

# 漫谈磁与磁性材料

(都有为 南京大学)



# 提纲

## 1. 磁是物质的基本特性

1. 原子磁性;
2. 天体磁性;
3. 生物磁性

## 2. 铁磁性的基本概念

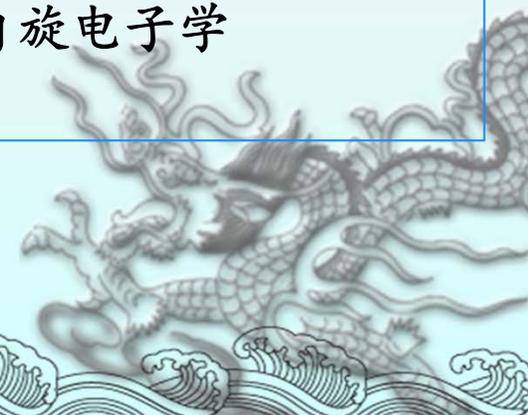
1. 自旋是电子的本征特性;
2. 磁有序的基本类型
3. 自旋体系中的交换作用;
3. 界面交换作用

## 3. 磁性材料简介

1. 永磁材料;
2. 软磁材料;
3. 磁记录材料;
- 其他

## 4. 自旋电子学简介

1. 磁电子学;
2. 半导体自旋电子学;
3. 分子自旋电子学



# 一) .磁是物质的基本特性, 与人类休戚相关

1. 原子磁性

2. 天体磁性

3. 生物磁性



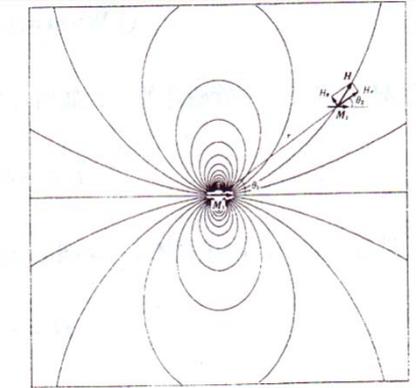
# 1. 原子的磁性

原子—原子核[中子、质子(夸克、胶子)], 电子

原子核磁矩:  $M_N = \mu_0 \frac{eh}{2m_p} = 6.33 \times 10^{-33} \text{ (Wbm)}$

$= 1/1836 M_l$ ; 核磁共振

中子:  $M = -1.913 M_N$ ; 中子衍射



电子: 轨道磁矩:  $M_l = - (\mu_0 \frac{e}{2m}) P = -M_B l$   
 $= g (\mu_0 \frac{e}{2m}) P$

自旋磁矩:  $M_s = - (\mu_0 \frac{e}{m}) P = -2M_B s$   
 $= g (\mu_0 \frac{e}{2m}) P$

s—自旋角动量量子数,  $s = \pm 1/2$ ,  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ (Hm}^{-1}\text{)}$

$M_B$  (玻尔磁子  $\mu_B$ ) =  $(\mu_0 \frac{e h}{2m}) = 1.165 \times 10^{-29} \text{ (Wbm)}$

g—g因子,  $g=1$  (轨道);  $g=2$  (自旋)

电子同时具有电荷与自旋磁矩, 二者均为电子本征性能

# 基本粒子的磁性

	粒子	质量	电荷	自旋
家族 1	电子	0.5MeV	-1	1/2
	电子中微子	<3eV	0	1/2
	上夸克	1.5~5MeV	2/3	1/2
	下夸克	3~9MeV	-1/3	1/2
家族 2	$\mu$ 子	105MeV	-1	1/2
	$\mu$ 中微子	<0.2MeV	0	1/2
	粲夸克	1.1~1.4GeV	2/3	1/2
	奇异夸克	60~170MeV	-1/3	1/2
家族 3	$\tau$ 轻子	1.7GeV	-1	1/2
	$\tau$ 中微子	<18MeV	0	1/2
	顶夸克	$174 \pm 5$ GeV	2/3	1/2
	底夸克	4.1~4.4GeV	-1/3	1/2
规范玻色子	胶子	0	0	1
	W 玻色子	80.6GeV	$\pm 1$	1
	Z 玻色子	91.1GeV	0	1
	光子	0	0	1
	希格斯粒子	>112GeV	0	0

表 3.1.1 “标准模型”的粒子及其特性。这些粒子的发现被授予许多诺贝尔奖。孤立的夸克不能被观测到，它们的质量只能是近似值。



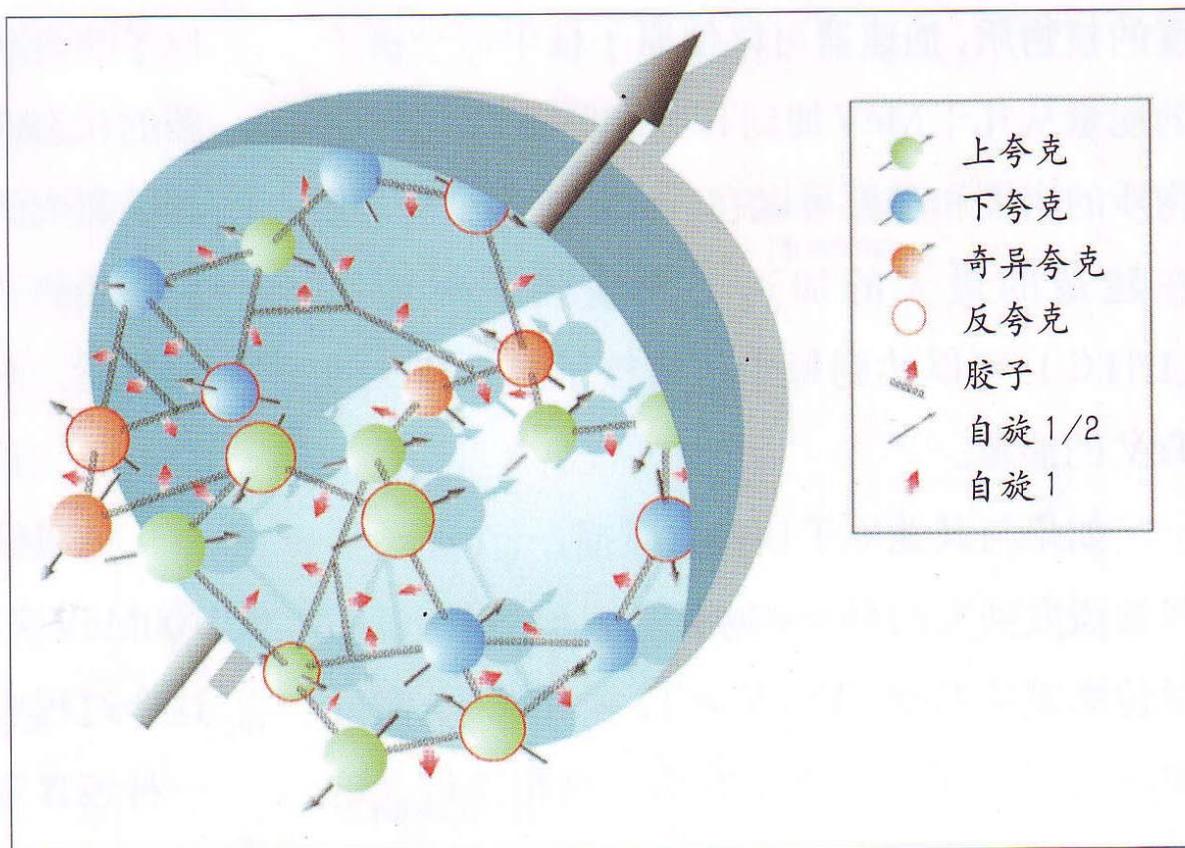


图3.1.16 质子内部图。质子的3个夸克，包括2个上夸克和1个下夸克漂浮在所谓的虚夸克和反夸克海中。虚夸克和反夸克由胶子形成(弹簧状)，胶子是强力场粒子。还有奇异夸克及其反夸克。所有的粒子都有其自身的角动量或自旋。粒子转动形成轨道角动量，最终产生质子的自旋。(DESY, 汉堡)



# 核磁共振-NMR



## 核磁共振成像 (MRI)

将人体置于静磁场中，用射频脉冲激发人体内氢原子核，引起氢原子核共振，并吸收能量。在停止射频脉冲后，氢原子核发出射电信号，并将吸收的能量释放出来，被体外的接受器接收，经计算机处理获得的图像。

$$\omega = (gM_N / h)H = \gamma H, \quad \gamma = 1.105 \times 10^5 \text{ g-旋磁常数}$$

$^1\text{H}$ 、 $^3\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{15}\text{N}$ 、 $^{19}\text{F}$ 、 $^{31}\text{P}$ 等原子核，都具有非零自旋而有磁距，能显示此现象。由核磁共振提供的信息，可以分析各种有机和无机物的分子结构。

## 2. 天体磁性

地球:~0.5高斯; 月球~地球磁场的千分之一到万分之一

太阳:1-5高斯; 水星~地球磁场的百分之一

中子星:SGR1806-20是一颗直径约为16公里的密实中子星,质量比太阳大10倍。通过测量其自旋速度和自旋速度的变化,测量其磁场强度为1千万亿高斯,根据X射线谱为5万亿高斯。

地球的磁力线可达到离地球几万千米甚至更远的空间,它使外层大气中那些带电的微粒在它的控制之下形成一个“磁层”,“磁层”的存在保护了地球不致受到太阳发射出来的高速带电粒子流“太阳风”的冲击,它的速度最快时可达到每秒1,000-2,000千米,由于地球有磁层抵挡,使太阳风偏转了方向,不能到达地面,从而保护了人类。

**天体磁场的来源? 地球磁场的来源?对生命体的影响?**



现在北磁极就在向西伯利亚方向移动，南磁极则移向澳大利亚海岸。科学家推断磁极1.5万年才会易位一次，每次都造成大批动物死亡，恐龙、猛犸象很可能就因此灭亡，大西洋一些神秘沉没的海岛也可能与磁极易位有关。在未来的1000年内，地球磁场可能会显著减弱，从而导致地球南北两极大翻转，

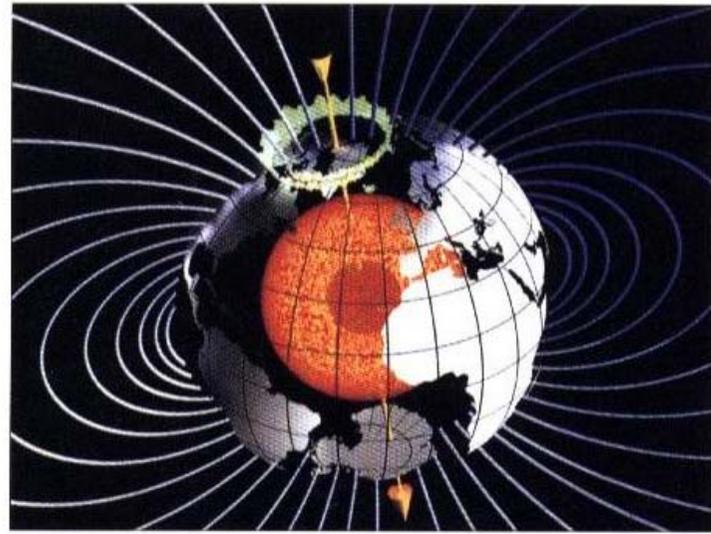
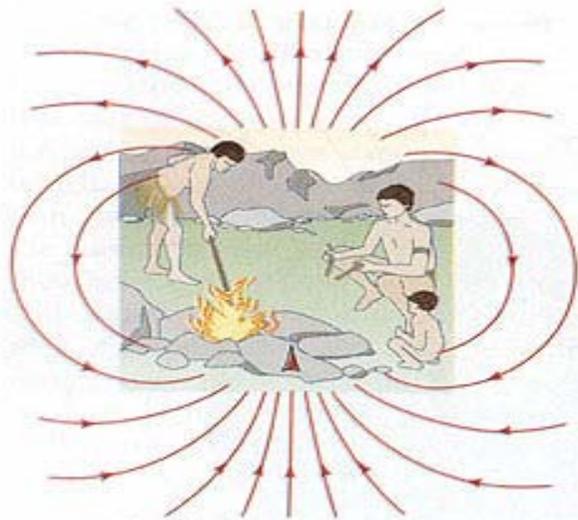
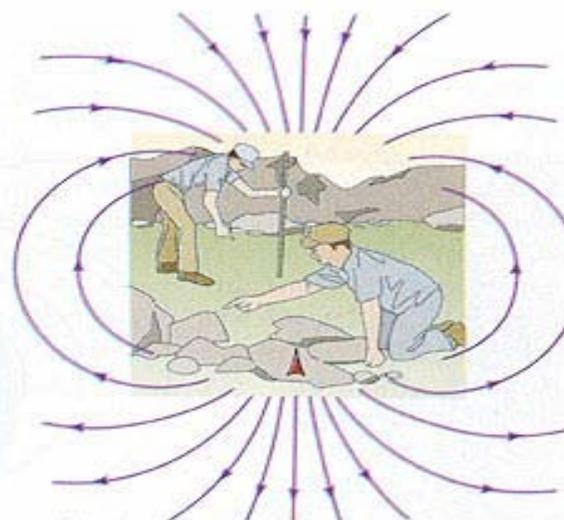


图 3.6.8 带有磁力线、极光、磁偶极矩（黄箭头所示）的地球磁场图。按惯例，磁北极是处在靠近地理南极 Antarctic 处，而磁南极则处在地理北极 Arctic 处。（GFZ，波茨坦）



30 000年前



今天

为什么地磁场会反转？对地球生物影响如何？地磁场是地球生物体的保护神。

# 中国最早利用地磁场与静磁效应

“慈石吸铁，母子相恋”

东汉王充（公元27—97）

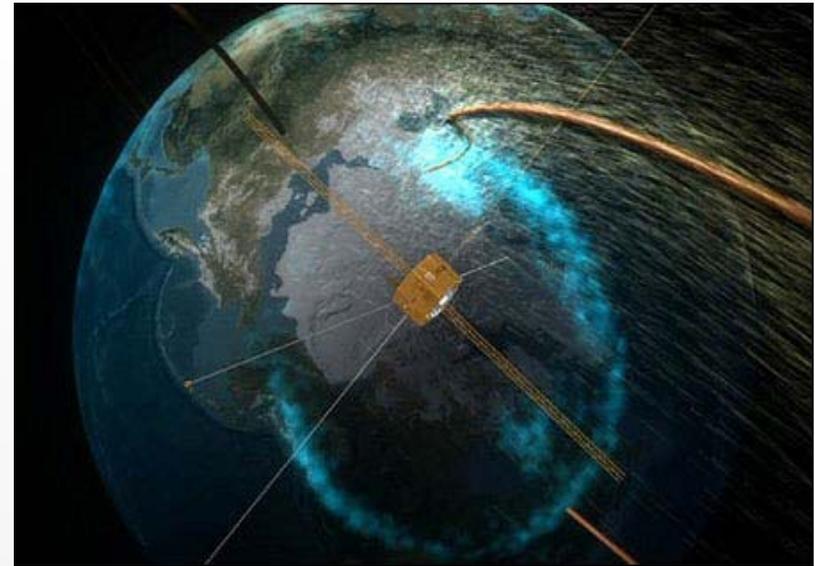
《论衡·是应篇》：“司南之杓，投之于地，其柢指南。”



古人如何将杓沿地磁场方向进行磁化？

据美国太空网报道，目前，科学家最新研究显示，地球和太阳之间存在着一个巨大的宇宙滑道，这个磁性入口每隔8分钟会打开一次，使得地球和太阳建立一种连接。一旦这个磁性通道被打开，高能量粒子将传输0.93亿英里（1.5亿公里），在磁性通道短暂打开时穿过。

2008年美国等离子体专题讨论会上空间科学家指出，这种现象被称为“磁通量转换现象”（FTE）



太阳和地球间有神秘磁性通道

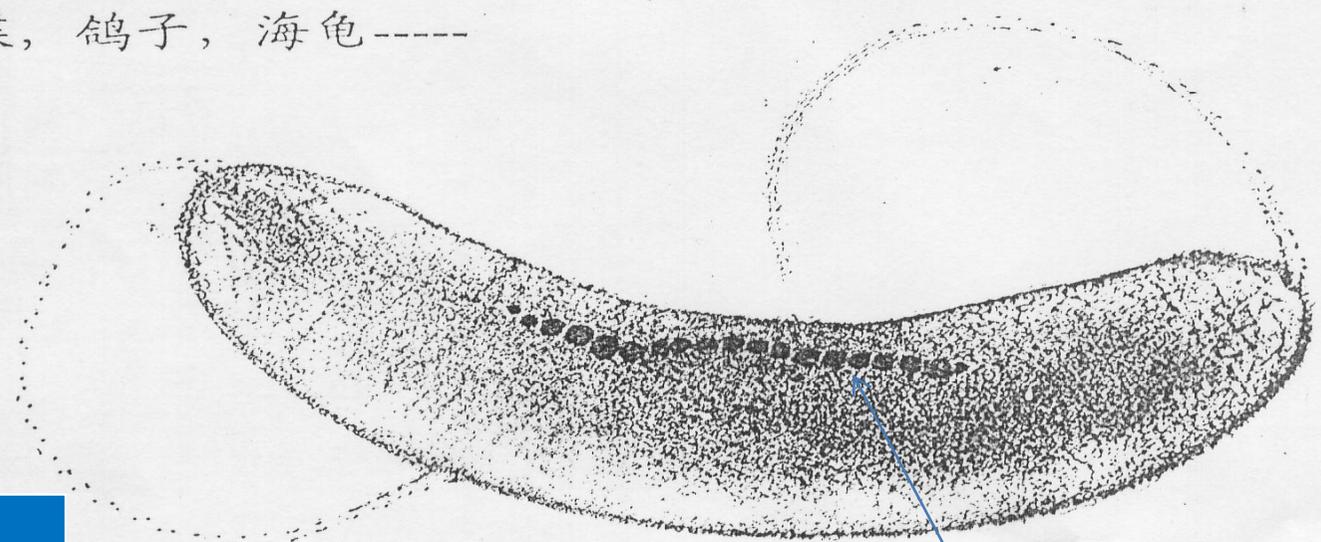
神秘磁性通道的原因？

### 3. 生物磁性

- ◆ 一般生物体都具有弱磁性，生物体的生理活动产生生物电流，从而产生磁场
- ◆ 心磁场  $\sim 10^{-10}\text{T}$ .
- ◆ 脑磁场  $\sim 5 \times 10^{-13}\text{T}$ .
- ◆ 地磁场  $\sim 5 \times 10^{-5}\text{T}$ .
- ◆ 人体磁图技术和人体电图技术相比，具有不需要与人体接触，测量信息量大，分辨率高等优点.
- ◆ 生物体中的磁罗盘

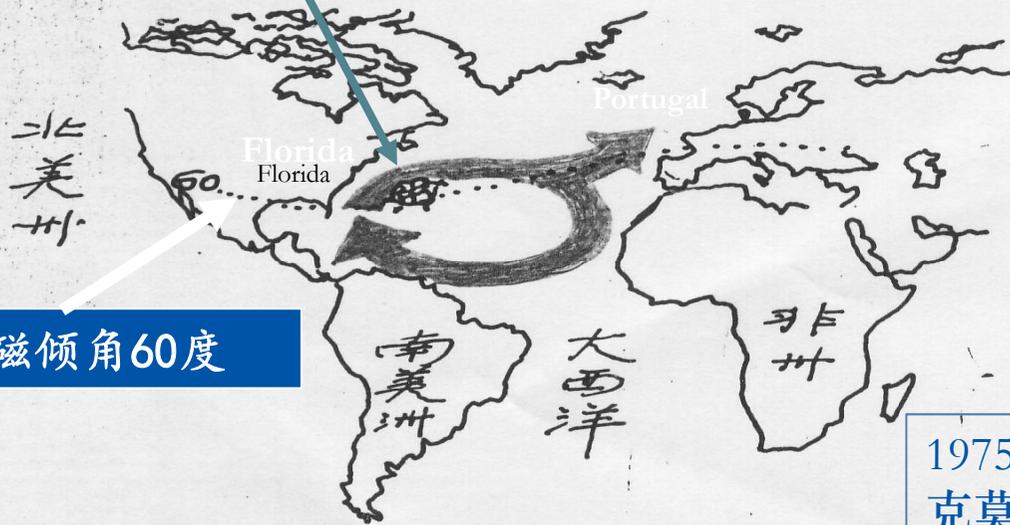
# Magnetotactic bacteria, 趋磁细菌

生命在磁场中进化，不少生物体具有磁罗盘：甲贝，蜜蜂，蝴蝶，鸽子，海龟-----



海龟

nm-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

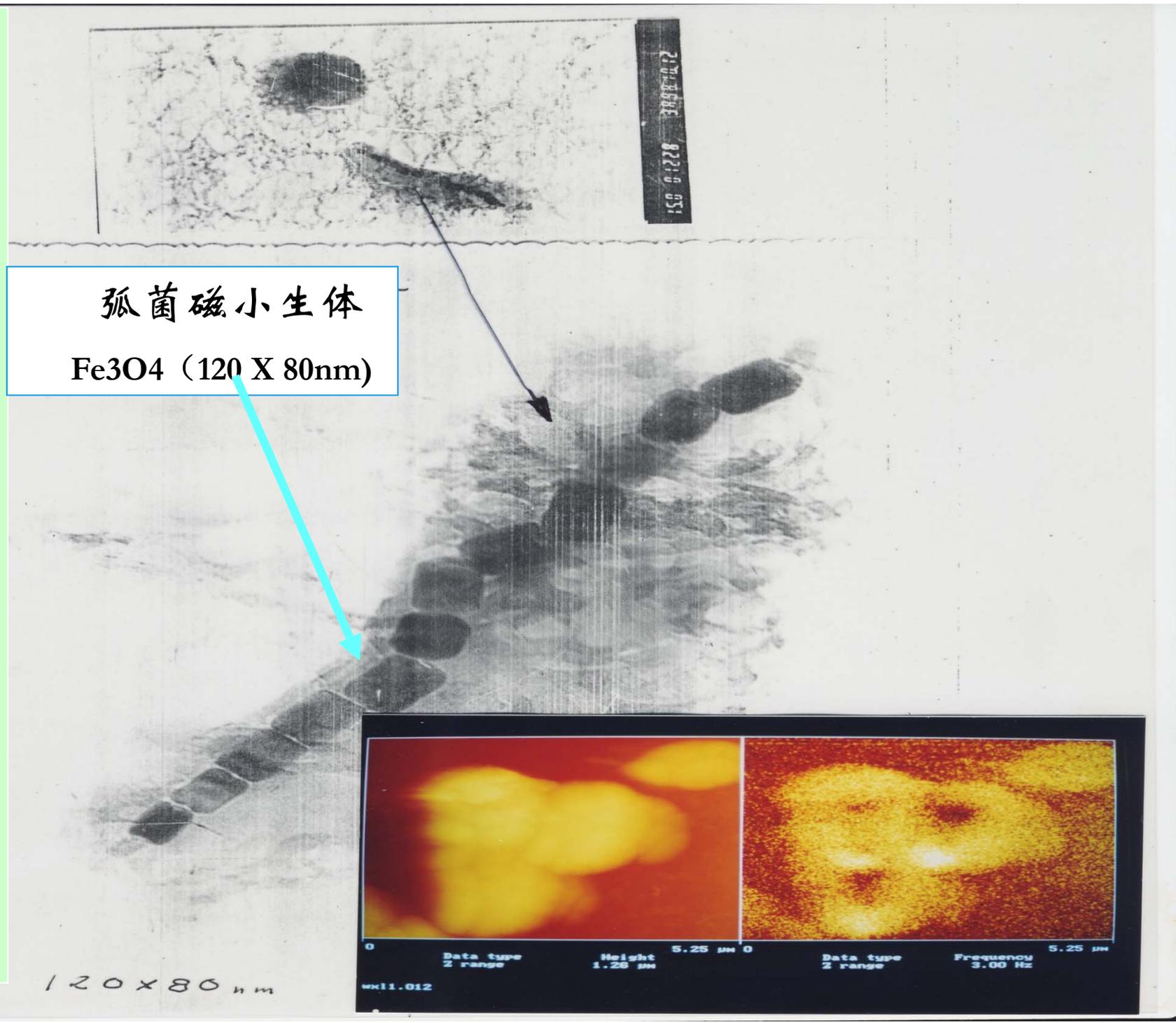


磁倾角60度

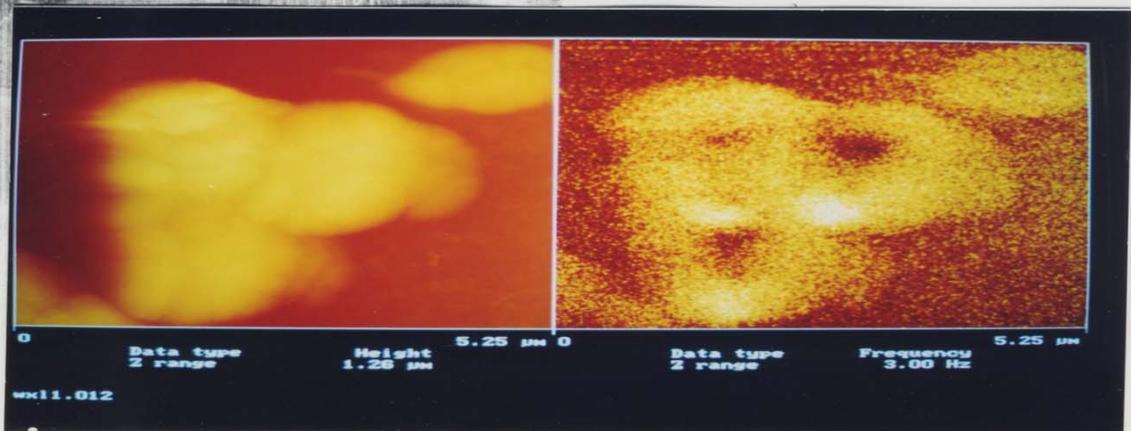
1975年美国新罕布什尔大学的生物学家布莱克莫尔，首次发现了厌氧的磁性细菌

南京玄武湖磁性细菌，  
弧菌与球菌

弧菌磁小生体  
Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (120 X 80nm)

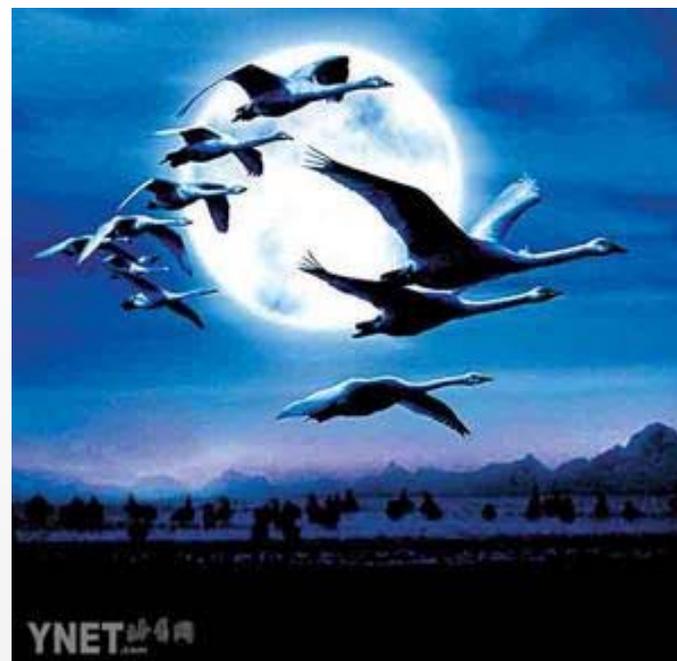


120 X 80 nm





美国Florida野生动物园研究证实：在鳄鱼头部二侧贴上永磁体可干扰鳄鱼对栖息地的辨识能力



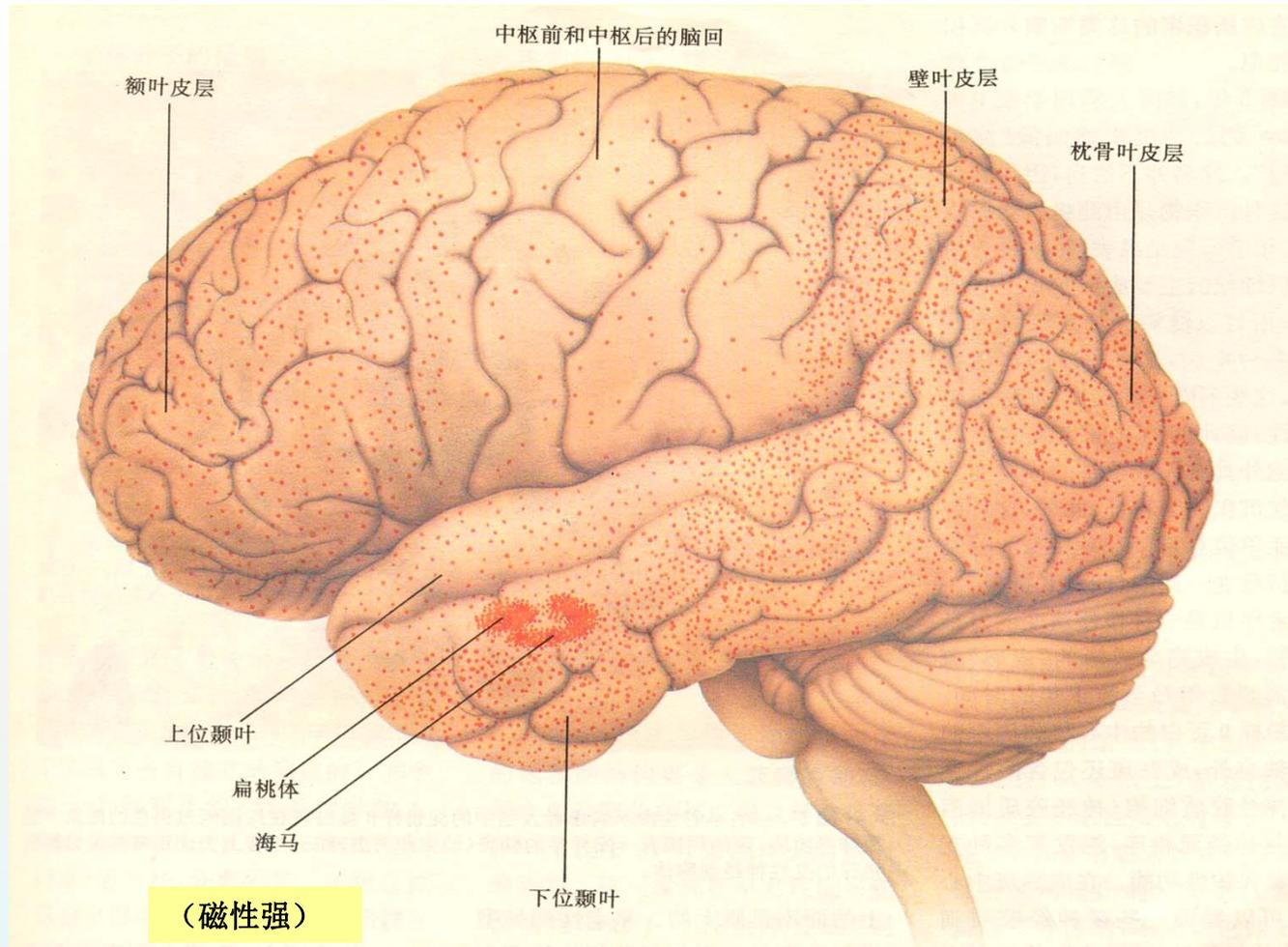
一些科学实验表明，信鸽等鸟类可以根据所在地的地球磁场确定所处的位置与方向。以地磁路标作为导航系统。并发现鸽子的脑部、上喙部具有磁性微粒可起磁传感器作用。也有人认为鸟类可能通过眼部视网膜内的色素感知地磁场的强度与方向。

生物磁罗盘如何起作用？



蜜蜂体内因存在磁性的纳米粒子而具有罗盘导航的作用，可以为蜜蜂飞行时的活动导航，让蜜蜂外出工作时不会迷失方向。





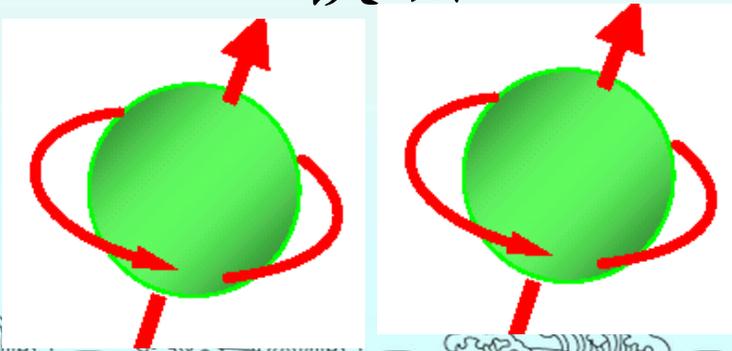
每克人脑中至少存在500万颗磁铁矿纳米微粒，支配记忆部分是海马，保管记忆是颞叶。猴子没有明显磁性

人类宜居的星球除水、空气、温度条件外，可能还需要考虑合适的磁场。

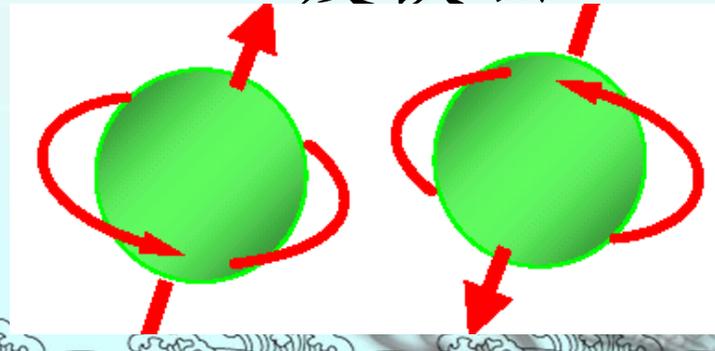
## 二). 铁磁性的基本概念

- ◇ 自旋是电子的本征属性, 物质磁性的基础
- ◇ 磁有序的基本类型
- ◇ 自旋体系中的交换作用
- ◇ 界面的交换耦合效应

◇ 铁磁



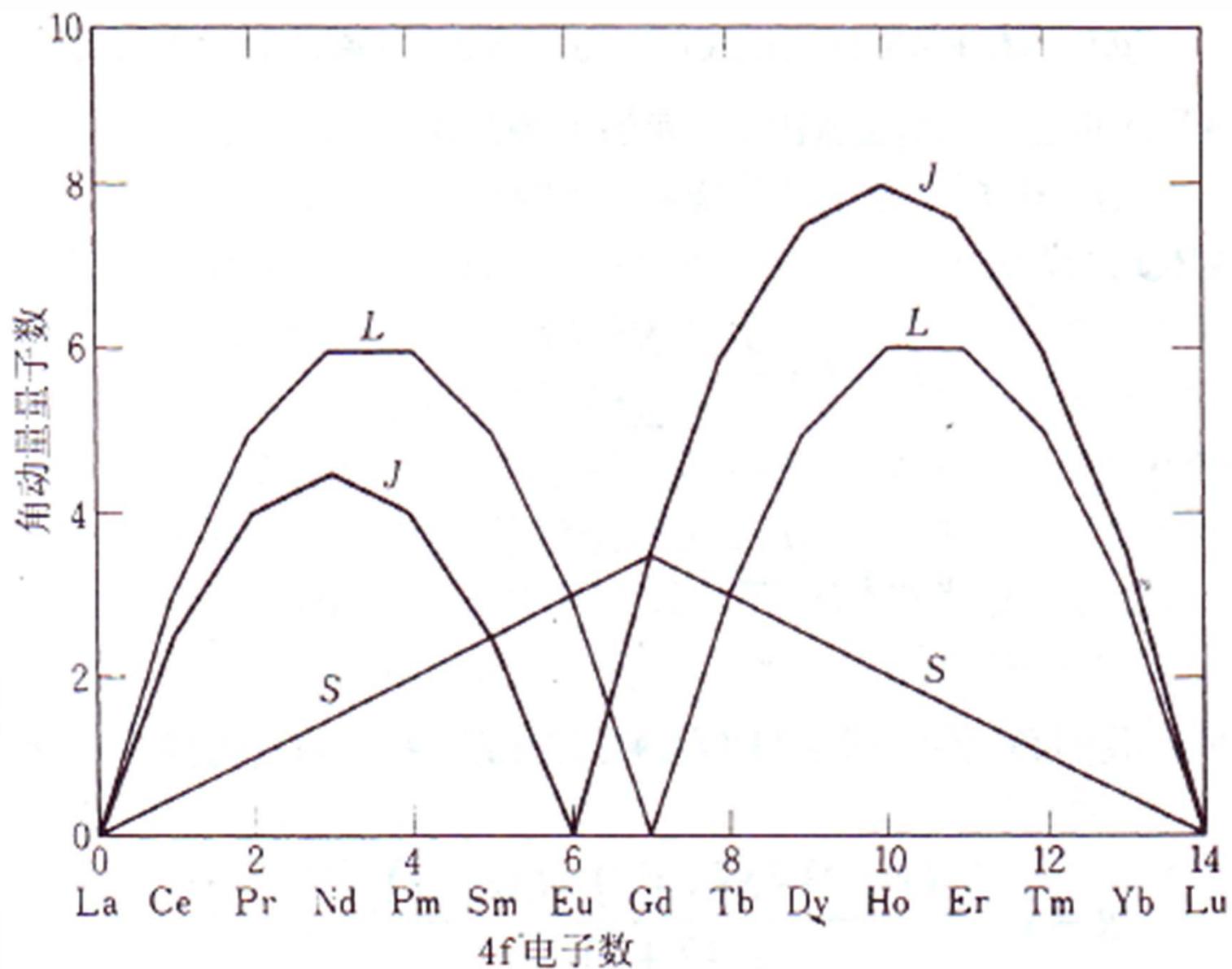
反铁磁



# 1. 电子同时具有电荷与自旋二个本征属性

- ◇ 电荷:  $e=1.60217733 \times 10^{-19} \text{ C}$
- ◇ 自旋:  $M_s = - (\mu_0 e/m) P = -2M_B s$
- ◇  $=g(\mu_0 e/2m) P$
- ◇  $S = \sum s_i$  ;  $L = \sum l_i$  ;  $J = L + S$
- ◇ 自旋-轨道耦合:  $w = \lambda L \cdot S$

由于配位场的作用，在固体中的3d磁性离子的轨道磁矩大部分被淬灭。对稀土4f离子由于5s,5d的屏蔽作用，轨道磁矩被保留。



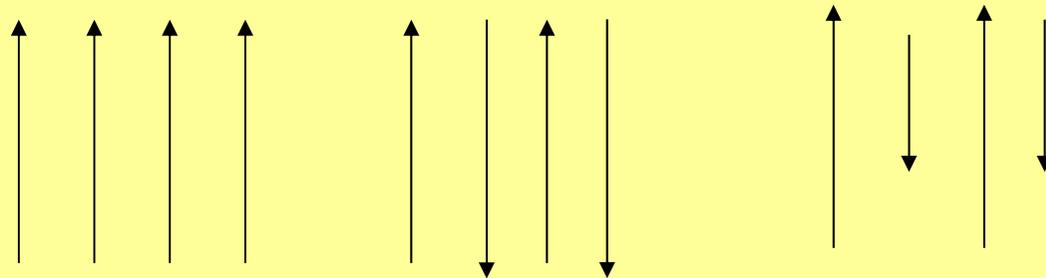
1) 三价稀土离子的自旋角动量  $S$ 、轨道角动量  $L$  和总角动量  $J$  与  $4f$  电子数的关系

## 2. 磁有序的几种基本类型

### ◇ 磁有序材料

铁磁性    反铁磁性    亚铁磁性    螺旋磁性

### ◇ $W_{ij} = -2JS_i \cdot S_j$ ; J-交换积分

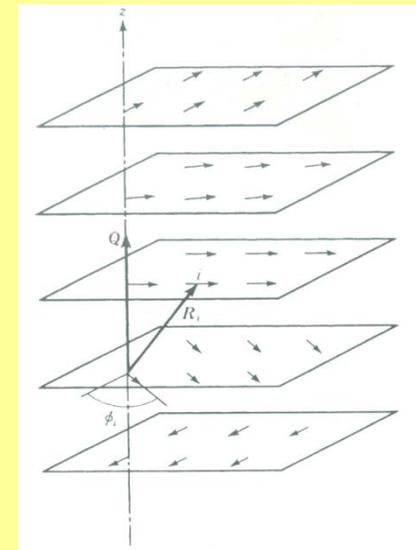


$J > 0$

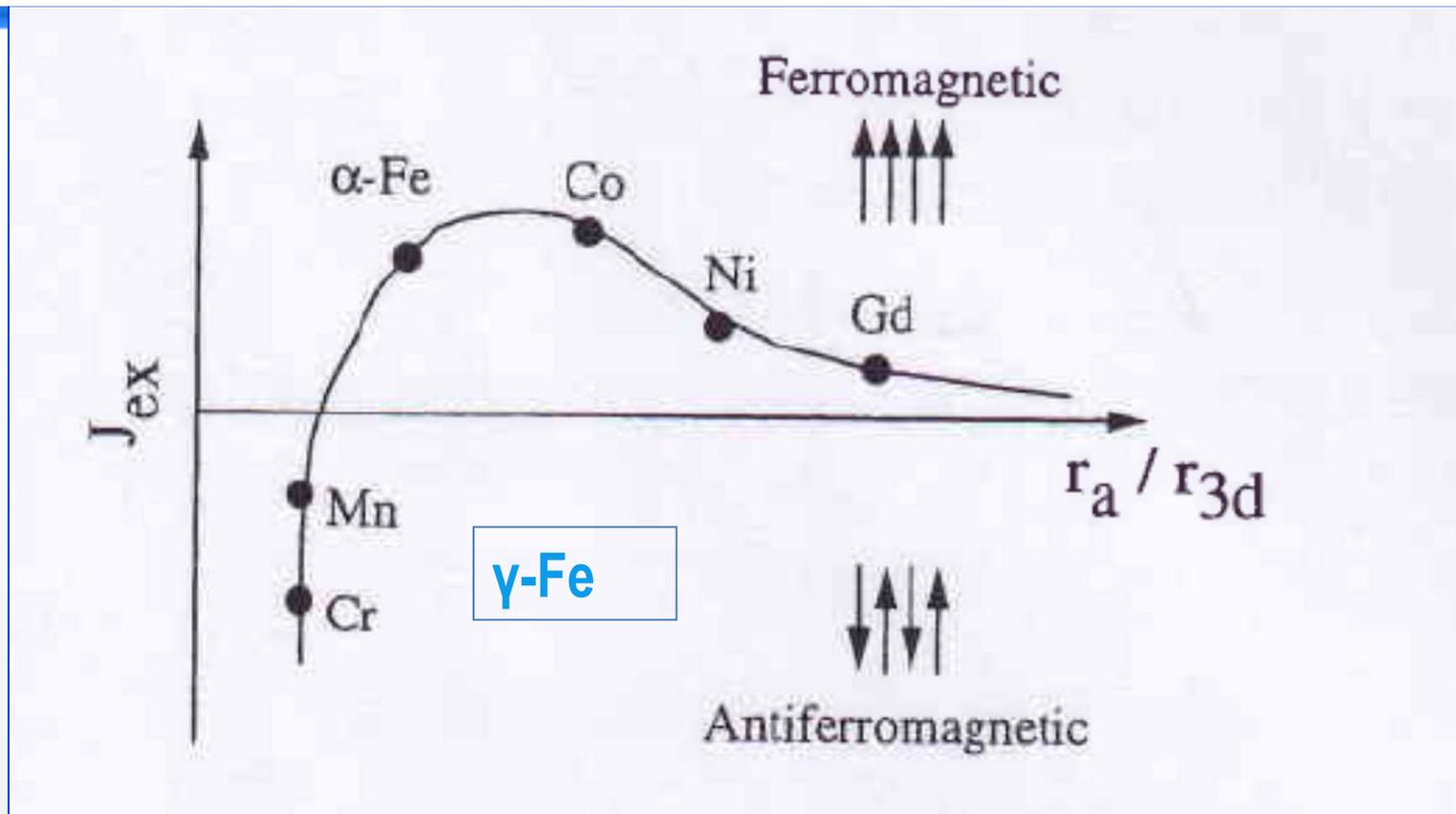
$J < 0$

### ◇ 磁无序材料

顺磁性, 抗磁性



$$\cos\phi_i = -J_1/4J_2$$

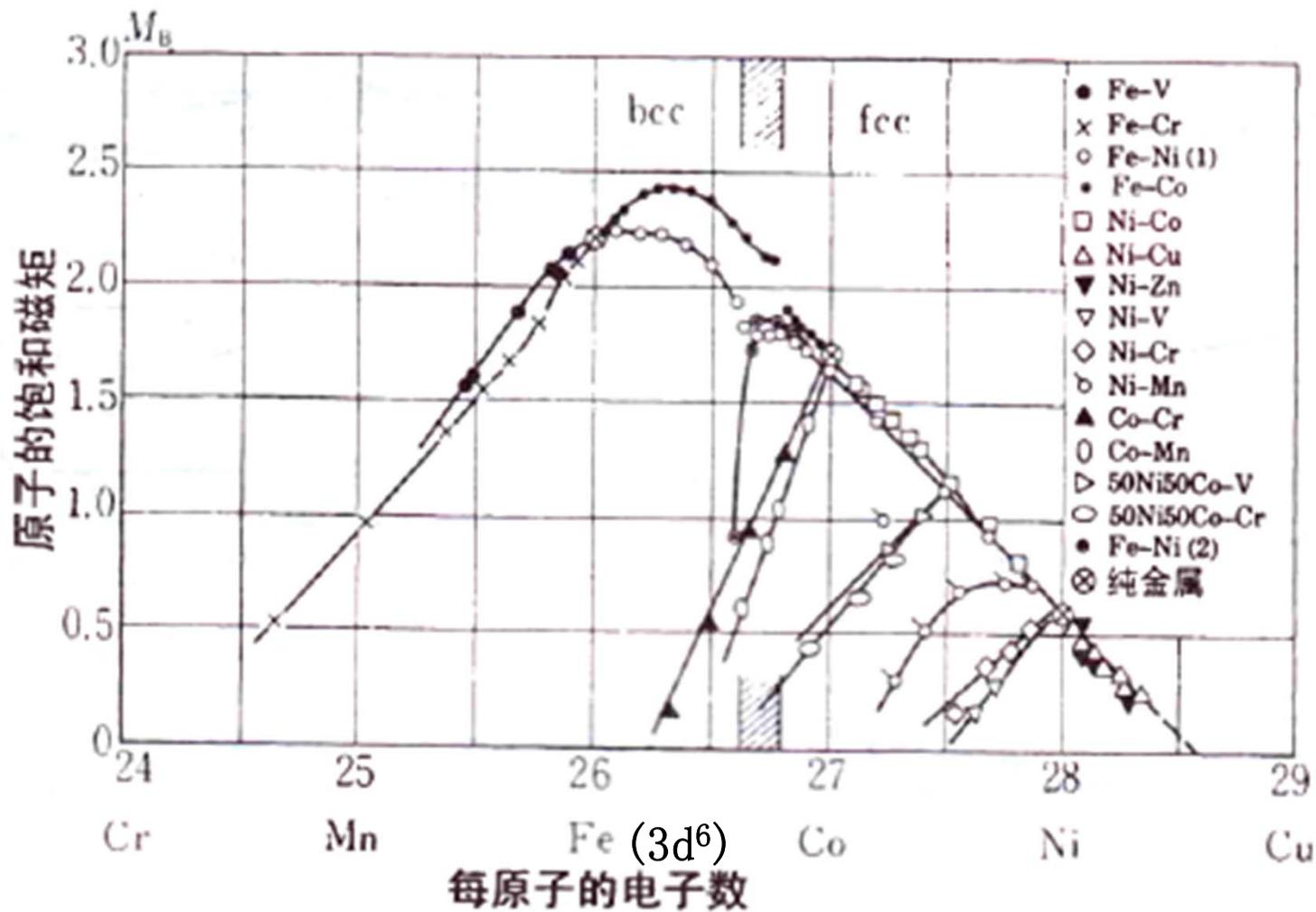


Bethe-Slater 曲线 (1930/1933)

$J_{ex}$  交换积分;  $r_a$ —原子间距;  $r_d$ —d壳层半径

元 素	Fe	Co	Ni	Gd
居里温度(K)	1043	1404	631	289

从第一性原理出发的计算



Slater-Pauling 曲线 (巡游电子理论)  
3d过渡族元素合金的磁矩随3d电子数的变化

1. 逆磁性：磁化率  $\chi = M/H < 0 \sim -10^{-5}$

2. 顺磁性： $\chi > 0 \sim 10^{-5} - 10^{-2}$

磁化强度  $I$  与  $a = MH/kT$  服从朗之万函数  
关系。  $I = NM \{ \coth a - 1/a \} = NM L(a)$

3. 超顺磁性：磁性颗粒的各向异性能  $KV \leq kT$   
时，由铁磁转变为超顺磁性。

4. 混磁性 Micromagnetism：不同交换作用混合

5. 自旋玻璃态 Spin-glass：RKKY 作用

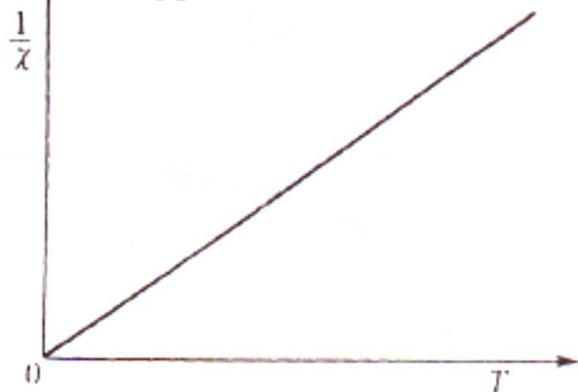
6. 自旋倾斜磁性 Spin canted magnetism

寄生铁磁性 Parasitic ferromagnetism

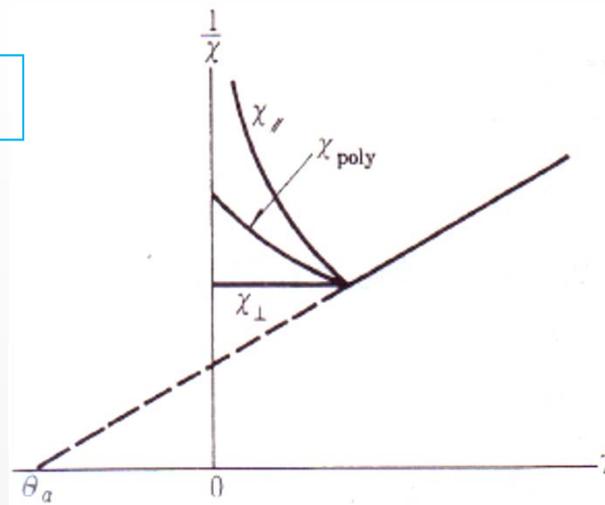
X

$\chi = C/T$

磁化率  $\chi = M/H$

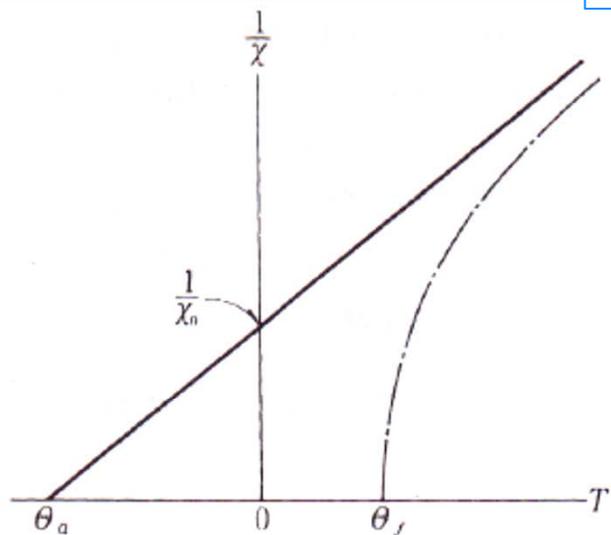


順磁性

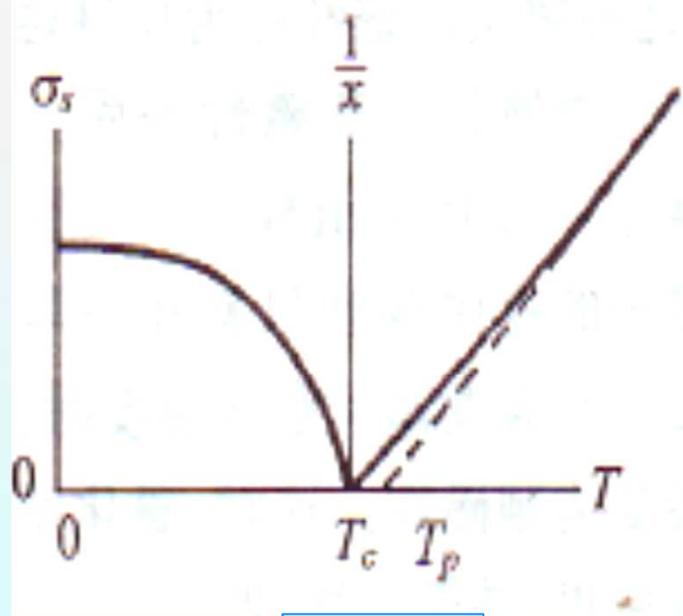


反鐵磁性

$\chi = C / (T - T_p)$

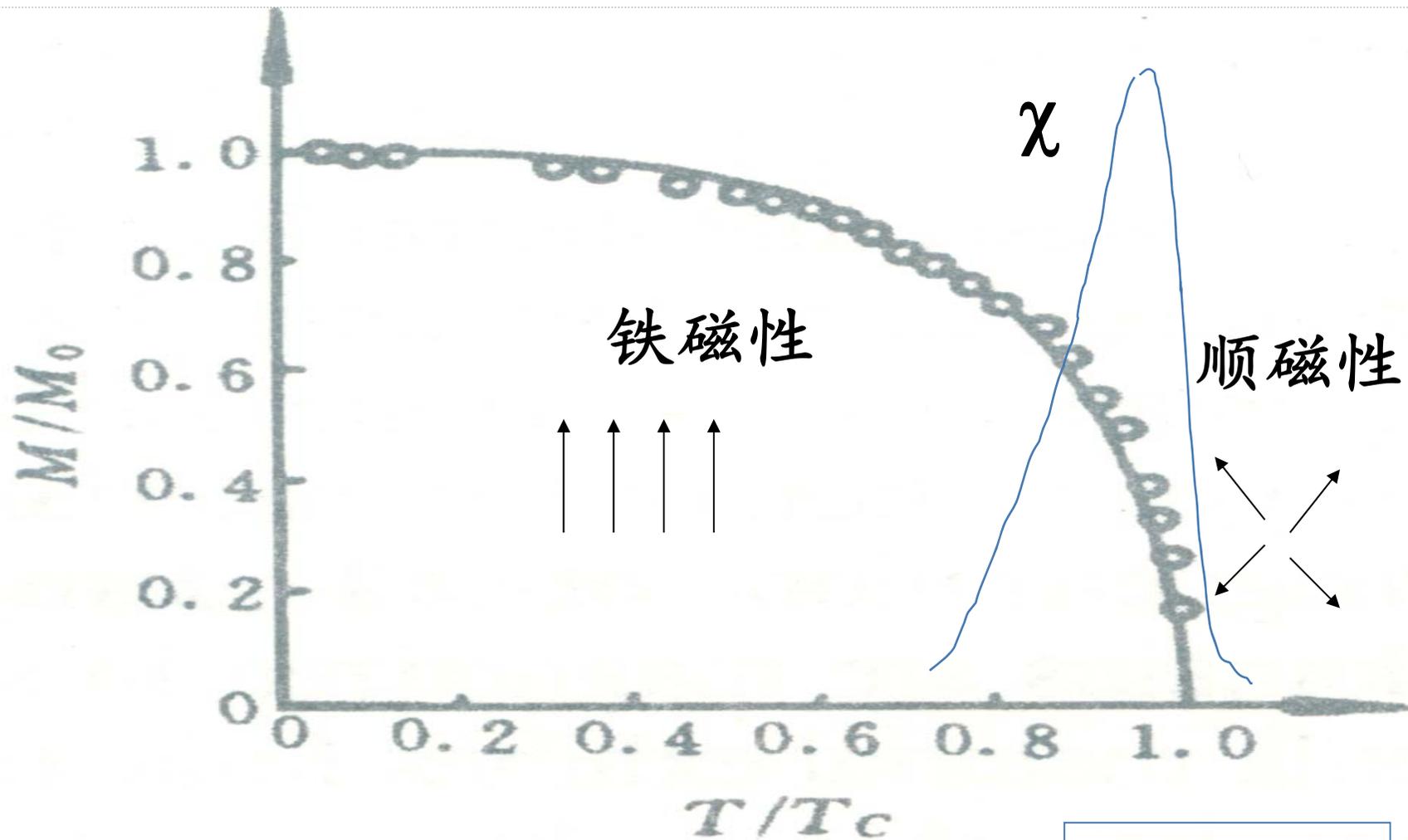


亞鐵磁性



鐵磁性

1/v ~ T 曲线 . a 朗之万顺磁性 . b 反铁磁性 . c 亚铁磁性 . d 铁磁性



居里温度

相变点:

$T_c$ -居里温度 (铁磁);  $T_N$  - 耐尔温度 (反铁磁)

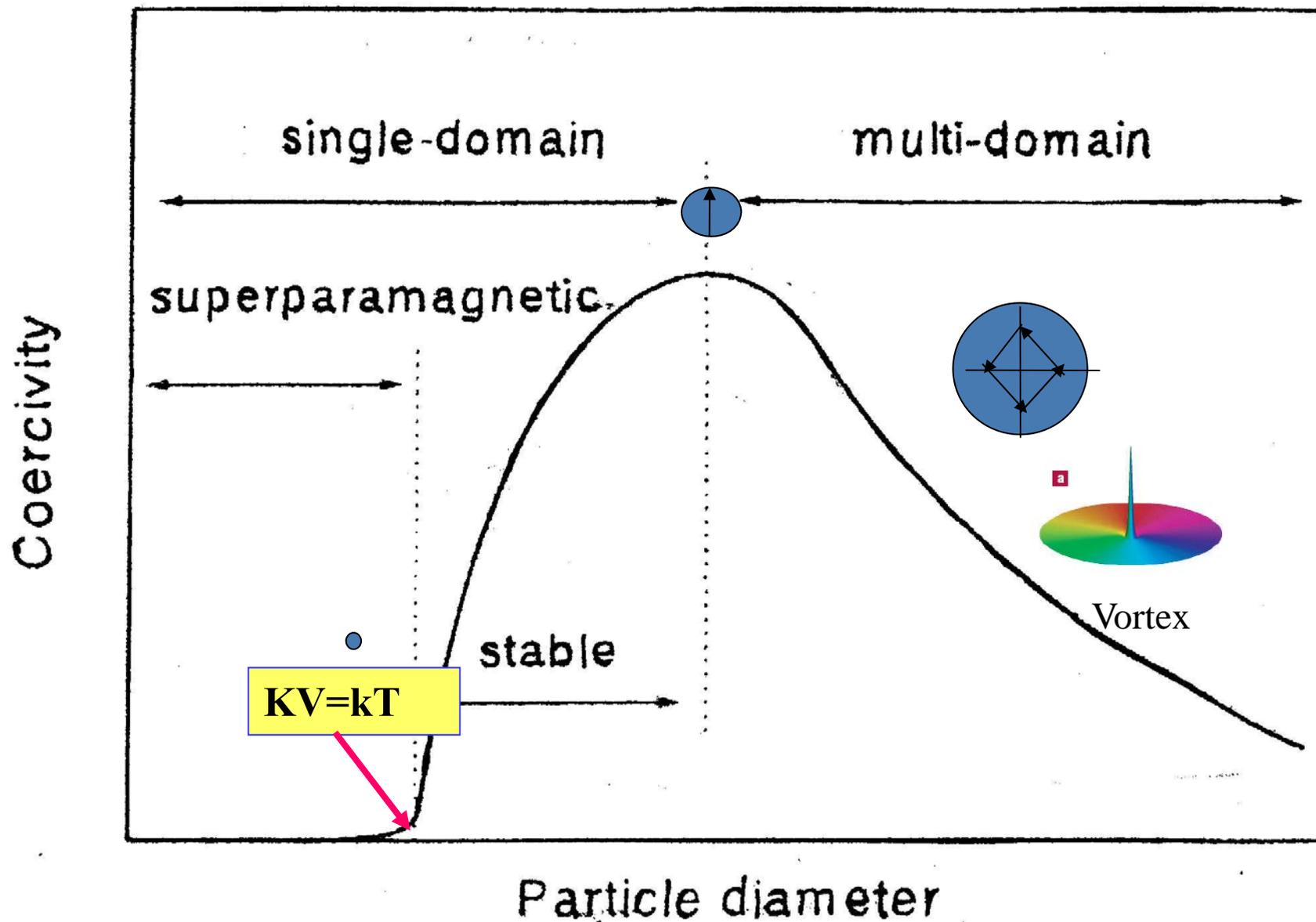
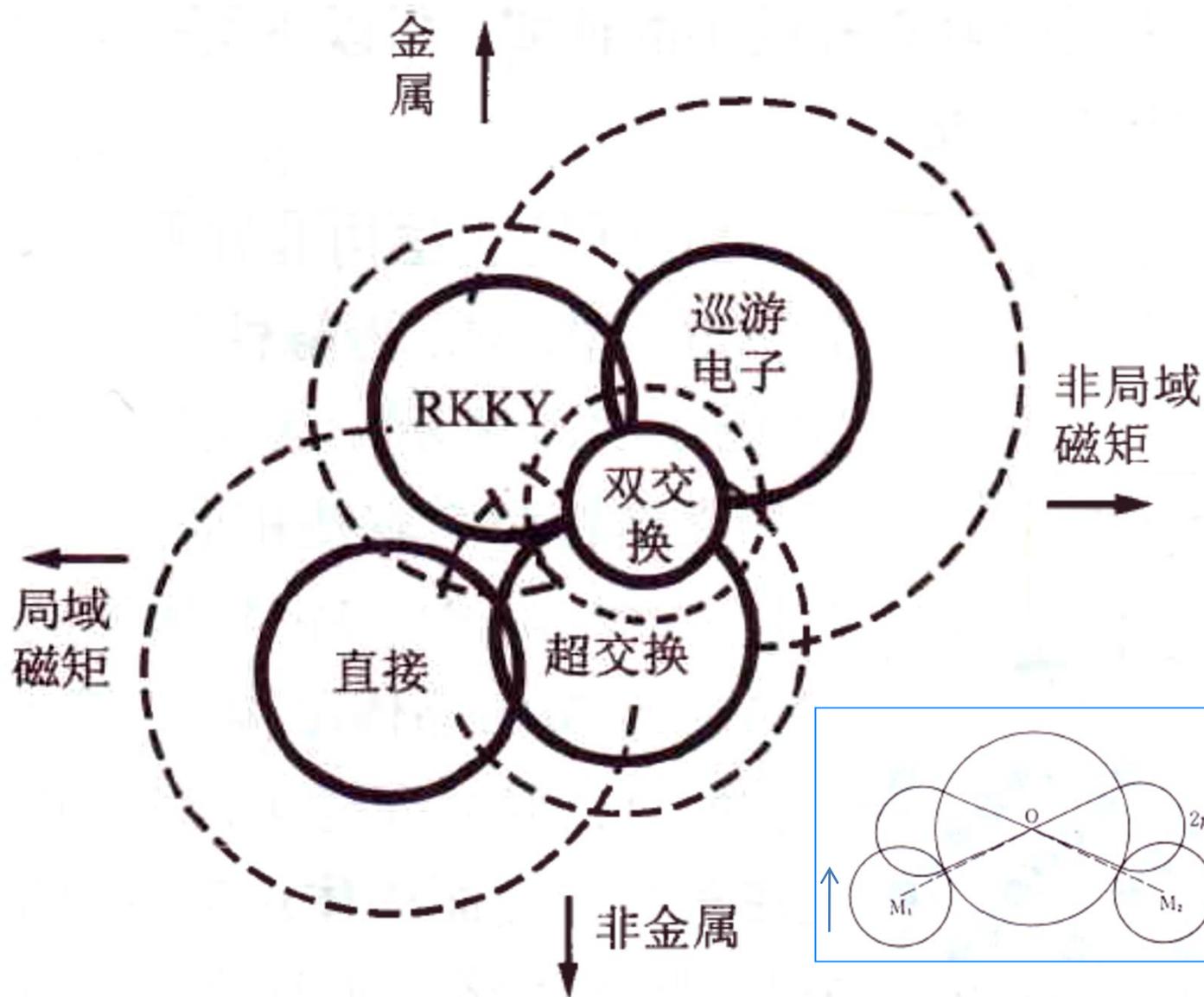


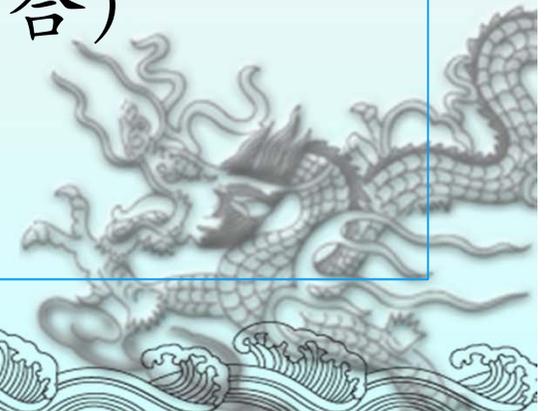
Fig. 1. Size dependence of coercivity.

### 3. 自旋系统中五种类型的交换作用



## 4. 界面交换耦合

- ◆ FM/AFM (铁磁/反铁磁耦合)
- ◆ Ferri/AFM (亚铁磁/反铁磁耦合)
- ◆ FM/FM (铁磁/铁磁耦合)
- ◆ FM/Ferri (铁磁/亚铁磁耦合)
- ◆ Ferri/Ferri (亚铁磁/亚铁磁耦合)
- ◆ FM/NM/FM (铁磁/非磁/铁磁耦合)

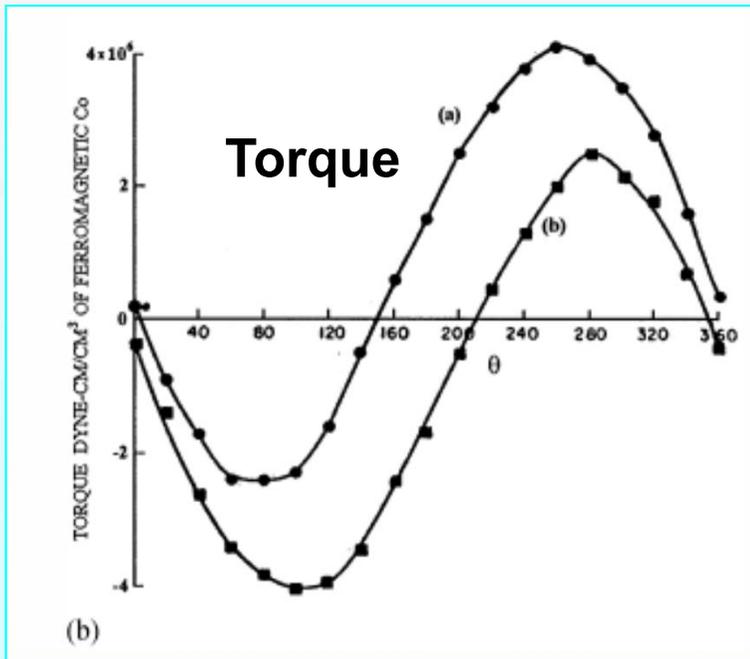


# Exchange couple

Co(10-100nm)/CoO

Curve(1)—The shifted loop, After cooling in a field of 10kOe

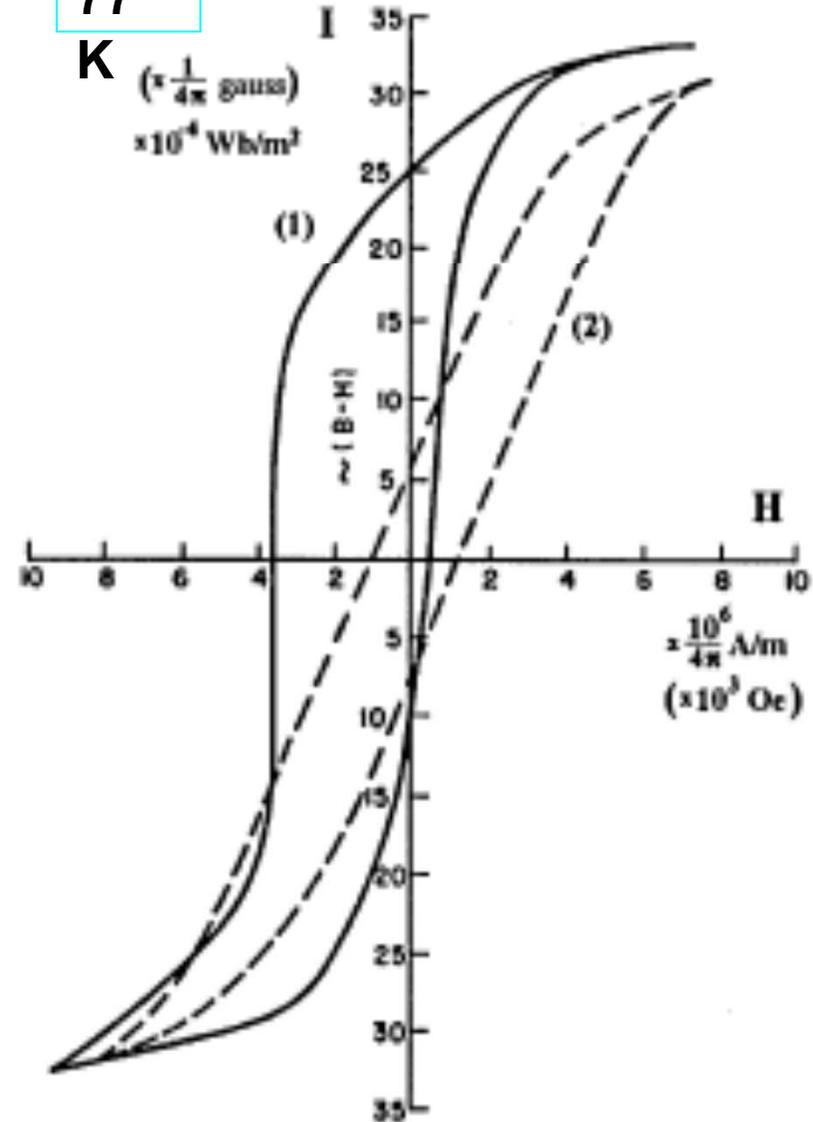
Curve(2)---The symmetric loop ,After cooling in zero field



Unidirectional anisotropy  $\sim K_u \cos\theta$

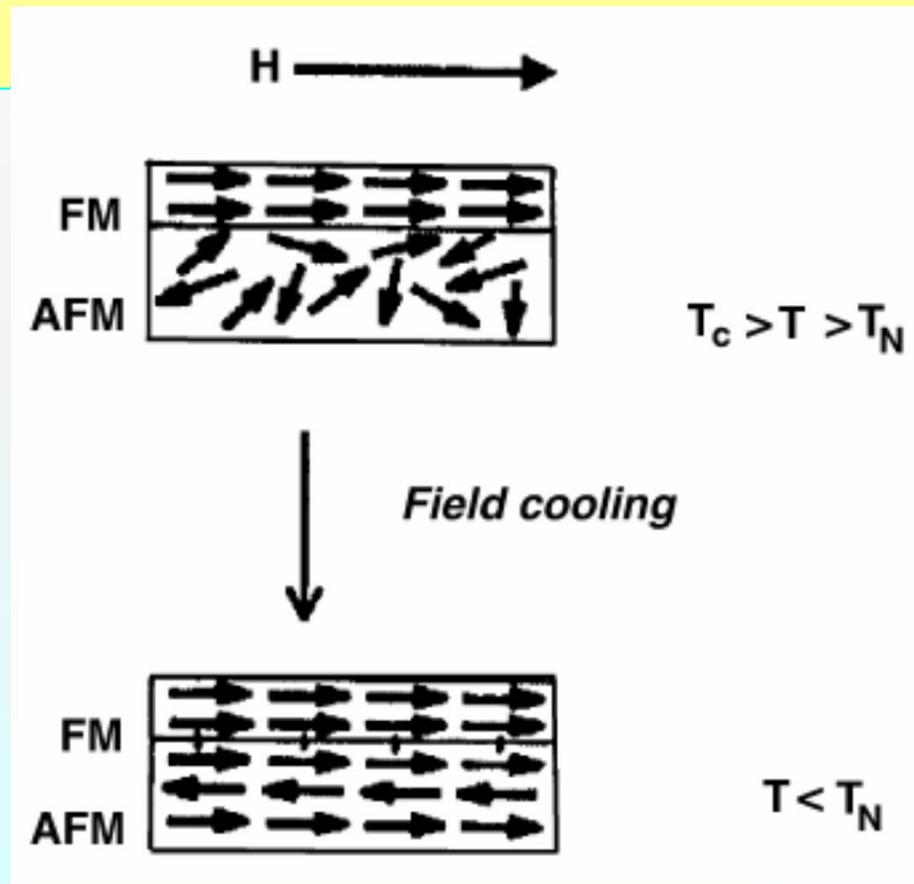
77

$K$  ( $\times \frac{1}{4\pi}$  gauss)  
 $\times 10^4$  Wh/m<sup>2</sup>



Meiklejohn, Bean, Phys. Rev. 102(1956)1413

# Schematic diagram of the spin configurations of a MF-AFM couple before and after the field cooling procedure.



# 铁磁-反铁磁耦合

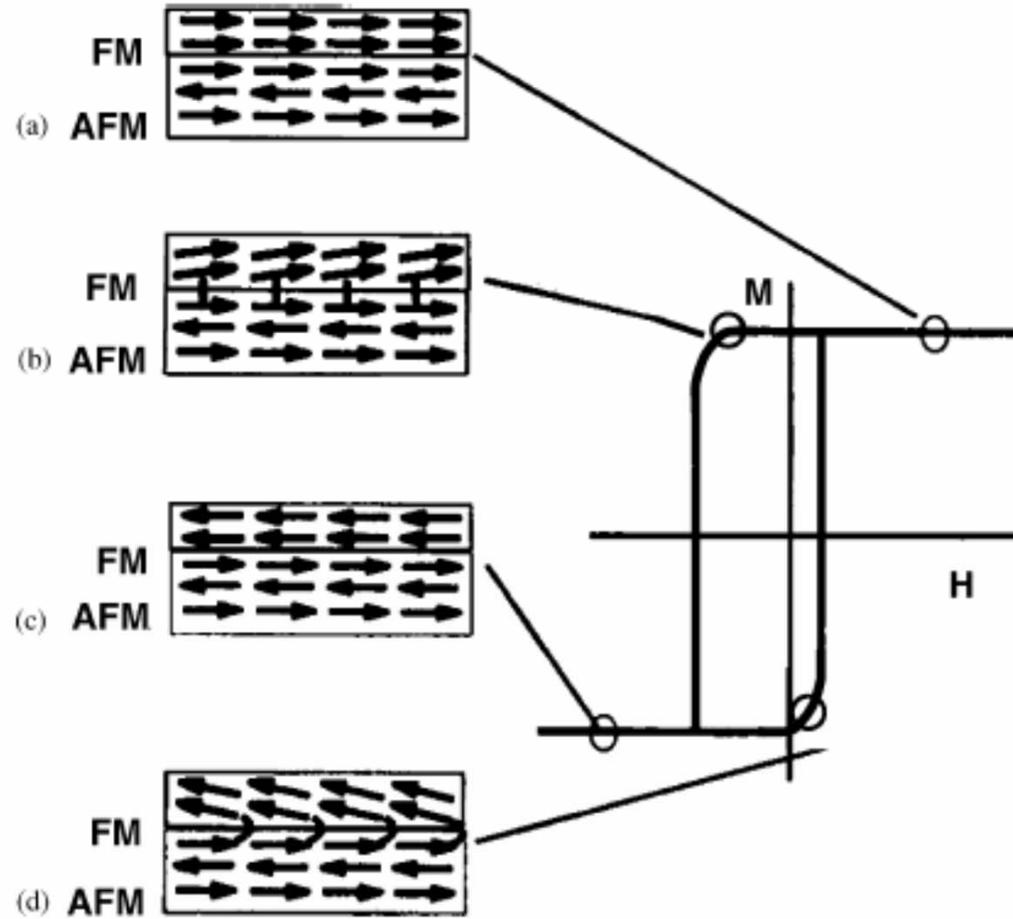
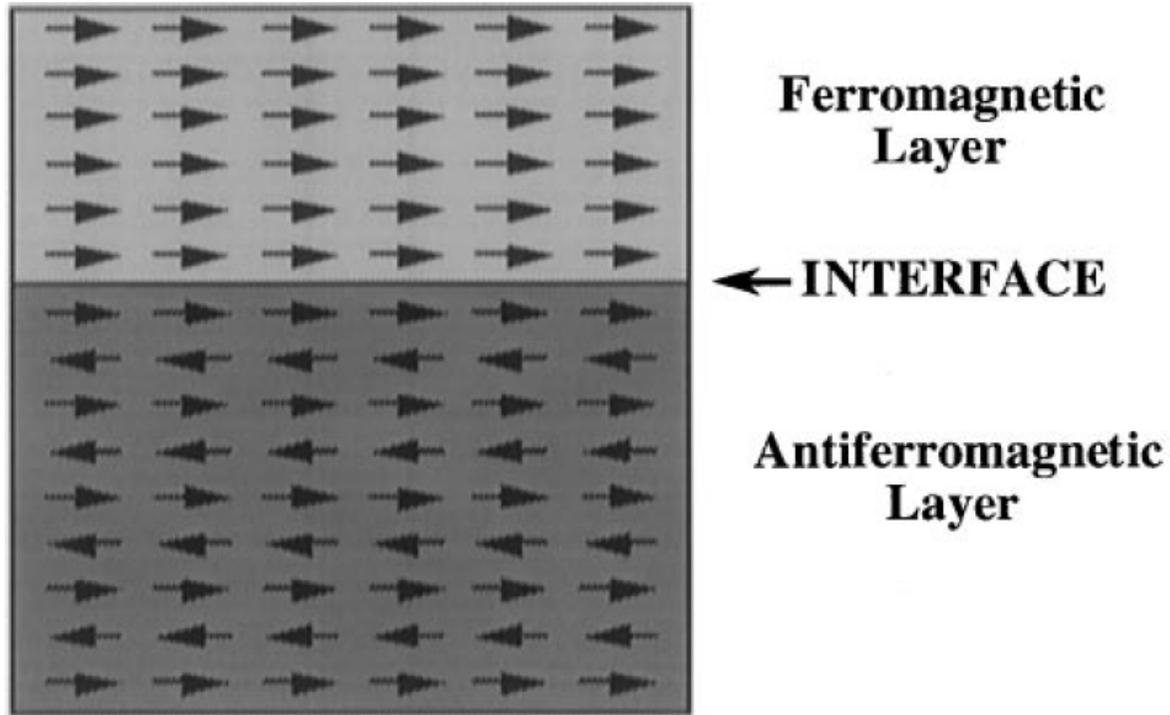


Fig. 3. Schematic diagram of the spin configurations of an FM-AFM couple at the different stages of a shifted hysteresis loop for a system with large  $K_{AFM}$  [4].



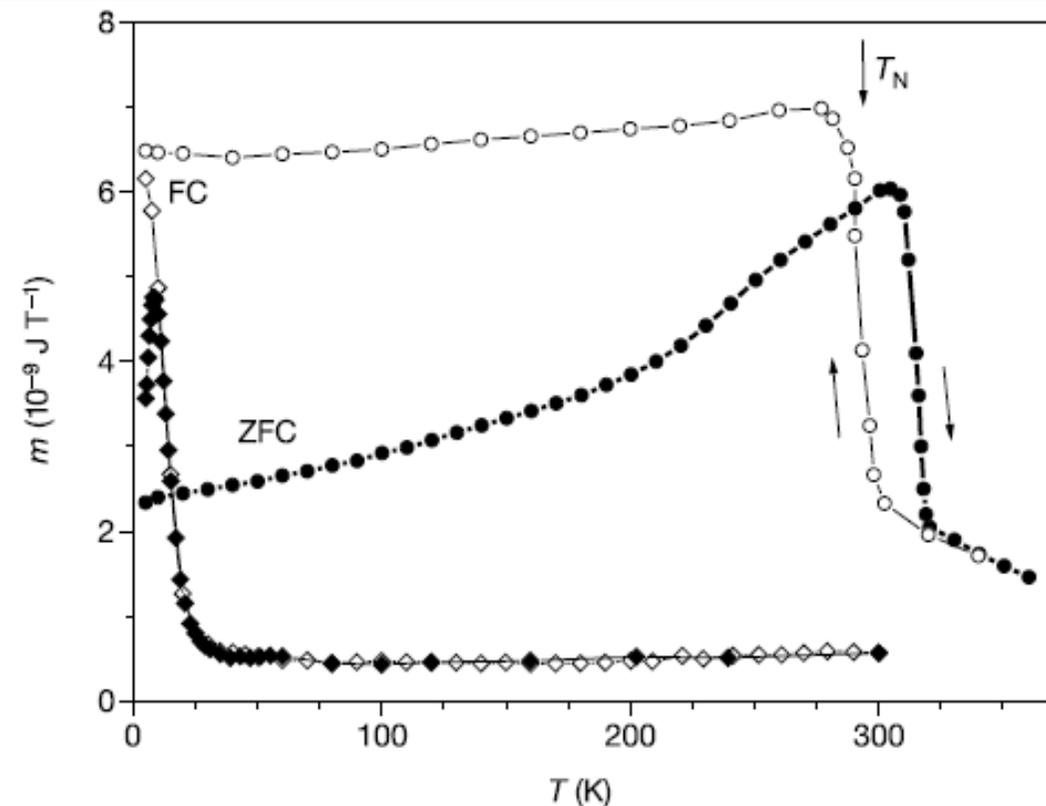
Schematic of the ideal FM/AFM interface

$$H_E = \frac{\Delta\sigma}{M_{FM}t_{FM}} = \frac{2J_{ex}S_{FM} \cdot S_{AFM}}{a^2 M_{FM}t_{FM}}$$

	CoO	NiO	CuO	Ir-Mn	Pt-Mn	Rh-Mn	Fe-Mn
$T_N$ (K)	293	525	453	600-750	485-975	850	425-525

# Beating the superparamagnetic limit with exchange bias

The blocking temperature,  $T_B$ , increases almost two orders magnitude for 4nm Co/CoO nano particles in the CoO matrix. This leads to a marked improvement in thermal stability. This mechanism provides a way to beat the superparamagnetic limit in isolated particles.



**Figure 2** Magnetic moments of 4-nm  $\text{Co}_{\text{core}}\text{CoO}_{\text{shell}}$  particles. Shown is the temperature dependence of the zero-field cooled (ZFC; filled symbols) and field-cooled (FC;  $\mu_0 H_{\text{FC}} = 0.01$  T, open symbols) magnetic moment ( $m$ ) of 4-nm  $\text{Co}_{\text{core}}\text{CoO}_{\text{shell}}$  particles. Particles were embedded in a paramagnetic ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) matrix (diamonds), or in an AFM (CoO) matrix (circles). The measuring field is  $\mu_0 H = 0.01$  T. The Néel temperature of CoO is indicated by an arrow. The lines are guides to the eye.

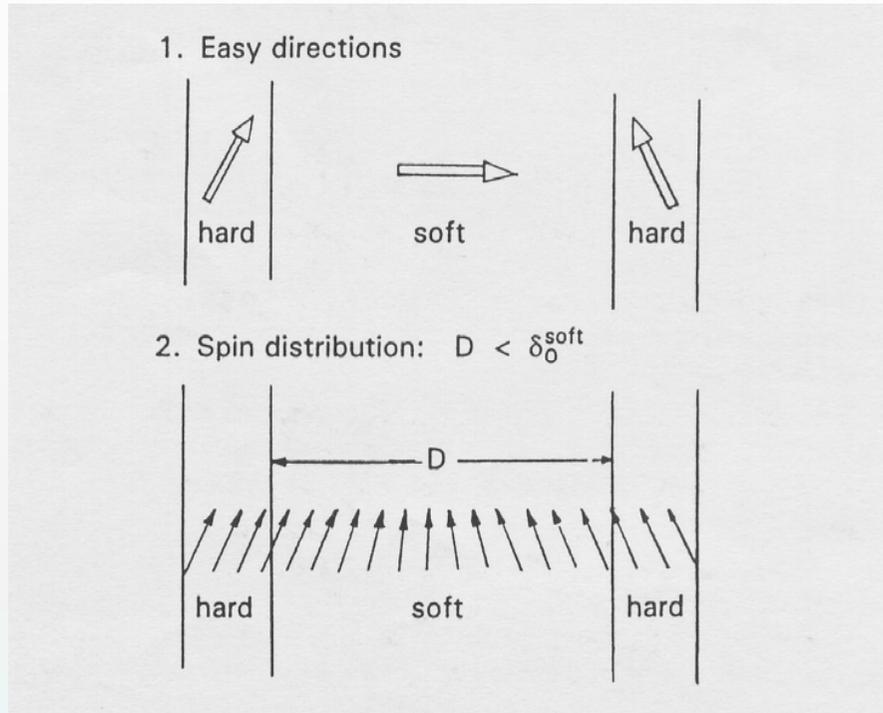
# **FM/FM**

**1. Nanocomposite hard magnetic materials.**

**2. Nanocrystalline soft magnetic materials.**



# 1. 永磁/软磁 耦合



**Remanence:**

**$M_r/M_s > 1/2$**

**Reduced the  
quantity of  
rare earth  
element**

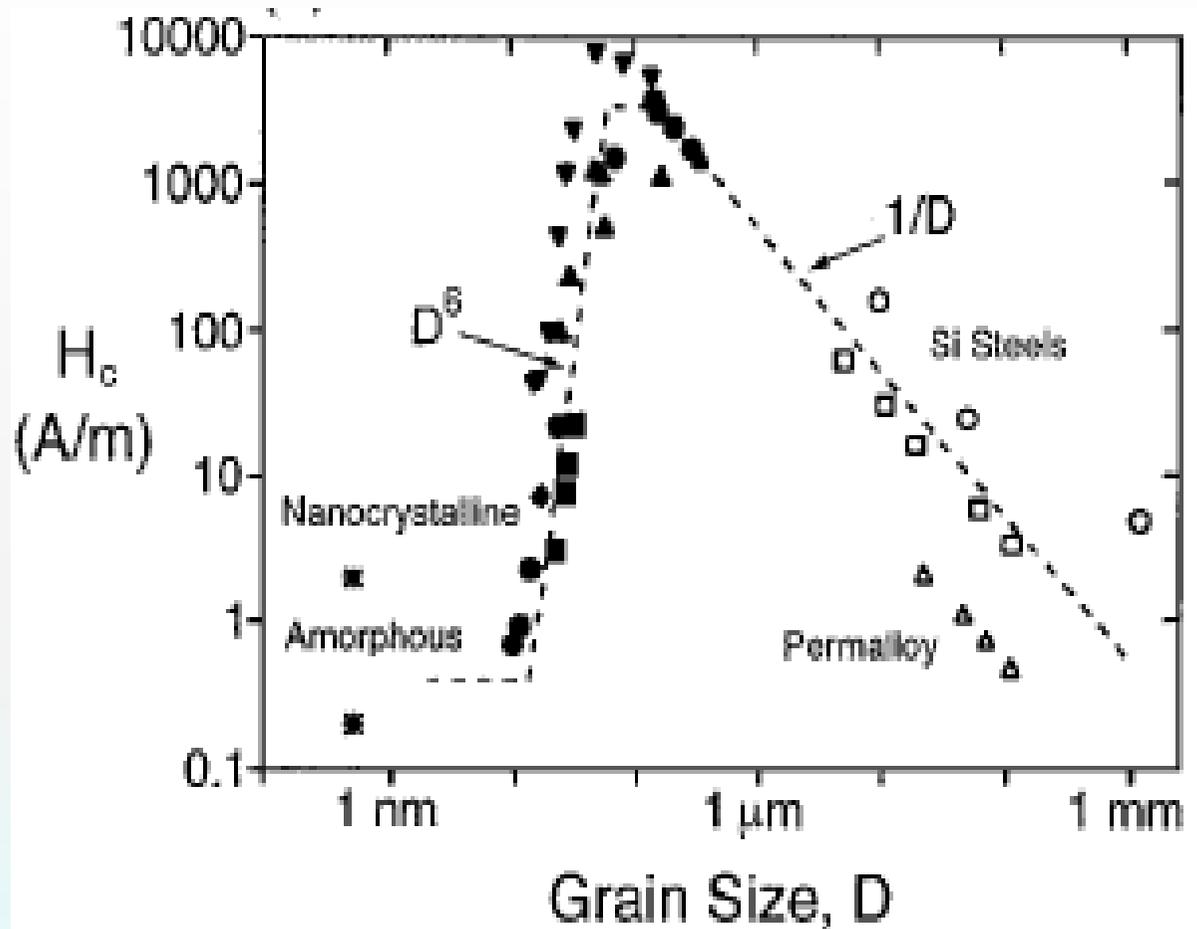
**$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3/\alpha\text{-Fe}$ ,  $f_h = 7 \text{ vol.}\%$ ,  $(\text{BH})_{\text{max}} = 880 \text{ kJ/m}^3$ 。**

**$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3/\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$   $f_h = 9 \text{ vol.}\%$ ,  $(\text{BH})_{\text{max}} = 1090 \text{ kJ/m}^3$ 。**

## 2. Magnetic soft nanocrystalline system. FM/FM interface

Random anisotropy theory--  
-Herzer  
JMMM.294(2005)99

$L_0 = (A/K)^{1/2}$ , If  $D < L_0$ ,  $K_e = K/N^{1/2}$ ,  
 $N = (L_0/D)^3$ ,  $H_c \sim D^6$ ,



M	$\alpha$ -Fe	$\alpha$ -Fe <sub>amr</sub>	Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B	SmCo <sub>5</sub>	Sm <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> N
$L_0$ (nm)	23	35	2.1	5.2	2.6

## 三) .磁性材料简介

主要磁性材料：

1. 永磁材料

2. 软磁材料

3. 磁记录材料

4. 其他



# 磁性材料是一类重要的功能材料 在产业革命中起重要作用

- ◇ 第二次产业革命-电力工业  
发电机与电动机-FeSi 合金
- ◇ 第三次产业革命-信息工业  
磁记录:磁带,磁盘,磁光盘,电话,电视,计算机
- ◇ 第四次产业革命-纳米科技; 能源  
纳米磁性材料;自旋电子学

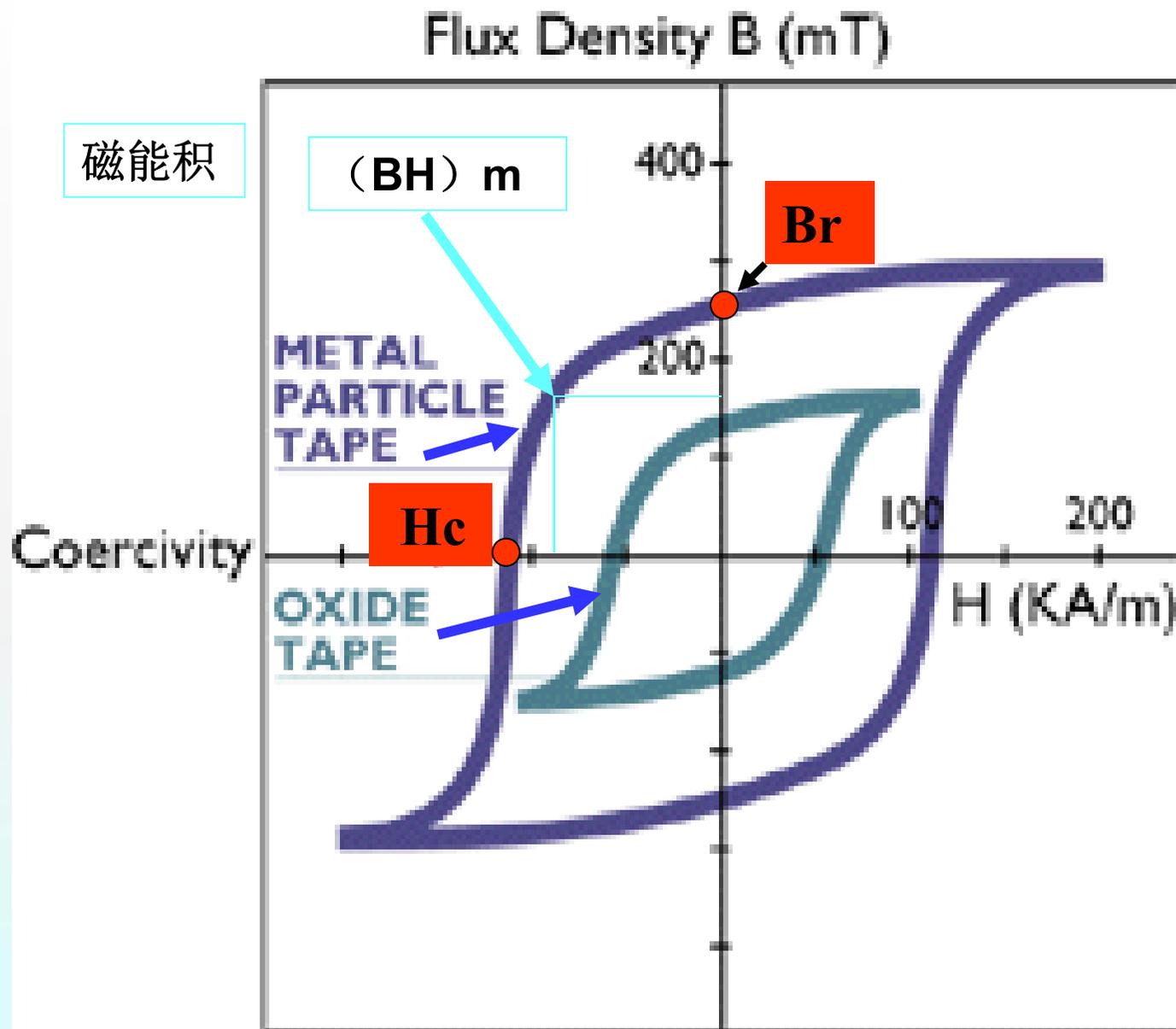
# 1、磁性材料的分类与演变

磁性材料的发展始终与应用紧密结合

- \* 以磁滞回线为主要特性表征的磁性材料：  
永磁，软磁，矩磁，磁记录
- \* 以交叉效应为基础的磁性材料：  
磁致收缩材料，磁光材料，磁制冷材料，多铁性材料，自旋电子学材料与器件，旋磁，
- \* 3d族金属、合金与化合物； 4f-3d合金与化合物
- \* 多晶，非晶，纳米微晶，
- \* 块体，薄膜，低维尺度的材料
- \* 有机磁性材料

磁性材料的内涵在不断的发展中。

**? 新的磁性材料体系探索**



磁能积

(BH) m

Br

METAL PARTICLE TAPE

Hc

OXIDE TAPE

H (KA/m)

Coercivity

磁性材料(磁带)的磁滞回线

# 磁性材料发展进程

年代	金属磁性材料	非金属磁性材料
BC1400	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	FeNi	
1932	AlNiCo	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 <sub>12</sub> O <sub>19</sub>
1956		YIG(石榴石), 平面六角铁氧体
1960		Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 型磁性液体
1967	SmCo <sub>5</sub>	CrO <sub>2</sub> , RFeO <sub>3</sub> , 磁泡
1970	FeSiB非晶态合金	
1972	Sm <sub>2</sub> Co <sub>17</sub>	
1975	Fe/Ge/Co, TMR	
1976	nm—Fe, Co	
	室温磁制冷(Gd)实验	
1983	Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B	
1988	GMR, Finemet	
1993	量子磁盘, 65Gb/in <sup>2</sup>	
1994	GMR, 庞磁电阻效应	
1997	巨磁卡效应	

铁磁

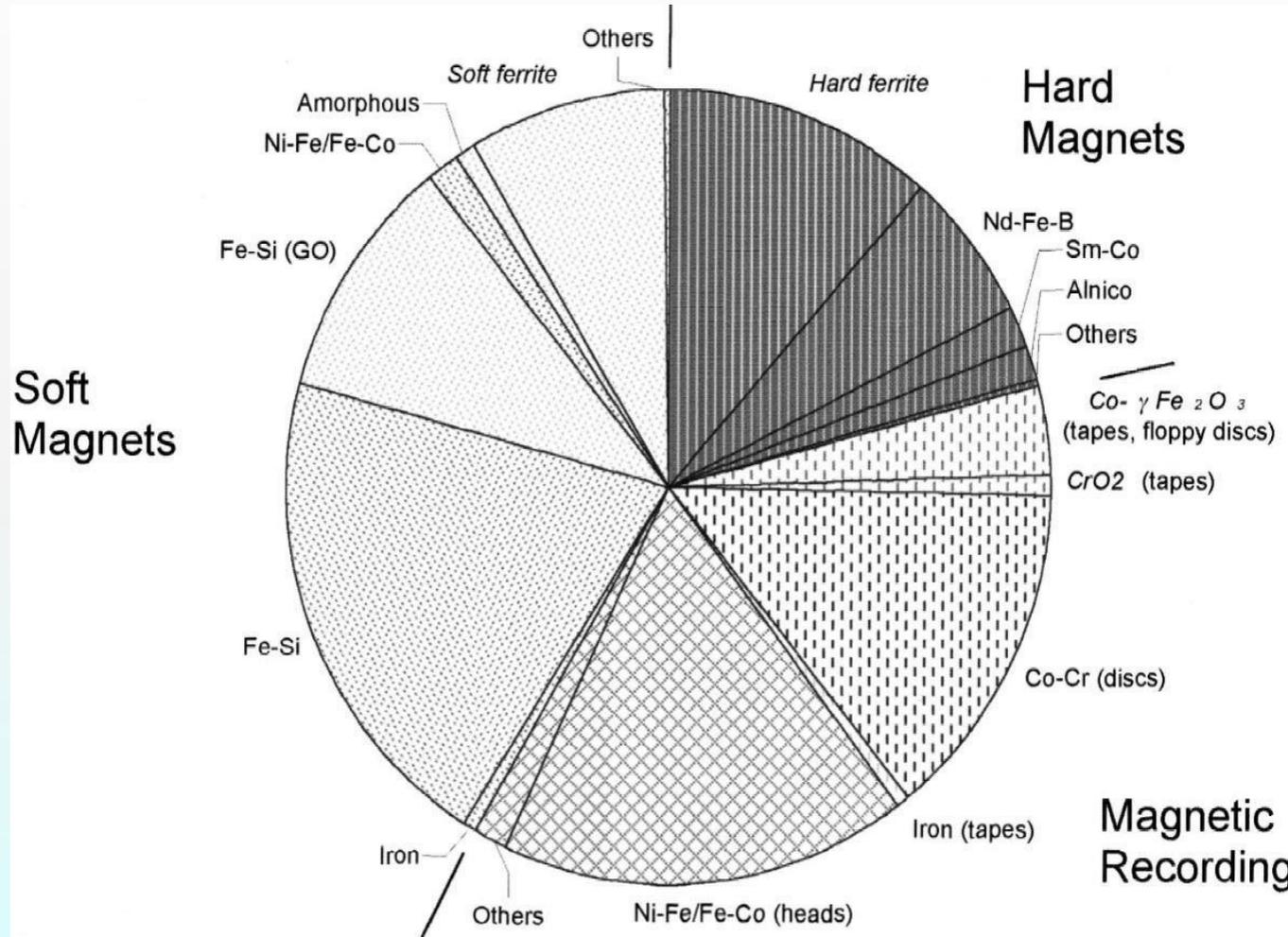


亚铁磁



3d-4f  
低维  
FM/AFM  
耦合  
交叉

# 磁性材料是能源技术、信息技术的物质基础



Global market for magnetic materials the total in 1999 was about 30b\$.

# 全球每年人平均磁性材料消耗量如下

永磁铁氧体	80克
稀土永磁	1克
软磁铁氧体	40克
电工钢	0.25m <sup>2</sup>
非晶态磁性材料	几厘米
硬盘	1/16th
读出磁头	1/8th
软盘	1/4
磁带	1m <sup>2</sup>

## 常用的磁性材料

硅钢

MnZn, NiZn铁氧体

非晶态

NiFe, FeCo, CoCr薄膜

Co-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉体

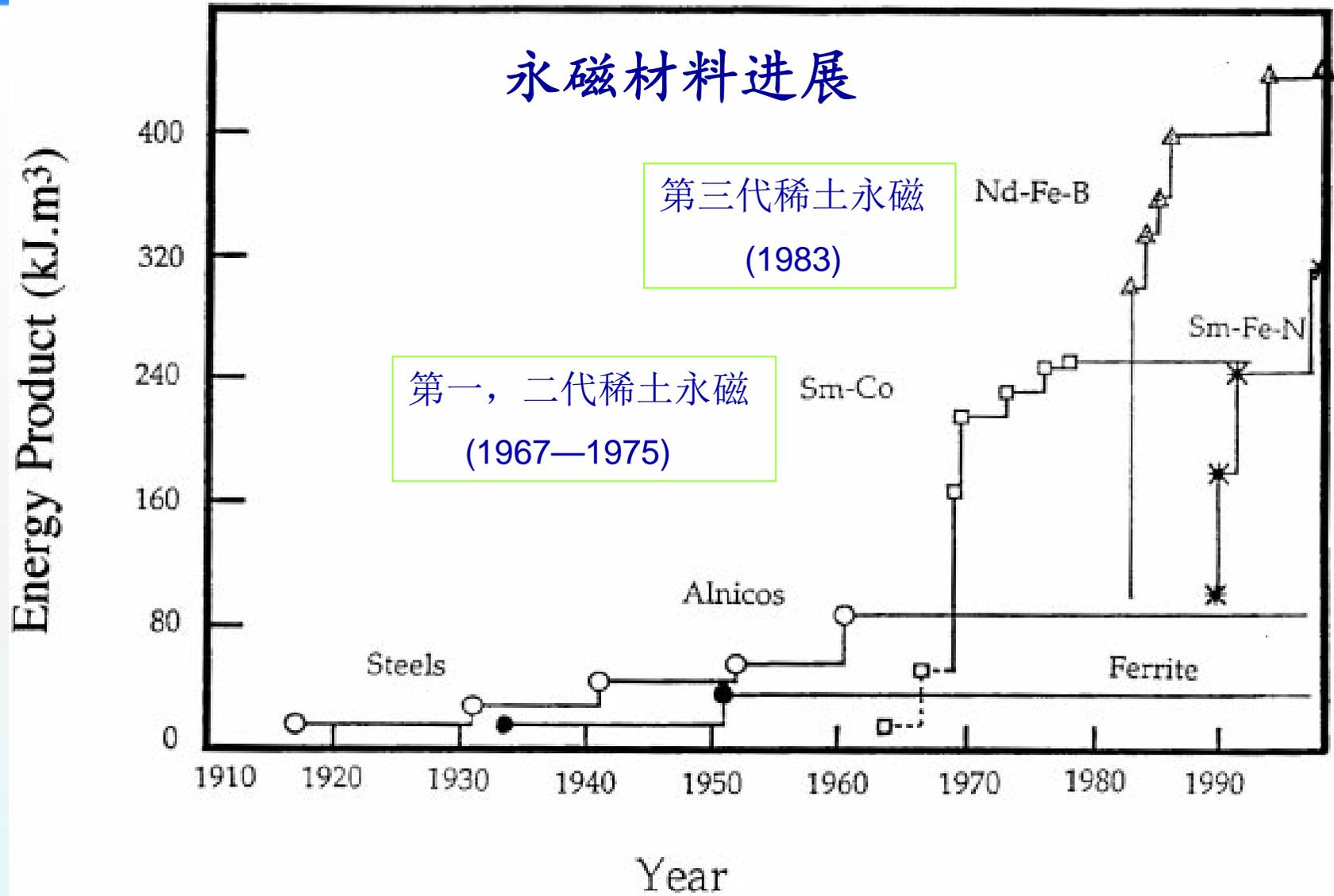
CrO<sub>2</sub>粉体

AlNiCo

SmCo, NbFeB

(Sr, Ba)铁氧体

# 永磁材料进展



第一代  $\text{SmCo}_5$  (60年代)； 第二代  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  (70年代)；  
第三代  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (80年代)； 第四代稀土永磁？

# 永磁材料及其应用

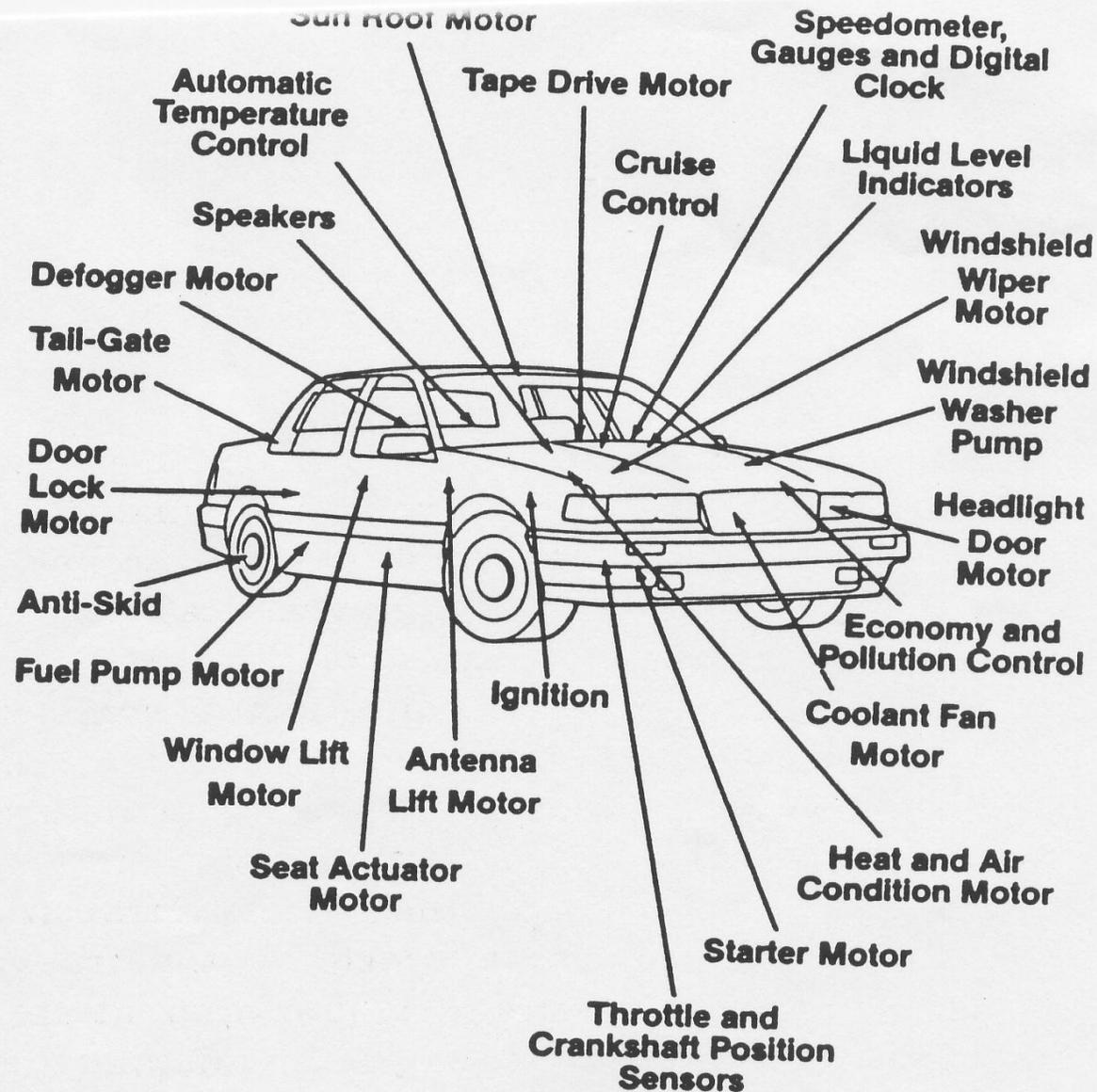


Figure 1. Automotive applications involving permanent magnets.

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： $\mu_i > 10000$ ,

电感元件；抗电磁干扰 (EMI)；滤波器；宽带脉冲变压器

2. 低功耗材料：高饱和磁通密度，宽频、宽温、低损耗

开关电源变压器；变压器

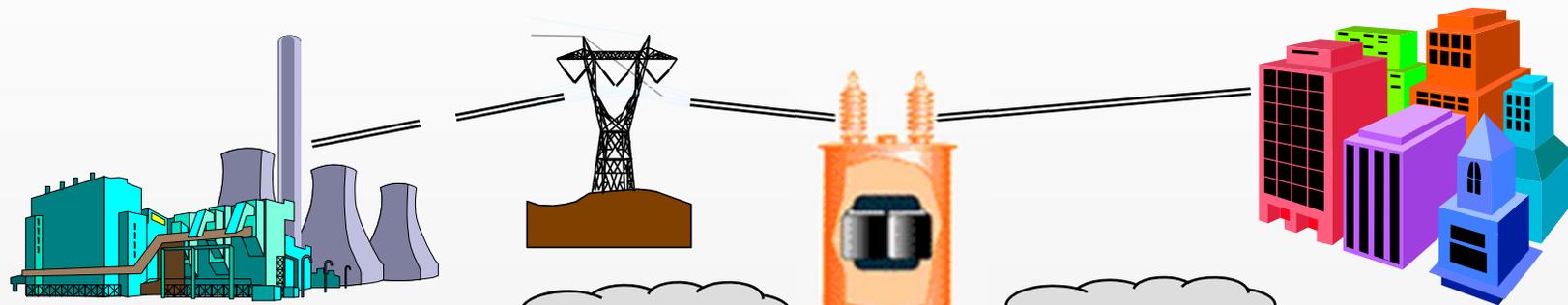
3. 电力工业用的软磁材料

## 功率铁氧体

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

发展趋势：高频，低损耗，宽温

# 应用示例：电力输配电领域



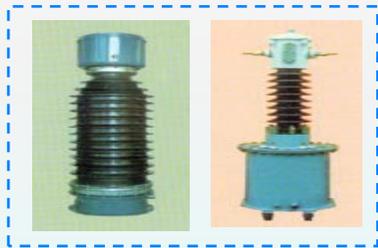
空载损耗      负载损耗

电力互感器

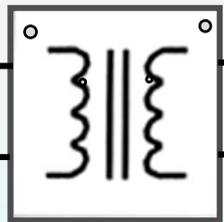
配电变压器

电度表

漏电开关



高压输电系统



纳米晶铁芯

↑ 精度

铁损



>70%



非晶铁芯



纳米晶铁芯

↑ 精度

所有的电子设备都需要磁性元件：如变压器、电源开关、功率放大器、滤波器、互感器、电抗器、传感器等，是不可缺的，起核心功能作用材料。

序号	电子设备名称	磁性元件数(件/每台设备)	设备所用磁性材料 (Kg/台)
1	电子计算机	21~25	0.2~2.0
2	打印机	5~6	0.2~0.4
3	移动电话	3~5	0.02~0.03
4	显示器	5~7	0.05~1.0
5	复印机	3~4	0.06~1.0
6	CTV	7~8	0.9~1.2
7	DVD、VCD	5~8	0.4~1.0
8	燃油汽车	30~70	2~5
9	电动汽车	30~70	5~10
10	MRI	1~2	4000~5000
11	空调机、洗衣机	2~3	0.5~3.0

# 5、磁记录材料

## 磁记录介质之进展

氧化物薄膜

BaM(50-100nm) (1986)

CrO<sub>2</sub>(0.4μm) (1967)

Co-γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.3-0.6μm) (1961)

γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1μm) (1954) 针状

γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,立方 (1939)

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>立方 (1930)

量子磁盘

金属薄膜

FeNiCo(10-20nm) (1978)

纵向模式 → 垂直模式

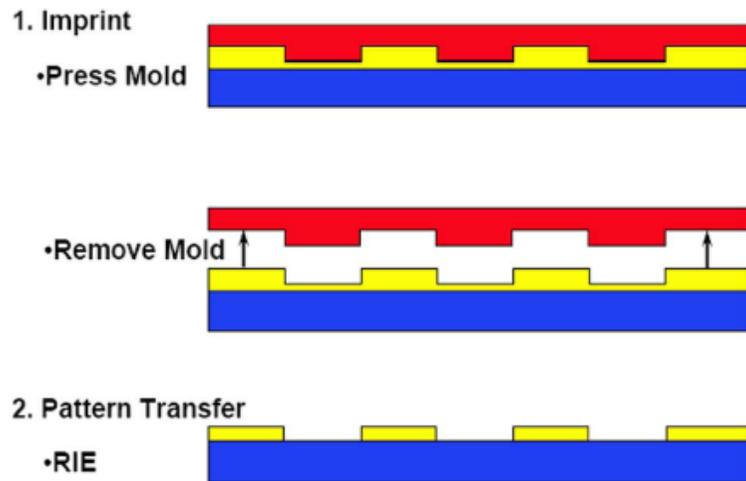
→ 全息模式

钢丝 Polsem (1898)

# 磁记录进展

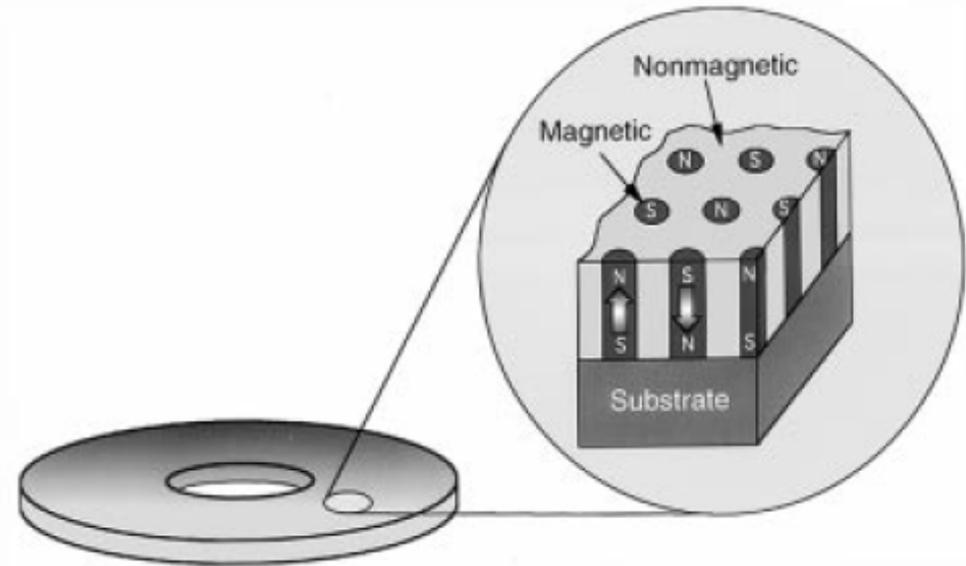
- ◆ 读出磁头：  
环型磁头； AMR各向异性薄膜磁头；  
GMR磁头； TMR磁头
- ◆ 记录密度提高千倍，每兆位磁盘价格下降千倍
- ◆ 记录介质：颗粒型； 薄膜型； 分立型
- ◆ 记录方式：纵向； 垂直； 全息

# Longitudinal to Perpendicular Magnetic Recording model.



Schematic of nanoimprint lithography consisting of 1).imprint and 2). pattern transfer

For mass production



## Bit –Patterned media (Quantized magnetic disk)

Patterned magnetic nanostructures give us new freedom in controlling magnetic material properties.

S.Y. Chou Proceedings of the IEEE85(1997)652

R.F.Pease and S.Y. Chou, Proceedings of the IEEE96(2008)248

# Magnetic storage: size\*speed=\$\$



70 kbits/s  
2 kbits/in<sup>2</sup>  
50x 24 in dia disks  
\$10,000/Mbyte

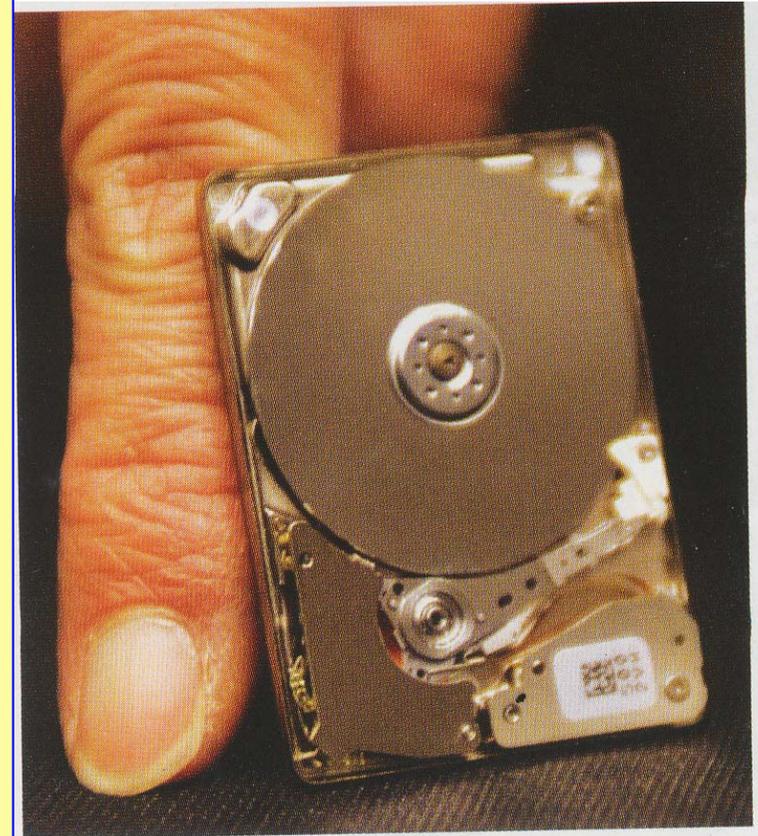
372 Mb/s  
14.3 Gbits/in<sup>2</sup>  
2 x 3.5" glass disks  
\$0.01/Mbyte

Microdrive 1999  
15.2 Gbits/in<sup>2</sup>  
1 x 1" dia disk



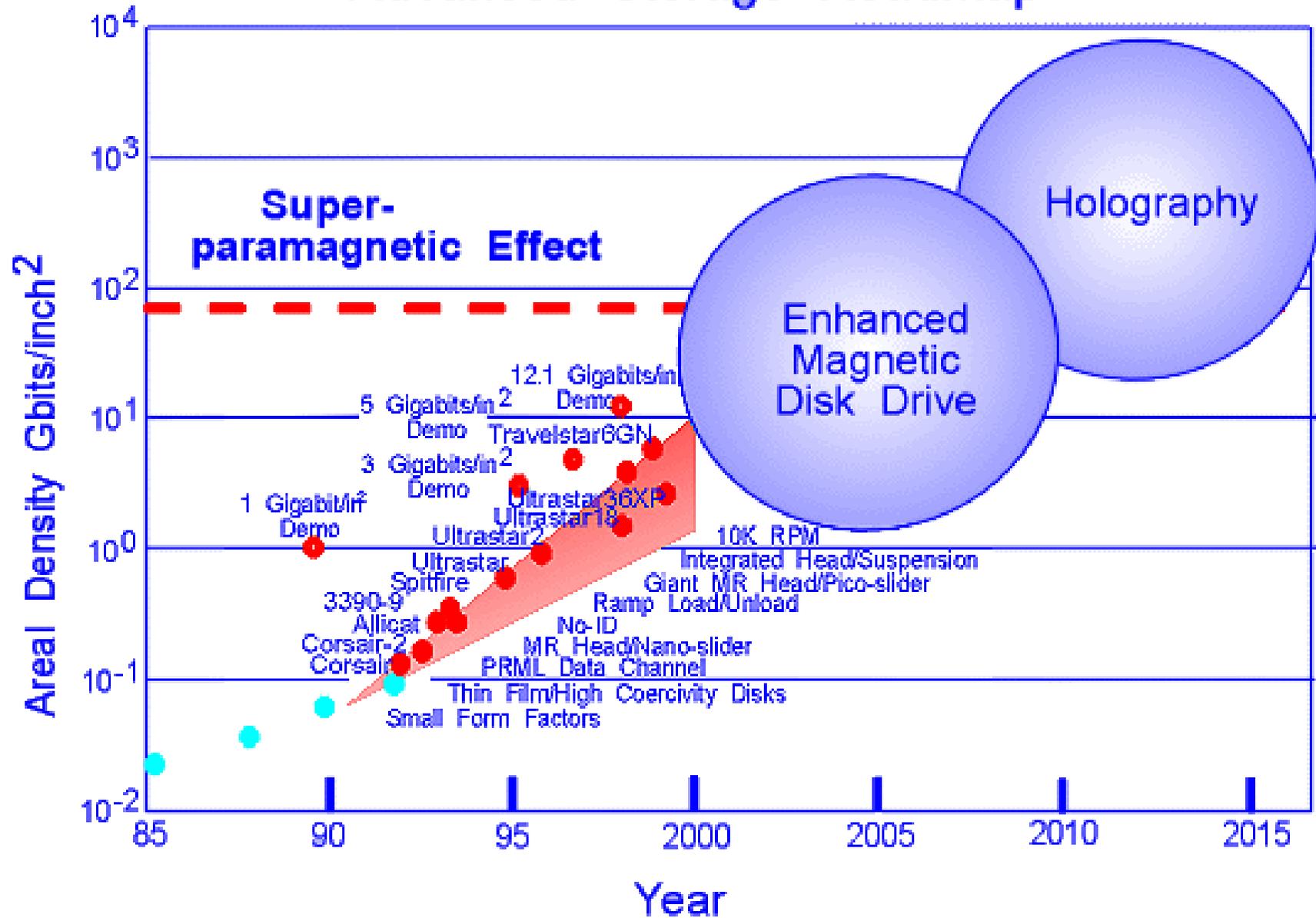
由于超顺磁性尺寸的限制， $kV \sim kT$ ，纵向磁记录密度已接近极。2005年希捷公司已推出  $110\text{Gbit}/\text{in}^2$  的硬盘。另一个方式是采用垂直记录的模式，已推出  $200\text{Gbit}/\text{in}^2$  的记录密度，近期可望达到  $400\text{Gbit}/\text{in}^2$ ，远期目标为  $\geq 1\text{TB}/\text{in}^2$ 。

现研究采用热辅助磁记录 (TAR) 方式，用高矫顽力磁记录材料，来提高记录密度，如 FePt/FeRh 交换耦合薄膜等，采用垂直记录模式可望达到  $10\text{Tbit}/\text{in}^2$ 。



10GB微型硬盘,日立2005

# Advanced Storage Roadmap



2005 Year → 100Gb/in<sup>2</sup>. ~ 1\$/Mbyte → ~ 1c /Mbyte

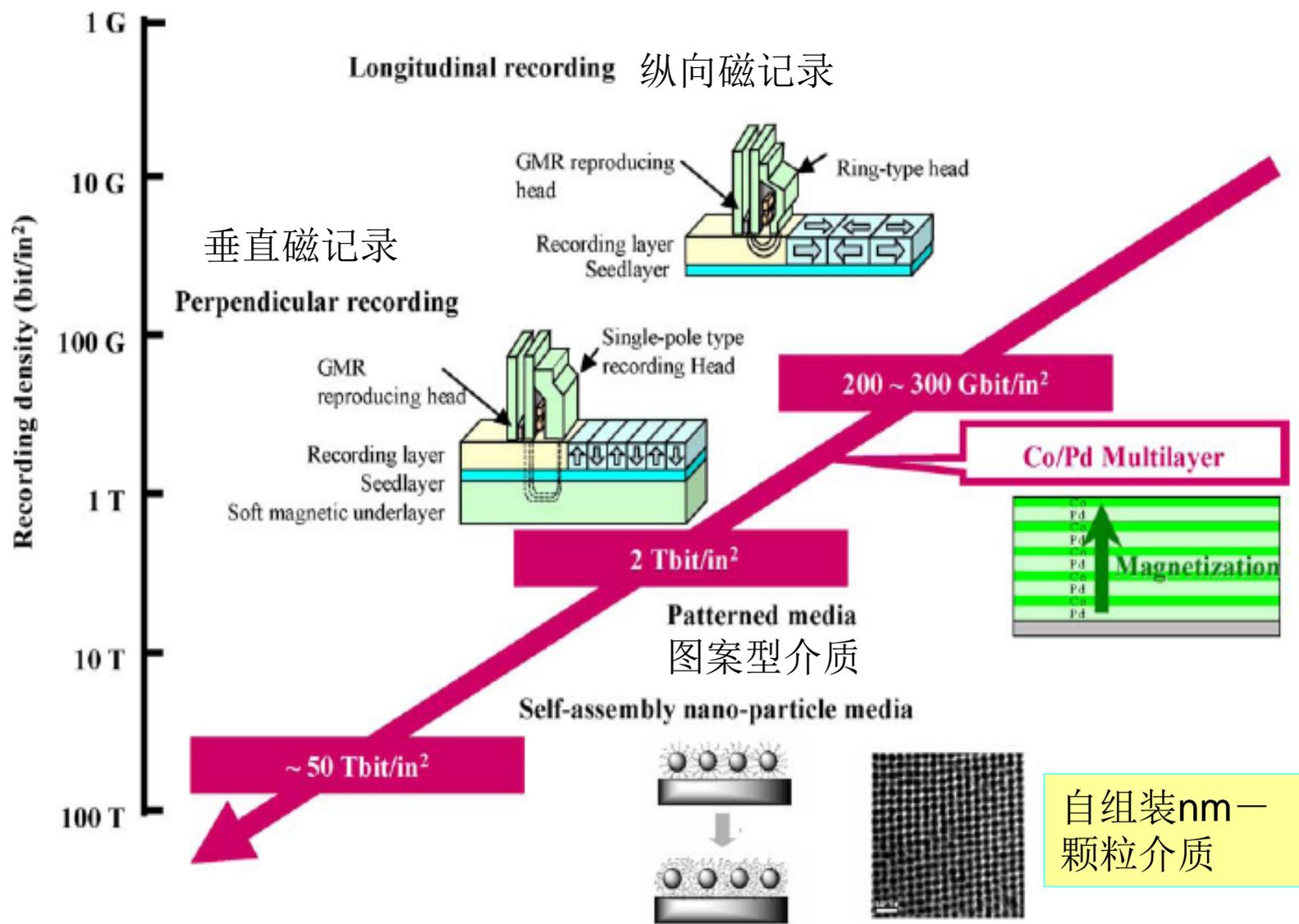
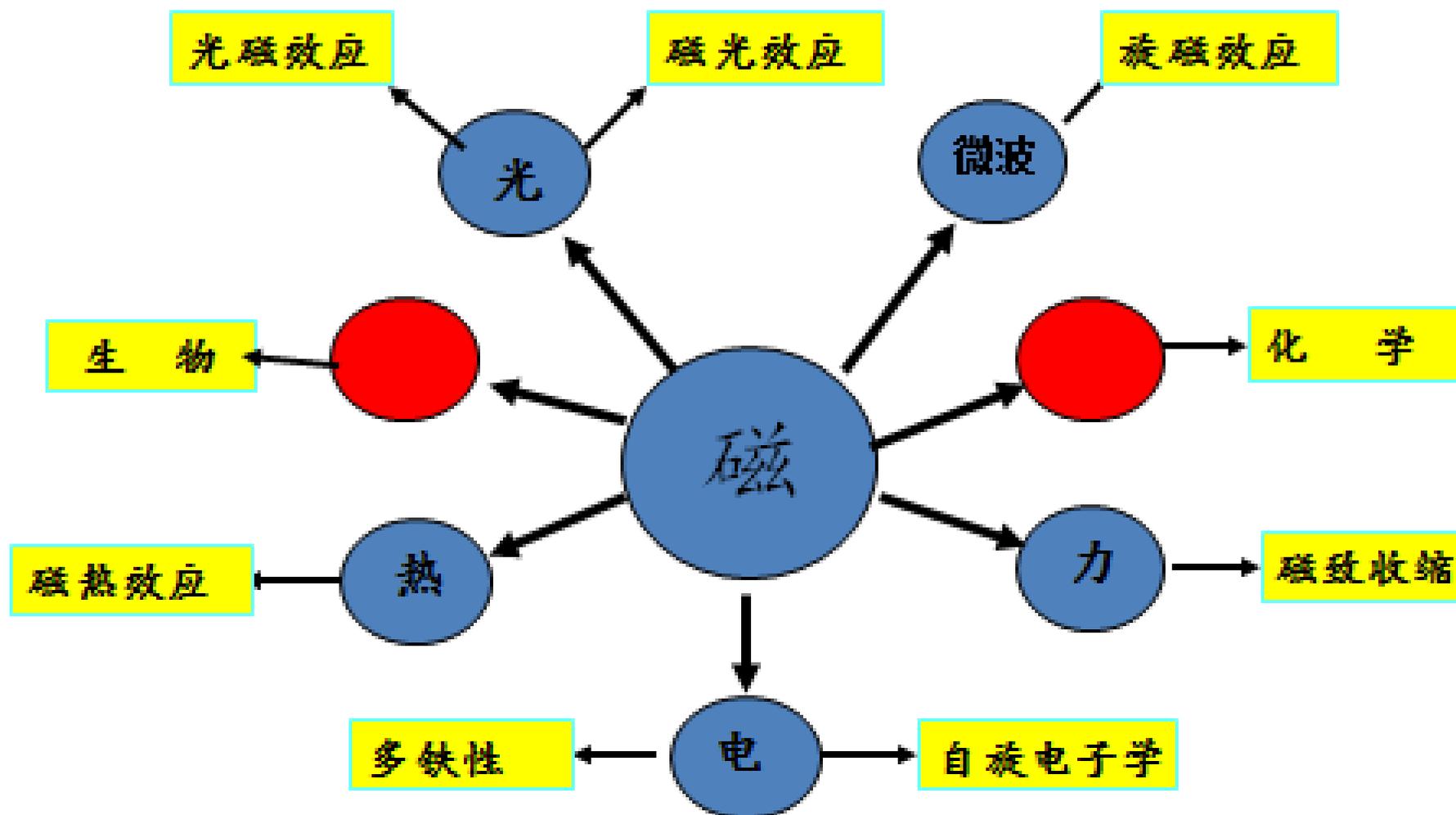


图7。磁记录密度与记录模式、介质的关系以及发展趋势

# 磁的交叉耦合效应：

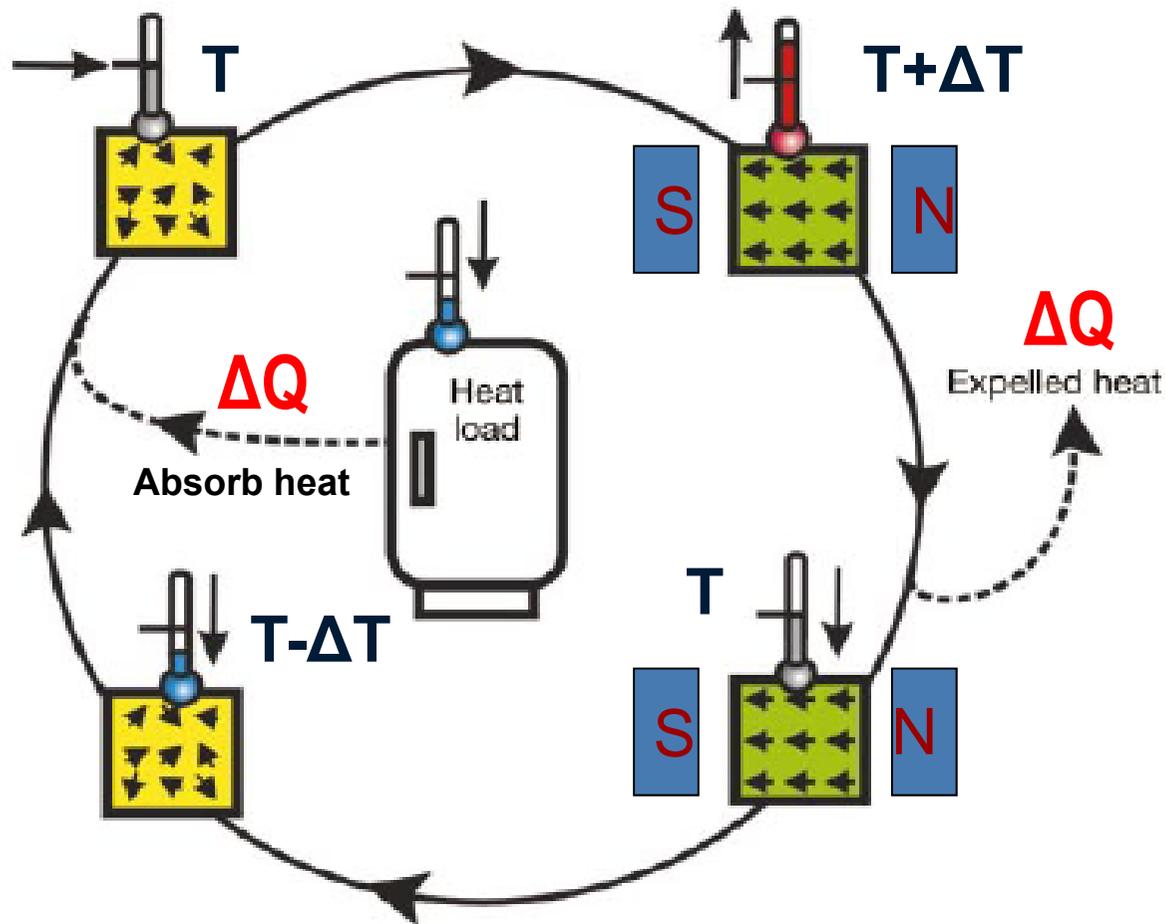
磁—光、力、电、热、铁电、声、生物、化学



# 高温磁制冷材料

- ◇ 从相变的角度高温磁制冷材料大致上分二类
- ◇ 1. 利用一级相变的磁性材料
  - ◇ 铁磁-反铁磁相变： $\text{FeRh}$ ,  $\text{Pr}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{O}_3$
  - ◇ 结构相变导致的磁熵变：  
 $\text{Gd}_5(\text{SiGe})_4$ ;  $\text{MnFePAs}$ ;  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$  ;
  - ◇ 大磁熵变，不可逆
  - ◇  $\text{Gd}_5\text{Ge}_{1.9}\text{Si}_2\text{Fe}_{.1}$  (2004Nature)
- ◇ 2. 利用二级相变的磁性材料
  - ◇ 铁磁-顺磁相变： $\text{Gd}$ ,  $\text{RAI}$ ,
  - ◇ 部分钙钛矿化合物
  - ◇ 可逆，但磁熵变较低

## Magnetocaloric effect- magnetic entropy change



Prototype of  
Magneto-refrigerator

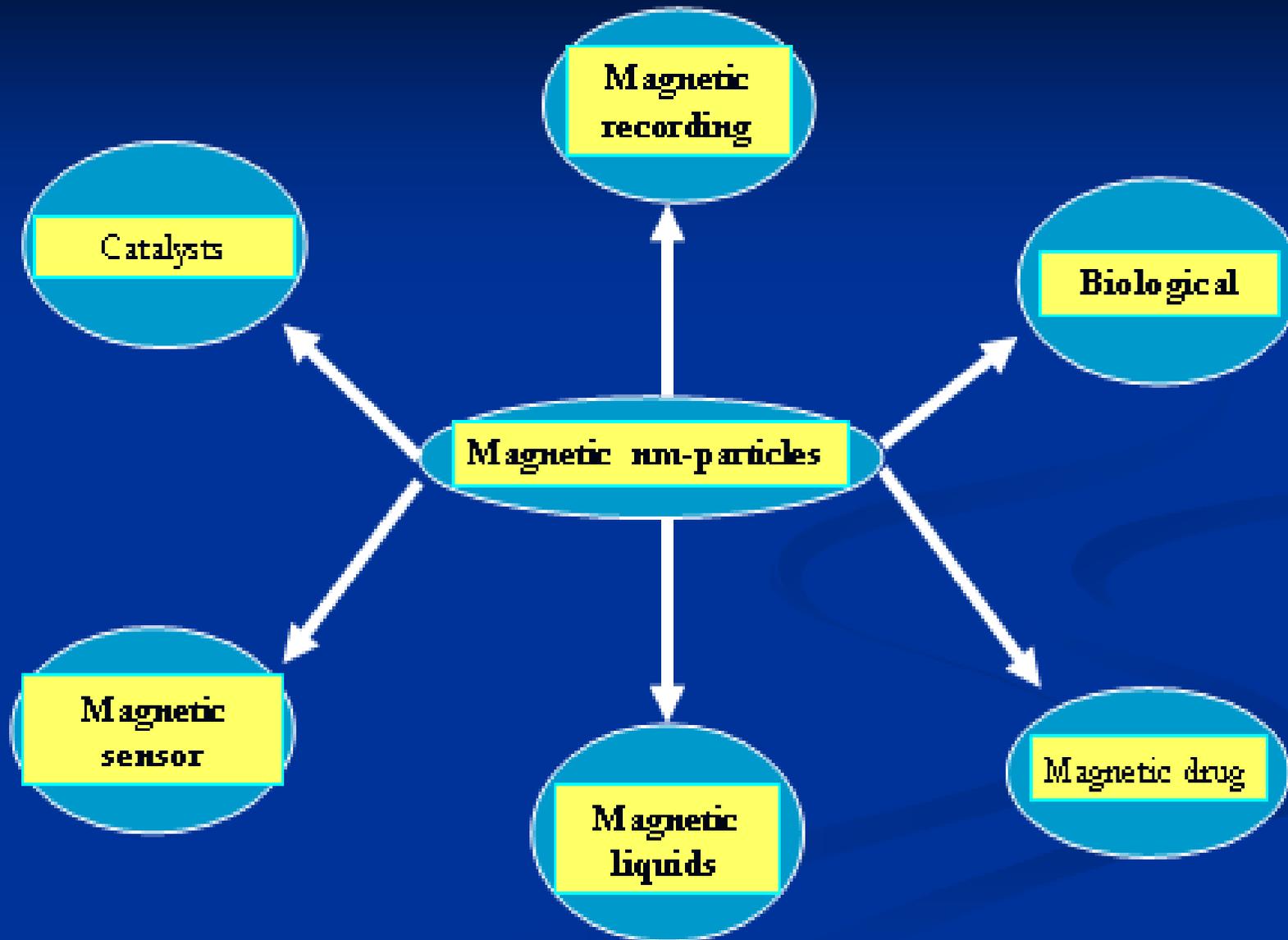
**Science**

June 23, 2004

Schematic diagram of  
magnetic refrigerator

O. Tegus et al., *Nature* 415, 150 (2002)

# The Applications of Magnetic Nano-Particles



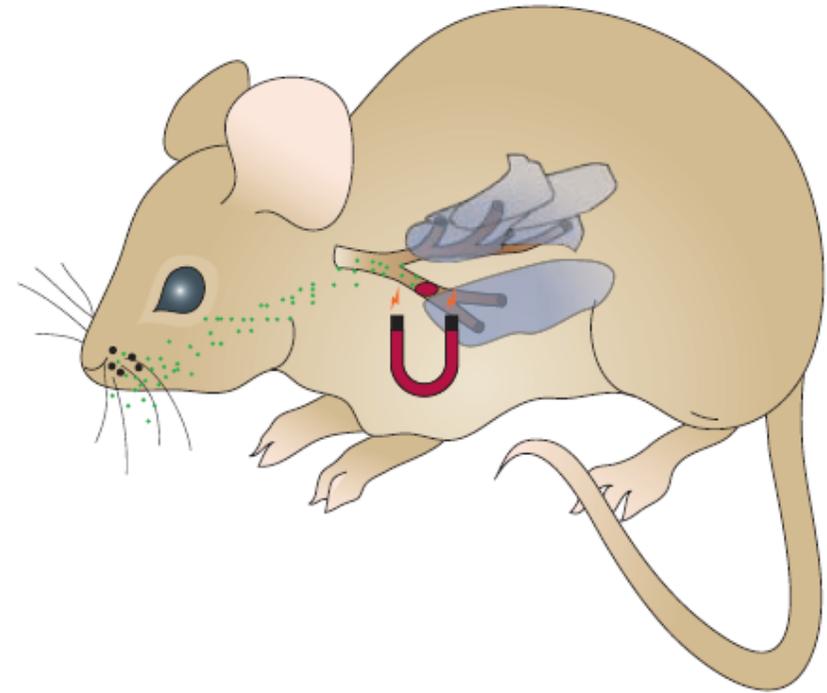
# Nanomedicine

Targeted drugs for lung cancer

The aerosols containing magnetic nanoparticles with drugs can be guided to specific regions in the lung of mice with an external magnetic field. With this technique, higher doses of drugs can be delivered to the cancerous region without increasing side effects.

磁性造影剂；加热杀癌细胞；。。

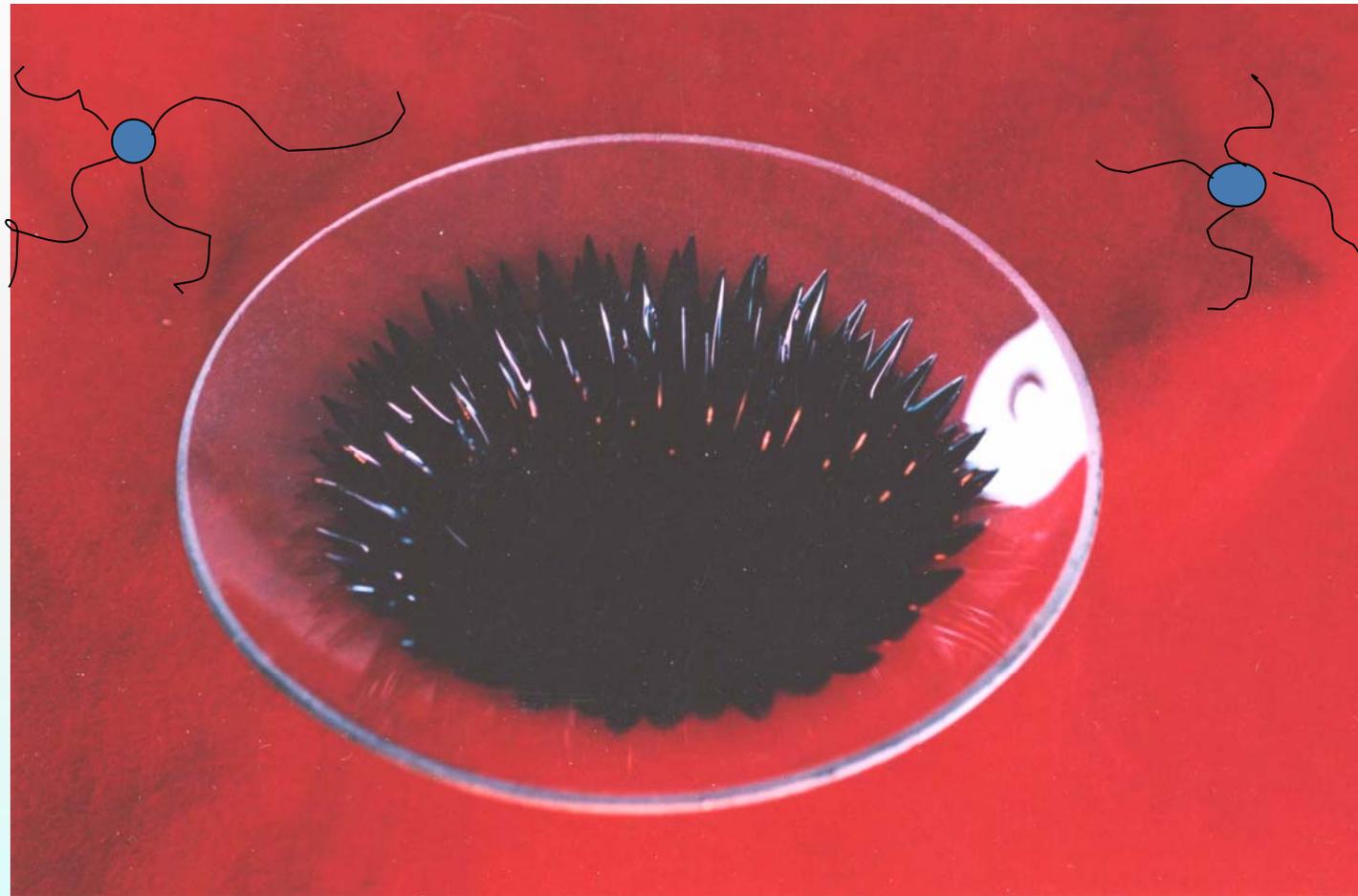
P. Dames, et al., Nature Nanotech. 2(2007)495



**Figure 1** Magnetic-field guided drug delivery with magnetic aerosols. Superparamagnetic nanoparticles are placed in microdroplet aerosols (green) and delivered along the airways (brown) toward the lungs (grey). A localized magnetic field causes large numbers of nanoparticles to accumulate in a specific region, shown here in red.

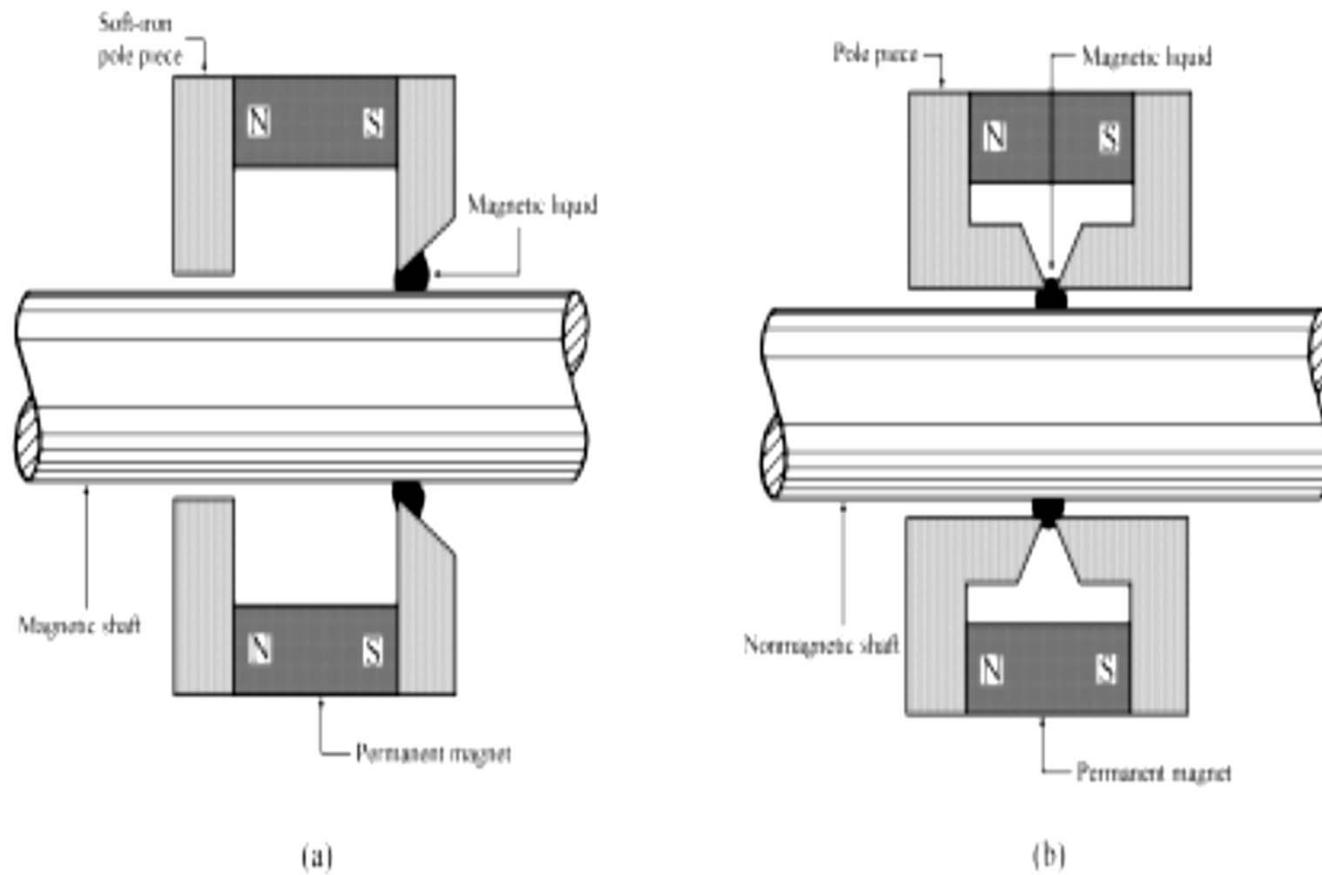
A. Amirfazli Nature technology, 2 (2007)467

The first product in nano-materials is  
“Ferfluid” in 1965.



**Magnetic liquid( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )**

## 磁性液体在旋转轴动态密封上的应用



## 四). 自旋电子学

- ◆ 磁电子学
- ◆ 半导体自旋电子学
- ◆ 分子自旋电子学
  
- ◆ 自旋转矩

# 2007年度诺贝尔物理奖—巨磁电阻效应



Peter Grünberg (德国) Albert Fert (法国)

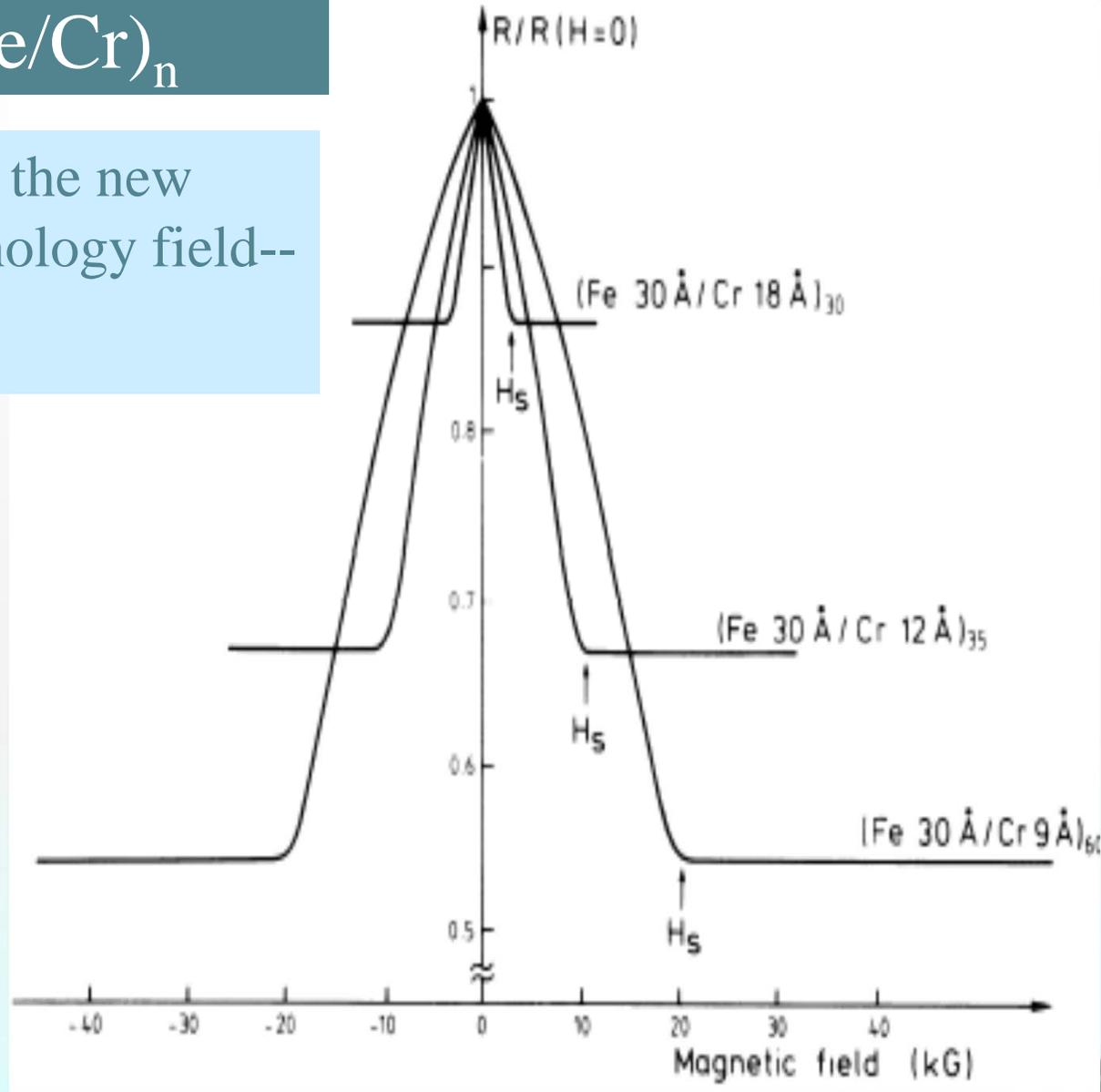
(1939- 5-18)

(1938-3-7)

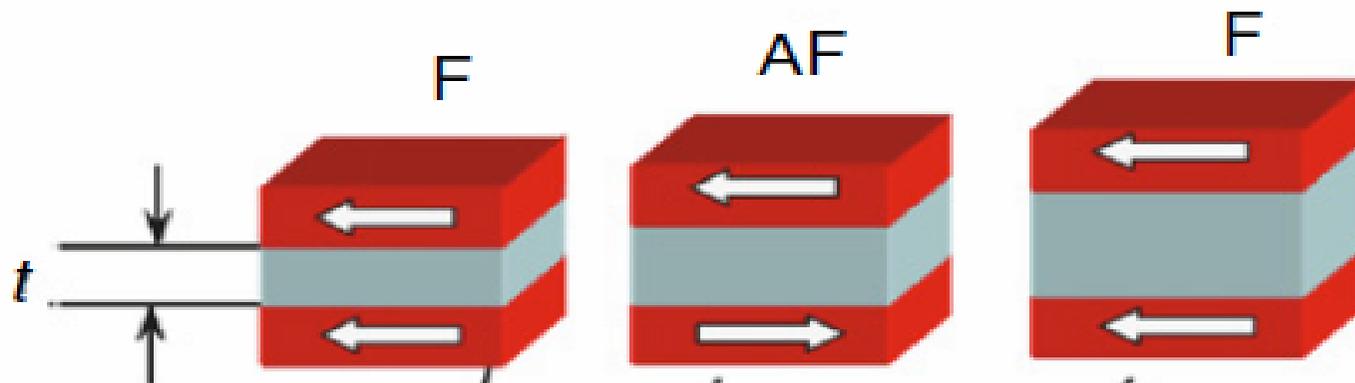
# GMR--(Fe/Cr)<sub>n</sub>

The beginning of the new science and technology field--

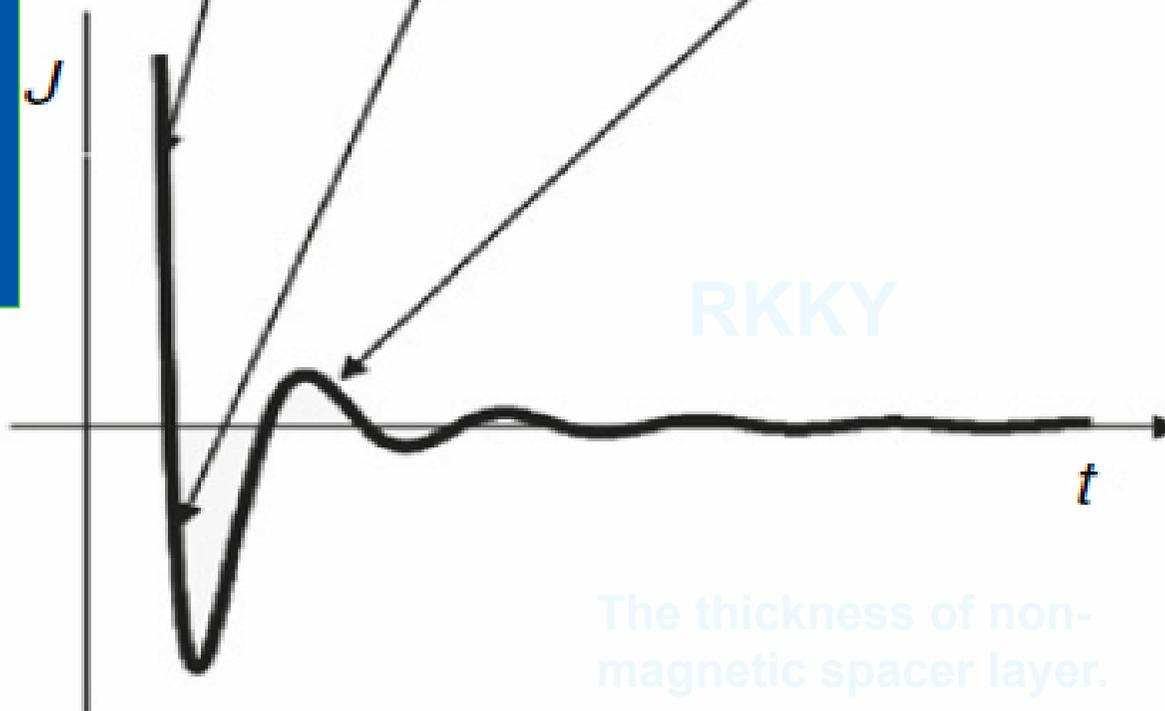
**Spintronics**



Baibich et al., Phys.Rev.Lett.61(1988)2472



**J- The interlayer exchange coupling parameter**



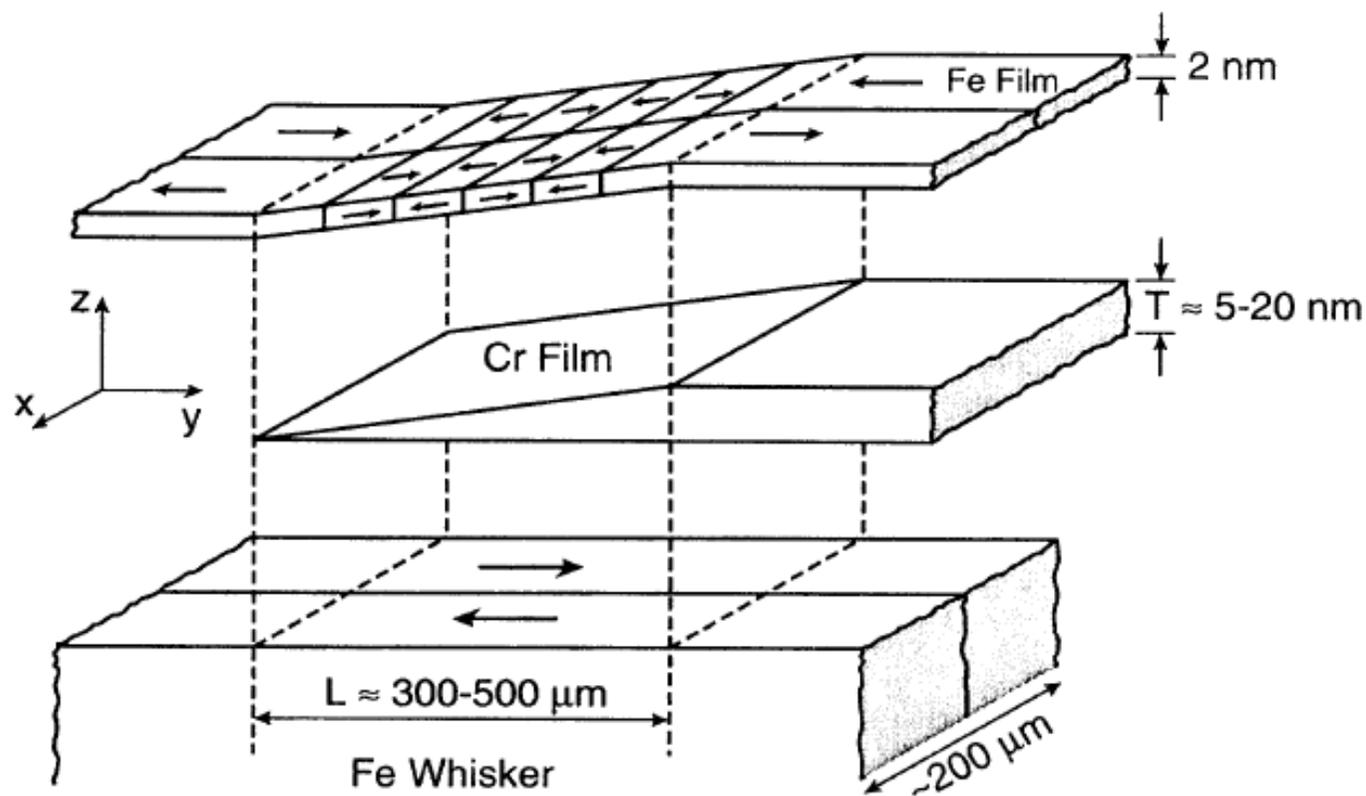
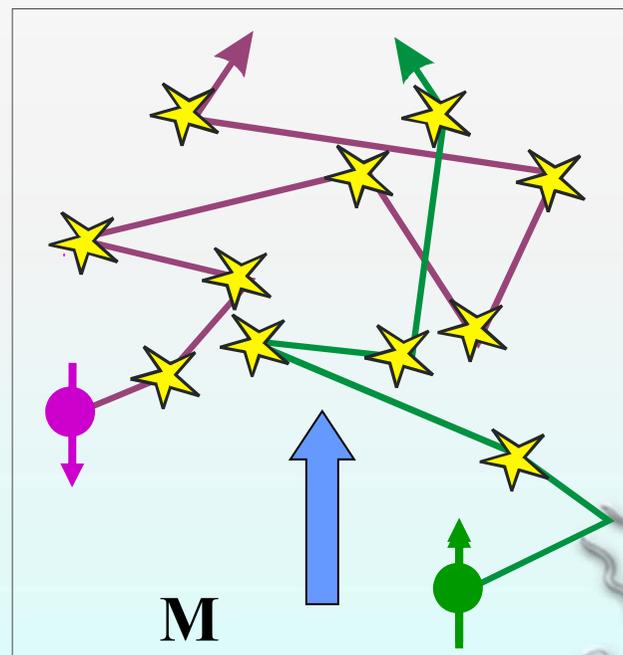
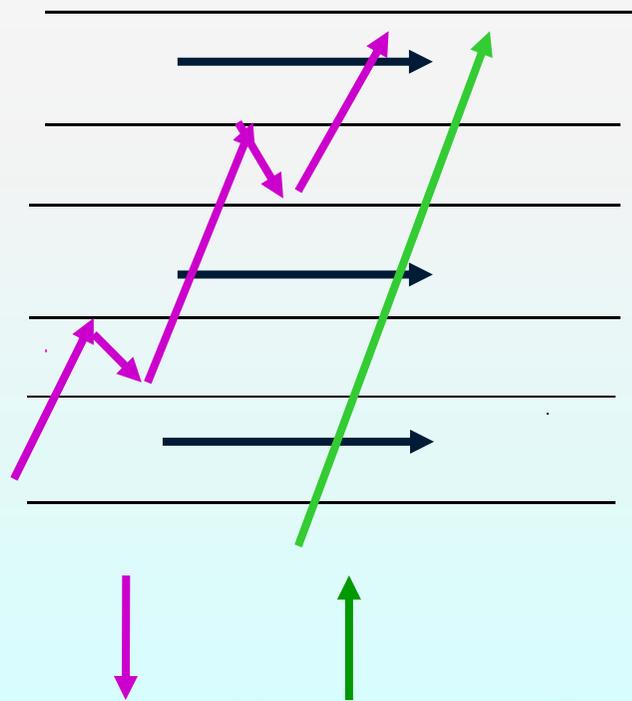
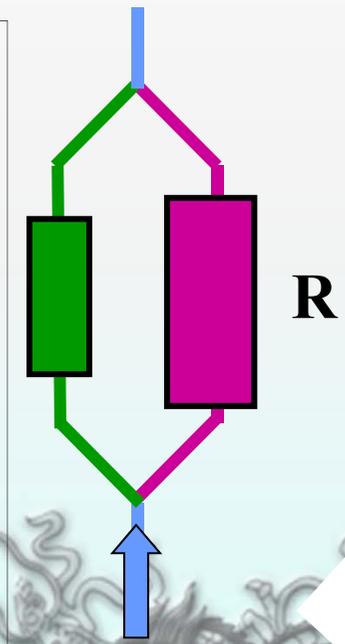


FIG. 1. A schematic exploded view of the sample structure showing the Fe(100) single-crystal whisker substrate, the evaporated Cr wedge, and the Fe overlayer. The arrows in the Fe show the direction of the magnetization in each domain. The  $z$  scale is expanded approximately 5000 times; the actual wedge angle is of order  $10^{-3}$  deg.

# Mott's two current model for bulk materials



magnetic metal



equivalent circuit

# 磁性材料的电子平均自由路程

$$\lambda^{\uparrow} \neq \lambda^{\downarrow}$$

$\lambda$ (nm)	Fe	Co	NiFe	Cu
$\lambda^{\uparrow}$	$1.5 \pm 0.2$	$5.5 \pm 0.4$	$4.6 \pm 0.3$	20.5
$\lambda^{\downarrow}$	$2.1 \pm 0.5$	$\leq 1.0$	$\leq 0.6$	20.5

对非磁性材料，如：Cu： $\lambda^{\uparrow} = \lambda^{\downarrow} = 20.5$  nm.

磁性材料室温自旋扩散长度 ( $L_s = D\tau_s$ ) 约为 50-100nm

对半导体材料，非磁金属 (Cu, Au, Ag, Al etc.).  $L_s$  约为 1-10 微米

如器件的尺寸与自旋扩散长度相当，自旋极化电流可以保持其

自旋取向的记忆。

# 自旋电子学 (Spintronics)

(GMR, TMR, CMR)

磁电子学

(Magnetoelectronics)

磁电阻效应传感器

高密度磁头

MRAM

自旋晶体管

半导体自旋电子学

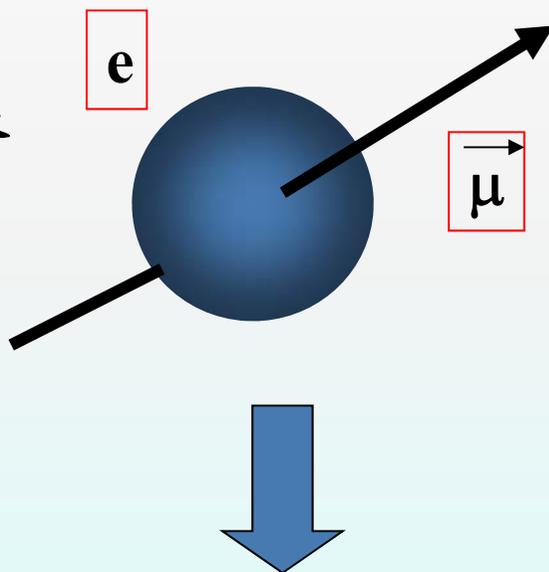
(Semiconductor Spintronics)

自旋-FET

自旋-LED

逻辑元件

量子计算机



分子自旋电子学

(Molecular-Spintronics)



# 自旋阀 (Spin valve)

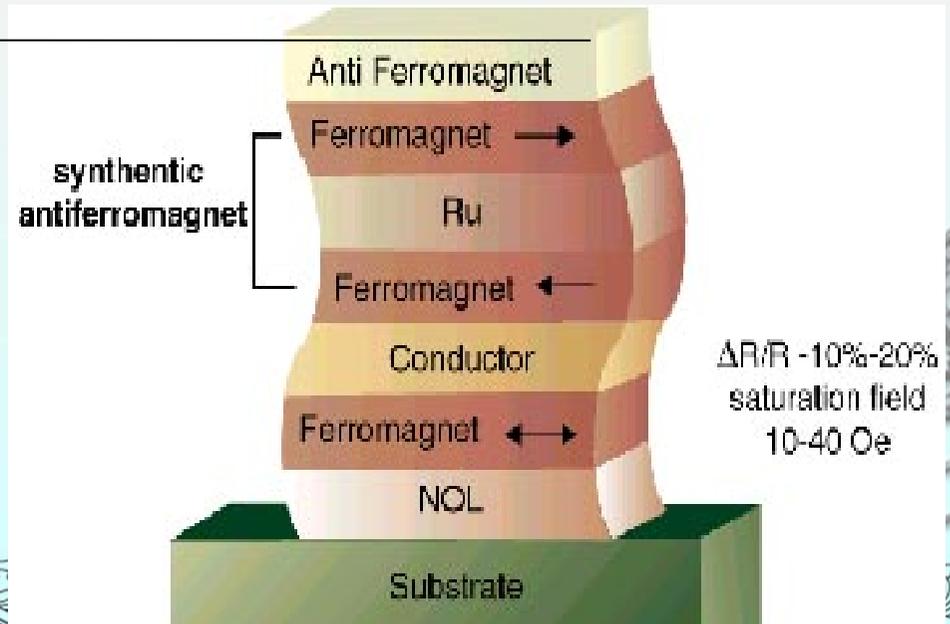
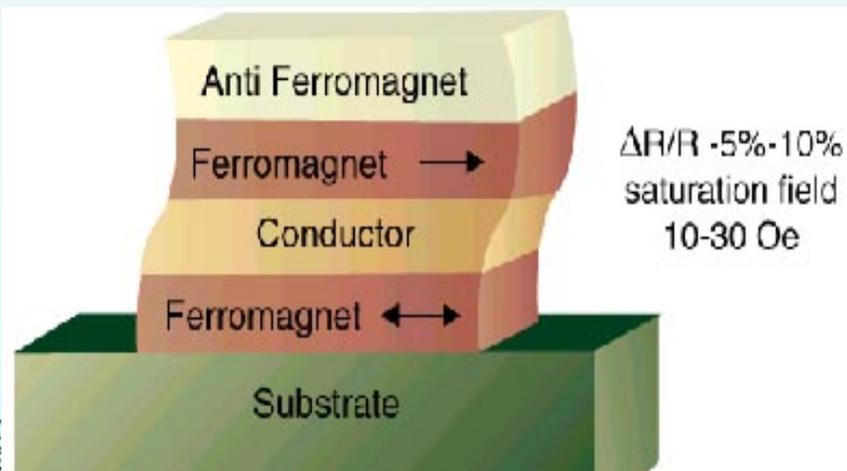
多层膜的饱和磁场太高，磁场灵敏度低，为此采用自旋阀构。

**自由层** (低矫顽力磁性薄膜，如:  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  合金)

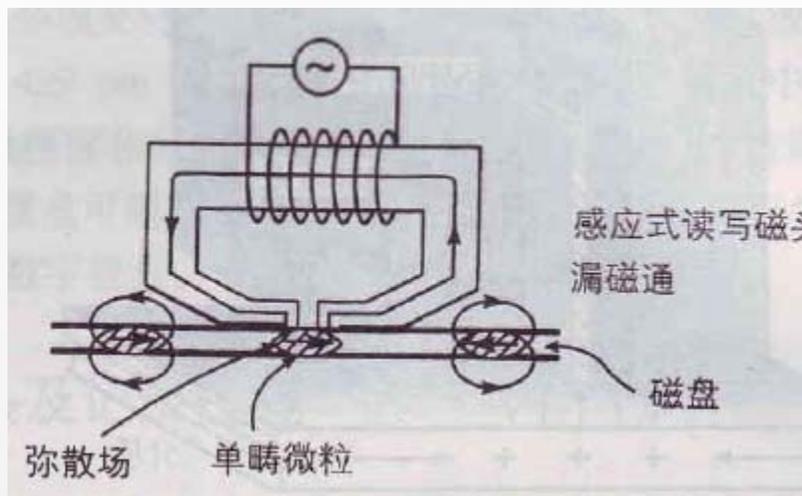
**非磁层** (如铜等非磁层薄膜)

**铁磁层** (磁性薄膜,  $\text{NiFe}$ ;  $\text{FeCo}$ )

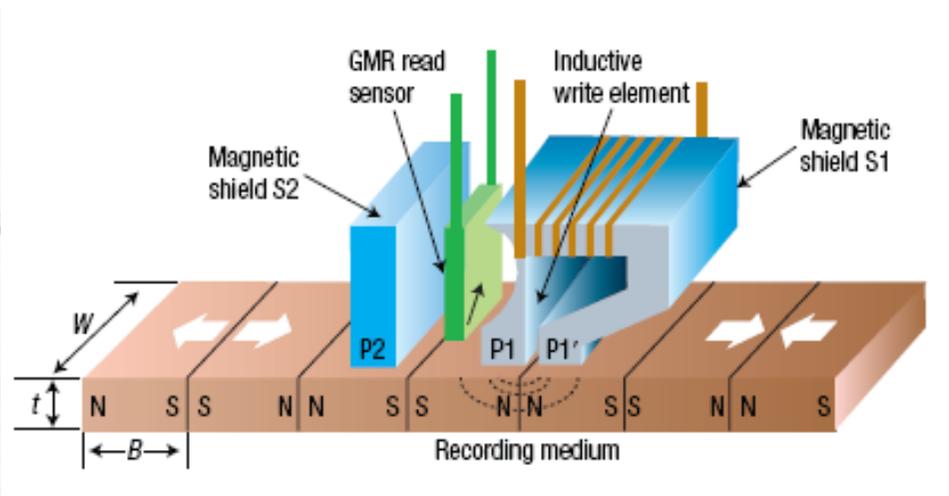
**钉扎层** (反铁磁层，如:  $\text{FeMn}$ ;  $\text{MnIr}$ )



# 写入与读出磁头



感应式读写磁头



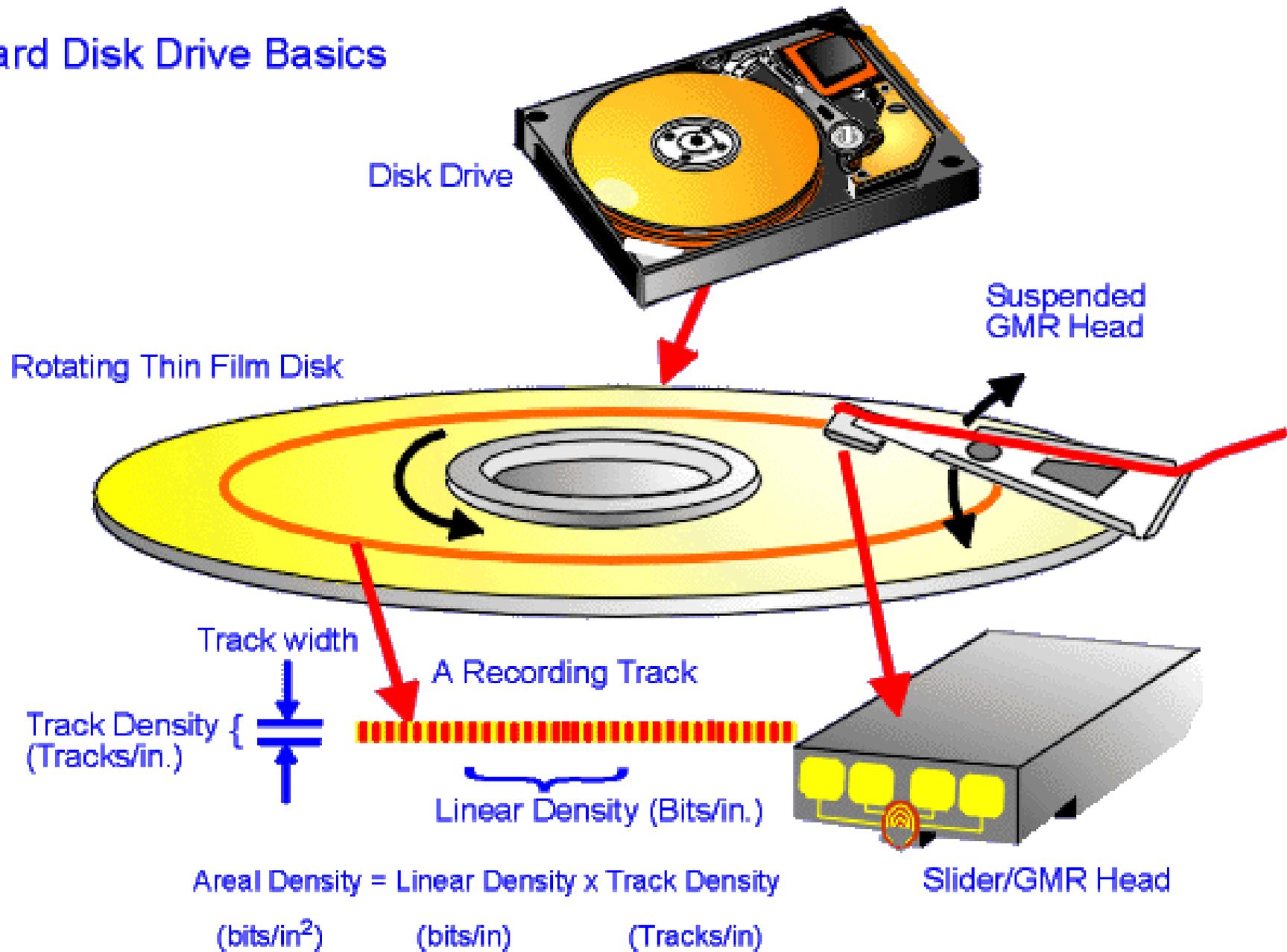
磁电阻式读出磁头

录音；录像；录码———音频；视频；脉冲

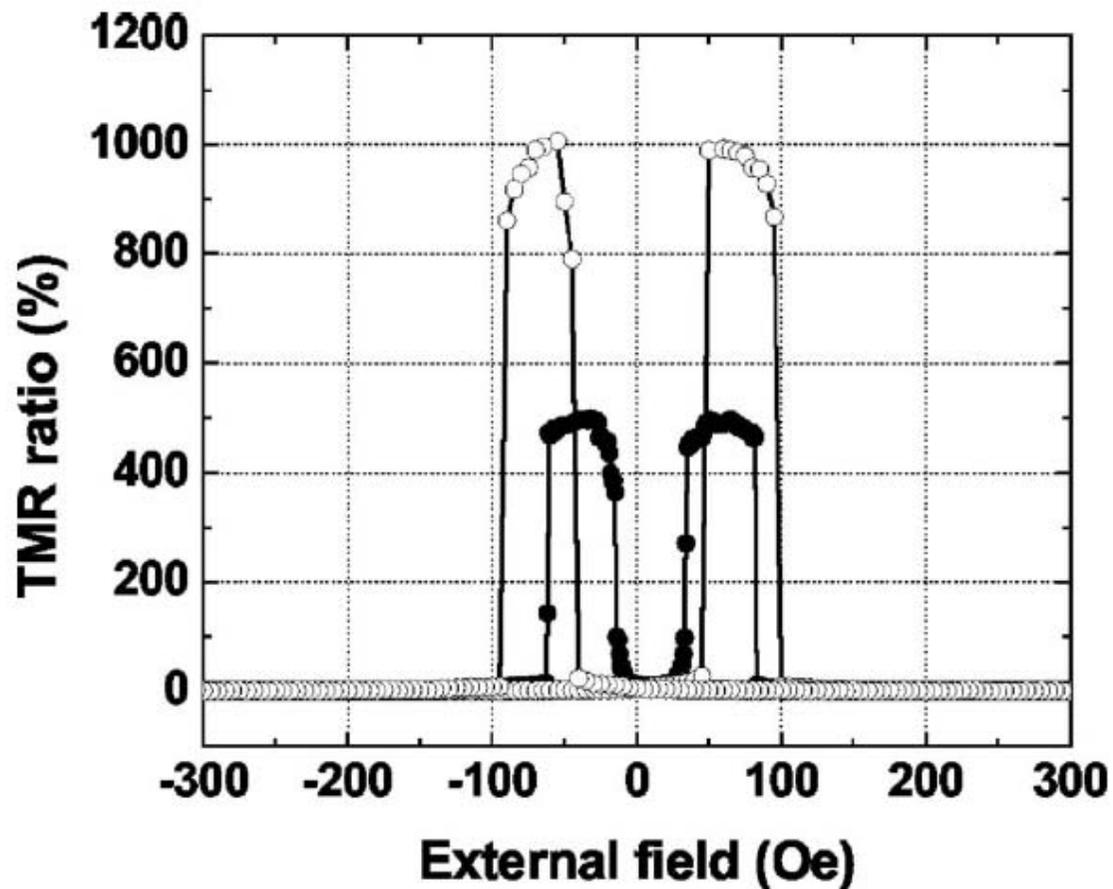
高 $M_s$ , 高 $\mu$ , 低 $H_c$ ———铁氧体；金属

各向异性磁电阻效应；GMR； TMR

# Hard Disk Drive Basics



**GMR read head , Areal density → 100Gb/in<sup>2</sup>**



**CoFeB/MgO/CoFeB**

**TMR**

**RT:500%**

**5K:1010%**

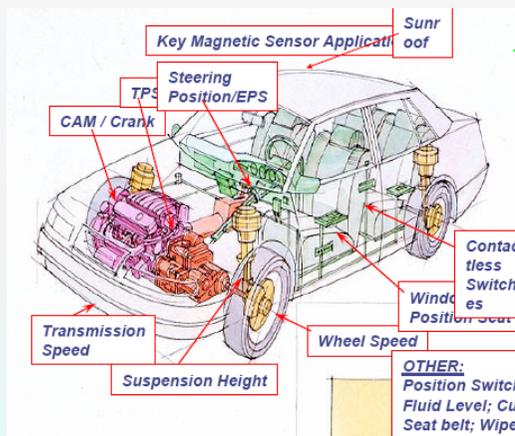
FIG. 2. TMR loops of a MTJ having 4 and 4.3 nm  $(\text{Co}_{25}\text{Fe}_{75})_{80}\text{B}_{20}$  electrodes and a 2.1-nm-thick MgO annealed at 475 °C measured at RT (black circles) and 5 K (open circles).

## 各类磁传感器性能对比

参数	功耗 (mA)	尺寸 (mm)	灵敏度 (mv/v/Oe)	线性范围 (Oe)	成本	温度范围 (°C)
Hall sensor	4-10	2×2	0.05	0.3-1000	中	150
AMR	10-30	4×4	1	0.001-10	高	85
GMR	4-10	3×3	1	2-30	高	125
TMR	0.01	2×2	30	0.00001-100	低	250



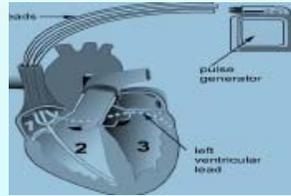
# TMR芯片的应用.



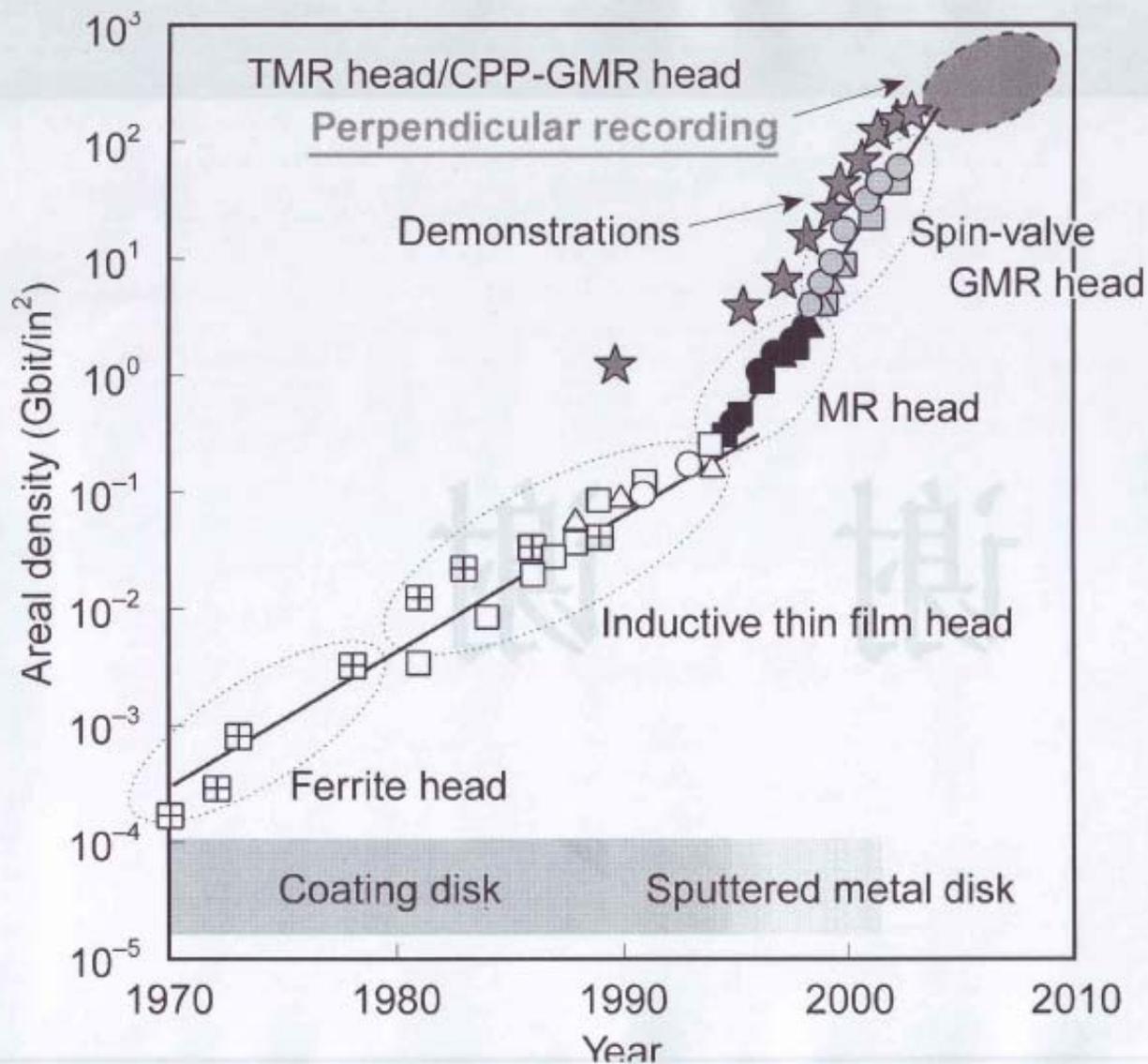
TMR芯片



~每年200亿人民币磁性传感器市场



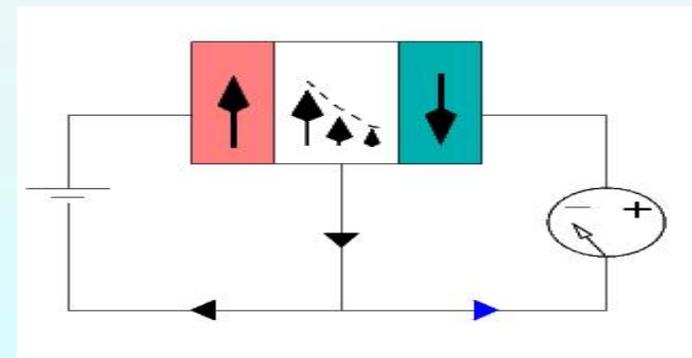
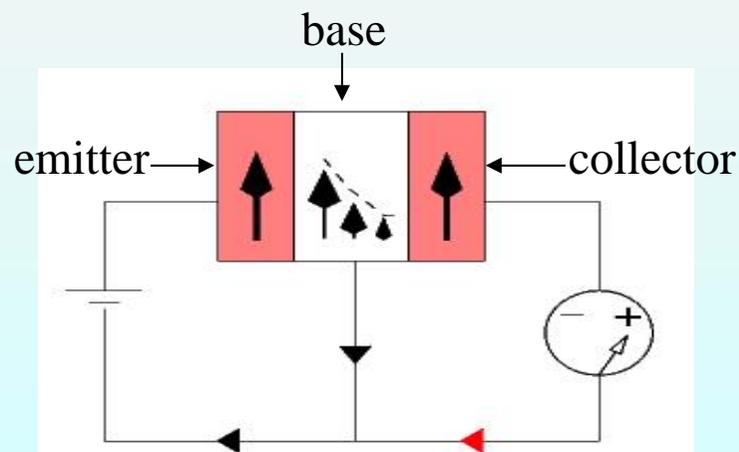
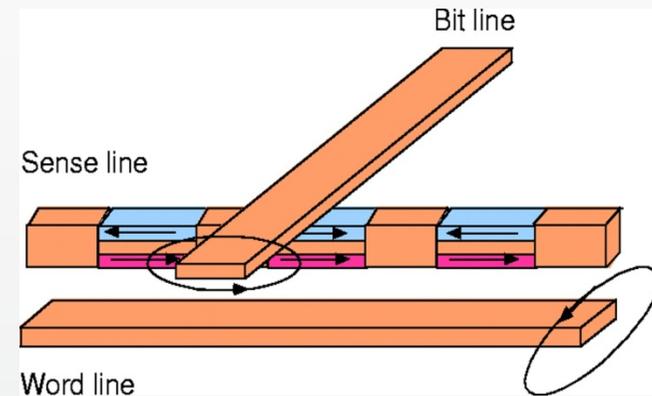
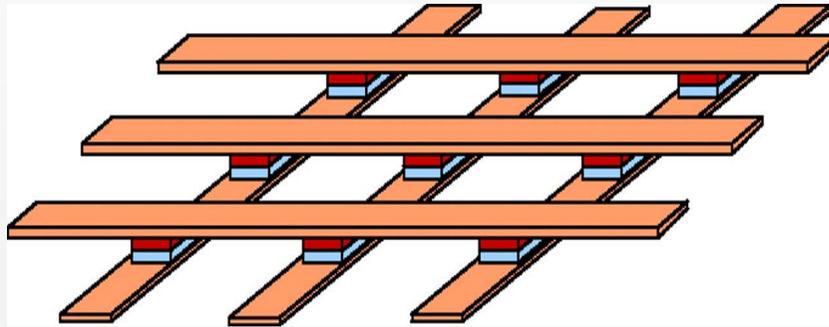
# 硬盘记录密度的进展



TMR磁盘的产值大于300亿美元

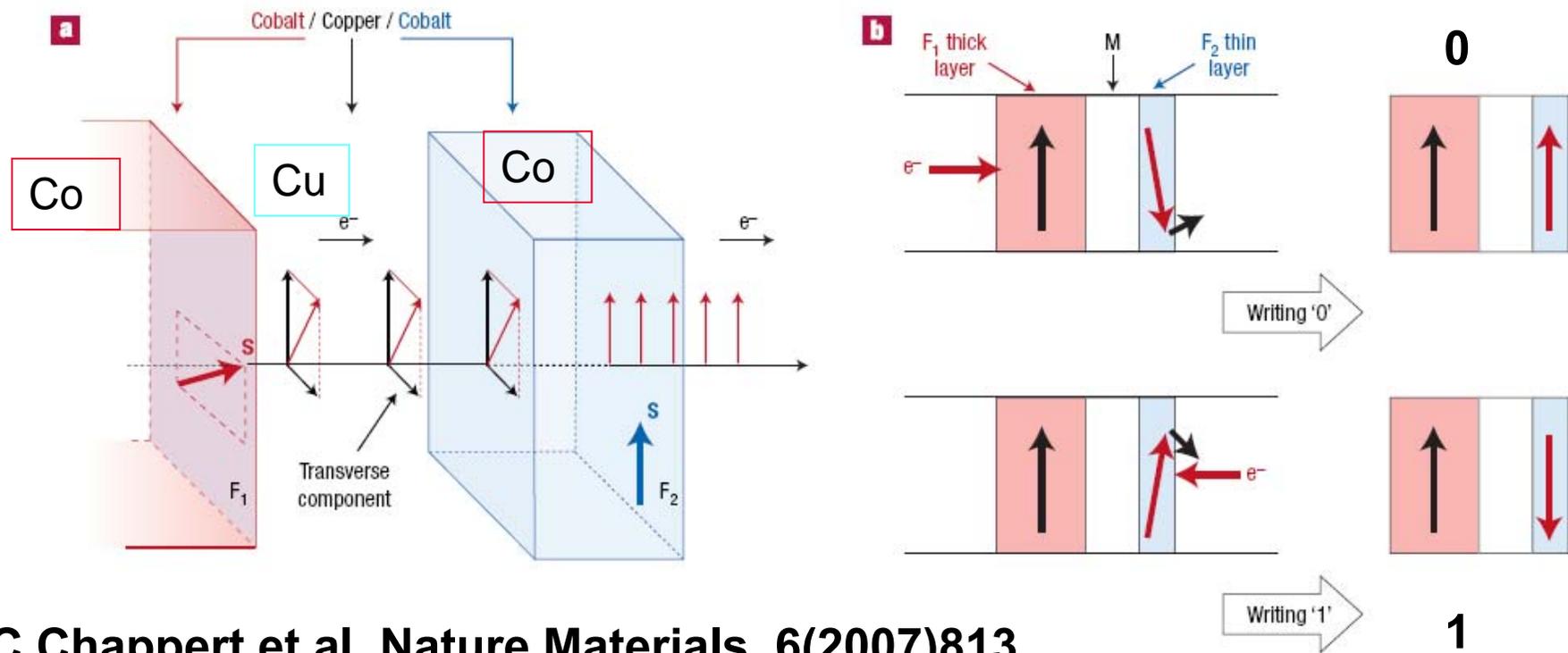
# ☺ MRAM ; Spin Transistor

Nonvolatility, increased data processing speed, decreased electric power consumption, increased integration densities, and anti-irradiation



Spin transistor, three-terminal bipolar device

# Spin Transfer Torque (STT) 原理， MRAM 中利用 STT 效应写入原理。

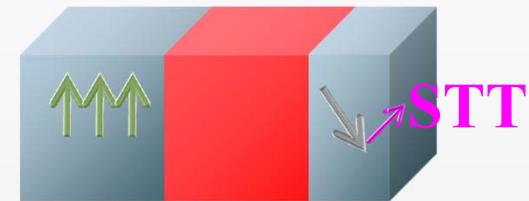


C.Chappert,et al.,Nature Materials ,6(2007)813

1. J.C.Slonczewski, J.MMM. 159(1996)L1

2. L.Berger, Phys. Rev. B54(1996)9353

# Spin transfer torque & related microwave nanodevices

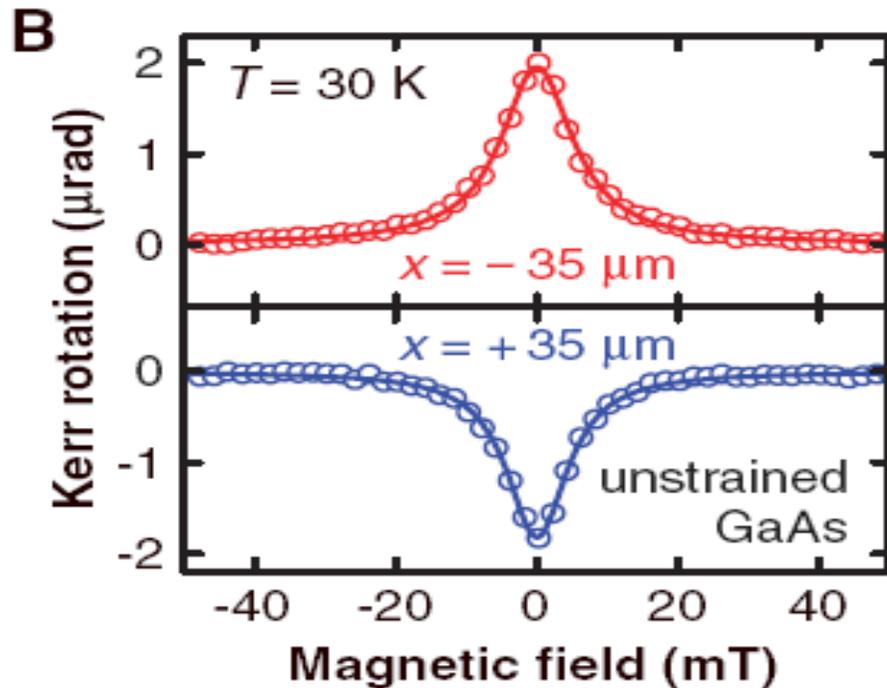
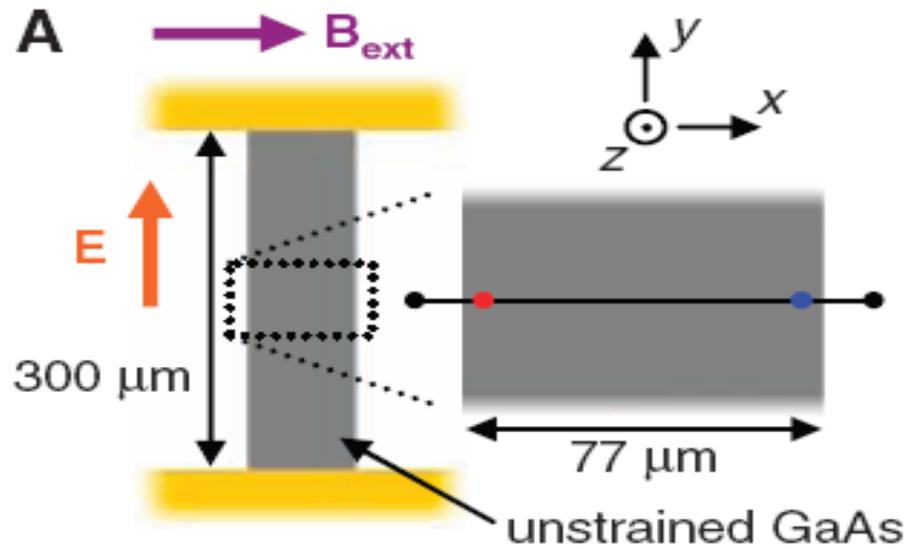


Apply current



Exchange coupling between conduction spin and local spin





## GaAs 的 Spin Hall Effect:

GaAs 表面的二维电子系统，加电场后，二面产生不同自旋取向的自旋流。获 Kerr 效应的证实。

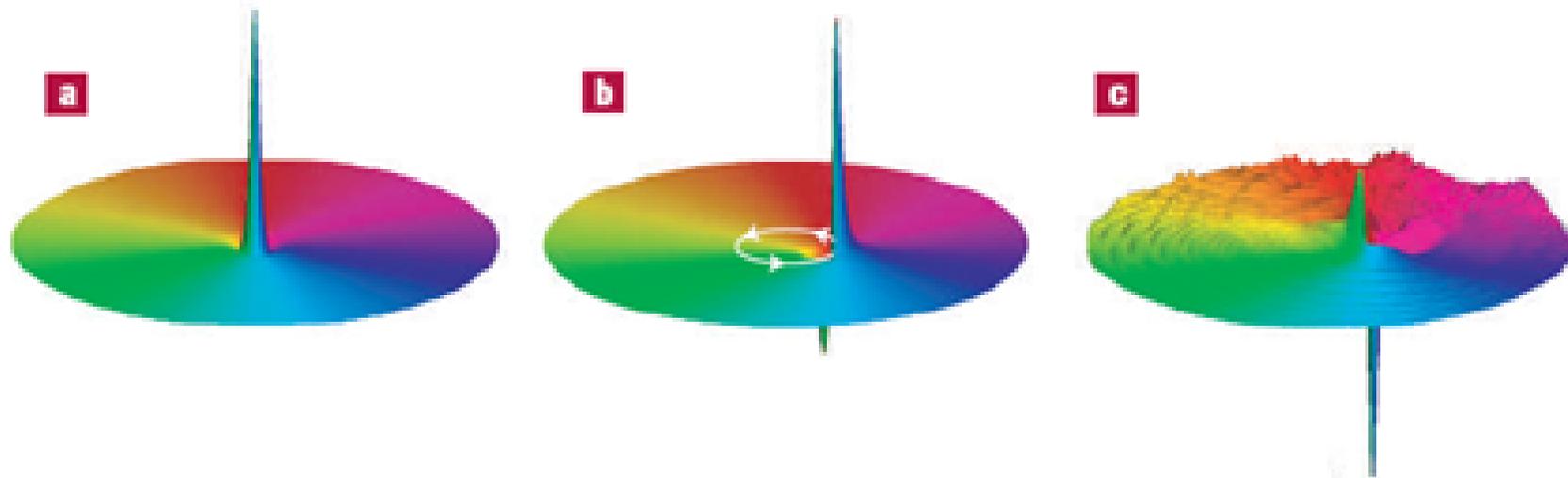
Kato Y.K.etal., Science. 306(2004) 1910

根据 Rashba spin-orbit 耦合理论在高迁移率的二维电子系统，存在本征的垂直于电流方向的自旋流。

J. Sinova et al., PRL26 (2004)

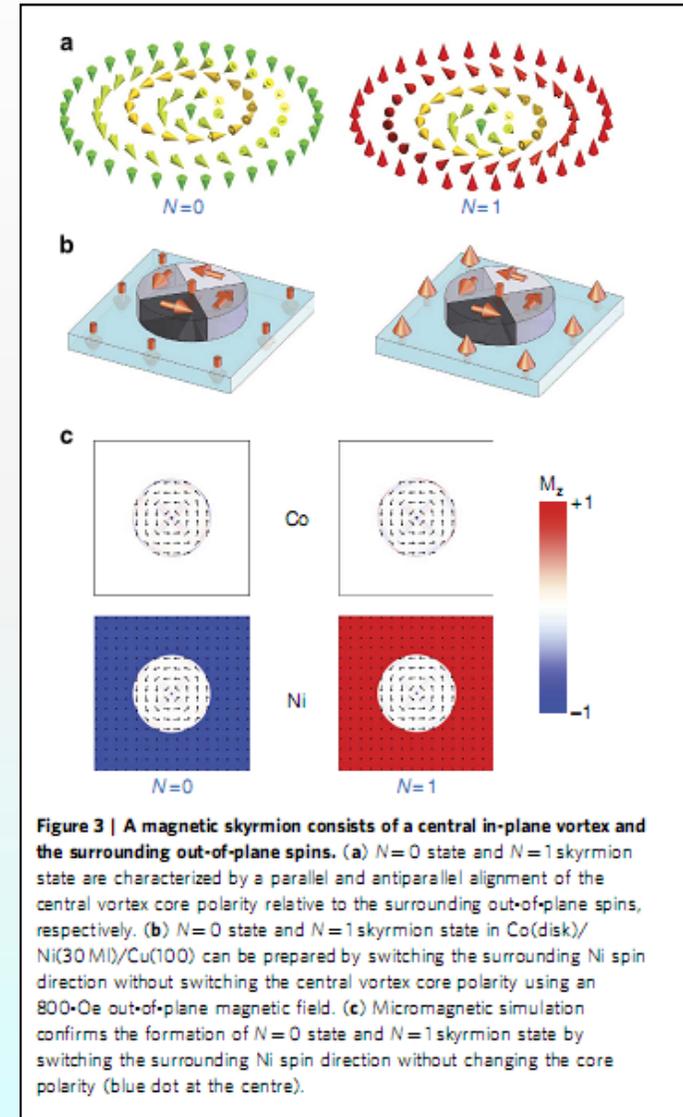
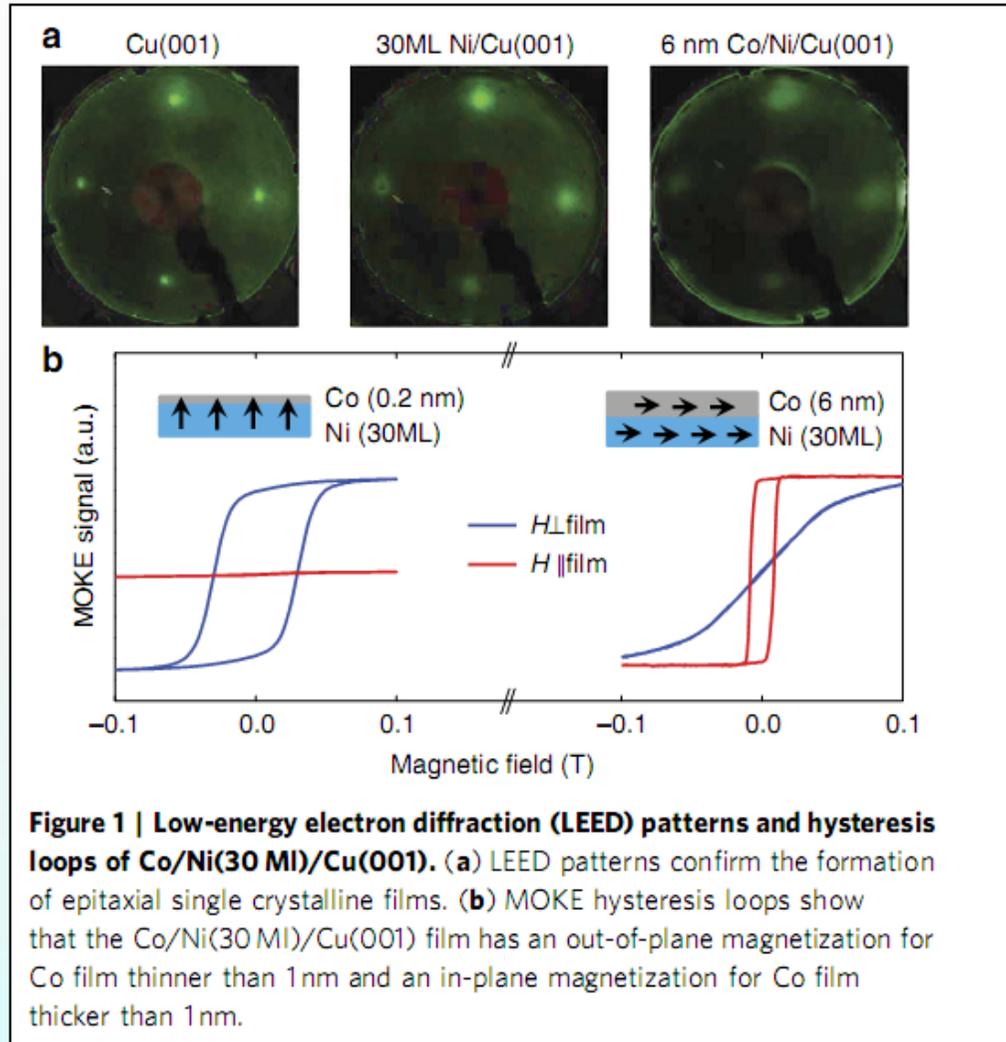
126603

The magnetization direction in the centre of a submicrometre magnetic disk can now be switched by an electrical current. This discovery demonstrates the potential of realizing all-electrically controlled magnetic memory devices.



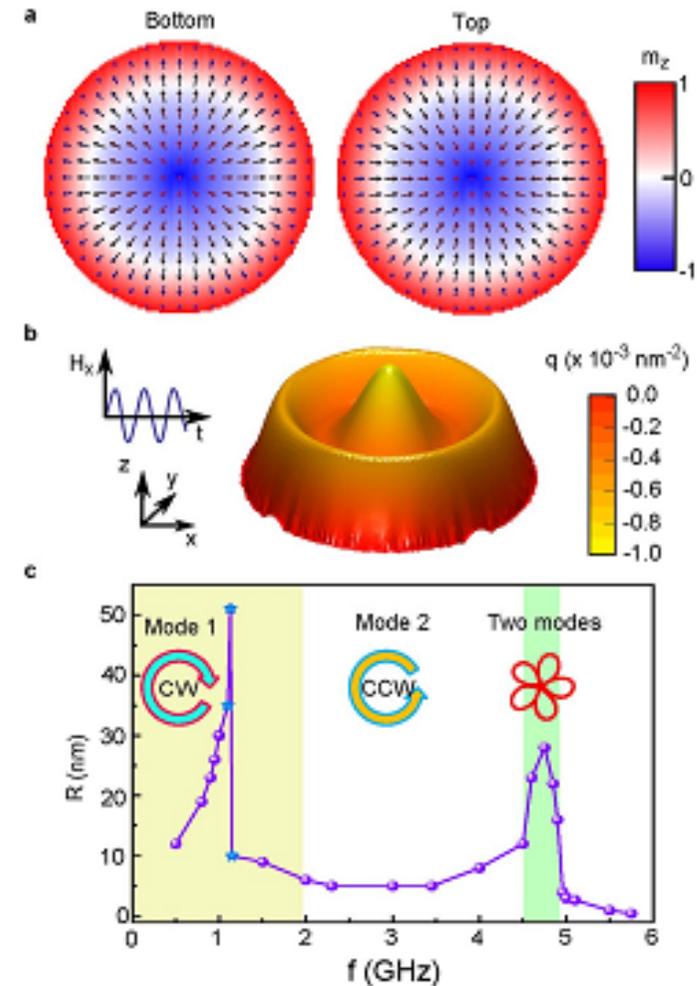
**Figure 1** Magnetic vortex-core reversal. **a**, A magnetization vortex with its core shown in the centre. The height is proportional to the out-of-plane component (see text). **b,c**, When an oscillating electrical current is applied, the core begins to orbit the centre (**b**), and eventually switches to its other bistable state (**c**).

# A magnetic skyrmion



张志东科研组通过微磁学计算，对Co/Ru/Co 纳米薄膜圆盘，预言可在单微波频率激励下观察到共振型的Skyrmion自旋组态。如图

**Dai YY.,.....Zhang ZD.,  
Scientific Reports.4 (2014)  
6153**

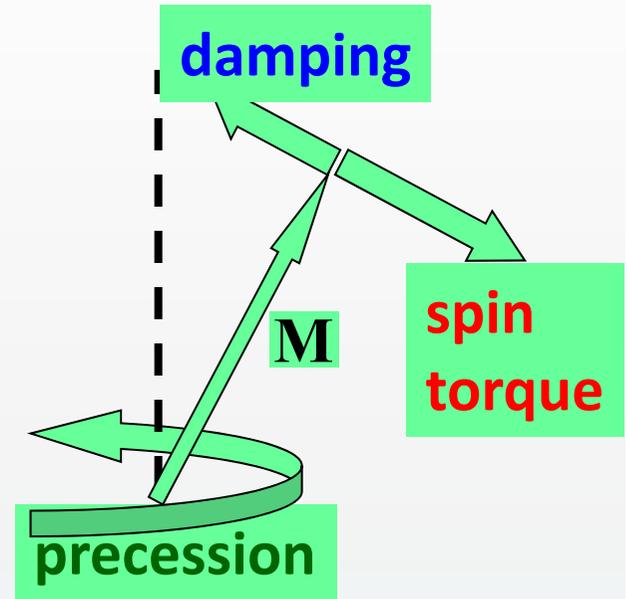


**Figure 1 | Sketch of the topological density distribution and two excitation modes of skyrmion dynamics.** (a) Magnetization distribution in the top and the bottom nanolayers. The colors represent the magnitude of the out-of-plane magnetization component ( $m_z$ ) and the arrows indicate the direction of the in-plane magnetization component at every point. (b) The topological density distribution of a static skyrmion in the top nanolayer of a Co/Ru/Co nanodisk.  $q$  is the topological density. (c) Frequency dependence of the maximal radius  $R$  at which the guiding center can reach when skyrmion is excited by a microwave magnetic field. The field amplitude is set to be 100 Oe, except for the three points indicated by blue stars where 50 Oe is used because of the appearance of a very strong resonance. The excitation mode is clock-wise for field frequencies below 2.00 GHz (in the yellow region), and counterclock-wise above 2.00 GHz. In the green region, two modes with opposite rotation directions coexist.

# Equation of STT

(Landau-Lifshits-Gilbert-Slonczewski equation) :

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma[\mathbf{H}_{\text{eff}} \times \mathbf{M}] + \mathbf{T}_G + \mathbf{T}_S$$



$\gamma[\mathbf{H}_{\text{eff}} \times \mathbf{M}]$  – conservative torque (precession)

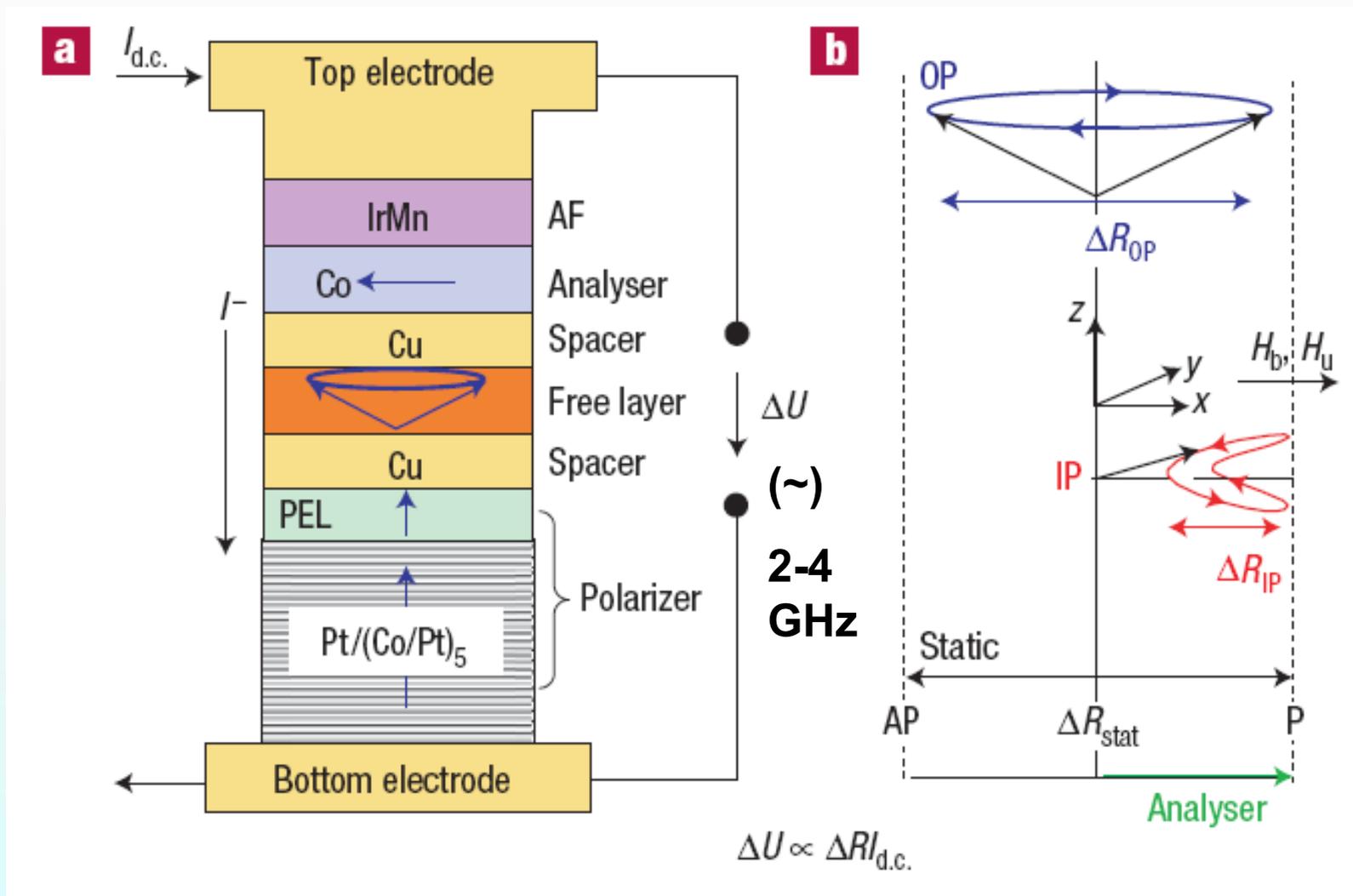
$$\mathbf{T}_G = -\frac{\alpha_G \gamma}{M_0} [\mathbf{M} \times [\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}}]]$$

– dissipative torque  
(positive damping)

$$\mathbf{T}_S = +\frac{\sigma I}{M_0} [\mathbf{M} \times [\mathbf{M} \times \mathbf{p}]]$$

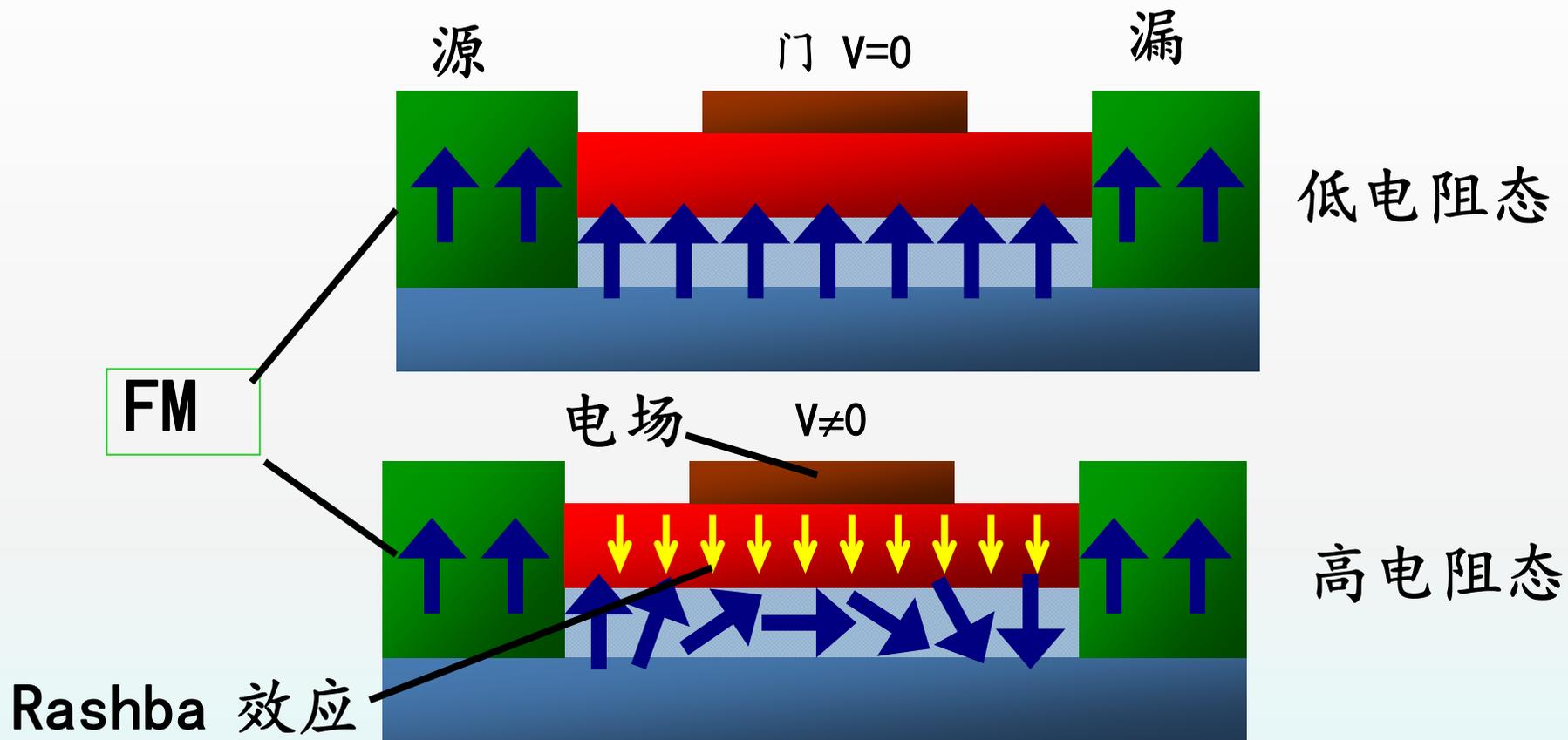
– spin-transfer torque  
(negative damping)

# Spin-torque oscillator-RF Device



D.Houssameddine et al., Nature materials 6(2007)447

# Spin FET 优点：功耗低，速度快



FM

电场  $V \neq 0$

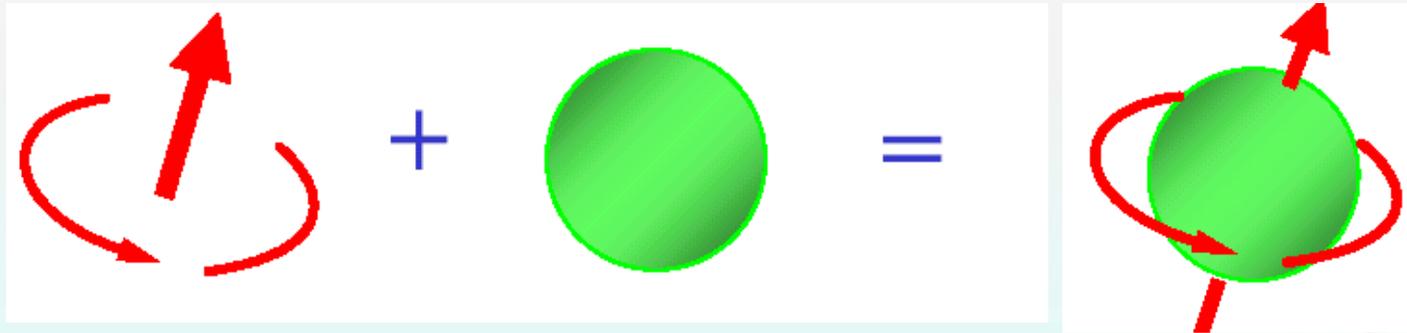
Rashba 效应

低电阻态

高电阻态

# 半导体自旋电子学

自旋注入——极化电子的传输与控制——检测



自旋自由度

电荷自由度

半导体自旋电子学

# 半导体自旋电子学可能的应用

1. Spin-FET, field effect transistor.
2. Spin-LED, light-emitting diode.
3. Spin -RTD, resonant tunneling device
4. Optical switches operating at terahertz frequency.
5. Quantum bits for quantum computation and communication
6. Modulators, Encoders, Decoders, etc.



That means to search DMS is very important.

以往的微电子技术仅仅利用电子具有电荷这一个自由度，从而奠定信息社会的基础，如今，半导体自旋电子学将同时利用电子具有电荷与自旋这二个自由度，必将推动电子学、光子学和磁学三者完美的融合。

逻辑运算、存储、通信三个功能将能集成在单个芯片上，从而形成功能强大、超高速、低功耗、抗辐射的全新的芯片。

半导体自旋电子技术很可能引起信息技术革命性变革，成为引领未来的新一代微电子技术

创造新的信息时代



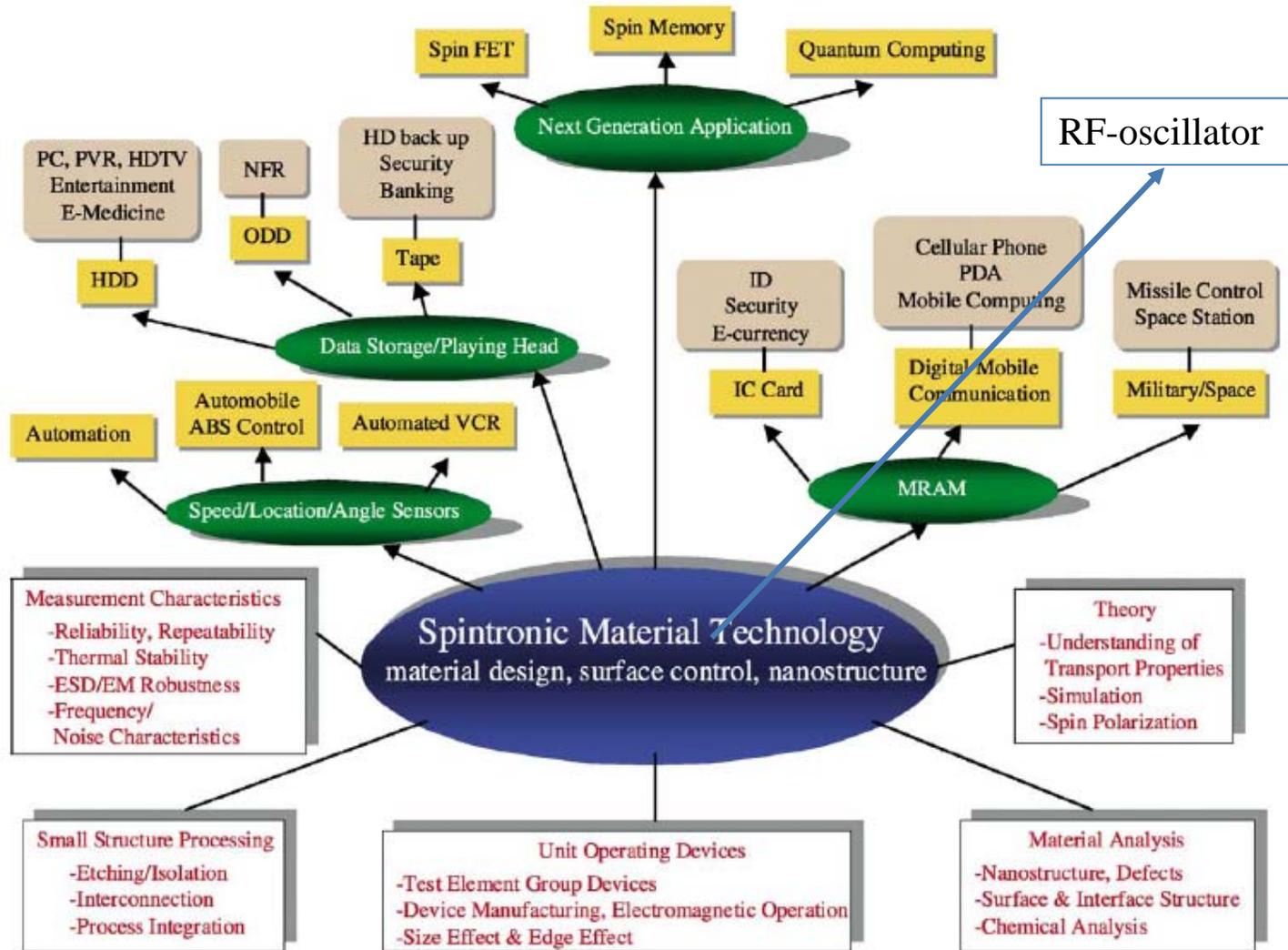


Fig. 1. Technology tree for spin-based devices and their potential applications (after [http://spintronics.korea.ac.kr/research\\_map1.htm](http://spintronics.korea.ac.kr/research_map1.htm)).

自旋流将可能取代目前半导体元器件中的电荷流，自旋将同时肩负信息的传输、处理与存储。

20世纪也许可称为“电荷”的世纪，人们充分的调控电子具有电荷这一自由度，从而创造出从二极管直到超大规模的集成电路，奠定了信息社会的基础。本世纪也许属于“自旋”的新世纪，人们正在充分地利用、调控电子的另一个本征的自由度“自旋”，推动着社会迈向新的阶段。

# 结束语

- 磁学是一名古老而充满青春和活力的学科
- 磁性材料是一类十分基础性的功能材料，奠定了现代物质文明的基础。
- 磁性材料的发展与时俱进，尤其是各种交叉耦合效应，丰富多彩，方兴未艾。

欢迎同学们成为磁学领域中  
新的开拓者



# 谢谢



# 我国已成为磁性材料生产的大国

## ◆ 永磁材料

铁氧体：2008年52.64万吨占全球55.2%

稀土永磁：2008年5.24万吨，占全球78%

## ◆ 软磁材料

Fe-Si; Fe-Ni; Fe-Si-Al

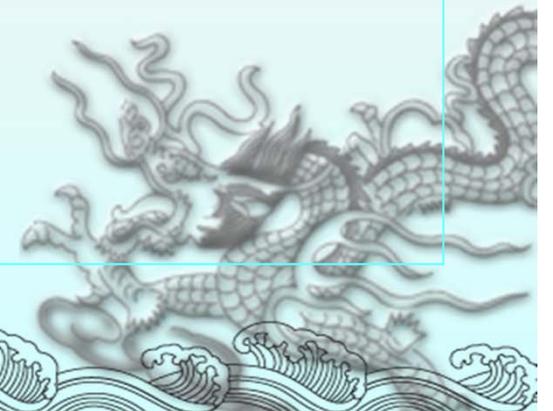
铁氧体：>30万T/年，>160厂家

金属软磁：纳米微晶材料

## ◆ 磁记录材料

磁盘、磁带、磁头

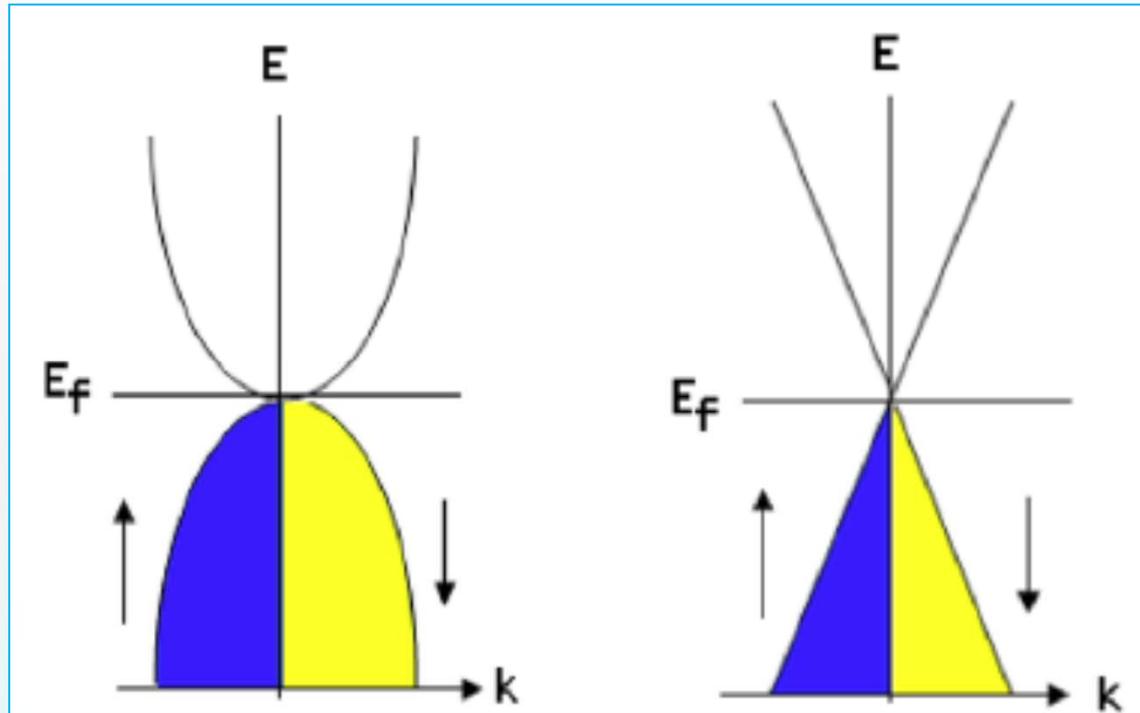
## ◆ 其它



# 自旋有效地注入已成为发展半导体自旋电子学首先必须克服的难点

1. 利用GMR, TMR效应
2. 利用稀磁半导体 (DMS)
3. 利用半金属材料
4. 自旋零能隙材料
5. 自旋霍尔效应
4. 自旋池

# gapless Materials



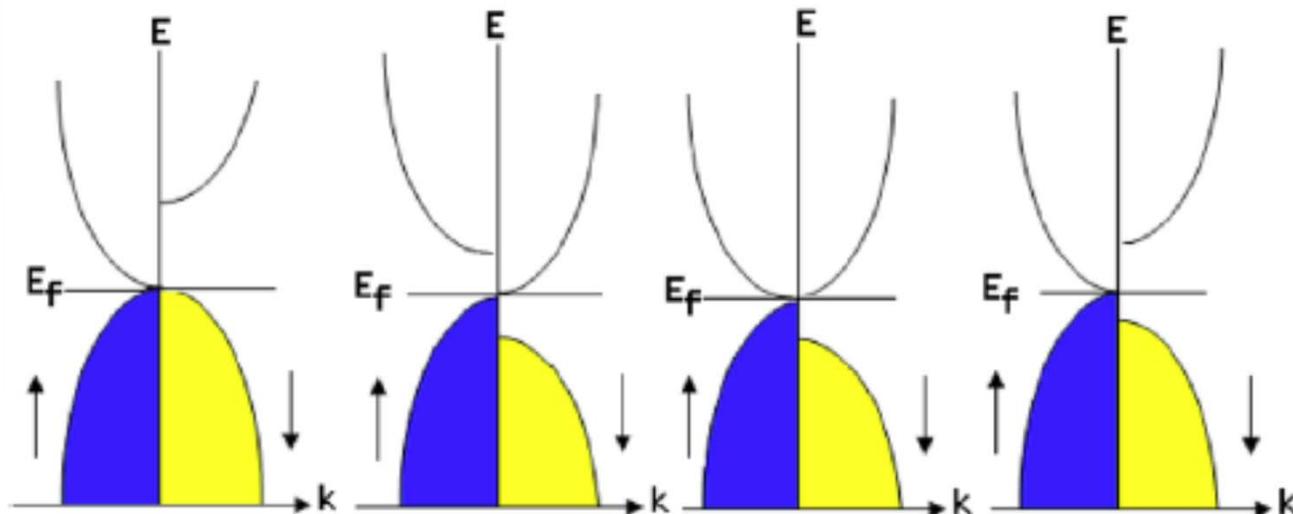
## Advantages:

- ◆ Extremely sensitive to external influences
- ◆ High carrier mobility

Materials: very rare

- Graphene
- Hg-based II-VI compounds
- 3D TI:  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

# Spin Gapless Materials



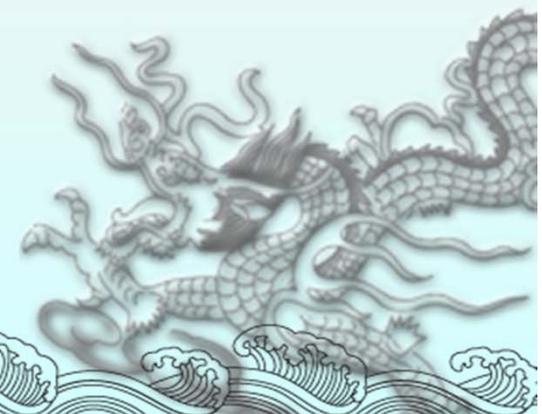
No threshold energy is required to excite electrons from the valence band to the conduction band

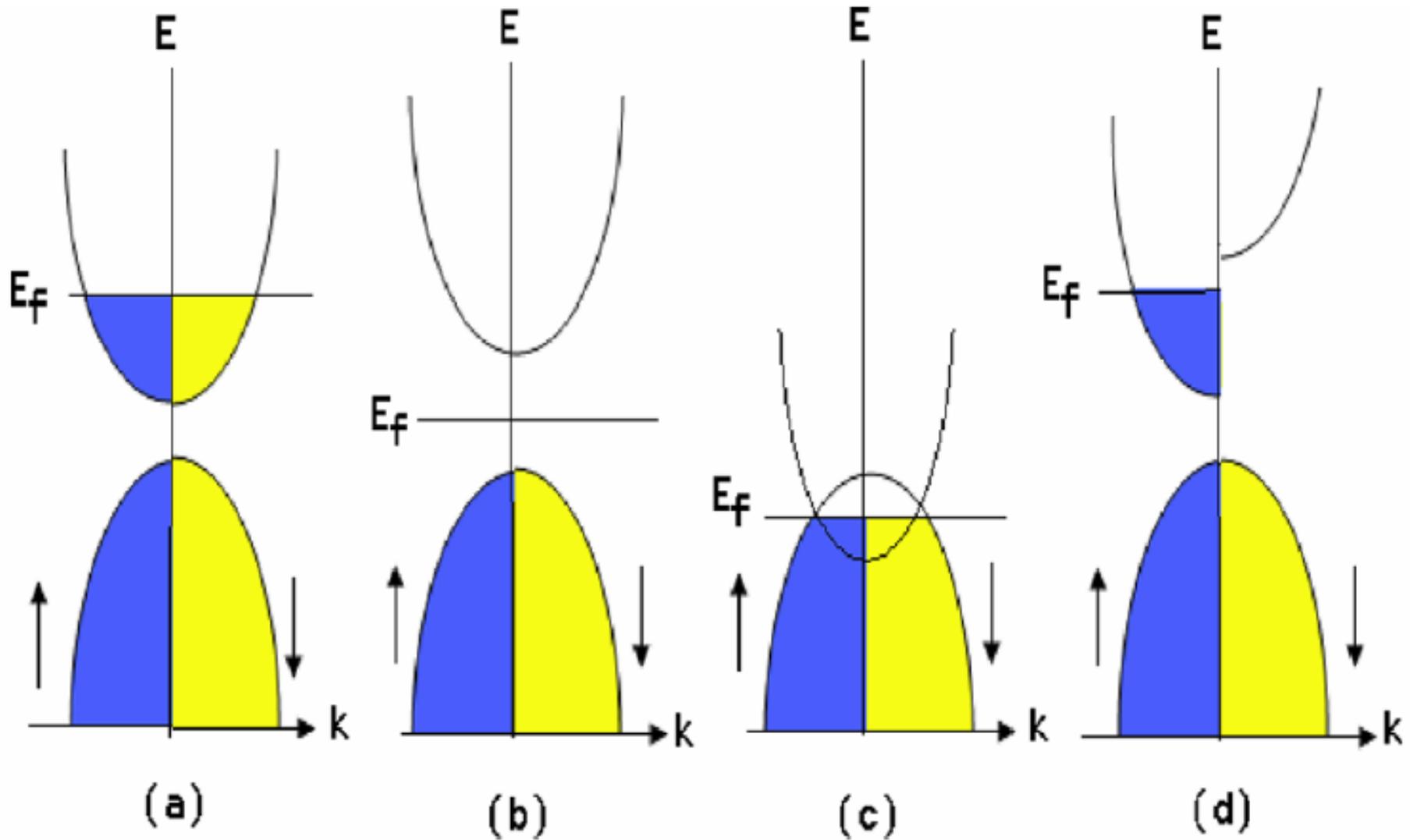
PRL 100, 156404 (2008)

PHYSICAL REVIEW LETTERS

week ending  
18 APRIL 2008

## PbPdO<sub>2</sub> & PbPd<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>

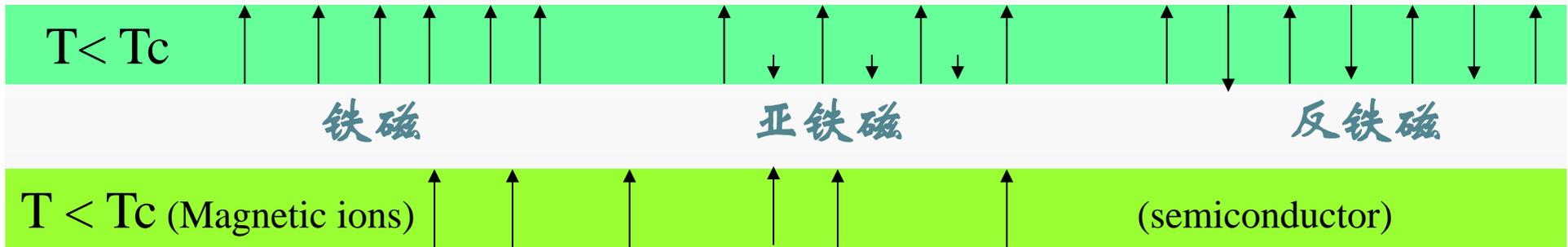




**Energy band diagrams**  
**a)metal    b)semiconductor/insulator    c)semimetal    d)half metal**

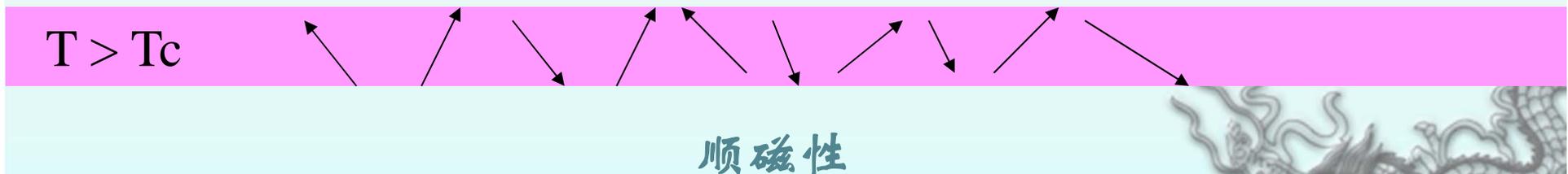
# 稀磁半导体

主要的几类磁有序构型



稀磁半导体:

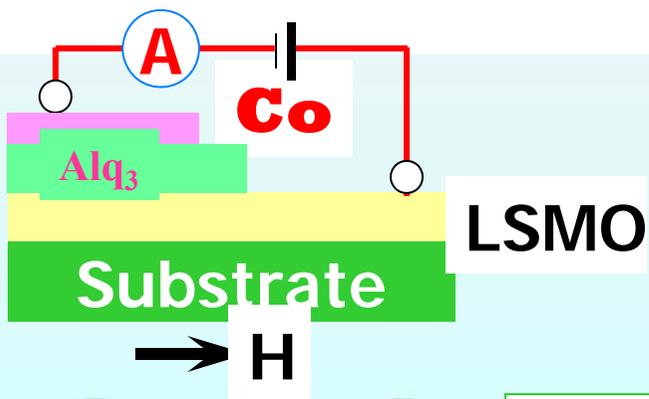
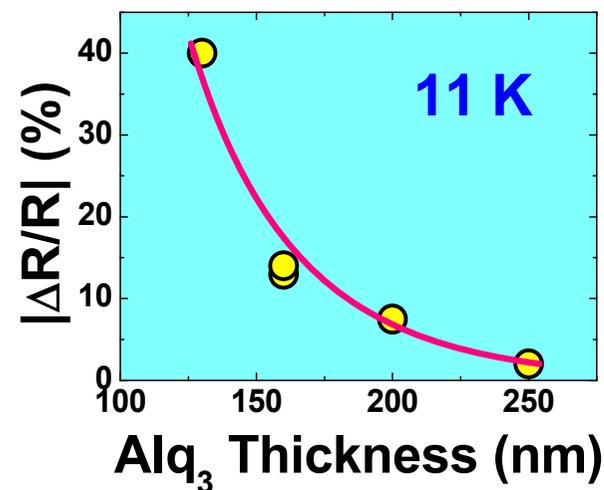
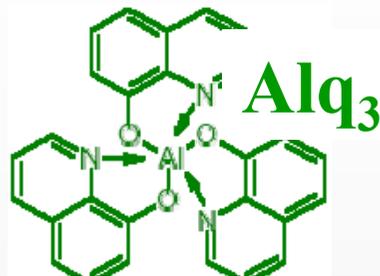
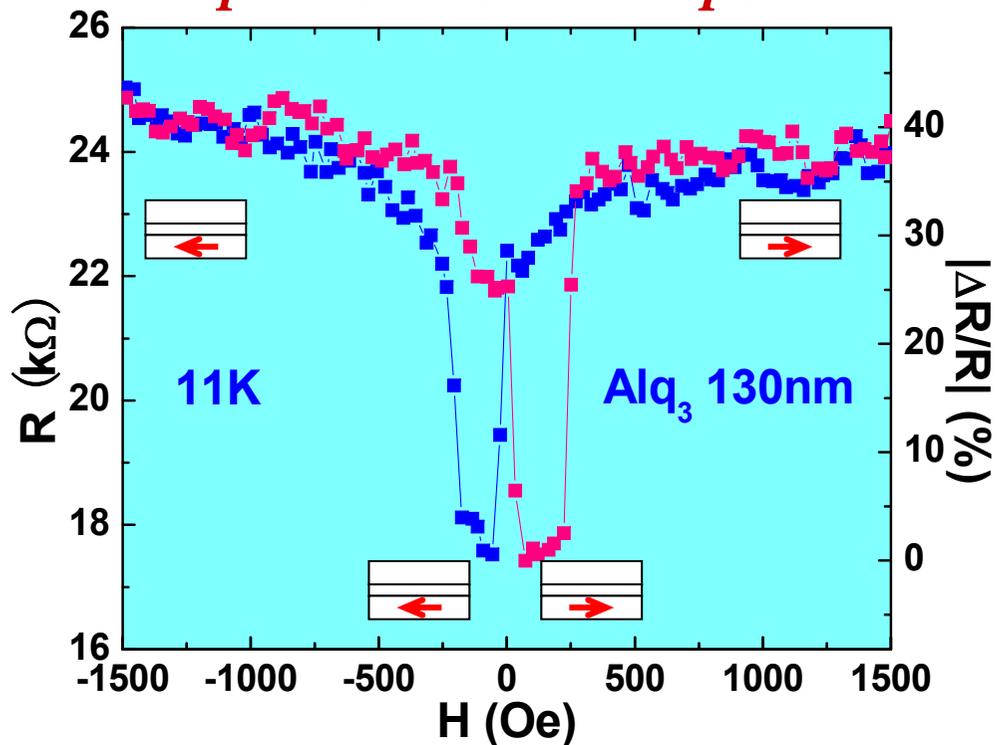
少量3d族离子掺入到非磁性半导体中，而呈现弱磁性的半导体材料  
(如 Mn~5% doped Ge)



Many researchers have studied diluted magnetic semiconductors for use as the material of spintronics.

# Spin-Valve GMR

*Spin coherent transport*

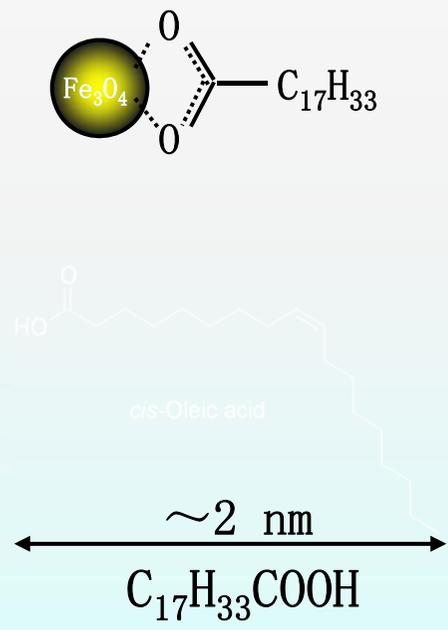
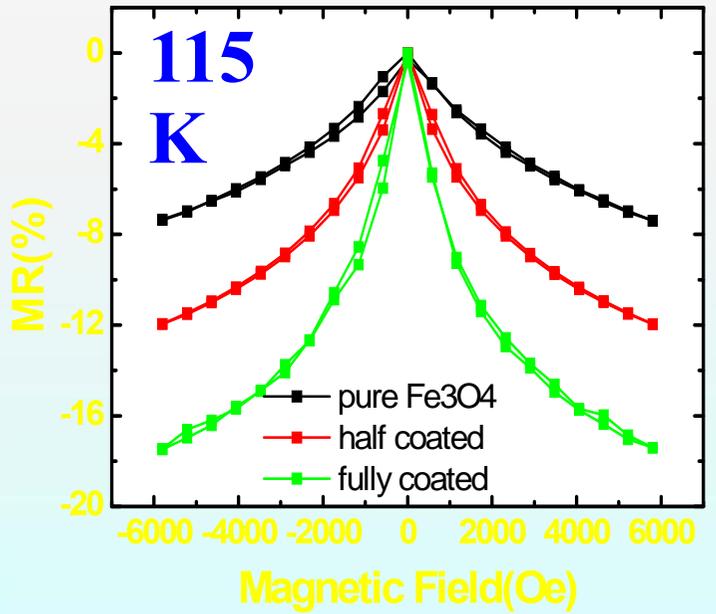
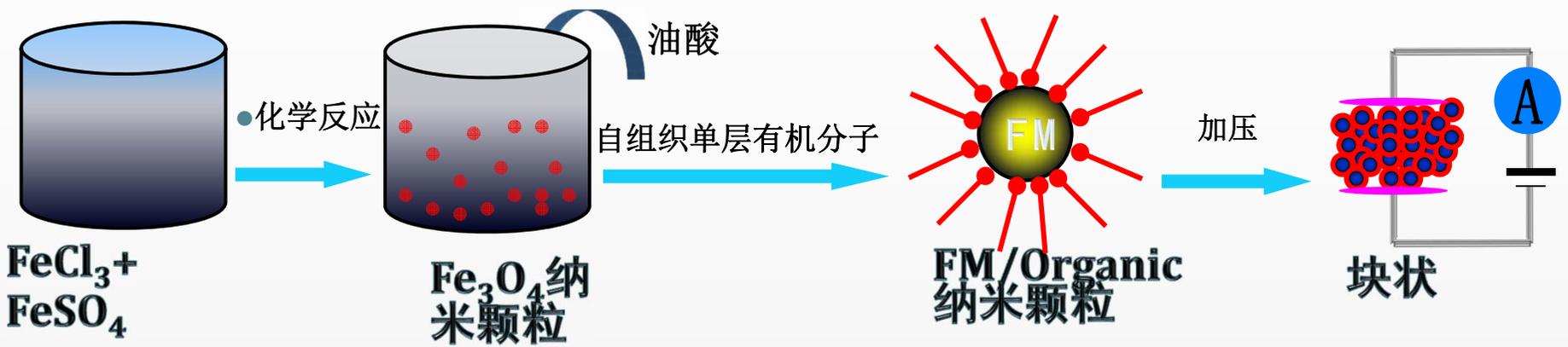


Spin diffusion length:

$$\lambda_s = 45 \text{ nm}$$

Z.H.Xiong et al., Nature 427, 821 (2004)

# 铁磁/单分子有机纳米颗粒的磁电阻增强效应

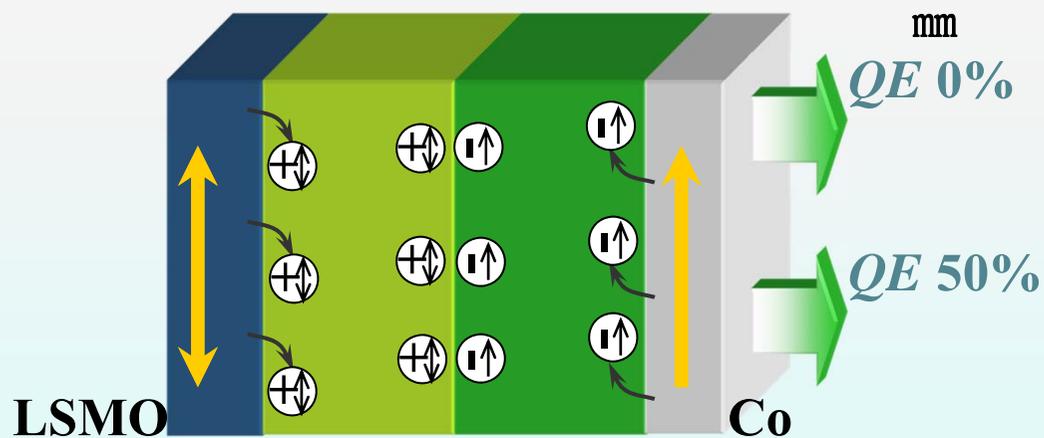
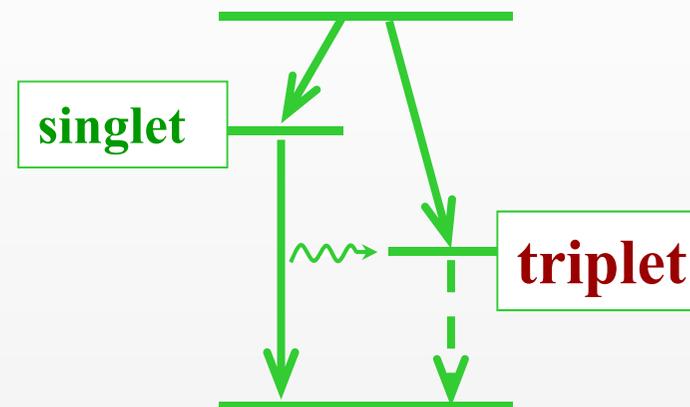
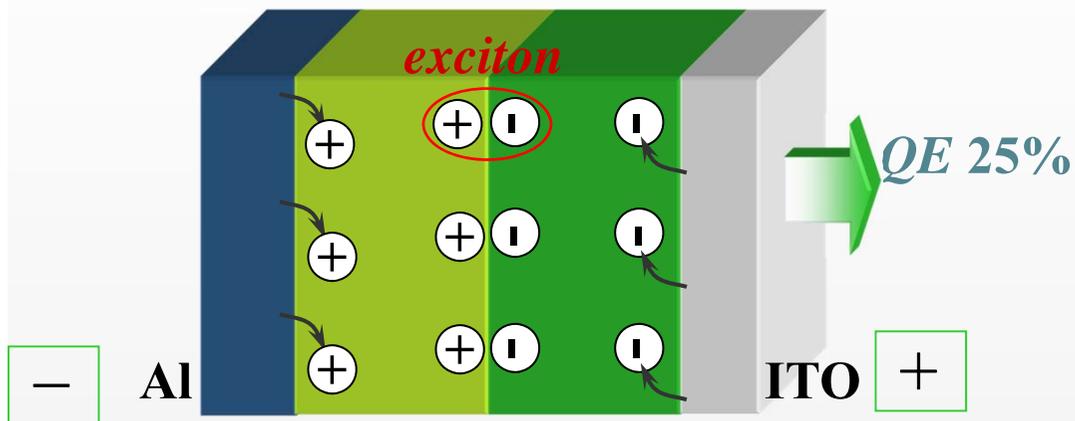


$\text{Fe}_3\text{O}_4$   
 $T_c = 860\text{K}$   
 高自旋极化率  
 在空气中较稳定

红外振动谱表明单分子有机  
 包括在磁性纳米颗粒上

S. Wang, et al.,  
 Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 012507

# Spin-OLEDs

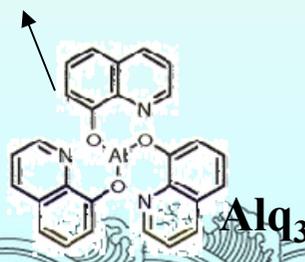
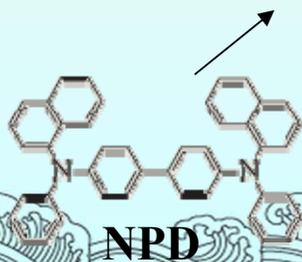


$$s = 1 \quad (\text{triplet})$$

$$\begin{cases} |1\rangle = |e_{\uparrow}h_{\uparrow}\rangle \\ |2\rangle = |e_{\downarrow}h_{\downarrow}\rangle \\ |3\rangle = 1/\sqrt{2} (|e_{\uparrow}h_{\downarrow}\rangle + |e_{\downarrow}h_{\uparrow}\rangle) \end{cases}$$

$$s = 0 \quad (\text{singlet})$$

$$|4\rangle = 1/\sqrt{2} (|e_{\uparrow}h_{\downarrow}\rangle - |e_{\downarrow}h_{\uparrow}\rangle)$$



ITO– Indium tin oxide, hole injector

# Organic semiconductors (osc<sub>s</sub>)

## Characteristic

1. A very low spin-orbit interaction  $\sim z^4$

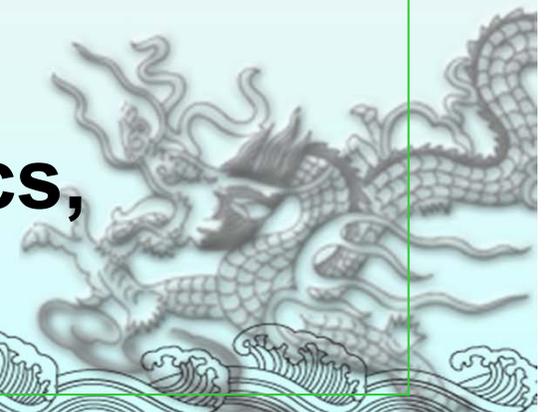
Spin-relaxation time  $\geq 10\mu\text{s}$

2. Chemical flexibility

3. Lower production cost

Applications---optoelectronics,

**OLEDs, OFETs**



## Macroscopic model :

coherent rotation; the FM and AFM easy axes are parallel.

$$E/S = -H M_{\text{FM}} t_{\text{FM}} \cos(\theta - \beta) + K_{\text{FM}} t_{\text{FM}} \sin^2(\beta) + K_{\text{AFM}} t_{\text{AFM}} \sin^2(\alpha) - J_{\text{INT}} \cos(\beta - \alpha),$$

$\theta$ :  $\mathbf{H} \wedge$  easy axis ,  $\beta$ :  $\mathbf{M}_{\text{FM}} \wedge$  easy axis ,  $\alpha$ : Spin (AFM)  $\wedge$  easy axis

If  $K_{\text{AFM}} t_{\text{FM}} > J_{\text{INT}}$  ,  $\alpha \sim 0$  for fields below the spin flop field.

$$H_E = J_{\text{INT}} / M_{\text{FM}} t_{\text{FM}}$$

If  $K_{\text{AFM}} t_{\text{FM}} < J_{\text{INT}}$  ,  $(\beta - \alpha) \sim 0$ ,

In this case no loop shift is induced. On the other hand, the value of  $H_c$  will be enhanced.