся заряженные частицы $\rightarrow$ магнитное поле $\rightarrow$ магнитный момент

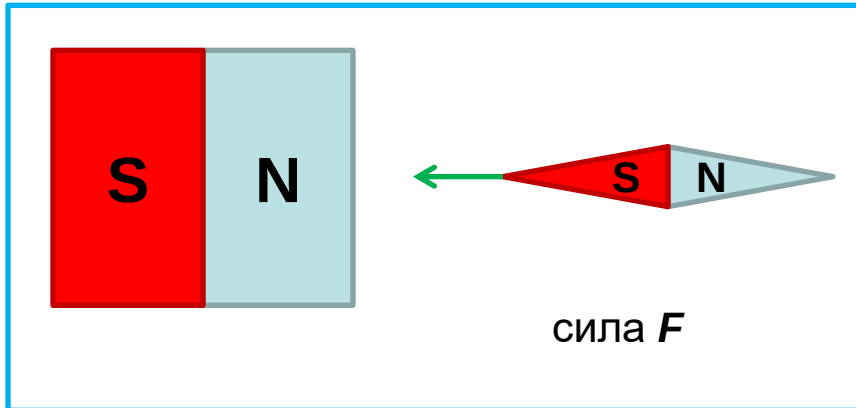
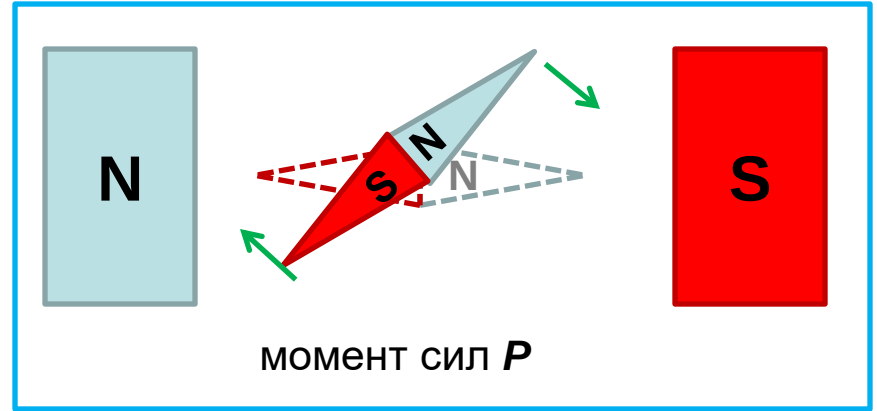
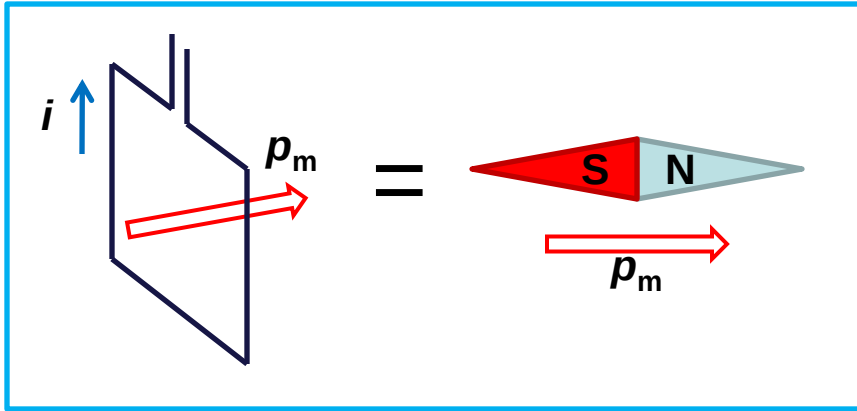
$\mu(\text{ядерн.}) \ll \mu(\text{электр.}) \rightarrow$ магнитные свойства определяются электронами

Литература

1. В.Т.Калинников, Ю.В.Ракитин. Введение в магнетохимию. М.: Наука, 1980
2. П.Селвуд. Магнетохимия. М.: ИЛ, 1958
3. С.В.Вонсовский. Магнетизм. М.: Наука, 1984
4. Р.Карлин. Магнетохимия. М.: Мир, 1989
5. А. Вест. Химия твердого тела, т.2. М.: Мир, 1988
6. Г.С.Кринчик. Физика магнитных явлений. М.: Изд-во МГУ, 1976
7. Д.Д.Мишин. Магнитные материалы. М.:Высшая школа, 1981

МАГНИТНОЕ ПОЛЕ

электрический ток $i \rightarrow$ магнитное поле, напряженность H
рамка с током $\rightarrow$ магнитный момент p_m

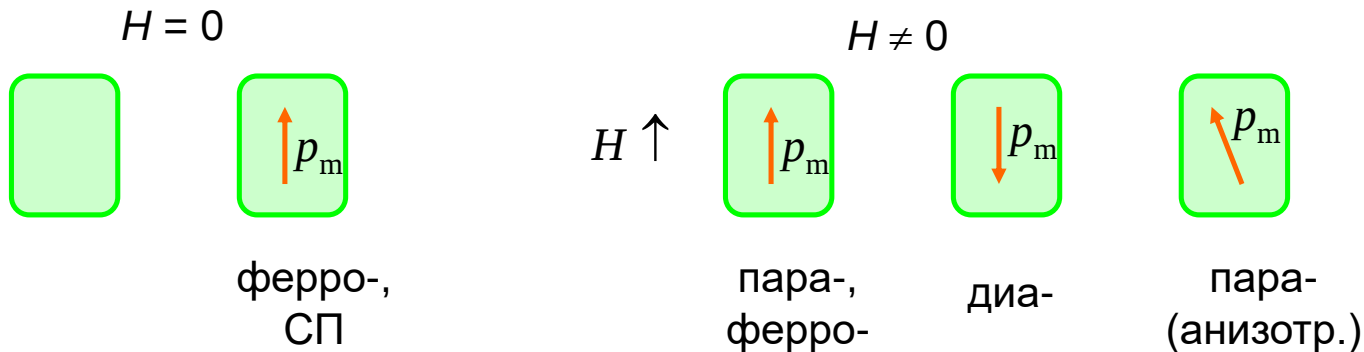


$$\text{момент сил } P = F \times l = p_m \times H,$$

$$\text{сила в неоднородном поле } F_x = p_m(dH/dx)$$

Основные определения

Образец материала



p_m – магн. момент
образца материала
 M – намагниченность
 χ – магнитная
восприимчивость

$$M = p_m/V$$

$$M_{уд} = p_m/m$$

диа-, пара- : $M \sim H$,

$$\chi = M/H, \chi_{уд} = M_{уд}/H, \chi_{мол} = \chi_{уд} M_r$$

СИ: $B = \mu_0(H + M) = \mu_0 H$, $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ Гн/м. $[H]=\text{А/м}$, $[B]=\text{Тл}$, $[M]=\text{А/м}$, $[\chi]=\text{безразм.}$

СГСМ: $B = H + 4\pi M = (1 + 4\pi\chi)H = \mu H$, $[H]=\text{Э}$, $[B]=\text{Гс}$, $[M]=\text{эме/см}^3=\text{Гс}$, $[\chi]=\text{безразм.}$

В переменном поле $\chi_{дин} = \chi' - i\chi''$

в вак. $B = H$ (СГСМ), $\mu = 1$, $\chi = 0$

Основные типы магнетизма

Диамагнетизм

→ эл. оболочки в атомах, эл. газ в металлах

$$\chi_{\text{уд}} \sim -10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$$

$$B < B_{\text{вак}}, \mu < 1, \chi < 0$$

Парамагнетизм

→ наличие μ у неспар. эл-нов,
эл. газ в металлах

$$\chi_{\text{уд}} \sim 10^{-6} - 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$$

$$B > B_{\text{вак}}, \mu > 1, \chi > 0$$

Ферро(ферри-)магнетизм

→ упорядочение атомных μ

$$\chi_{\text{уд}} \text{ до } 10^5; \chi = f(H)$$

$$B \gg B_{\text{вак}}, \mu \gg 1, \chi \gg 0$$

Сверхпроводимость

→ эл-ные пары, бозэ-конденсация

$$B = 0; 4\pi\chi = -1$$

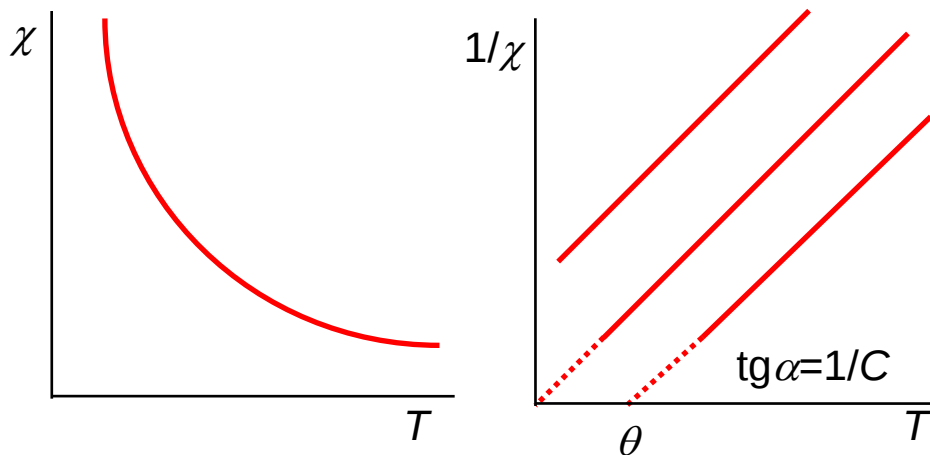
Температурнозависимый парамагнетизм

Электроны – I, s . Атом, ион $\rightarrow$ неспаренные эл. $\rightarrow \mu_{\text{эфф}} [\mu_B]$, $\mu_B = e\hbar/2m_e c$ – магнетон Бора

L, S , спин-орб. взаимодей. (λ) $\rightarrow J = L+S, \dots, |L-S|$ $\mu_B = 9.274 \cdot 10^{-21}$ эрг/Э = $9.274 \cdot 10^{-24}$ Ам²

Относительно высокие температуры, малые поля: $kT \gg \mu_{\text{эфф}} H$

$$\chi_{\text{мол}} = N\mu_{\text{эфф}}^2 / 3kT \rightarrow \chi_{\text{мол}} = C/T, \text{ чаще } \chi_{\text{мол}} = C/(T-\theta), \text{ иногда } \chi_{\text{мол}} = C/(T-\theta) + N\alpha$$



$$\mu_{\text{эфф}} = [(3k/N)\chi_{\text{мол}} T]^{1/2} = (8\chi_{\text{мол}} T)^{1/2} \mu_B$$

(СГСМ)

$$\mu_{\text{эфф}} = (8C)^{1/2} \mu_B \text{ (если } \theta \neq 0, \text{ при } T \rightarrow \infty)$$

Многие соединения 3d-, 4d-элементов

Чисто спиновый: $\mu_{\text{эфф}} = g[S(S+1)]^{1/2} \mu_B$, $g \approx 2$

Соединения 4f-элементов

$$\mu_{\text{эфф}} = g[J(J+1)]^{1/2} \mu_B,$$

$$n < 7, J = |L-S|; n > 7, J = L+S$$

$$g = 1 + [J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)] / [2J(J+1)]$$

Чисто спиновый $\mu_{\text{эфф}} = g[S(S+1)]^{1/2}\mu_B = [n(n+2)]^{1/2}\mu_B$

Кон-фиг.	Соединение	Коорд. симм.	Терм	$\mu_{\text{эфф}}$ (теор.)	$\mu_{\text{эфф}}$ (эксп.)
d ¹	VCl ₄	Тетр.	² E	1.73	1.72
d ³	KCr(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	Окт.	⁴ A _{2g}	3.87	3.84
d ⁴	CrSO ₄ ·6H ₂ O	Окт.	⁵ E _g	4.90	4.82
d ⁵	K ₂ Mn(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	Окт.	⁶ A _{1g}	5.92	5.92
d ⁵	(Et ₄ N)FeCl ₄	Тетр.	⁶ A ₁	5.92	5.88
d ⁶	(Et ₄ N) ₂ FeCl ₄	Тетр.	⁵ E	4.90	5.40
d ⁷	Cs ₂ CoCl ₄	Тетр.	⁴ A ₂	3.87	4.71
d ⁸	(NH ₄) ₂ Ni(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	Окт.	³ A _{2g}	2.83	3.23
d ⁹	K ₂ Cu(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	Окт.	² E _g	1.73	1.91

Отклонения $\mu_{\text{эфф}}$ – примешивание возбужд. состояний за счет спин-орбит. взаимодей.

$$g = 2(1 - \alpha\lambda/\Delta), \quad \alpha \sim 1$$

$$\text{Для 3d } |\lambda| = 200 - 800 \text{ см}^{-1}, \Delta \sim 10000 \text{ см}^{-1} \rightarrow \Delta g = |g-2| \sim 0.01 - 0.2$$

Магнитные свойства соединений 4f-элементов

λ велико, Δ мало – по сравнению с kT (комнатная температура)

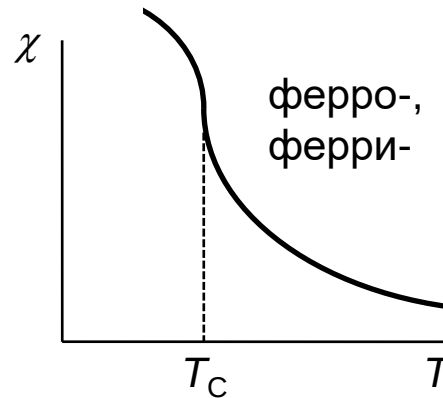
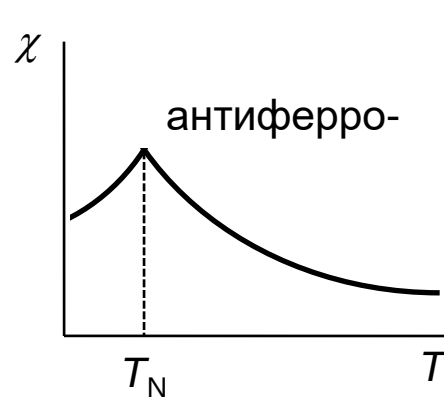
$$\mu_{\text{эфф}} = g[J(J+1)]^{1/2} \mu_B, \quad g = 1 + [J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)] / [2J(J+1)] \quad f^n: n < 7, J = |L - S| ; n > 7, J = L + S$$

Ион	Состояние	g	$g[J(J+1)]^{1/2}$	$\mu_{\text{эфф}}, \mu_B$
La ³⁺ , Ce ⁴⁺	4f ⁰ 1S ₀	-	0	0
Ce ³⁺ , Pr ⁴⁺	4f ¹ 2F _{5/2}	6/7	2.54	2.5
Pr ³⁺	4f ² 3H ₄	4/5	3.58	3.6
Nd ³⁺	4f ³ 4I _{9/2}	8/11	3.62	3.6
Pm ³⁺	4f ⁴ 5I ₄	3/5	2.68	2.8
Sm ³⁺	4f ⁵ 6H _{5/2}	2/7	0.84	1.5
Eu ³⁺ , Sm ²⁺	4f ⁶ 7F ₀	0	0	3.4
Gd ³⁺ , Eu ²⁺	4f ⁷ 8S _{7/2}	2	7.9	7.9
Tb ³⁺	4f ⁸ 7F ₆	3/2	9.7	9.7
Dy ³⁺	4f ⁹ 6H _{15/2}	4/3	10.6	10.5
Ho ³⁺	4f ¹⁰ 5I ₈	5/4	10.6	10.5
Er ³⁺	4f ¹¹ 4I _{15/2}	6/5	9.6	9.5
Tm ³⁺	4f ¹² 3H ₆	7/6	7.6	7.3
Yb ³⁺	4f ¹³ 2F _{7/2}	8/7	4.5	4.5
Lu ³⁺ , Yb ²⁺	4f ¹⁴ 1S ₀	0	0	0

Ферро- и антиферромагнетики

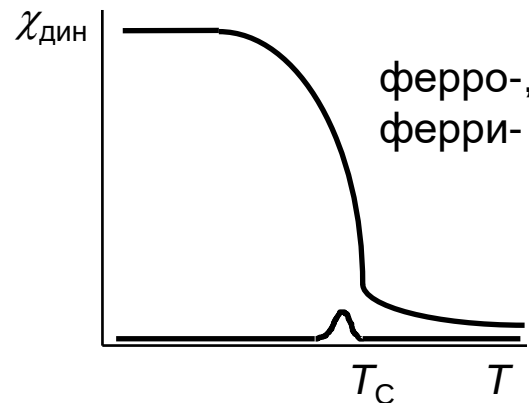
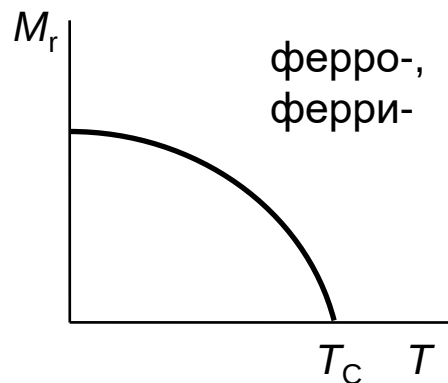
Обменное взаимодействие → дальний порядок атомных магнитных моментов

Ферромагнетик (Ф):	$J>0$	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$		Fe, CrO ₂ , (La,Sr)MnO ₃	Температура упорядочения: температура Кюри T_C (Ф), Нееля T_N (АФ)
Антиферромагнетик (АФ):	$J<0$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$		Cr, CuO	
Ферримагнетик:	$J<0$	$\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$		Fe ₃ O ₄ , BaFe ₁₂ O ₁₉	
Слабый ферромагнетик:	$J<0$	$\nearrow\nearrow \nwarrow\nwarrow$		YFeO ₃	



$$T > T_C, T_N \quad \chi = C/(T - \theta)$$

$\theta < 0$ – АФ
 $\theta > 0$ – Ф, $T_C \approx \theta$



$$W_{\text{обм.}} \sim kT_C$$

Атомные магнитные моменты

$\mu_{\text{ат}} = gJ\mu_B$; чисто спиновый $\mu_{\text{ат}} = gS\mu_B = 2S\mu_B = n\mu_B$,
 n – число неспаренных электронов

Металлы

	T_c	n	эл.конф.ат.	эл.конф.мет.
Fe	1043	2.2	$d^6s^2 \rightarrow$	$d^{7.4}s^{0.6} \rightarrow 4.8e\uparrow 2.6e\downarrow$
Co	1404	1.7	d^7s^2	$\mu = 2.2 \mu_B$
Ni	631	0.6	d^8s^2	

Шпинели (MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , FeFe_2O_4 , ...)

MeM_2O_4 КПУ-О $\uparrow\text{Me}$ (тэтр.) $\downarrow\text{M}$ (окт.) $\downarrow\text{M}$ (окт.)

$$\mu = |n_1(\text{M}) - n_2(\text{Me})| \mu_B$$

Гранаты

$$\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12} \text{ (R – РЗЭ)} \quad 3\text{Fe}\uparrow \quad 2\text{Fe}\downarrow \quad \mu = |3\mu(\text{R}) - 5| \mu_B$$

Гексаферриты

$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	октаэдр	12k	6 $\uparrow$	$\mu = 4 \cdot 5 \mu_B = 20 \mu_B$
	тетраэдр	4 f_1	2 $\downarrow$	
	октаэдр	4 f_2	2 $\downarrow$	
	октаэдр	2a	1 $\uparrow$	
	триг.бипир.	2b	1 $\uparrow$	

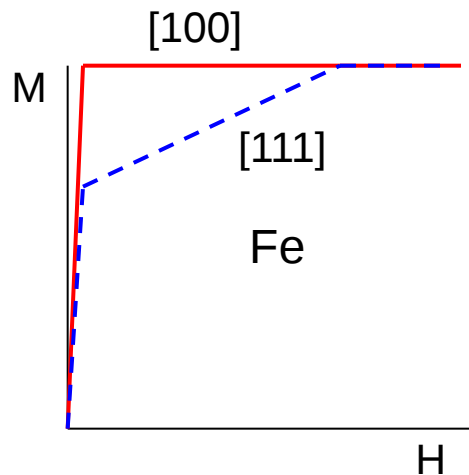
Магнитокристаллическая анизотропия

α -Fe, ОЦК, 3 оси [100]

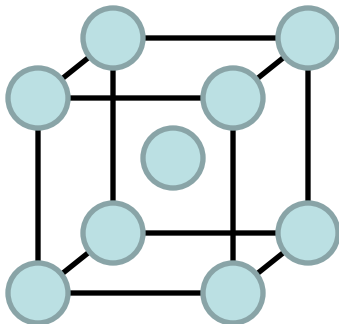
Ni, ГЦК, 4 оси [111]

Co, гекс., 1 ось [001]

$$W_{\text{м.кр.}} = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2$$



	K_1
Fe	$4.72 \cdot 10^4 \text{ Дж/м}^3$
Co	$4.52 \cdot 10^5 \text{ Дж/м}^3$
Ni	$-5.7 \cdot 10^3 \text{ Дж/м}^3$



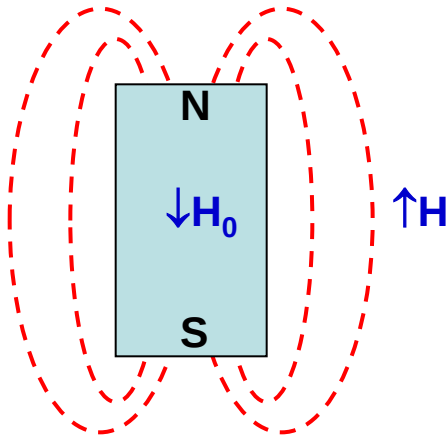
Магнитоупругое взаимодействие

Магнитострикция: $\lambda = \Delta l/l$, $\lambda_s = \Delta l/l$ при M_s

упругая энергия $W_{\text{м.упр.}} = E_{\text{Юнга}} \lambda_s^2/2$

Магнитостатическая энергия

$$W_{\text{магн.}} = -(1/2)\mu_0 M H$$



$$H_0 = -NM \quad H_i = H - NM = H(1 - N\chi)$$

∞ цилиндр, пластина вдоль поля	$N=0$
сфера	$N=1/3$
∞ цилиндр перпендик. полю	$N=1/2$
∞ пластина перпендик. полю	$N=1$

$$W_{\text{разм.}} = W_{\text{м.}} = -(1/2) \mu_0 M H_0 = (1/2)\mu_0 N M^2$$

$$N_x + N_y + N_z = 1$$

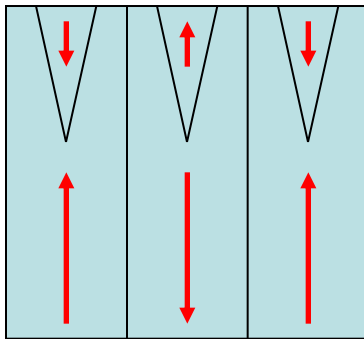
Магнитный материал

$$\min W = W_{\text{обм.}} + W_{\text{м.кр.}} + W_{\text{м.упр.}} + W_{\text{м.}}$$

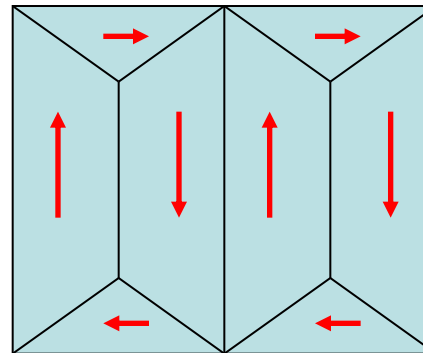
охлаждение образца (даже монокр.)

пара- $\rightarrow$ ферро- $M=0$, $\rightarrow \min W_{\text{м.}}$ $\rightarrow$ образование доменной структуры

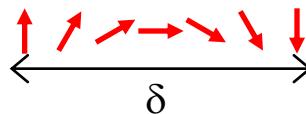
1 ось л.м.



3 оси л.м.



Доменные стенки

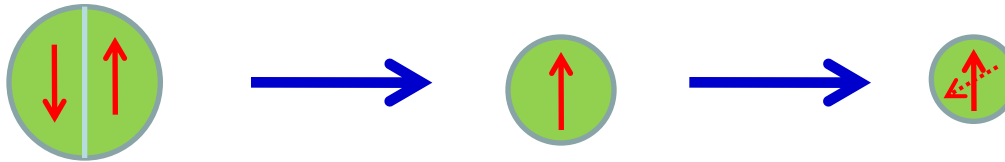


толщина границы $\delta = (kT_c/K_1 a)^{1/2}$, a – расстояние между атомами

энергия границы $E_{\text{гр.}} = 2(kT_c K_1/a)^{1/2}$

Fe: $\delta \sim 0.1$ мкм, $E_{\text{гр.}} = 2 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²

Немагнитные включения – пиннинг (закрепление) границ



Мелкие частицы - однодоменные

Сферич. частица с одной осью л.м. $D_{кр.} = 36(kT_c K_1/a)^{1/2}/(\mu_0 M_s^2)$

$D_{кр.}$

Fe	0.05 мкм
Mn-Bi	8 мкм
SrFe ₁₂ O ₁₉	0.8 мкм

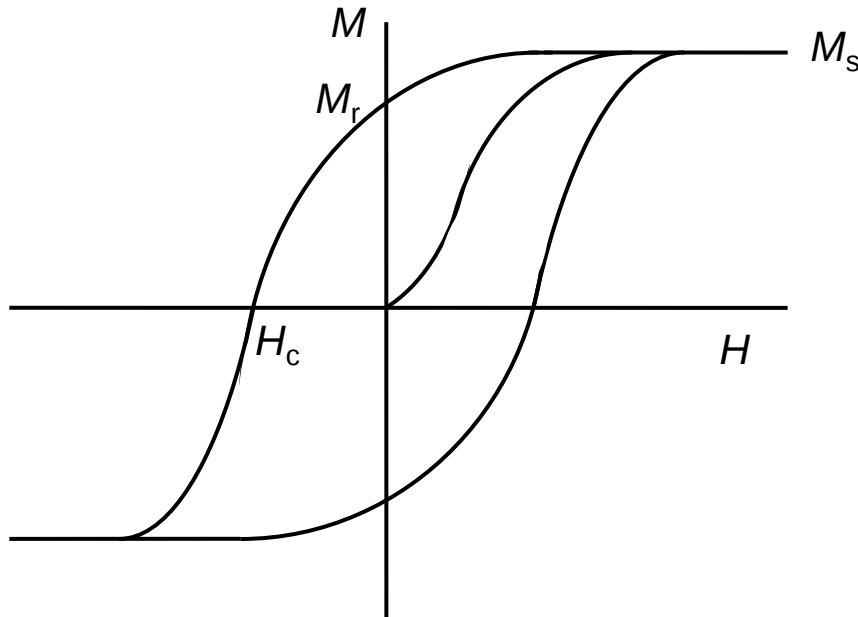
Очень мелкие частицы - суперпарамагнитные

$W_{м.кр.} \sim kT \rightarrow$ свободное вращение магнитного момента частицы

$\chi_{мол} = C/(T-\theta)$, $C = \mu_c^2/8n = (1/8) \mu_{ат}^2 \cdot n$, n – число магнитных атомов в частице

Сферич. частица $d_{с.п.} = (25kT/K_1)^{1/3}$

Кривые намагниченности



Материал – микроструктура –
 H_c , μ , M_r , M_s , магнитная энергия $W=(1/2)HB$.

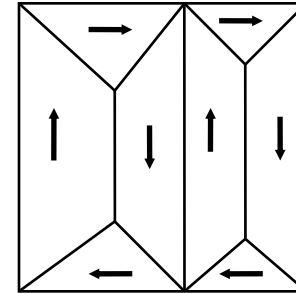
магнитомягкие, магнитотвердые

При $T \rightarrow 0$ $M_{s(мол)} = \sum \mu_{ат} = N \mu_{мол}$, $\mu_{мол} = 2S \mu_B$

«прямоугольность» петли гист., M_r/M_s



текстура, оси л.м.



Доменная структура:

- обменная энергия
- магнитокрист. анизотропия
- магнитострикция
- магнитостатическая энергия

Намагничивание:

- упругое смещение границ доменов
- необратимое движение границ доменов
- разворот вектора намагниченности в домене
- парапроцесс

Обратимая намагниченность

Упругое смещение границ доменов: $\chi_{\text{нач.}} \sim SM_s^2/E_{\text{гр.}}$, S – площадь границ

Гистерезис намагниченности

1. Задержка движ. границ доменов на включениях, дефектах

$H_c = pK_m c^n$, c – концентрация примеси, $n \approx 1$

D – диаметр включения, при $\delta_{\text{гр}} \ll D$ $p = \delta_{\text{гр}}/D$, при $\delta_{\text{гр}} \gg D$ $p = D/\delta_{\text{гр}}$

$H_c = \max$ при $D \sim \delta_{\text{гр}}$

2. Однодоменные частицы – необратимые процессы вращения

Причина	Выр. для H_c	Макс. знач. H_c , кА/м		
		Fe	Co	Ni
Крист. анизотропия	$2K_1/\mu_0 M_s$	40	480	11
Форма (длин. цил.)	$M_s/2$	850	700	250
Мех. напряжения	$3\lambda_s \sigma / \mu_0 M_s$	48	48	320
		$(\sigma = 20000 \text{ кгс/см}^2)$		

Материалы с максимально высокими магнитными параметрами

Co $T_c = 1404 \text{ K}$

Сплав 60%Fe-40%Co $B_s = 2.43 \text{ Тл}$

Супермаллой:

79%Ni;15%Fe;5%Mo;0.5%Mn $\mu_{\text{нач}} = 10^5$, $\mu_{\text{макс}} = 10^6$, $H_c = 0.3 \text{ A/m}$

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ $H_c = 1600 \text{ кA/m}$, $W_{\text{магн}} = 400 \text{ кДж/м}^3$

$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ $\rho = 10^{14} \text{ ом}\cdot\text{см}$

Применение

Техника (механика)

сепараторы, передача механических усилий, подшипники

Электротехника

электромоторы, электрогенераторы, трансформаторы, реле

Электроника

фильтры, резонаторы, антенны, магнитные экраны

Магнитная запись

запись, хранение и считывание информации, в т.ч. аудио-, видео.

Медицина

метки (диагностика), доставка лекарств, гипертермия (лечение)

магнитные сенсоры

магнитные жидкости

магнитное охлаждение

магнитооптика

магнитные полупроводники

Классификация магнитных материалов

металлы, сплавы, оксиды (керамика), композиционные,
порошки, магнитные жидкости

Магнитомягкие

Общие требования:

- 1) узкая петля гистерезиса
(малое $H_c < 1$ кА/м, высокая μ) $\rightarrow$ однородность, низкие K_1 , λ
- 2) высокая M_s и соотв. B_s
- 3) минимальные АС-потери $\rightarrow$ высокое ρ

Материал	Применение (параметры)
Технически чистое железо, железо-кобальтовые сплавы	Электромагниты (макс. B_s до 2.4Тл)
Электротехнические стали	Трансформаторы (выс. μ)
Пермаллои (железо-никелевые сплавы)	Трансформаторы, магнитные экраны (мин. $H_c=0.3$ А/м, макс. $\mu=10^6$, $K_1 \sim 0$)
Аморфные сплавы (Fe, Ni+B, C, Si)	То же
Магнитодиэлектрики	ВЧ трансформаторы (мин. H_c , макс. μ , ρ)
Ферриты	ВЧ, СВЧ электроника (мин. H_c , макс. μ , ρ)

Магнитотвердые

Общие требования:

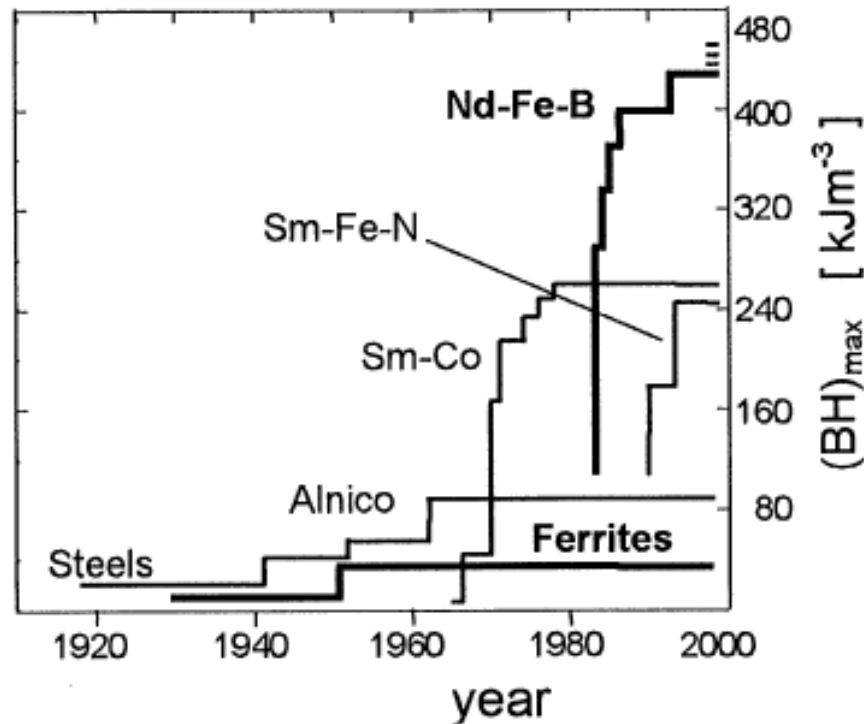
- 1) широкая петля гистерезиса (высокая $H_c > 10$ кА/м) $\rightarrow$ высокая K_m
- 2) высокая M_r и соотв. B_r
- 3) высокая магнитная энергия $W_M = (BH)_{\max}$ ($\sim$ площадь гистерезиса)

Материал	Применение* (параметры)
Сталь (высокоуглеродистая)	{ Магниты ($H_c = 50$ кА/м, $W_M = 5$ кДж/м ³) }
Сплав алнико (Fe-Al-Ni-Co)	Магниты ($H_c = 150$ кА/м, $W_M = 80$ кДж/м ³)
Сплавы РЗЭ – кобальт ($SmCo_5$)	Магниты ($H_c = 1000$ кА/м, $W_M = 250$ кДж/м ³)
Сплав неодим-железо-бор (Nd-Fe-B, $Fe_{14}Nd_2B$)	Магниты ($H_c = 1600$ кА/м, $W_M = 450$ кДж/м ³)
Сплав (пленки) кобальт-хром	Магнитная запись ($H_c = 150$ кА/м)
Ферриты (гексаферрит)	Магниты ($H_c = 300$ кА/м, $W_M = 40$ кДж/м ³) Магнитная запись ($H_c = 150-400$ кА/м)
Гамма-оксид железа ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	Магнитная запись ($H_c \sim 50$ кА/м)

**Магниты используются в электродвигателях, электрогенераторах, аудиотехнике, для передачи механических усилий.*

Принципы создания сильных магнитов

- 1) монокристаллические частицы (субмикро- и наноразмеры)
- 2) высокие M_s , K_1 и K_s
- 3) нанокompозиты: магнитотвердые частицы в магнитомягкой матрице (в перспективе)



Достижения по магнитной энергии (кДж/м^3)
постоянных магнитов в 20 веке

Материалы для магнитной записи

Носитель магнитной записи (среда): магнитотвердые микро- и наночастицы в матрице
1 бит – группа частиц, намагниченных в одном направлении

Тип записи: продольный, перпендикулярный (с 2006 г.)

Гибкий носитель: вытянутые субмикронные частицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{Co})$ в полимере, наночастицы гексаферрита бария (с 2006 г.) в полимере

Жесткий носитель: наночастицы кобальта в матрице хрома, наногетерослои кобальт-медь (с 2006 г.).

Записывающая головка: магнитомягкий материал

Считывающая головка: магнеторезистивный материал

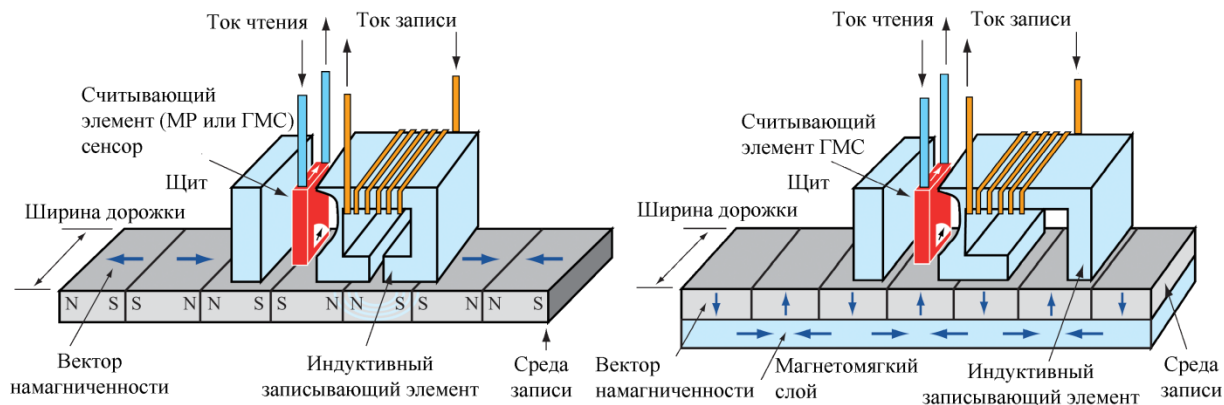
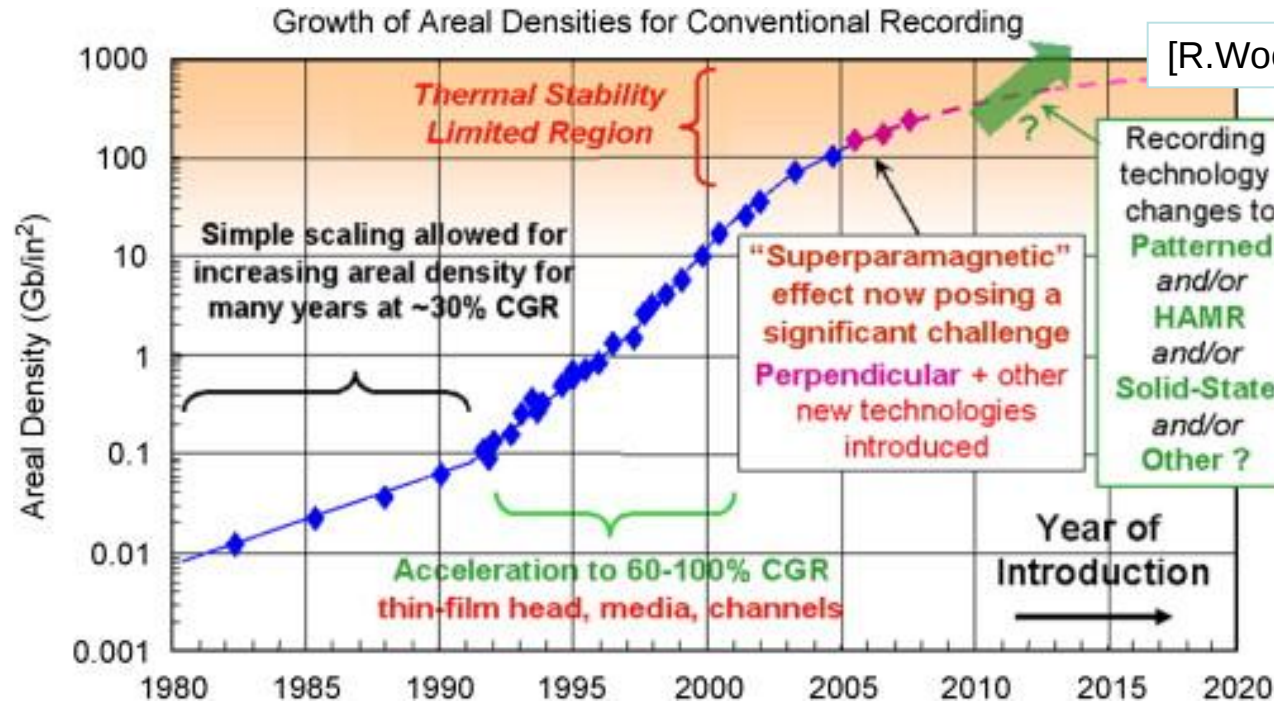


Схема реализации продольной и перпендикулярной записи

Развитие магнитной записи

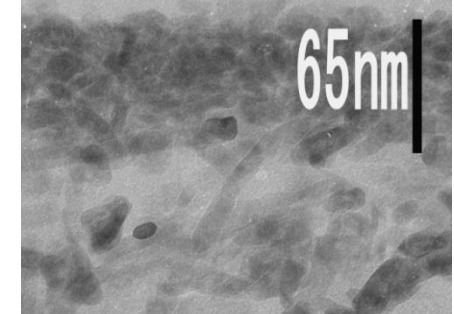
Жесткие диски



[R.Wood. JMMM 321 (2009) 555]

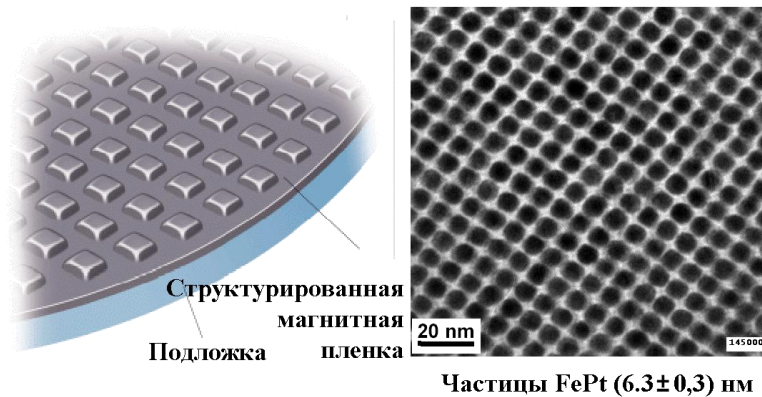
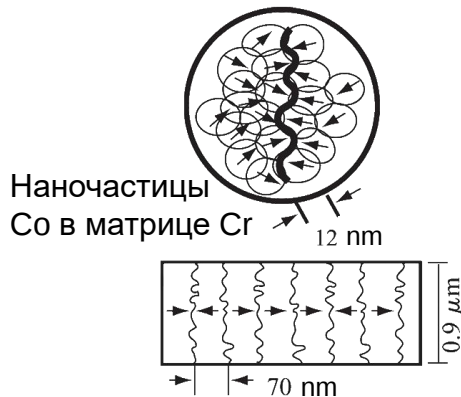


$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ магнитная пленка



кассета 35 Терабайт

[<http://www.fujifilmusa.com/press/news>]



Некоторые новые виды магнитных материалов

Материалы с колоссальным магниторезистивным эффектом

Эл. сопротивление сильно уменьшается в магнитном поле

Манганиты $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$. Датчики магнитного поля

Магнитоэлектрические материалы

Одновременно пьезоэлектрик и ферромагнетик

BiFeO_3 . Магнито-электрические преобразователи

Материалы для спинтроники

Магнитные полупроводники, слоистые наноструктуры

Управление спином электрона при помощи электрического тока

Магнитокалорические материалы

Gd , $\text{Gd}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_4$

Охлаждение за счет циклирования магнитного поля

Магнитные жидкости

Дисперсии наночастиц в жидкостях

Fe_3O_4 в органическом растворителе или воде

Уплотнители, невытекающая смазка, гипертермия, доставка лекарств, метки

Дисперсии микрочастиц в жидкостях

Управляемая передача механического усилия (сцепление, амортизатор)