

我国磁学和磁性材料研究的若干新进展

蒲富恪 赵见高

(中国科学院物理研究所,北京 100080)

中国对古代磁学的发展曾作出过杰出的贡献。经过千余年的沉默,在我国磁学先驱者的努力下,我国磁学事业又得到极大发展。本文仅从物理角度回顾近年来我国磁学研究的部分成果:在稳态和亚稳态铁基稀土永磁合金研究中具有国际先进水平的工作;对大克尔偏转角磁光膜探索中获得的突破性成果;对纯有机铁磁体这一对磁学基本问题提出挑战的课题方面所作出的重要结果;在布洛赫线物理这个新发展领域中具有重要意义的成果等。

中国的古代文明,指南针的应用是光辉的一页。古籍中不断描述了磁的各种特性及自然界的磁现象,如指南性、磁屏蔽现象、地磁偏角、太阳黑子及极光等。在长期实践中将磁石应用于吸铁,选矿,中药和磁疗,特别是应用于航海,对世界文明作出了重大的贡献。但中华民族由于长期封建制度的禁锢,在以后的千年沉睡中,对磁学未再有重要的贡献。

自1600年英国科学家吉伯特发表《论磁学》一书以后,磁学才真正作为一门科学而存在并得到发展。麦克斯韦和法拉第为电磁场的理论和实验作出了重大贡献,此后近二十位诺贝尔奖金物理学奖获得者都在磁学方面作出了重要贡献。例如,大家熟知的 P. Zeeman, H. A. Lorentz, P. Curie, A. Einstein, W. K. Heisenberg, I. I. Rabi, F. Bloch, R. L. Mossbauer, L. D. Landau, L. E. F. Neel, P. W. Anderson, S. N. F. Mott 和 J. H. Van Vleck... 由此可以看出磁学在物理学中的确定地位。由于磁学和磁性材料已经成为电力和电子工业的重要基础,特别是在信息时代,信息的获得、传输和存贮等都离不开磁性材料,磁学和磁性材料的发展将为人类的进步作出愈来愈大的贡献。

沉睡的中华民族觉醒后,发现已是面对千年鸿沟。

二十年代初,叶企孙先生在国外以磁学研

究论文获得哈佛大学博士学位,成为我国近代磁学研究的先驱。回国后,他又指导施汝为先生发表了在中国国内完成的第一篇磁学研究论文,1934年施汝为先生在中央研究院物理研究所建立了中国第一个近代磁学研究室。建国以来,他们同山东大学郭贻诚教授,冶金工业部戴礼智教授等磁学界前辈一起,披荆斩棘,开创了我国的磁学事业,在自旋玻璃方面做出了先驱性的工作^[1]并辛勤培养出一大批活跃在磁学领域的骨干。目前我国已有十余个磁学研究单位,近十所高等院校建有磁学教研室,数百家工厂和公司生产各种磁性材料和器件。在逾千人的磁学研究大军中,我国的工作者开始在许多领域作出了不少引人注目的成绩,在国际上争得了一席之地。

一、新型稀土-铁永磁材料研究

历来的永磁材料,成分均以钴为主,如 Al-Ni-Co、磁钢、Pt-Co 合金、钕铁氧体、Sm-Co₅ 第一代稀土永磁及 Sm₂Co₁₇ 第二代稀土永磁等。但是钴资源紧缺,从应用角度必须发展铁基的稀土合金作为永磁材料。早在1979年我国磁学工作者就提出了以铁代钴的倡议,并开始进行基础研究,探索稀土 R-Fe 新相的工作。

已有的二元 R-Fe 化合物有两个缺点：(1) 居里温度低，如 R_2Fe_{17} 的 T_c 仅在室温附近；(2) 磁晶各向异性不符合永磁性的要求，即易磁化方向不在 c 轴，而在基面内。为此必须探索新相，开拓三元 R-Fe 金属间化合物。当时北京大学的研究组就富铁的 1:12 相的形成条件进行了研究，因为这类 $ThMn_{12}$ 型结构最富有铁，可能有高饱和磁化强度，而且四方结构的 a/c 比值大，有可能呈现易磁化轴。他们很快就率先发现 $R(M_{1-x}Fe_x)_{12}$ 铁磁性合金，并用中子衍射研究了结构，明确 Fe 原子难以进入 $8i$ 晶位，必须加入第三元以稳定这种结构^[2]。这一新相探索的前沿工作，为国际同行所瞩目。这一类型的研究，六年后成了国际热潮。

1984 年，日本和美国研制成功的 $Nd_2Fe_{14}B$ 磁体，由于其最大磁能积创新记录，成为当年的世界十大科技新闻之一，在世界范围内掀起了钕铁硼热。然而这一材料仍未完全摆脱 R-Fe 金属间化合物的弱点，如居里温度不太高，温度稳定性欠佳，这就限制了它的应用。因此，人们

仍应继续进行探索新型材料的研究。美国、日本及欧洲共同体都拨出巨款支持这项研究。

1990 年，有关 R-Fe-N 的研究又在国际同行中形成热点，因为在居里温度等若干内禀性能上有所突破，至于最终能否成为实用磁体还要看研究的发展。这一项研究实际上仍是北京大学该研究组的博士生在国外实现的^[3]。而有趣的是，当今进行 R-Fe-N 热点研究的世界最集中的研究中心，都有我国年青一代活跃在第一线，并承担了主要的工作。在 1990 年在美国匹兹堡召开的第七届国际稀土磁体会议上，至少有三分之一的文章是我国在世界各地的工作者提出的。我国对永磁材料及其机理研究具有较好的传统，从 50 年代的铝镍钴型合金到当今新型稀土合金的研究，凝结了几代人的辛勤成果，也积累了雄厚的力量，因此出现这一奇观是不奇怪的。

北京大学的研究组也在 R-Fe-N 的结构和磁性方面率先取得了若干研究结果。他们首先用中子衍射测定了 $R_2Fe_{17}N_x$ 和 $RTiFe_{11}N_x$ 的晶

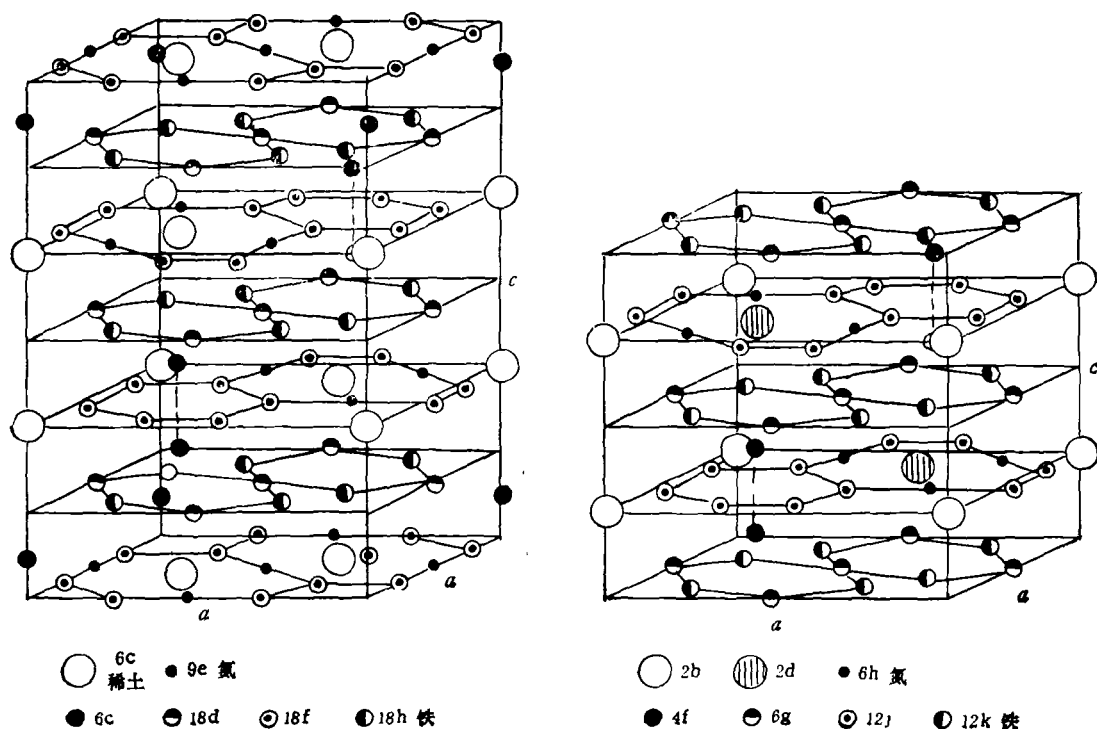


图 1 氮原子在 $R_2Fe_{17}-N$ 两类结构中所占据的间隙位置

体结构,确定了氮原子在 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型菱方结构、 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 型六角结构以及 ThMn_{12} 型四方结构中所占据的间隙位置^[6](见图 1)。这一研究结果为计算这些氮化物的晶场系数及电子结构提供了可能。这些计算工作我国也处于国际领先的优势。

他们对 R-Fe 化合物普遍作了吸氮研究,除发现居里温度和 Fe 原子磁矩普遍提高外,磁晶各向异性也发生有趣的变化。对 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物, N 的加入未使晶场系数改变符号,但数值增加,致使 S_m 的次晶格轴各向异性超过了 Fe 次晶格的面各向异性。在室温时,在 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 系列中, N 的加入使二阶晶场系数 A_2 改变符号,因此磁晶格各向异性发生根本的变化。未吸氮前具有面各向异性的离子,在吸氮后成为轴各向异性,这样就使 $\text{NdTiFe}_{11}\text{N}_x$ 或 $\text{NdV}_2\text{Fe}_{10}\text{N}_x$ 具有易磁化轴,在室温下具有较强的各向异性场,为实现高矫顽力提供了可能^[7]。如果能发展成有应用价值的磁体,它的综合价值将比现在的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 要高,因为其饱和磁化强度和居里温度都更高,而价格也许会更低。这个系列将会是我国首先发现和首先报道的新一代永磁材料。

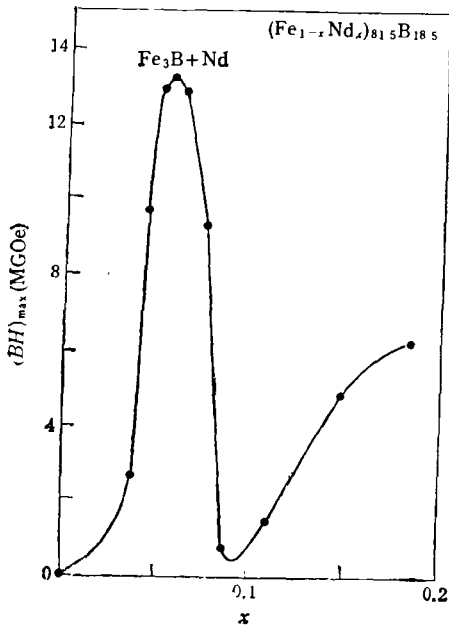


图2 $\text{Fe}_3\text{B-R}$ 亚稳态合金的磁能积

物理

中国科学院物理研究所在亚稳态铁基稀土合金方面也作出了有意义的结果,特别是 $\text{Fe}_3\text{B-R}$ 系列,磁性能处于国际领先水平^[6],已达到可实用化的程度(见图 2)。

即使在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系列的研究方面,我国虽不是首先发现者,但也做了不少有价值的工作,已被邀请在 1991 年爱丁堡召开的国际磁学会议上作邀请报告。

二、磁光薄膜的磁性研究

由于磁光盘具有极高的信息存贮密度、无机械接触及使用可靠等优点,因此它近年来发展迅速。20Mb 的 3.5 吋软盘已经问世,大量使用磁光光盘的时代正在到来。未来三、五年内磁光光盘将会占磁存贮市场的 60—70%,年产值可达八亿美元。

因为光盘读出信息正比于磁光偏转角 θ_k 和反射率 R 的方根,即 $\theta_k\sqrt{R}$,因此提高 θ_k 并保持适当高的反射率乃是寻找磁光盘新材料的基点。60 年代广为研究的 Mn-Bi 薄膜因为在高温下 Mn 原子被激化而进入间隙位,形成了高温结构相,破坏了磁光特性。而且,由于微米大小的晶粒尺寸也带来晶界噪声,使材料性能大为降低。

中国科学院物理研究所的研究组在认真分析了现有磁光材料优缺点的基础上,确定以 MnBi 基材料为起点,利用原子较小的 Al, Si 扩散到其中,使它们填充到晶格的间隙位,从而抑制高温相的出现,同时还可利用填充原子进入晶界,使晶粒的长大受阻,从而提高 θ_k 。他们的这一设想得到了实验的证实。在适当的工艺和最佳的掺杂条件下,他们将 θ_k 从过去的 0.4—0.7° 提高到 2° 以上,而且这种 MnBiAlSi 膜的高温结构相对性能影响小得多,晶粒尺寸也从数微米降到 0.04 μm ,垂直各向异性和矫顽力等其他指标也都相当好^[7]。这一结果发表后受到国外学术界和产业界的重视,认为它很有希望成为第二代磁光光盘材料(见图 3)。

为了探索大 θ_k 的机理,除掺杂引起的费米

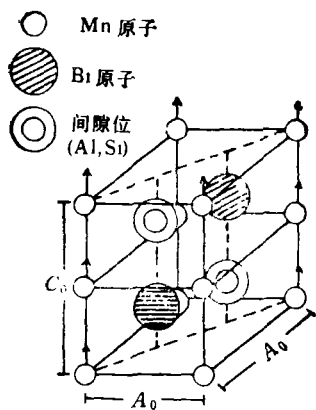


图3 Mn-Bi 和 MnBiAlSi 的结构比较

面改变外,尚应在引入自旋-轨道耦合后,同时考虑能带内和带间跃迁对它的影响,为此必须进行掺杂原子的准确定位和相应的能带计算。从宏观理论的角度,他们将样品看成是由磁性的 MnBi 介质和非磁性的 Al_2O_3 介质组成的复合介质,得到复合的介电张量,并由此而计算出与电导张量非对角元相关的 θ_k , 计算结果与实

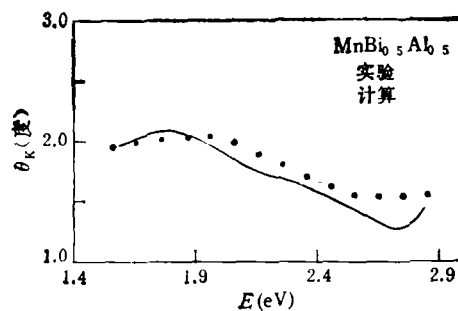


图4 θ_k 的理论值和实验值比较

验符合得相当好,如图4所示。

北京大学的研究组研究了含稀土 Ce, Nd 的 MnBi 薄膜,获得 $\theta_k = 2.5^\circ$, $R \approx 0.35$ 的最佳结果,如图5所示。由于采用了冷底板镀膜工艺,使晶粒尺寸降低到 20—40nm 范围,矫顽力可控制在 1—6kOe,具有很好的垂直膜面各向异性和磁滞回线的矩形度,而且稀土元素的加入使 MnBi 的高温结构相消失,具有极好的应用前景^[6],我国的磁学工作者在这方面又走出了自己的路。

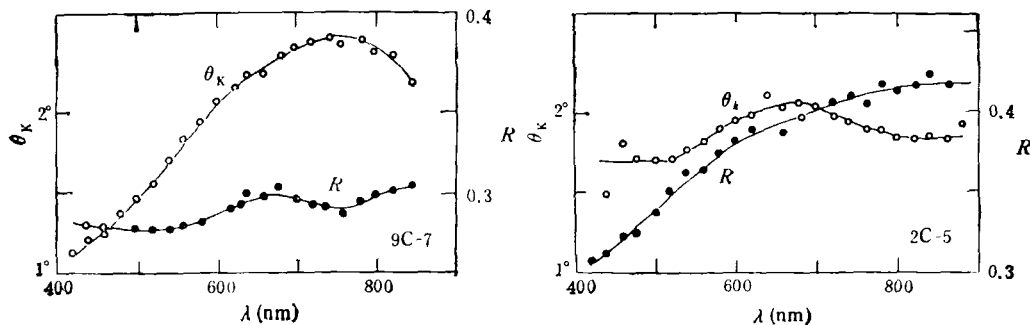


图5 Mn-Bi-Ce 的 θ_k 和 R 与波长 λ 的关系

三、纯有机铁磁体的探索

提起磁性材料,立即会与周期表中的铁族和稀土元素相联系。因为,只有 3d 和 4f 元素可以存在稳定的未满电子壳层,提供稳定的磁矩源。长期以来人们不敢想象由碳、氢、氧、氮组成的纯有机化合物也会有铁磁性。尽管有机导体、有机超导体和有机光学材料已得到很好发展,但有机铁磁体的研究却姗姗来迟,而这一研究将是对磁矩起源和交换作用等铁磁学基本

问题的挑战,具有重大的学术意义。它有助于揭开许多候鸟等生物体的辨向功能,人体各器官的生物磁场(脑磁图、心磁图),磁疗的治病机理等生物之谜。即使从应用角度看,有机磁性材料将会因其密度小,重量轻,不会氧化而适于作为航天材料,也会因其合成多样化,易于加工成型而可用于特殊要求的磁性材料,还会因其绝缘特点,不存在涡流的困扰而用于高频磁性器件,如微波通信,电子对抗等。特别是有机铁磁材料的磁性表现在分子水平上,又很容易通过化学合成而控制其结构,因此很有希望用作

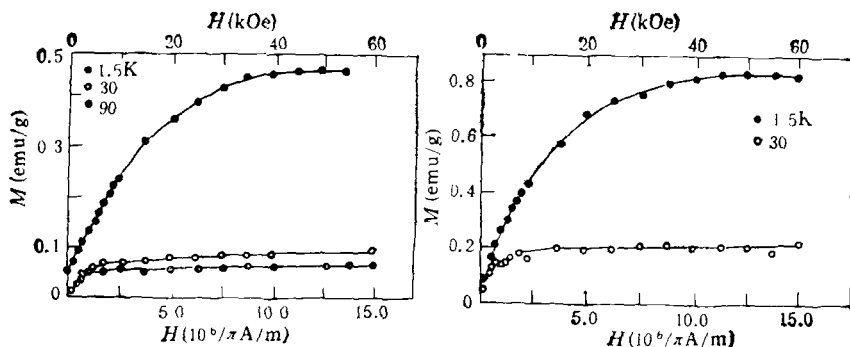


图6 氮氧自由基取代聚丁二烯的有机铁磁体的磁性

磁存储单元，极大地提高存储密度。此外它和已经研究成功的有机分子导线、有机分子开关和有机分子逻辑元件等组合在一起，成为完整的有机分子功能块，则会使计算机面貌大为改观。

那么，是否存在有机铁磁体呢？60年代以来已从理论上作了若干设想，至今未得到实验的证实。但实验上却相继发现了若干有机顺磁性材料，这给铁磁性研究带来了曙光，因为既然有顺磁性就意味着存在稳定的磁矩，而且磁矩间存在相互作用，只是热运动能大于这种相互作用能。当时实验已证明磁矩来自于氮氧自由基，本可以在60年代就进入有机铁磁性的实验研究，可惜当时的研究者全部是药物学家和化学家，他们将氮氧自由基用于止咳、抗癌、降压、抗衰老等药物方面，而一直未被物理学家所重视，直至80年代后半期才被引入有机铁磁体研究。

所谓氮氧自由基是指一个氮原子的 $2p^3$ 电子与二个碳原子共价结合后，还和一个氧原子共价结合，这时氧的 $2p^1$ 电子就可存在一个未成对的电子。当化学构成使氧的周围都是稳定结构时，这个未成对电子的自旋就对外表现出稳定的磁矩。

有了稳定的磁矩后，还要有合适的相互作用，使这些磁矩作有序排列。目前使用两种方法：一是将这些分子单体聚合，一是将这些小分子制备成单晶。这两方面的研究我国均处于国际领先水平。

将 HO-C6H4-N-O 取代到聚丁二烯

中，即可实现部分的磁矩有序排列，在室温下就有铁磁性，被磁石吸引，可测到磁滞回线(见图6)。我国成功地合成了两种铁磁性聚合物^[9]，并通过自由基取代，单体与聚合物比较等多种手段证明了铁磁性确实来自有机物，排除了国外的疑虑和争议。目前的产物中仅有百分之一左右的磁矩作平行排列，因而磁性并不强，下一步的工作将是提高聚合体中磁矩平行排列的比例。

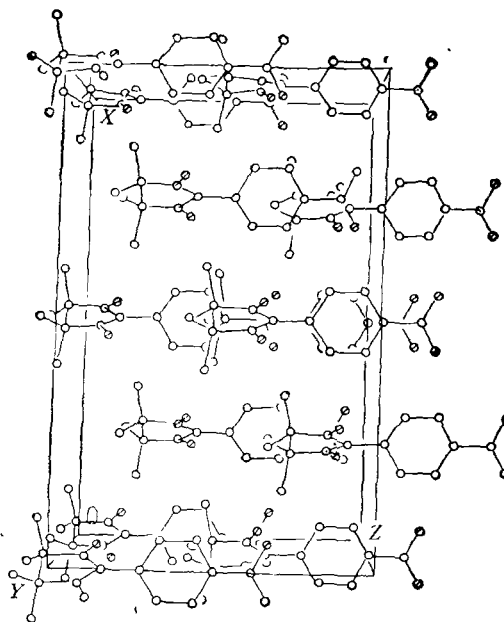


图7 一种有机小分子铁磁单晶的结构
对有机氮氧自由基小分子的单晶生长方

面,我国的水平也最高,已获得厘米大小的单晶,从而为结构分析创造了良好的条件,特别是为中子衍射测定磁结构创造了条件.测量表明,单晶体中百分之百的磁矩都作平行排列,因而饱和磁化强度已接近某些铁氧体磁性材料的水平.遗憾的是这类单晶的居里温度在 4.2K 以下,因而诸如中子衍射等工作只能到国外去合作研究.图 7 即为其晶体结构图.

除了纯有机铁磁性研究外,在含有金属的有机铁磁体研究方面我国也做出了很出色的工作,因此在有机铁磁体研究这一领域,从一开始,我国就处于国际前列.

四、布洛赫线物理的研究

磁泡材料是 70 年代得到迅猛发展的存贮材料.研究中发现操作有时失灵是来自于所谓的“硬泡”,其“硬”的来源是畴壁中存在称为垂直布洛赫线(VBL)的微结构.由于工艺的改进很快解决了这一困难,便没有人再关注 VBL 问题了.

中国科学院物理研究所的研究组坚持 VBL 的基础研究,掌握了重复产生和消灭各种软泡、硬泡的实验方法,系统研究了 VBL 的形成规律.

1983 年,日本提出 VBL 作信息载体的布洛赫线存贮器方案,可以在和磁泡存贮器相同材料和相同工艺的条件下将存贮密度提高 30—100 倍.这一方案的提出使我国坚持的 VBL 基础研究一下进入了国际前沿.图 8 示意地表示了各类磁泡的畴壁图象.

首先是对 VBL 形成和解体的温度关系作了系统的研究,得到解体温度与居里温度的关系,从而对布洛赫线存贮器的温度稳定性问题及使用温度上限问题,都提供了有指导意义的基础研究工作.这一工作被选为 1988 年在巴黎召开的国际磁学会议上的特邀报告^[40].这一研究还为提高使用温度,探索新型存贮材料指明了方向.

另外,基于长期对磁泡畴壁及布洛赫线形

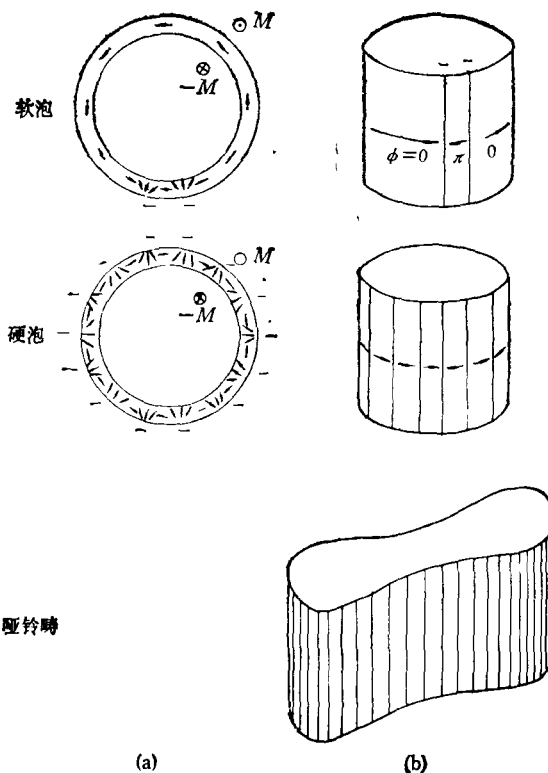


图 8 几类磁泡的畴壁图象
(a) 俯视剖面图; (b) 立体图

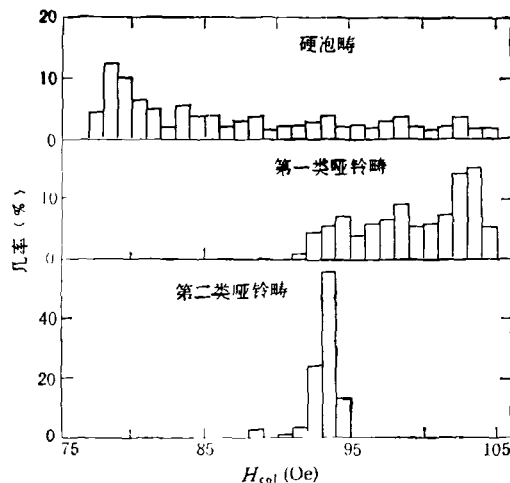


图 9 三类硬磁畴的不同消灭场分布图

成规律的研究,发现随着硬泡畴壁中 VBL 数目的增加,出现了哑铃畴。“硬泡”并不能反映所有硬磁畴的状况.国外将硬磁畴分为硬泡畴和哑铃畴两类也太过于简单,实际上随着畴壁中 VBL 数目的增加,即使哑铃畴在静态特性上也

我国近年来光散射研究的进展

王 华 馥

(南开大学物理系,天津 30071)

本文介绍了近两年来我国在用拉曼散射和布里渊散射研究介电晶体、半导体、金属及半导体超晶格、高温超导体和磁性物质等方面的进展,以及表面增强拉曼和受激光散射研究的情况。

当光照射到物质时会发生散射,散射光中除与激发光波长相同的弹性散射(瑞利散射)外,还有比激发光波长长的(斯托克斯)和短的(反斯托克斯)非弹性散射,后一现象统称为拉曼效应。拉曼效应的频移(即散射光与激发光的频率差)表征了分子振动能量或固体中各种元激发的能量。非弹性光散射在实验上分为拉曼光谱和布里渊光谱。拉曼光谱用光栅进行分光,研究分子振动和固体中能量较高的元激发,如光学声子、电磁激元、电子激发和等离激元等(能量以波数表示,大致在 $10-3000\text{cm}^{-1}$)。布里渊光谱用分辨率高的法布里-珀罗干涉仪进行分光,研究凝聚态物质中能量相对低的元激发,如晶体中的声学声子,磁性物质中的自旋

有截然不同的两种表现,例如缩灭场几率分布就不一样,如图9所示。因此,有必要按静态特征将硬磁畴分为三类。这一新的分类法很快为国际同行所采用,而且具有重要的意义。因为这三类分别与不同的静态特性,不同的VBL数量及不同的互换关系对应,因此它对布洛赫线存贮器的存贮容量极限提出了估算的依据。中国科学院物理研究所关于VBL物理的研究成果,已被国际磁学学术刊物 *J. Magn. Magn. Mat.* 选为满100期纪念刊中的综述文章之一。

我们应该说明,本文仅选择了四个课题的进展作一介绍,而我国的磁学研究工作者在其他许多方面也做了很好的工作,在此不能一一列举。磁学的成就在历史上曾是中华民族的骄傲,有过灿烂的昨天,今天我们应再通过几代人

波(磁振子)等(频移在 $10-100\text{GHz}$ 左右)。拉曼散射还有一个新扩展的领域——非线性拉曼散射,如受激拉曼散射、超拉曼散射和相干反斯托克斯拉曼散射等。光散射研究涉及物理、化学、生物学、矿物学和材料科学等广泛领域,除基础研究及应用基础研究外,还可用于材料的评价,分析检测,以至于工业产品的质量的控制。

在拉曼效应发现(1928年)后不久,我国从30年代初期就开始对分子振动的拉曼光谱进行研究。由于拉曼散射效率较低,摄谱时间长,在以后的年代中,国内外拉曼光谱研究远不如研究同类问题的红外光谱那样普及。60年代初激光出现以后,有了高强度的激发光源,激光拉曼光谱研究才蓬勃开展起来。我国是从70年的艰苦努力,使明天重新放出光彩。

最后,我们感谢戴道生、杨应昌、王荫君、韩宝善和沈保根等同志提供的材料和所作的有益讨论。

- [1] J.W.Shih, *Phys.Rev.*, **38**(1931),2051.
- [2] Y.C. Yang et al., *J. Appl. Phys.*, **52**(1981),2077;
53(1982), 1958.
- [3] H.Sun et al., *J. Magn. Magn.Mat.*, **87**(1990), L 251.
- [4] 杨应昌等,中国科学(B辑),**34-2**(1991),113.
- [5] Y.C.Yang et al., *Solid State Commun.*,**78**(1991), 317.
- [6] B.G.Shen et al., *Solid State Commun.*,**74**(1990), 893.
- [7] Y.J.Wang, *J.Magn. Magn. Mat.*,**84**(1990),39.
- [8] 方瑞宜等,物理学报,**40-5**(1991),833.
- [9] Y.Cao et al., *Synth. Metals*, **27**(1988),B625.
- [10] B.S.Han et al., *J.de Phys. C*,**8,49**(1988),1877.