

图3 两能级原子与双模激光场的相互作用

N_2 为上能级粒子数布居(电场为

$$E = \cos[(\omega_c - \delta)t] + \cos[(\omega_0 + \delta)t + \varphi],$$

φ 为双模激光场的相对位相差, 偏调 δ 等于 Rabi 频率 Ω ;

(a) $\varphi = 0$; (b) $\varphi = \pi$

这一过程,以解决实际工程中碰到的这一难题.

在实际应用上,为了解决激光场涨落在同位素分离中带来的不良影响,可以采用如下二种方案:一是使用短脉冲铜蒸汽激光器来放大连续波单纵模染料激光,这样,傅里叶变换极限线宽将可以完全光滑地覆盖铯原子的能级超精细结构,从而消除多模激光的不良影响,使同位素分离中染料激光的光谱参数实现最佳化;二是对单纵模激光实行调频,这时,调频光场的边频遍布铯原子的超精细能级之间跃迁频率,达到有效地激发电离铯原子.并且各边频之间位相差是固定的,克服了上述的诸种不利因素.

一些有希望的分离同位素的新方案是:一是采用全固化激光系统,随可调谐固体激光器的发展和完善,其前景十分乐观;再者就是利用半导体激光器,它具有很高的转换效率,在毛细管中,把激光器的频率稍为偏调原子频率,可以引起这个原子的定向运动,称为光感应漂移效应.把半导体激光器和光感应漂移效应结合起来,已经成功地分离了铷的同位素.

稀土磁性材料与分子设计

李国栋

(中国科学院物理研究所,北京 100080)

首先叙述稀土元素磁性的“四高一低”的特点和分子设计的意义及其在材料研究中的作用.然后分别介绍了稀土永磁材料、稀土旋磁(微波)材料、稀土旋电(磁光)材料、稀土磁泡材料和稀土巨磁致伸缩料的特点,以及分子设计在研究这些稀土磁性材料中的重要作用,并举例加以说明.

一、稀土磁性分子设计^[1-3]

稀土元素是指元素周期表中以 4f 电子壳层充填为特征的从 La 到 Lu 的 15 种元素,广

义稀土元素还包括 Sc 和 Y.以稀土为组元的材料是目前很受重视的一大类功能材料,特别是稀土磁性材料在基础研究和实际应用中都很重要.其实,稀土元素既不“稀”,也非“土”.例如,地壳中 Ce 的含量(46ppm)超过 Sn, Y 和 Nd 的

含量(28和24ppm)超过Co和Pb。稀土元素全部是金属,并不是非金属(“土”)。从磁性上看,从10种铁族(3d)元素扩大到15种稀土(4f族)元素是具有突破性意义的进展,对磁学理论和磁性材料研究都有不少新的贡献。从资源上看,我国的稀土矿产储藏量约占全世界总储量的80%以上,是我国一项极为宝贵的财富。

稀土元素的显著特点是:晶体结构的对称性较低,磁性电子(4f电子)处于较内壳层,自旋-轨道相互作用和晶(体电)场作用都较强,因而具有原子磁矩高(见图1)、磁晶各向异性高

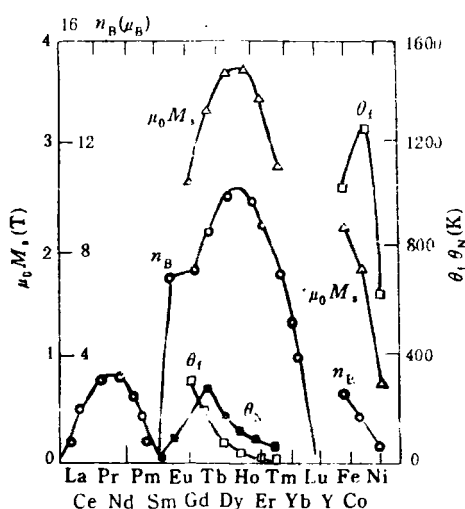


图1 稀土元素和Fe,Co,Ni的饱和磁(极)化强度 $\mu_0 M_s$,饱和磁矩 n_B ,居里点 θ_i 和奈尔点 θ_N

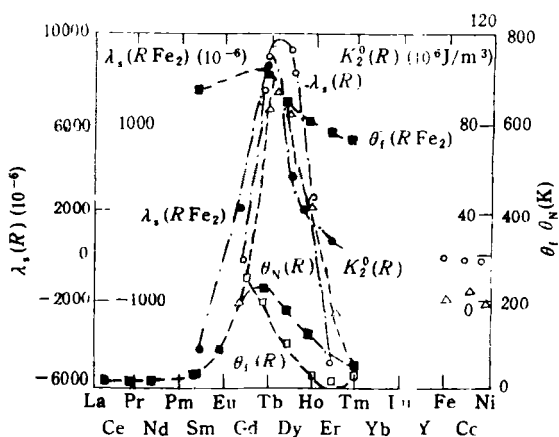


图2 稀土元素R和RFe₂的磁晶各向异性常数 K_2^0 ,饱和磁致伸缩系数 λ_s ,居里点 θ_i 和奈尔点 θ_N

(见图2)、磁致伸缩系数高(见图2)、磁光效应高和磁有序转变温度(居里点和奈尔点)低(见图1和图2)(称为“四高一低”)以及磁有序结构复杂等特点。这些特点一方面使稀土磁性材料在永磁、旋磁(微波)、旋电(磁光)、压磁(磁致伸缩)和磁泡等多种材料具有显著的优点,因而得到广泛的应用;另一方面又使稀土金属不能单独应用,必须扬长避短,添加必要的其他组元(如铁族金属),以稀土合金或稀土化合物的形式才能充分发挥其特有的优点。这也表明新的稀土磁性材料总是在深入和广泛的基础性研究及充分采用分子设计的基础上发展起来的。

分子设计是材料在历史上经过天然材料和经验性人造材料阶段过渡到设计性人造材料的新时期中发展起来的。分子设计的含义和内容是根据材料的微观结构(晶体结构、电子结构和磁结构)及其与宏观性能的关系,按所需要的宏观性能,采用适当的化学组成和制造工艺以获得指定性能的新材料,分子设计又称为分子工程,例如半导体材料的能带工程^[3]。各种新的稀土磁性材料便是在大量的科学研究的基础上,自觉或不自觉地、或多或少地采用分子设计方法研制出来的。因为目前尚未能完全脱离经验性材料阶段,分子设计的条件也没有完全具备,故还处于经验性和设计性混合使用的过渡阶段。下面以几种稀土磁性材料为例来说明这些问题。

二、稀土永磁材料^[4,5]

永磁材料是指经过外加磁场磁化以后而能长期保留其剩磁的磁性材料。这是历史上最早发现和应用、目前种类很多和应用很广的一大类磁性材料。一般对永磁材料的主要要求是:(1)最大磁能积 $(BII)_m$ 高,即单位体积材料中可利用的磁能高;(2)矫顽力 H_c 高,即抵抗外磁场等干扰因素的能力高;(3)剩余磁通密度(剩磁) B_r 高,即在应用的空气隙中能获得的磁场高;(4)对温度等环境因素的稳定性高。永磁材料的磁性既决定于它的组分和结构(称为结

构不灵敏磁性),又决定于它的制造工艺和热处理过程,称为结构灵敏磁性. 稀土永磁材料是目前最大磁能积最高的永磁材料. 上述四项磁性都属于结构灵敏磁性,它们除受制造工艺和热处理影响外,也受若干结构不灵敏磁性(如饱和磁(极)化强度 $\mu_0 M_s$, 磁晶各向异性常数 K 和磁转变温度居里点 θ_f) 的影响. 稀土金属的 $\mu_0 M_s$ 和 K 较高,而铁族金属 Fe 和 Co 的 θ_f 和 M_s 较高,因此稀土金属与 Fe 或 Co 的合金和化合物便可能获得永磁性能优良的永磁材料;同时,由基础磁性研究已经知道,轻稀土元素(从 Ce 到 Eu)与 Fe 或 Co 形成原子磁矩平行的铁磁结构,故 M_s 和 B_c 高,适于作永磁材料;但重稀土元素(从 Gd 到 Yb)却与 Fe 或 Co 形成原子磁矩反平行的亚铁磁结构,故 M_s 和 B_c 低,不能作永磁材料. 目前已获得广泛应用的 SmCo_5 系, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 系, Nd-Fe-B 系稀土永磁材料和正在积极研究的 Sm-Fe-N 系、 Nd(Fe, Ti)_{12} 系等稀土永磁材料都是在充分考虑了稀土元素的磁性特点,稀土与铁族化合物在磁性上互补等原理基础上研制出来的(见图 3 和图 4). 为了进一步改善和提高其各种磁性,也进行

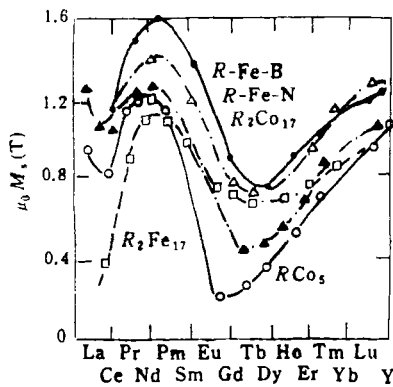


图 3 RCo_5 , R_2Co_{17} , R_2Fe_{17} , R-Fe-B 和 R-Fe-N 系化合物的饱和磁化强度 $\mu_0 M_s$

了大量的原子代换的研究工作. 这又需要充分了解材料的晶体结构、磁亚点阵结构特征及代换原子的电子结构和磁性等微观结构及其与宏观磁性的关系. 例如,为了提高 Nd-Fe-B 永磁材料的温度稳定性,可用适量的 Co 代换部分

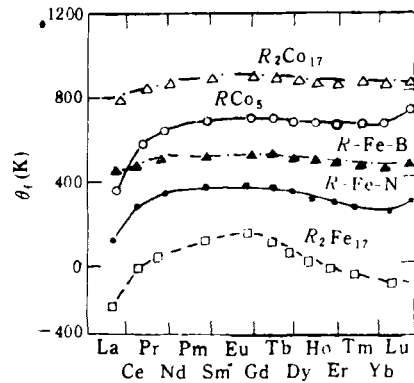


图 4 RCo_5 , R_2Co_{17} , RFe_{17} , R-Fe-B 和 R-Fe-N 系化合物的居里点 θ_f

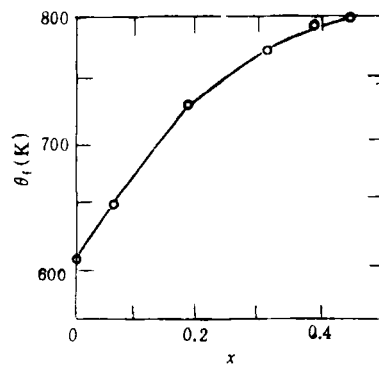


图 5 Co 含量对 $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ 永磁合金的居里点 θ_f 的影响

Fe 以提高居里点(见图 5),这是因为 Co 的居里点($\theta_f = 1404\text{K}$)远高于 Fe 的居里点($\theta_f = 1043\text{K}$). 又例如,为了减小稀土永磁材料磁性的室温附近温度系数,可利用少量重稀土元素代换轻稀土元素形成的亚铁磁性的抵消点效应,使轻、重稀土原子磁矩分别产生的磁化强度的负的和正的温度系数互相抵消,因而使材料磁化强度的总的温度系数减小甚至为零. 这些都是分子设计思想在研究新稀土永磁材料上应用的一些例证.

三、稀土旋磁(微波)材料和旋电(磁光)材料^[6,7]

在雷达、导弹制导和卫星通信的微波技术中,在光雷达、光制导和光通信的激光技术中,都分别需要在微波和光波的传输中抑制反射,

使设备工作稳定,这就要使用微波隔离器和光隔离器;需要将输出和输入的信号分开,这就要使用环行器.这些在相反传输方向上具有不同衰减或相移的器件称为非互易器件.这些非互易器件,在微波波段可以利用磁导率 μ 为反对称张量 μ 的旋磁材料制成,而在光波段则可以利用电容率(介电常数) ϵ 为反对称张量 ϵ 的旋电(磁光)材料制成.旋磁材料是其中原子磁矩在互相垂直的恒定磁场和交变磁场同时作用下使磁导率成为反对称张量的;旋电材料则是其中载流子在互相垂直的恒定磁场和交变电场同时作用下使电容率成为反对称张量的.由于一些稀土磁性材料具有结构上的特点和高的磁光效应,因而可成为微波技术和激光技术上应用的旋磁材料和旋电材料.旋磁材料主要要求其饱和磁化强度 $\mu_0 M_s$ 能随使用频段的高低而改变其大小,其铁磁共振线宽 ΔH 尽量低以降低其微波磁损耗,其电阻率尽量高以降低其微波电损耗.例如,利用钇石榴石型铁氧体 $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG)系的稀土磁性材料便可较好地满足上述要求.YIG在晶体结构上含有三个磁亚点阵,即3个 Y^{3+} 离子占据的由八个 O^{2-} 离子形成的12面体空隙(c晶位),分别由三个和二个 Fe^{3+} 离子占据的由四个和六个 O^{2-} 离子形成的四面体空隙(d晶位)和八面体空隙(a晶位),a与d中的 Fe^{3+} 离子磁矩形成较强的反铁磁耦合(反平行).如果 Y^{3+} 离子为磁性稀土离子代换,则c晶位的离子磁矩又与a和d两晶位的合磁矩形成反铁磁耦合(反平行).因此,这样总的合磁矩是不高的.如在较低微波频率下使用YIG,则仍需采用非磁性离子(如 Al^{3+} , Ga^{3+} 等)代换其中部分 Fe^{3+} 离子,以降低其饱和磁化强度(即单位体积中的总合磁矩).图6示出YIG中用 Al^{3+} 代换部分 Fe^{3+} 时,其饱和磁化强度 $\mu_0 M_s$ 、居里点 θ_i 和铁磁共振线宽 ΔH 随 Al^{3+} 代换量 x 的变化.如需要更高饱和磁化强度的旋磁材料以应用于微波高频段,则需要采用其他类型的旋磁材料,例如尖晶石型铁氧体 AFe_2O_4 (其中A为2价金属阳离子),还可以采用不同的离子代换以提高或降低其饱和磁化强度.同时,

物理

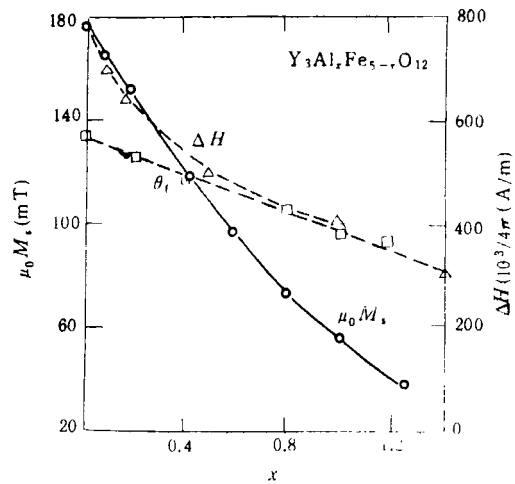


图6 Al代换Fe对 $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$ 的饱和磁化强度 $\mu_0 M_s$ 、居里点 θ_i 和铁磁共振线宽 ΔH 的影响

在YIG中由于只有三价的 Fe^{3+} 和 Y^{3+} 离子,不会产生变价和 $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ 间的电子转移损耗,因而具有很低的微波磁损耗(由于铁磁共振线宽很窄)和很低的微波电损耗(由于电阻率高和介电损耗低).这些分子设计思想也可应用到旋电(磁光)稀土磁性材料和其他磁光材料上,例如,YIG便是一种可应用于红外波段的磁光材料.

四、稀土磁泡材料^[6.8,9] 和巨磁致伸缩材料^[6.10]

磁泡是具有一定磁特性的磁性薄膜在一定的外加磁场作用下形成的圆柱状反磁化畴(即其磁化强度与外加磁场方向相反的磁畴),从圆柱轴方向看去好象是浮在水面的圆泡.磁泡可以在一定外加磁场作用下产生、运动和消失,可完成二进制信息的写入、传递和读出功能,因而已可作为电子计算机的存储器.目前应用的磁泡存储器材料是一类进行过多种离子代换的YIG系复合稀土磁性材料.在研制这类复合YIG系磁泡材料时也体现了分子设计的思想.例如,磁泡存储器材料是采用液相外延生长方法沉积在 $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG)基片上制成的,这就要求磁泡材料与基片材料的晶格常数相等或尽量相近,以减小两种材料的晶格常数不匹配时产生的应力使磁性变坏;此外,还要求磁泡材

料具有低的饱和磁化强度和一定的垂直膜面的磁晶各向异性常数,以获得稳定的磁泡和小的磁泡直径.如何控制这些晶格参量和磁性参量?这就需要充分了解材料的微观结构、代换离子的直径和对不同晶位的倾向性,来选择代换离子的种类和代换量.例如,一种泡径为 $3\mu\text{m}$ 和泡畴壁迁移率约 $16\text{cm}^2/\text{s}\cdot\text{A}$ 的磁泡材料($\text{Y}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{La}$); $(\text{Fe}, \text{Al})_5\text{O}_{12}$ 便是以 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG)为基采用四种离子代换而制成的.

磁致伸缩效应是磁性材料在受外加磁场作用时其长度发生微小变化的效应;反之,磁性材料在受到外力作用改变其长度时,其磁性也会发生变化,这是磁致伸缩效应的逆效应.利用磁致伸缩效应和其逆效应(以后统称磁致伸缩效应)可产生和测量微小的位移,也可进行机械振动能和电磁能的互相转换,制成灵敏的传感器和换能器.例如,可制成磁致伸缩微调器和磁致伸缩测微计,也可制成超声发生器和超声接收器.但是一般磁性材料的磁致伸缩效应都很小.例如,对于 $\text{Ni}, \text{Fe-Co-V}$ 合金和 CoFe_2O_4 这些高磁致伸缩材料,当其磁化强度达到饱和时,它们的饱和磁致伸缩系数(单位长度的磁致伸缩量) λ 也不过分别为 -33×10^{-6} , $+70\times 10^{-6}$ 和约 -200×10^{-6} .但是,稀土磁性材料的四高之一就是磁致伸缩系数高,这就给分子设计提供一个在稀土金属和化合物中寻找更高磁致伸缩效应的途径.例如,一些稀土金属便具有很高的磁致伸缩系数, $\lambda(0\text{K})=8700(\text{Tb}), 9400(\text{Dy})$ (图2),但其居里点却很低, $\theta_f=219.5\text{K}(\text{Tb}), 89\text{K}(\text{Dy})$ (图2),没有实用价值.为了提高居里点,也采用分子设计思想,研究了它们的Fe族金属化合物,并取得了显著成效.例如, TbFe_2 和 DyFe_2 的室温磁致伸缩系数 λ_r 和居里点 θ_f 分别达到: $\lambda_r=1753(\text{TbFe}_2), 433(\text{DyFe}_2)$; $\theta_f=700\text{K}(\text{TbFe}_2), 635\text{K}(\text{DyFe}_2)$,其磁致伸缩系数

比一般磁致伸缩材料,提高约10—100倍,故称为巨磁致伸缩材料.不过,目前要获得这样高的磁致伸缩系数所需要的磁场还很高($>80\text{kA}/\text{m}$),尚难于实际应用,但可以继续应用分子设计思想,探索相关的巨磁致伸缩材料和原子代换等方法,以降低获得巨磁致伸缩效应所需要的外加磁场强度.

总之,采用分子设计思想,结合稀土元素的“四高一低”特点,已经研究出在高新技术中获得重要应用的多种稀土磁性材料.但是,目前多数磁性还处于经验设计和分子设计混合应用的阶段,只有少数磁性(如稀土铁氧体的饱和磁化强度)采用分子设计,可以取得较成功的定量设计结果.因此,加强基础性研究和多种学科的综合研究,将是推进分子设计,取得按指定性能设计出各种新材料的最佳途径.

- [1] S. Legvold, *Ferromagnetic Materials*, Vol. 1. (E. P. Wohlfarth, Ed.), North-Holland Publishing Company, (1980), 183.
- [2] R. J. Elliott (Ed.), *Magnetic Properties of Rare Earth Metals*, Plenum Press, (1972), 129.
- [3] R. A. Abram (Ed.), *Band Structure Engineering in Semiconductors*. Plenum Press, (1989), 1.
- [4] E. A. Nesbitt, *Rare Earth Permanent Magnets*, Academic Press, (1973), 1.
- [5] 周寿增等, 稀土永磁材料及其应用, 冶金工业出版社, (1990), 102.
- [6] 李荫远、李国栋, 铁氧体物理学(修订本), 科学出版社, (1978), 54.
- [7] R. F. Soohoo(司徒助), *Microwave Magnetics*, Harper & Row Publishers, (1987), 163, 182.
- [8] 《磁泡》编写组, 磁泡, 科学出版社, (1986), 53.
- [9] T. H. Odell, *Magnetic Bubbles*, The MacMillan Press Ltd., (1974), 69.
- [10] A. E. Clark, *Ferromagnetic Materials*, Vol. 1. (E. P. Wohlfarth, Ed.), North-Holland Publishing Company, (1980), 531.