

新实验技术在材料研究中的应用讲座

第七讲 中子衍射及其在磁性材料上的应用

杨 继 廉

(中国科学院原子能研究所)

中子是在 1932 年发现的, 1936 年观测到中子衍射现象, 那时是用 Ra-Be 中子源来做的实验, 由于中子源弱, 不能用于研究物质结构。四十年代初, 美国人在阿贡 (Argonne) 建造了原子核反应堆, 获得了强中子流, 这时用中子衍射法进行结构研究才成为可能。1945 年在阿贡的反应堆旁建立了世界上第一台中子衍射装置。不久, 在 ORNL, BNL 以及英国的 Harwell 反应堆上也相继建立了中子衍射仪, 中子衍射的研究工作从此迅速发展起来。三十多年来, 由于结构分析理论与实验技术的不断发展、不断完善, 特别是七十年代以后, 高通量反应堆的建立、电子计算机技术的成就和电子直线加速器作为脉冲中子源加以应用, 使它逐渐成为研究物质结构的十分重要的工具。

热中子的波长为 10^{-7} 至 10^{-8} cm, 和大多数晶体中晶格间距的量级相同, 所以当热中子通过晶体时, 散射波将出现干涉效应, 这就是中子衍射现象。此外, 中子具有 -1.91 核磁子的磁矩, 中子通过磁性晶体时, 中子磁矩与物质中的原子磁矩产生相互作用, 出现磁的散射, 据此可决定物质的各种磁结构。

一、磁结构和磁空间群

在晶体结构的基础上加原子磁矩的各种取向就可以得到各种各样的磁结构。晶体结构的空空间群有 230 个^[1], 而磁空间群共有 1651 个^[2]。由于磁空间群是由晶体结构空间群发展而来的, 为了弄清楚磁空间群是怎么回事, 得把晶体

结构空间群的内容概述如下: 空间群是由宏观对称素、微观对称素与点阵类型按一定规律组合而成。宏观对称素包括 1, 2, 3, 4, 6 次旋转轴, 对称面 (m) 及反演中心。微观对称素包括各种螺旋轴如 $2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5, 6_6$, 及各种滑移面 a, b, c, d, n。点阵共有十四种类型(分为七个晶系), 包括简单 (P)、底心 (C)、体心 (I)、面心 (F) 四种不同晶胞(见表 1

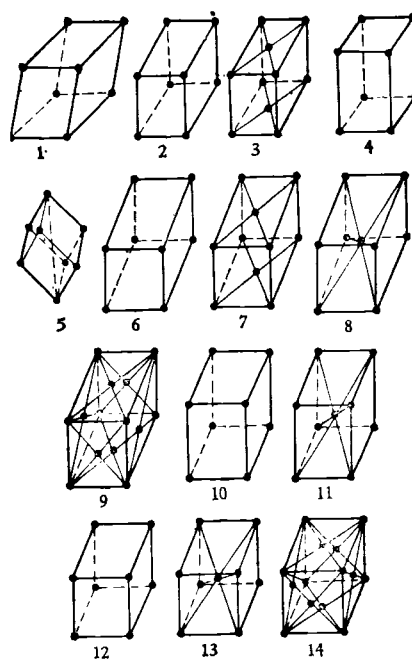


图 1 14 种布喇非点阵的晶胞示意图

1. 简单三斜; 2. 简单单斜; 3. 底心单斜; 4. 简单六方;
5. 简单菱形; 6. 简单正交; 7. 底心正交; 8. 体心正交;
9. 面心正交; 10. 简单四方; 11. 体心四方;
12. 简单立方; 13. 体心立方; 14. 面心立方

表1 14种点阵的符号及参数

序号	点阵名称	符号	晶胞中结点数	结点坐标
1	简单三斜	P	1	0 0 0
2	简单单斜	P	1	0 0 0
3	底心单斜	C	2	0 0 0, $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0
4	简单六角	P	1	0 0 0
5	简单菱形	R	1	0 0 0
6	简单正交	P	1	0 0 0
7	底心正交	C	2	0 0 0, $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0
8	体心正交	I	2	0 0 0, $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$
9	面心正交	F	4	0 0 0, $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0, $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$, 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$
10	简单四方	P	1	0 0 0
11	体心四方	I	2	0 0 0, $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$
12	简单立方	P	1	0 0 0
13	体心立方	I	2	0 0 0, $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$
14	面心立方	F	4	0 0 0, $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0, $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$, 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$

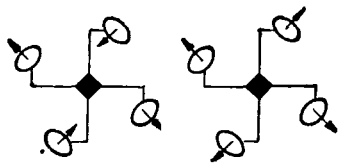


图2 磁对称素4与4'在原子磁矩上的作用示意图及图1)。对称素 g_s 用下式来表示:

$$g_s = (S | \tau_s + t). \quad (1)$$

式(1)中 S 代表各种旋转矩阵,例如绕 z 轴的二次旋转矩阵为 $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$; τ_s 是 g_s 的非整数平移矢量,例如 6_1 螺旋轴的 τ_s 为 $C/6$;

$t = m\alpha_1 + n\alpha_2 + p\alpha_3$ 是整数倍的平移矢量, m, n, p 是任意整数。对称素作用到一般位置 r_1 上的原子时,就得到

$$r_2 = g_s r_1 = S r_1 + \tau_s + t, \quad (2)$$

式(2)中 $r_2 \approx r_1$,就是说 r_1 上的原子通过对称素的作用可变换到 r_2 上。例如 r_1 用直角坐标中的一点 (x, y, z) 来表示,经过包含 z 轴的二次旋转轴(2)的作用后变到点 (x_1, y_1, z_1) ,于是得

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} = C_2 \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

表 2 32 个点群的符号及对称素

晶系	国际符号 (简写)	对称素	对称操作次数	晶系	国际符号 (简写)	对称素	对称操作次数
三斜	1		1	三角	3	$3=3+\bar{1}$	6
	i	i	2		3m	$\begin{matrix} 3 \\ 2=m \end{matrix}$	6
单斜	m	$2=m$	2		32	$\begin{matrix} 3 \\ 2 \end{matrix}$	6
	2	2	2		3m	$\begin{matrix} 3=3+\bar{1} \\ 2, 2=m \end{matrix}$	12
	2/m	$\left. \begin{matrix} 2=m \\ 2 \\ \bar{1} \end{matrix} \right\}$	4	六角	6	$6=3+2$	6
					6	6	6
正交	mm	$\begin{matrix} 2 \\ 2=m \end{matrix}$	4		6/m	$\begin{matrix} 6 \\ 2=m \\ \bar{1} \end{matrix}$	12
	222	2	4		62m	$\begin{matrix} 6=3+m \\ 2, 2=m \end{matrix}$	12
	mmm	$\begin{matrix} 2 \\ 2 \\ \bar{1} \end{matrix} m$	8		6mm	$6, 2=m$	12
四方	4	$\bar{4}$	4		62	$\begin{matrix} 6 \\ 2 \end{matrix}$	12
	4	4	4		6/mmm	$\begin{matrix} 6, 2=m \\ 2, \bar{1} \end{matrix}$	24
	4/m	$\begin{matrix} 4 \\ 2 \\ \bar{1} \end{matrix}$	8	立方	23	$\begin{matrix} 3 \\ 2 \end{matrix}$	12
	42m	$\begin{matrix} 4 \\ 2 \\ 2=m \end{matrix}$	8		m3	$\begin{matrix} 3, 2=m \\ 2, \bar{1} \end{matrix}$	24
	4mm	$\begin{matrix} 4 \\ 2=m \end{matrix}$	8		43m	$\begin{matrix} 4, 3 \\ 2=m \end{matrix}$	24
	42	$\begin{matrix} 4 \\ 2 \end{matrix}$	8		43	$\begin{matrix} 3, 2 \\ 4 \end{matrix}$	24
	4/mmm	$\begin{matrix} 4, 2=m \\ 2, \bar{1} \end{matrix}$	16		m3m	$\begin{matrix} 3, 2=m \\ 4, \bar{1}, 2 \end{matrix}$	48
三角	3	3	3				

$$- \begin{pmatrix} \bar{x} \\ \bar{y} \\ z \end{pmatrix}, \quad (3)$$

也就是 $x \rightarrow \bar{x}, y \rightarrow \bar{y}, z \rightarrow z$ 。由宏观对称素组合得到全部点群，晶体的点群共有 32 个（见表 2）。由 32 个点群与各种点阵类型组合得到 61 个空间群，把微观对称素结合进去，又得到 169 个空间群，总共为 230 个晶体学空间群。例如正交晶系的点群 222，它与不带心的点阵 P

结合即得 P222，更详尽的资料可参阅 [1]。磁空间群是由磁点群与磁点阵组合而得到。磁点群是由磁对称素组合而得到。磁对称素是由晶体学对称素与表征磁矩方向的反对称操作群 A（即 1 及 1' 两个素，1' 也称为时间反演，用 -1 表示）组成，例如 4 与 1' 结合，得 $41' = 4', 4'$ 就是磁对称素（见图 2）。图 2 左侧图形，旋转 90° 即可复原（4），而右侧图形必须在旋转 90° 后再对磁矩方向进行反对称操作才能复原（4'）。

表3 磁点群表

1				3	3'		
$\bar{1}$	1'			32	32'		
2	2'			3m	3m'		
m	m'			3m	3'm	3'm'	3m'
2/m	2'/m	2/m'	2'/m'	6	6'		
222	2'2'2			6	6'		
m2	m m2'	m'm'2		6/m	6'/m	6/m'	6'/m'
mmm	m'mm	m'mm	m'm'm'	622	6'2'2	62'2'	
4	4'			6mm	6'm'm	6m'm'	
4	4'			$\bar{6}m2$	$\bar{6}'m'2$	6'm2'	6m'2'
4/m	4'/m	4/m'	4'/m'	6/mmm	6/m'mmm	6'/mmm'm	6'/m'm'm
422	4'22'	42'2'			6/mm'm'	6/m'm'm'	
4mm	4'm'm	4m'm'		23			
$\bar{4}2m$	$\bar{4}'2'm$	4'2m'	$\bar{4}'2'm'$	m3	m'3		
4/mmm	4'/m'mm	4'/mm'm	4'/m'm'm	432	4'32'		
	4'/mm'm'	4'/m'm'm'		43m	4'3m'		
3				m3m	m'3m	m3m'	m'3m'

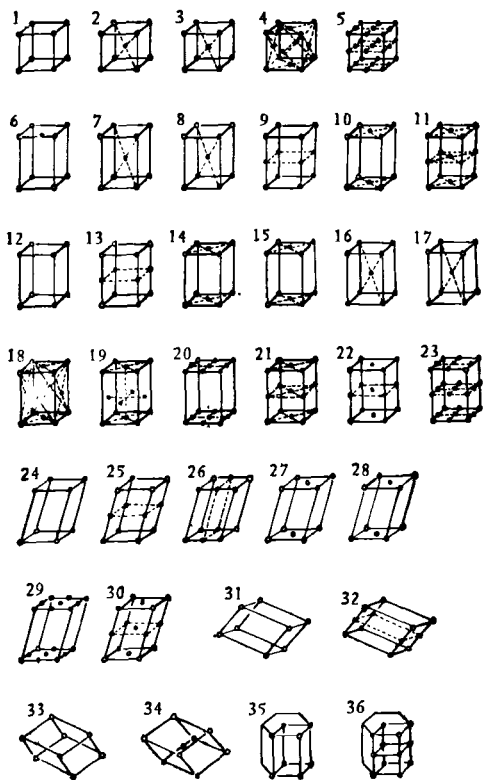


图3 36种磁布喇菲点阵

1. 立方 P; 2. 立方 I; 3. 立方 I_p ; 4. 立方 F; 5. 立方 P_F ; 6. 四方 P; 7. 四方 I; 8. 四方 I_p ; 9. 四方 P_{2c} ; 10. 四方 C_p ; 11. 四方 C_1 ; 12. 正交 P; 13. 正交 P_{2a} ; 14. 正交 C; 15. 正交 C_p ; 16. 正交 I; 17. 正交 I_p ; 18. 正交 F; 19. 正交 F_c ; 20. 正交 P_c ; 21. 正交 C_{2c} ; 22. 正交 C_1 ; 23. 正交 P_F ; 24. 单斜 P; 25. 单斜 P_{2b} ; 26. 单斜 P_{2a} ; 27. 单斜 C; 28. 单斜 C_p ; 29. 单斜 C_p ; 30. 单斜 C_{2c} ; 31. 三斜 P; 32. 三斜 P_{21} ; 33. 菱形 R; 34. 菱形 R_R ; 35. 六方 P; 36. 六方 P_{2c} .

磁的点群有 90 个 (见表 3)。磁点阵是由晶体学的 14 种点阵加上原子磁矩取向而得到, 磁点阵有 36 个 (见图 3 及表 4)。磁点阵与磁点群结合而得到磁空间群, 例如由晶体学点阵得到的磁点群 $2'2'2$, 它与磁点阵 P 结合就得到磁空间群 $P2'2'2$ 。实际上, 由晶体学点群 222 得到磁点群, 再由 $2'2'2$ 得到 $P2'2'2$ 的方法是很烦琐的, 然而很严格, 读者可进一步参阅文献 [2]。除了由晶体学空间群 G 及反对称操作群 A 形成的磁空间群所对应的磁结构外, 还有各种各样的螺旋磁结构, 现把常见的几种示于图 4。

表 4 36 种磁点阵的符号

晶系	磁点阵符号	Belov 的符号	晶系	磁点阵符号	Belov 的符号
三斜	P		正交	F _c	C _A
	P _{2s}	P _s		I	
单斜	P		四方	I _b	P _I
	P _{2a}	P _a		P	
	P _{2b}	P _b		P _{4c}	P _C
	P _c	C _a		P _p	P _C
	C			P _I	I _b
	C _{2c}	C _C	I		
	C _p	P _C	I _b	P _I	
正交	P		菱形	R	
	P _{2a}	P _a		R _R	R _I
	P _C	C _a	六方	P	
	P _F	F _s		P _{2c}	P _C
	C		立方	P	
	C _{2c}	C _c		P _F	F _s
	C _p	P _C		F	
	C _I	I _C		I	
	F		I _b	P _I	

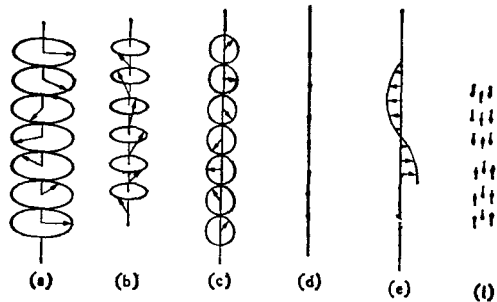


图 4 某些螺旋磁结构示意图

- (a) 原螺旋; (b) 圆锥螺旋; (c) 圆摆线螺旋;
- (d) 纵向正弦波; (e) 横向正弦波; (f) 反相畴

二、中子衍射原理简述^[3,4]

热中子的波函数用下式表示:

$$\psi = \exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{z}), \quad (4)$$

式中 \mathbf{k}_0 是中子的波矢量, \mathbf{z} 是中子的位置矢

量。经过非磁性晶体后的散射中子波函数为

$$\psi_1 = \frac{1}{r} \sum b_j \exp[i(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_j], \quad (5)$$

式中 r 为中子探测器与晶体间的距离, b_j 为第 j 个原子核的中子相干散射振幅, \mathbf{r}_j 为第 j 个原子核的位置矢量, \mathbf{k} 为散射中子的波矢量。由此得散射中子的强度为

$$I_1 = (\psi_1^* \psi_1)$$

$$I_1 \propto |\sum b_j \exp[i(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_j]|^2.$$

经过一些运算可得

$$I_1 \propto |\sum b_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]|^2 = F_{\mathbf{hkl}}^2, \quad (6)$$

式中 $F_{\mathbf{hkl}}$ 称为结构因子, x_j, y_j 和 z_j 为第 j 个原子核的位置参数, h, k 和 l 为衍射面指数。

若晶体中的原子具有磁矩且其排列为铁磁或反铁磁的,当中子没有极化时,中子衍射强度为

$$I \propto F_{\text{核}}^2 + q^2 F_{\text{磁}}^2, \quad (7)$$

式中 $q^2 = \sin^2 \alpha$, α 是原子磁矩的方向与衍射

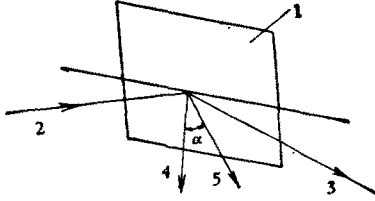


图5 原子磁矩方向与散射矢量的夹角 α 示意图

1. 反射面; 2. 入射中子; 3. 衍射中子; 散射矢量
5. 原子磁矩方向

面法线(即散射矢量)间的夹角(见图5), 而

$$F_{\text{磁}} = \sum p_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)], \quad (8)$$

其中 p_j 为第 j 个原子磁矩的相干磁散射振幅,

它等于 $\left(\frac{e^2 \gamma}{2M_0 c^2}\right) \mu_j f_j$ (其中 e 为电子电荷, γ 是

中子磁矩值, M_0 是中子质量, c 为光速, f_j 是第 j 个磁性原子的形状因子, 它类似于 X 光衍射的原子形状因子, μ_j 是第 j 个原子磁矩的值)。从(7)式看, 用非极化中子束对磁性物质进行实验测量, 磁衍射强度与核衍射强度是混合在一起的, 如何把它们分开来以研究磁结构?

为此, 下面分几种情况来说明: (1) 对于硬磁材料, 当磁晶胞与化学晶胞一致时, 只须把样品加热, 使温度高于与低于居里点, 分别测一条衍射曲线, 高于居里点测得的各衍射峰的强度即为核衍射强度, 低于居里点测得的各衍射峰强度减去核衍射强度即为磁衍射强度; (2) 对于软磁材料, 则可用加磁场的方法加以分离, 即使磁场方向沿衍射面法线方向加到样品上, 于是式(7)中的 $q^2 = \sin^2 \alpha = 0$ (因原子磁矩方向与衍射面法线间的夹角 $\alpha = 0$), 这时衍射峰中磁衍射强度为零, 只有核衍射强度, 这样加磁场时测一条衍射曲线, 不加磁场时测一条衍射曲线, 这两条曲线各衍射峰的积分强度之差即为磁衍射强度; (3) 对于反铁磁性物质, 一般说来, 磁衍射峰与核衍射峰不重合, 磁衍射峰表现为超结构峰, 很容易识别。

五十年代末, 根据中子衍射的实验结果发现了螺旋的磁结构。随后, 星埜祯男等^[9]对各

种螺旋结构所引起的中子衍射效应进行了分析, 得到了各种螺旋结构的 q^2 的表达式:

- (1) 原螺旋 $(1 + \cos^2 \Theta)$;
- (2) 圆锥螺旋 $\sin^2 \beta (1 + \cos^2 \Theta)$;
- (3) 圆摆线螺旋 $(1 + \sin^2 \Theta \cdot \cos^2 \Phi)$;
- (4) 纵向正弦波 $\sin^2 \Theta$;
- (5) 横向正弦波 $(1 - \sin^2 \Theta \cdot \cos^2 \Phi)$ 。

各式中的 Θ , Φ 分别为散射矢量与螺旋轴形成的极角和方位角, β 为原子磁矩方向与 z 轴(螺旋波前进的方向)所成的角度。

螺旋结构磁衍射峰出现的角位置与磁矩之间的旋转角有关, 如果旋转角为 φ , 相邻原子之间的距离为 $c/2$, 螺旋轴为 c 轴, 则旋转角与螺旋磁衍射峰面指数的关系为

$$\varphi = 2\pi \Delta l \times \frac{1}{2} = \pi \Delta l, \quad (9)$$

式中 Δl 为磁衍射峰面指数与核衍射峰面指数之差。例如 MnAu_2 为原螺旋结构, c 轴为螺旋轴, $\varphi = 51^\circ$, $\Delta l = 2/7$, 故在核衍射峰(002)附近出现 $\left(00 \frac{12}{7}\right)$ 及 $\left(00 \frac{16}{7}\right)$ 两个螺旋磁衍射峰。

中子束经过极化后, 如果再做中子衍射实验, 则衍射强度变为

$$I \propto F_{\text{核}}^2, \quad (10)$$

$$F_{\text{磁}}^2 = \sum (b_j \pm p_j) \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)], \quad (11)$$

式中 p_j 的正号相应于原子磁矩平行于中子磁矩, 负号相应于反平行的方向。

关于粉末衍射结构分析, 一般要测出每个衍射峰的积分强度, 这就要求各个衍射峰不重叠, 否则就不能得到各个峰的积分强度, 结构分析就不能进行。只有高对称的晶体可得到分立的衍射峰, 所以过去只能决定简单晶体的结构。为了解决叠加的衍射峰的不可分解的问题, Rietveld^[6] 提出轮廓(profile)分析法, 他首先假定每一个衍射峰的强度分布服从高斯函数, 据此就可以写出衍射峰的强度分布:

$$I_i = t_s^2 j_k L_k \frac{2\sqrt{\ln 2}}{H_k \sqrt{\pi}}$$

$$\times \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{2\theta_i - 2\theta_k}{H_k} \right)^2 \right], \quad (12)$$

式中 s 为计数管步进宽度, s_k 是第 k 个衍射峰的核与磁衍射对强度贡献的总和, j_k 是第 k 个衍射面的重复因子, L_k 是第 k 个衍射峰的角度因子, $2\theta_k$ 是第 k 个衍射峰的准确角度, $2\theta_i$ 是第 k 个衍射峰的第 i 个点的角度, H_k 是第 k 个衍射峰的半宽度。

高斯分布的假定与实际情况符合得较好, 只是在低角度时, 稍有偏离(有些不对称), 乘上一个修正因子即可。如果某一角度有几个峰重叠, 则衍射强度为

$$I_i = \sum_k w_{ik} s_k^2, \quad (13)$$

$$w_{ik} = j_k L_k \frac{2\sqrt{\ln 2}}{H_k \sqrt{\pi}} \exp \left\{ \left[-4 \ln 2 \times \left(\frac{2\theta_i - 2\theta_k}{H_k} \right)^2 \right] \left[1 - \frac{ps(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{\tan \theta_k} \right] \right\}, \quad (14)$$

式(14)中 p 是不对称参数, 当 $(2\theta_i - 2\theta_k)$ 的值为正, 0 和负时, s 分别为 +1, 0 和 -1。

轮廓分析法解决了重叠的衍射峰的强度计算问题, 并且可以解决较复杂的结构问题。

如果用单晶体进行中子衍射测量, 则衍射强度为

$$I_{hkl} \propto F_{hkl}^2 / \sin 2\theta. \quad (15)$$

测量各衍射峰的强度后, 采用傅里叶综合法把欲求的原子坐标参数定出来。

关于中子小角散射, 可参阅文献[7]。中子小角散射属于弹性非相干散射, 其原理基本上与 X 射线小角散射相同, 只是在相应的公式中用核的或磁的相干散射振幅代替电子对 X 射线的散射振幅 e^2/mc^2 即可。例如, 对于样品中有圆球形颗粒存在, 且大小完全相等时, 中子散射强度分布为

$$I(\theta) = KM \left(\sum_{j=1}^N b_j \right)^2 \exp \left[-\frac{4\pi^2}{3\lambda^2} \bar{R}^2(\theta) \right], \quad (16)$$

式中 K 为仪器参数, M 为样品中的颗粒数目, 每个颗粒由 N 个原子组成, b_j 为颗粒中第 j 个

原子的相干散射振幅, \bar{R} 为颗粒的半径, θ 为散射角, λ 为中子波长。

关于中子非弹性散射, 原理很简单。当中子穿过固体物质时, 中子与运动着的原子发生能量交换, 中子或者得到能量, 或损失能量, 这就是中子非弹性散射。一般说来, 中子非弹性散射时, 不仅能量发生变化, 动量也发生改变:

$$\begin{cases} E_\lambda - E_{\text{出}} = \hbar\omega, \\ \mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = 2\pi\boldsymbol{\tau} + \mathbf{q}. \end{cases} \quad (17)$$

由此可得色散关系:

$$\omega = \omega_i(\mathbf{q}). \quad (18)$$

在(17)及(18)中, E_λ , $E_{\text{出}}$ 分别为入射的中子能量及散射后的中子能量, $\hbar = h/2\pi$ (h 为普朗克常数), ω 为声子的圆频率, $\boldsymbol{\tau}$ 为倒易晶格矢量, \mathbf{q} 为声子的波矢量。

三、几种中子谱仪

要进行中子衍射及中子非弹性散射研究,

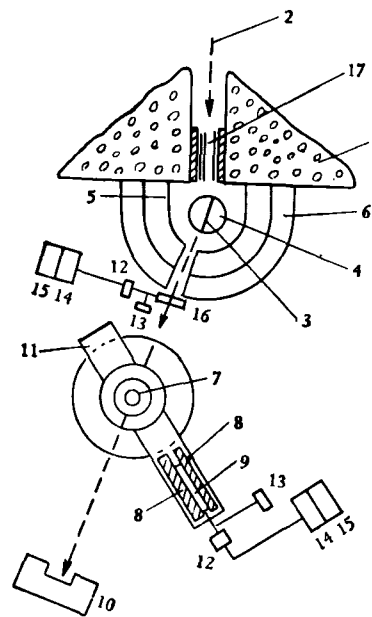


图6 中子衍射仪的构造示意图

1. 反应堆防护; 2. 中子束; 3. 单色器; 4. 单色器台;
5. 含硼石蜡防护; 6. 铅防护层; 7. 样品及样品台;
8. 计数管防护; 9. BF₃ 计数管; 10. 捕捉器; 11. 反承重;
12. 阴极跟随器; 13. 高压; 14. 放大器; 15. 定标器; 16. 监视器; 17. 第一准直器

首先要有强的中子源。现在用来做中子散射实验的中子源大多数是原子核反应堆、电子直线加速器或质子加速器。此外,还要有各种散射装置:二轴中子衍射仪,极化中子衍射仪,三轴谱仪,飞行时间中子谱仪,小角散射装置等。

1. 二轴中子衍射仪

这种仪器的构造如图6所示,主要由准直器、单色器、测角仪、探测器、记录系统、控制系统及防护体等构成。为了研究各种外加条件所引起的结构效应可加上电磁铁,高、低温装置及高压装置等。

2. 极化中子衍射仪

为了获得极化中子,必须建造极化中子装置,该装置包括极化单色器、磁准直器、极化反转装置、磁导管、电磁铁及中子衍射仪的基本设备。

3. 三轴中子谱仪

三轴中子谱仪是在二轴谱仪的基础上加一个分析器。用三轴谱仪可以测量色散曲线,也可以用来测量含H较多的材料的结构。

4. 飞行时间中子谱仪

用飞行时间方法进行中子散射实验,要有脉冲中子源、准直器、样品台、散射室、探测器和多道时间分析器等。利用这种谱仪可以研究弹性和非弹性散射。它是研究结构的瞬时变化的很好工具。

5. 中子小角散射装置

为了避免双布喇格反射,小角散射所用的中子波长要在4 Å以上。此外还要有几十米长的中子导管、机械选择器、二维的位置灵敏探测器、记录系统及控制系统等。

除上述装置外,还有一些其他类型的中子散射装置,不在此一一介绍了。

四、中子衍射的应用

1. 用中子衍射法测定晶体结构

由于原子或离子对X射线的散射振幅 f_x 正比于原子或离子的电子数目较少,所以X射线衍射对轻元素如H, Li, O等很不灵敏,因此难以用X射线测定轻元素在晶格中的位置,而非磁性原子对中子的散射是原子核的散射,与原子具有电子数目的多少无关,所以中子衍射是研究晶体中轻元素的位置的好方法。早期用中子衍射法研究晶体中的轻元素,是用多晶样品来进行的,分析方法是尝试法,例如NaH的结构就是根据粉末的中子衍射图确定为NaCl型结构的。此外还有TiH, HfH, PdH以及W-C, Mo-C, Th-C, U-C等的结构也用这一方法作了测定。近几年来,用单晶中子衍射对许多生物分子的结构进行了研究。

利用中子衍射研究3d过渡族合金中的有序、无序问题也是一个有效的方法。X射线对这类合金的有序度的研究是很困难的,因为过渡元素对X射线的散射振幅是相近的,因此难以分辨这些元素在晶格中的位置。对于中子衍射,这些元素的中子相干散射振幅相差较大(见表5),因而很容易测定它们在晶格中的位置。曾用中子衍射研究过Fe-Co, Fe-Cr, Ni-Mn, Ni-Cr等合金的有序度。我们曾对 $Y[Co_{1-x}Cu_x]$, $Ce[Co_{1-x}Cu_x]$, 及 $Y[Mn_{1-x}Co_x]_2$ 等合金中过渡元素的有序度进行了中子衍射研究,

表5 3d过渡元素的中子相干散射振幅值

原子序数	元素	中子相干散射振幅 (10^{-12} cm)	原子序数	元素	中子相干散射振幅 (10^{-12} cm)
22	Ti	-0.34	27	^{59}Co	0.278
23	^{51}V	-0.05	28	Ni	1.03
24	Cr	0.352	29	Cu	0.763
25	^{55}Mn	-0.37	30	Zn	0.58
26	Fe	0.951			

获得了良好的结果。

2. 用中子衍射研究磁性物质

用非极化中子对各种磁性物质的研究，早期是研究反铁磁体如 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, MnO , FeO 和 NiO 等。在室温及 80K 及 4.2K 温度下对 MnO 进行了中子衍射测量(见图 7)。已知 MnO 是 NaCl 型的面心立方结构，空间群为 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ，晶格常数 $a_0 = 4.426 \text{ \AA}$ 。从磁衍射峰出现的角位

置看，磁衍射峰都是超结构峰(与核衍射峰不重合)。由计算可得磁晶胞是化学晶胞的八倍，磁晶胞的晶格常数比化学晶胞的大一倍即 8.852 \AA ，磁布喇菲点阵变为 C_{2c} ，磁点群并不是 $\text{m}\bar{3}\text{m}$ 的子群，而是 $2/m$ ，其磁空间群为 $\text{C}_{2c}2/m^{(8)}$ 。对 4.2K 的实验结果与对各种磁矩取向计算的结果作了比较(见表 6)，磁矩方向在(111)面内的计算值与实验值比较符合。 FeO 的中子衍射结

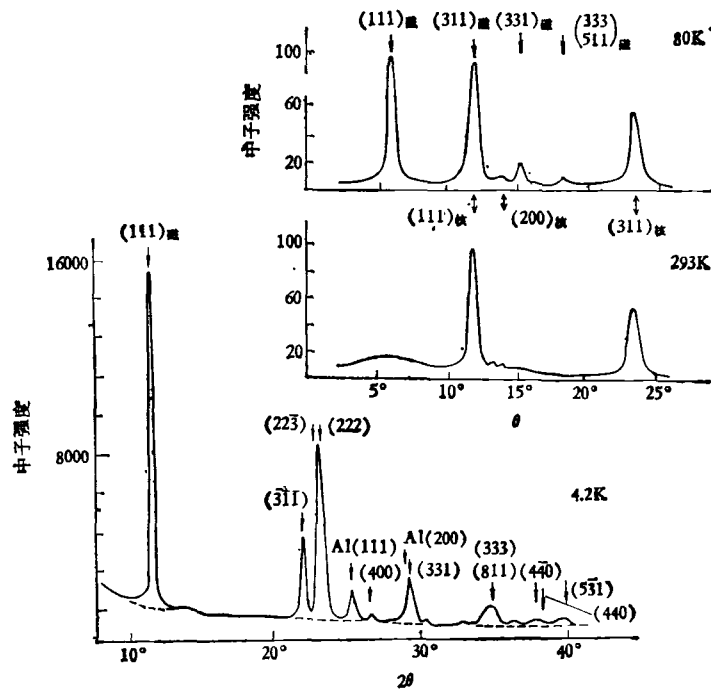


图 7 MnO 在 4.2 K, 80 K 及 293 K 时的中子衍射曲线

表 6 MnO 在 4.2 K 的中子衍射强度与对各种磁矩取向计算结果的比较

hkl	[001] 方向	(111) 面内	[111] 方向	[$\bar{3}\bar{2}1$] 方向	[223] 方向	[$2\bar{1}1$] 方向	观察值
111	673	1009	897	913	889	785	864 (1002)*
113	331	256	280	227	401	306	258
222	665	665	665	665	665	665	665
400	17	17	17	17	17	17	20
331	105	113	110	110	112	107	110
333 511	56	71	66	67	44	61	88
440	18	18	18	18	18	18	22
531	36	36	26	26	36	32	44

* 把(111)附近的漫散射强度计算在内的强度。

果表明,磁矩方向是沿着[111]方向。

用中子衍射也曾对尖晶石型铁氧体进行过研究。Fe₃O₄及其派生的各种铁氧体具有尖晶石型的晶体结构,它们是立方结构,空间群为Fd3m,晶格常数约为8.39 Å, Z = 8,每个晶胞内有24个正离子和32个氧离子,它们分布在不同的晶位上^[9]。氧离子组成两种不同的间隙位置: A位即四面体中心位置及B位即八面体中心位置。正离子分别占据A位或B位。对Fe₃O₄进行中子衍射测量,得到的衍射曲线见图8。由图可见磁衍射峰与核衍射峰重叠在一起。因Fe₃O₄为硬磁材料,不能用加磁场的方法分离磁衍射峰。由于Fe₃O₄的晶体结构已经确定,各原子的位置可以精确地知道,这时也可以不分离磁衍射强度,把磁衍射强度与核衍射强度加在一起计算,然后与实验值比较。Néel

曾对Fe₃O₄的磁结构提出过假设: A位磁矩与B位磁矩反平行排列,磁矩方向沿[001]轴。按此假设计算得的结果与实验结果符合得较好(见表7)。

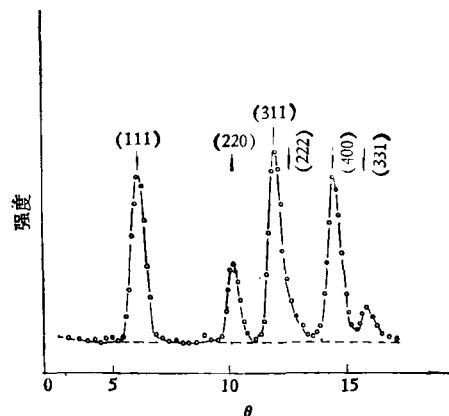


图8 Fe₃O₄的中子衍射曲线

表7 Fe₃O₄的中子衍射强度与根据Néel模型计算结果的比较

<i>hkl</i>	$(I_{\text{磁}})_{\text{计}}$	$(I_{\text{核}})_{\text{计}}$	$(I_{\text{总}})_{\text{计}}$	$I_{\text{测}}$
111	902	32	934	860
220	125	218	343	360
311 222	112	948	1060	1070
400	116	649	765	780
331	94	16	110	135
422 333, 511	20	670	690	700
440 531	32	1692	1724	1730

对石榴石型铁氧体进行的中子衍射实验,也证明了Néel的假设是正确的,即16*a*及24*c*上的磁矩方向反平行于24*d*上的磁矩方向。钡铁氧体的中子衍射研究,证明了2*a*, 2*b*和12*k*上的磁矩反平行于4*f*₁及4*f*₂的磁矩。

五十年代末, Yoshimori在解释MnO₂的中子衍射结果时,发现了螺旋的磁结构。随后在稀土金属及合金中发现了各种螺旋结构。Koehler等对一系列稀土金属进行了中子衍射

研究,例如Ho在低温35, 87和224K时为原螺旋结构,螺旋轴为[001],旋转角分别为18°, 26.5°及36°。而Er, Tm则随温度的不同而有纵正弦波结构、圆锥结构或反相畴等结构。

根据中子磁衍射强度可以测定各晶位上的原子磁矩之值,例如Fe₄N,它是立方结构, *a* = 3.79 Å, Fe分布在角顶及面心位置, N在体心位置,测定结果:角顶上的Fe的磁矩值为2.98 μ_B;面心位置上的Fe的磁矩值为2.01 μ_B。

此外还对 Mn_4N , Fe_3Al , YCo_5 和 YMn_{12} 等不同晶位上的原子磁矩值进行了中子衍射研究。

用中子衍射还可以测定磁电子密度。C.G. Shull 对 Fe , Co , Ni 用中子衍射测量了磁结构因子,用傅里叶综合法求得了磁电子密度图。

3. 中子小角散射在磁性材料上的应用

主要是研究磁性不均匀性,例如 $TiCoNiAl$ 合金的中子小角散射表明,该合金中有磁性不均匀的方形沉淀存在。在 $Cu_{1-x}Co_x$ 的单晶体中,铁磁沉淀区域的大小为 $100-1000 \text{ \AA}$ 。此外中子小角散射也可用于第二类超导体的磁通线晶格大小的研究,如在 Nb 中磁通线晶格的间距为 1940 \AA ,对称性为六角形。

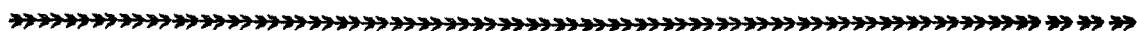
4. 中子非弹性在磁性研究上的应用

主要是测定自旋波色散曲线,如 $Fe_{0.08}Co_{0.92}$, Fe_3O_4 等材料中的自旋波色散曲线。由自旋波

色散曲线可得到自旋波的频率与方向的关系,可确定交换积分 (J) 之值,此外还可确定自旋波的寿命。

参 考 文 献

- [1] Gerald Burns and A. M. Glazer, *Space Groups for Solid State Scientists*, Academic Press, New York, San Francisco, London, (1978).
- [2] W. Opechowski, R. Guccione, *Magnetism*, Vol. IIA, ed by G. T. Rado, H. Suhl, Academic Press, New York, (1963), 105—165.
- [3] 星莖禎男,中子衍射,共立出版株式会社,(1977).
- [4] G. E. Bacon, *Neutron Diffraction*, Third Edition, Clarendon Press, Oxford, (1975).
- [5] 星莖禎男,日本物理学会誌,18(1963),122.
- [6] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* 2(1969), 65.
- [7] W. Schmatz et al., *J. Appl. Cryst.*, 7(1974), 96.
- [8] A. Olés et al., *Magnetic Structure Determined by Neutron Diffraction*, Polska Akademia Nauk, Warszawa/Kraków, (1976).
- [9] 李荫远等,铁氧体物理学,科学出版社,(1962),19.



1000Å 分辨率扫描离子显微镜

利用二次电子成象的扫描电子显微镜的分辨率一般可以达到几十埃,但利用二次离子成象的离子探针的分辨率多年来停留在 $1 \mu m$ 。

美国《今日物理》1982年7月号报道:芝加哥大学的 R. L. Setti 等和休斯(Hughes)研究实验室的 R. Seliger 等协作,利用高亮度离子源产生的离子束激发二次电子成象,已经制成分辨率达 1000 \AA 的扫描离子显微镜。

上述仪器的关键部件是高亮度离子源。1978年 Seliger 的小组制成了 $60keV$ 能量、 $8 \times 10^{-11} A$ 束流的高亮度镱离子源。它由细钨针和针尖上润湿的镱液滴构成(镱在室温就是液体,如使用较高熔点的金属,则需加热针尖)。在强吸引电场中,液体金属形成锥状,并有一很细的尖端,发出镱正离子束。

聚焦到 1000 \AA 的离子束在试样上产生二次电子和二次离子。利用二次电子得到了分辨率为 1000 \AA 的图象,其景深可以和扫描电子显微镜媲美,且绝缘试样上无荷电效应(看来在试样表层的镱有导电作用)。在平试样上衬度主要来自离子束的沟道效应(与电子束通道效应类似)。在沟道方向上离子束在一组晶面间(或晶列间)来回反射,它进入晶体的深度比随机方向上的 200 \AA 深度约大5倍。由此产生的衬度大于

3:1,而扫描电子显微镜中电子通道效应产生的衬度的差别一般不超过5%。利用这一效应清晰地观察到了黄铜多晶试样上的晶粒和孪晶。

利用二次离子信号用质谱方法可以象离子探针一样进行微区表面成分分析。由于入射离子束的剥蚀效应,可以方便地对试样进行逐层成分分析。休斯实验室还在利用这种 1000 \AA 的离子束进行集成电路的超精细加工(刻蚀和注入)。利用扫描离子显微镜对集成电路进行观察时,其衬度也优于扫描电子显微镜。

液态镱离子源的缺点是色差较大,由于重离子发射时能量有 $7eV$ 的涨落,影响了更细的 ($50-100 \text{ \AA}$) 离子束的形成。Setti 的小组正在利用气体的场电离制造氢、氦或氩离子源,虽然其亮度不如镱离子源,但有可能制成分辨率达 20 \AA 的扫描离子显微镜,它将用二透镜静电聚焦系统进行聚焦。

除上述小组外,日本电子光学公司计划在1982年底制成分辨率达 1000 \AA 的商品仪器,日立公司、大阪大学和日本电话电报公司改进了 Ga^+ 扫描离子显微镜,很多国家都在利用液态金属离子源进行 $1000-5000 \text{ \AA}$ 范围的表面分析和微加工。

(吴自勤)