

华 / 中 / 师 / 范 / 大 / 学 / 出 / 版 / 基 / 金 / 丛 / 书

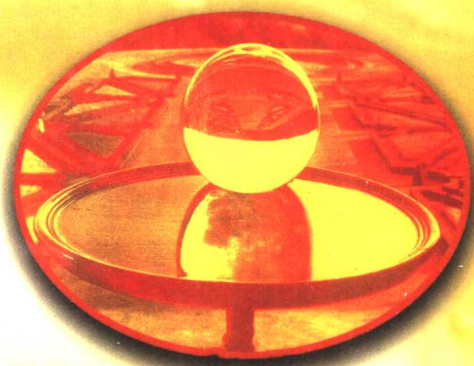
穆斯堡尔谱学 与稀土富铁磁学

MUSIBAOERPUXUE

YU XITUFUTIECIXUE

祁守仁 编著

华中师范大学出版社



穆斯堡尔谱学 与稀土富铁磁学

祁守仁 编著

华中师范大学出版社

1998年·武汉

(鄂)新登字 11 号

图书在版编目(CIP)数据

穆斯堡尔谱学与稀土富铁磁学/祁守仁编著.

—武汉:华中师范大学出版社,1998.11

ISBN 7-5622-1955-9/TM·10

I. 穆…

II. 祁…

III. 穆斯堡尔光谱学-应用-稀土材料-研究

IV. TM273

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 01866 号

穆斯堡尔谱学与稀土富铁磁学

© 祁守仁 编著

华中师范大学出版社出版发行

(武昌桂子山 邮编:430079)

正佳彩色制作输出中心照排

新华书店湖北发行所经销

湖北通山县印刷厂印刷

责任编辑:苏 睿

封面设计:甘 英

责任校对:崔毅然

督 印:方汉江

开本:850 mm×1168 mm 1/32

印张:9.75 字数:250 千字

版次:1998 年 11 月第 1 版

1998 年 11 月第 1 次印刷

印数:1—1000

定价:15.00 元

本书如有印装质量问题,可向承印厂调换。

内 容 简 介

本书从穆斯堡尔谱学出发,介绍了它在稀土富铁永磁材料研究中的应用。全书共六章,其内容包括:穆斯堡尔谱学原理、谱学参数、实验方法及稀土富铁永磁材料结构、性能以及穆斯堡尔谱学在稀土富铁永磁材料研究中的应用;最后简要介绍了LMTO方法对 ThMn_{12} 型材料的电子结构和磁性的研究。

本书适合从事穆斯堡尔谱学工作者和稀土磁学工作者阅读,并可作为高等院校相应专业的研究生和高年级本科生的选修课教材和教学参考书使用。

前 言

穆斯堡尔谱学 (Mössbauer Spectroscopy) 是核技术领域中的重要应用课题之一。它在获取核环境信息方面, 具有极高的能量灵敏度, 因而被科学工作者广为采用。现今它的应用领域已渗透到自然科学领域的诸多方面, 遍及物理、化学、材料、冶金、磁学、生物医学、考古、地质等各个方面, 为促进科学和技术的发展发挥了重要作用。

磁学是穆斯堡尔谱学研究的传统课题。物质的磁性与穆斯堡尔谱学参数有着内在的联系。80 年代被称之“磁王”的 Nd-Fe-B 的问世, 开创了新一代稀土永磁材料研究的新篇章。90 年代初, Sm-Fe-N 的出现, 倍受世界各国的普遍重视, 使稀土富铁磁材料一跃而成为世界性研究的热点。我国是稀土资源大国, 对发展新一代稀土永磁材料尤为关注, 我国的磁学工作者为此付出了艰辛的努力, 作出了许多极有价值的工作, 为发展新一代磁材料作出了贡献。

新一代稀土磁材料的发展, 为穆斯堡尔谱学提供了更丰富的研究课题, 而穆斯堡尔谱学也不负重望, 在磁结构、自发磁化理论、磁晶各向异性、自旋取向等方面揭示了它们的规律。磁学研究一直都是采用理论和实验相结合, 相互促进的研究方法。当今, 由于计算机的发展与普及, 用能带论定量地计算材料的电子结构和探讨其磁性质的方法, 越来越多地受到人们的重视, 国内外已有一些专门计算程序, 而且不断地有研究成果报道。

为了适应对新一代稀土磁学研究的需要, 作者撰写了《穆斯堡尔谱学与稀土富铁磁学》一书。本书从穆斯堡尔谱学出发, 介绍了稀土富铁永磁材料, 并讨论了用 LMTO 方法对稀土富铁磁学

的研究。全书包括六章：第一、二、三章介绍穆斯堡尔效应、穆斯堡尔谱学参数和实验方法；第四章介绍稀土富铁永磁材料的结构和性能；第五章讨论了穆斯堡尔谱学在稀土富铁永磁材料中的应用和一些成果；第六章介绍了 LMTO 方法的原理、计算方法和在 $\text{NdFe}_{10}\text{M}_2$ 中计算的具体结果。

本书得以出版，首先要感谢校内各方面的大力支持；同时还要感谢我的同事和历届的研究生，书中的有关工作，同样也有他们的劳动。本书在成稿过程中，得到了我系黄新堂副教授、甘仲惟副教授、丁晓夏工程师及研究生吴静、吴明等同志的帮助，在此一并致谢。

限于本人水平及资料不足，书中难免存在不妥之处，敬请同行和读者批评指正。

作 者

1996 年元月于桂子山

目 录

前 言	1
第一章 穆斯堡尔效应	1
§ 1.1 原子核的消激发过程	1
一、 γ 辐射	1
二、内转换	2
三、内转换系数	3
§ 1.2 原子核 γ 辐射的线型和线宽	4
§ 1.3 原子核的共振	7
一、原子的共振吸收	7
二、有反冲的核共振	8
三、核共振中的能量补偿方法	11
§ 1.4 穆斯堡尔效应——无反冲核共振吸收	13
§ 1.5 穆斯堡尔效应的固体理论	15
§ 1.6 无反冲分数的进一步讨论	18
一、无反冲分数与温度及点阵特征的关系	18
二、无反冲分数的各向异性 (Goldanskii-Karyagin) 效应	20
§ 1.7 穆斯堡尔核素	21
参考文献	25
第二章 穆斯堡尔谱学参数——超精细相互作用	26
§ 2.1 库仑相互作用 同质异能移	27
一、库仑相互作用引起核能级的移动	27
二、同质异能移 (Isomer shift)	28
三、同质异能移与核参数和环境参数的关系	31
四、同质异能移的参数标准和由此而得到的信息	33

§ 2.2 电四极相互作用 四级分裂	36
一、核的四极矩 (Nuclear Quadrupole Moment)	36
二、电场强度梯度 (EFG)	39
三、四级分裂 (Quadrupole Splitting)	43
四、由四级分裂所得到的信息	46
§ 2.3 磁偶极相互作用 磁分裂	48
一、典型的磁分裂谱	49
二、超精细磁场的讨论	51
三、磁分裂的条件	53
§ 2.4 混合电磁超精细相互作用	55
§ 2.5 共振谱线的相对强度	58
§ 2.6 共振谱线的线型和线宽	62
§ 2.7 动力学效应对谱参数的影响	65
一、二次多普勒效应	65
二、电子的跳跃和原子的扩散运动	68
三、弛豫过程	71
参考文献	74
第三章 穆斯堡尔效应实验	76
§ 3.1 穆斯堡尔放射源	76
一、 ^{57}Co 源	77
二、 ^{119}Sn 源	77
三、稀土源	78
§ 3.2 振动物和驱动电路	79
一、振动物 (transducer)	79
二、驱动电路	81
§ 3.3 探测器	85
一、NaI (Tl) 闪烁探测器	85
二、正比计数器	86
§ 3.4 多道幅度分析器 (MCA)	88

§ 3.5 谱仪的调试	95
一、谱仪的初步调试	95
二、能谱的测量与“共振峰”的获取	96
三、用 α -Fe 测试谱仪的指标	97
四、几何效应的消除	99
五、本底校正 (Background Corrections)	100
§ 3.6 速度定标	102
一、用标准吸收体 (α -Fe) 定标法	102
二、速度的绝对定标法 (激光测速)	105
§ 3.7 样品 (吸收体) 的制备	106
一、样品的最佳厚度	106
二、样品制备的最佳厚度的估算	109
三、样品的制备方法	110
§ 3.8 穆斯堡尔谱的数据拟合	111
一、解谱的数学模型	112
二、曲线拟合的最小二乘法	115
三、Monte Carlo 方法在解穆斯堡尔谱中的应用	118
§ 3.9 背散射的穆斯堡尔谱学简介	122
参考文献	125
第四章 稀土富铁永磁材料的研究	127
§ 4.1 概述	127
一、永磁材料最新进展	127
二、永磁材料的参量	132
三、磁学单位及换算	132
§ 4.2 稀土富铁永磁材料的结构特征	133
一、 CaCu_5 型合金的晶体结构	134
二、 ThMn_{12} 型稀土富铁合金的晶体结构	134
三、 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型稀土富铁合金的晶体结构	145
四、 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 型稀土富铁合金的晶体结构	149

五、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的晶体结构	150
六、 $\text{R}_3(\text{Fe}, \text{Ti})_{29}$ 型结构	153
§ 4.3 稀土富铁合金的自发磁化理论要点	153
一、分子场与交换作用理论	153
二、 $3d$ 电子间的相互作用和自发磁化	158
三、 $4f$ 电子间的相互作用和 $4f$ 金属的自发磁化	160
四、稀土富铁永磁合金的自发磁化	161
§ 4.4 R-M 永磁合金交换作用分子场理论	162
§ 4.5 磁晶各向异性	166
一、易轴各向异性	166
二、磁晶各向异性能	168
§ 4.6 稀土富铁永磁材料的磁性质	169
一、 $1:12$ 型系列磁性质	169
二、 $2:17$ 型的磁性质	177
三、 Nd-Fe-B 的磁性质	180
四、 $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Ti})_{29}$ 的磁性质	180
§ 4.7 样品的制备和测试技术	185
一、样品的制备	185
二、实验方法与设备	187
三、渗氮或碳样品的制备及其设备	191
参考文献	195

第五章 穆斯堡尔谱学在稀土富铁磁性材料研究中的

应用	200
§ 5.1 超精细场 B_{hf} 与自发磁化强度 M_s 的关系	200
§ 5.2 磁耦合特性与磁结构的研究	203
一、磁耦合性质	204
二、磁结构的研究	204
§ 5.3 自旋取向的穆斯堡尔谱研究	206
§ 5.4 稀土富铁合金中的超精细参数	209

§ 5.5 稀土富铁材料的穆斯堡尔谱的解谱技术	212
一、理论分析	213
二、复杂谱的一般分析方法	214
§ 5.6 $RFe_{(12-x)}M_x$ 的穆斯堡尔谱研究	215
§ 5.7 R_2Fe_{17} 的穆斯堡尔谱研究	222
§ 5.8 $R_2Fe_{14}B$ 的穆斯堡尔谱研究	235
§ 5.9 稀土放射源在稀土富铁永磁材料研究中的应用	240
参考文献	244
第六章 用 LMTO 方法研究稀土富铁永磁材料的电子结构	
与磁性	247
§ 6.1 LMTO 方法计算原理	247
一、近似计算方法	247
二、变分原理	249
§ 6.2 LMTO 方法	250
一、基函数的选取	250
二、矩阵元	253
三、势参数和结构因子、	254
四、电子波函数、电子密度和投影态密度	256
五、多原子晶胞	257
§ 6.3 LMTO 方法的计算流程	257
一、原子计算程序 (ATOM)	258
二、结构因子 (STR) 和修正项 (COR) 计算程序	258
三、能带计算 (LMTO) 程序	258
四、态密度计算 (DDNS) 程序	259
五、自洽势参数计算 (SCFC) 程序	259
六、自洽循环圈	260
§ 6.4 计算参量的选取	260
§ 6.5 计算结果及其分析	262
一、原子的位置	262

二、总体态密度 (TDOS)	263
三、局域磁矩	264
四、饱和磁矩	268
参考文献	270
附录 I 穆斯堡尔核素表	272
附录 II 原子基态的电子分布	290

第一章 穆斯堡尔效应

原子核的共振现象很早为人们所熟知,但由于原子核在发射和吸收 γ 射线时,会有大的反冲能量损失,因而使核共振实验研究变得困难。人们一直在探求提高核共振几率(荧光产额)的方法,但没有找到卓有成效的途径。直到1957年,穆斯堡尔(Mössbauer R. L.)的重大发现——无反冲核共振,从而开创了新的篇章。

本章主要介绍有关核共振现象的基本知识和无反冲核共振现象。

§ 1.1 原子核的消激发过程

众所周知,处于激发态的原子核,是一种不稳定的状态,它将从较高的能态向较低的能态转变,这就是原子核的消激发过程。原子核的消激发过程有两种不同机制,即 γ 辐射和内转换。以下对其特征和规律作简要说明。

一、 γ 辐射

处于高能态的原子核向低能态的转换,通过 γ 辐射方式释放能量回到低能态。关于 γ 辐射所遵从的规律,可以用经典的电磁理论和量子理论推出^[1,1],这里只介绍 γ 辐射过程中所遵循的三个守恒定律的结论。

1. 总能量守恒

原子核跃迁前的总能量(E)等于跃迁后的总能量(E')加上 γ 光子的能量($h\nu$)。由此就决定了 γ 光子的频率(ν):

$$h\nu = E - E'. \quad (1.1-1)$$

2. 总角动量守恒

设 P_i, P'_i 和 P_l 分别代表跃迁前后原子核的角动量和光子的角动量, 根据角动量守恒, 可以写成如下的方程:

$$P_i = P'_i + P_l, \quad (1.1-2)$$

$$l = |I - I'|, |I - I'| + 1, \dots, |I + I'|. \quad (1.1-3)$$

式中, I 和 I' 是核在 γ 辐射前后的自旋量子数, l 是 γ 光子的角动量量子数。对于确定的两个核态的跃迁, 只考虑

$$l = \Delta I = |I - I'|. \quad (1.1-4)$$

由于光子的内禀自旋为 1, l 至少等于 1, 不能等于零, 所以 $I' = 0$ 与 $I = 0$ 的跃迁是不可能的。 $l = 1$ 时的电或磁的辐射称之为偶极辐射(偶极跃迁); $l = 2$ 叫电或磁的四极辐射; $l = 3$ 叫电或磁的八极辐射等。辐射的多极性的级别可由 2^l 表示。通常用 EL 表示电 2^l 极辐射, 用 ML 表示磁的 2^l 辐射。

3. 宇称守恒

原子核跃迁前的宇称与跃迁后它和光子构成的整体体系的宇称应该相同。设原子核在跃迁前的宇称为 π , 跃迁后的宇称为 π' , 则 γ 光子的宇称 π_γ 由下式决定:

$$\pi = \pi' \pi_\gamma, \quad (1.1-5)$$

或

$$\pi_\gamma = \pi / \pi'. \quad (1.1-6)$$

由(1.1-6)式可知, 若跃迁前后原子核的宇称相同, 则辐射具有偶宇称; 若跃迁前后原子核的宇称相反, 则辐射具有奇宇称。电多极辐射的宇称的奇偶性是与 l 相同的, 而磁多极辐射的宇称的奇偶性是与 l 相反的。由此, 可以确定 γ 辐射的宇称为:

$$\left. \begin{array}{ll} \text{电多极辐射的宇称} & \pi_\gamma = (-1)^l, \\ \text{磁多极辐射的宇称} & \pi_\gamma = -(-1)^l. \end{array} \right\} \quad (1.1-7)$$

上述关于 γ 辐射时原子核的角动量的宇称的变化规律如表 1.1-1 所示, 这也就是 γ 辐射的选择定则。

二、内转换

原子核的消激发可以通过内转换方式从高能态跃迁到低能态

表 1.1-1 γ 跃迁的选择定则

电辐射	偶极 (E1)	四极 (E2)	八极 (E3)	十六极 (E4)
l	1	2	3	4
π_γ 或原子核的字称	$(-1)^1 = -1$, 变	$(-1)^2 = +1$, 不变	$(-1)^3 = -1$, 变	$(-1)^4 = +1$, 不变
磁辐射	偶极 (M1)		四极 (M2)	八极 (M3)
l	1		2	3
π_γ 或原子核的字称	$-(-1)^1 = +1$, 不变		$-(-1)^2 = -1$, 变	$-(-1)^3 = +1$, 不变

(或者基态)而放射出电子。对这种电子的放射机理的研究表明,被放谢出的电子不是来自原子核,而是来自原子的电子壳层。它的物理过程是高能态的原子核把本身的激发能直接交给原子的壳层中的电子,电子被电离脱离原子核的束缚而发射。这里,应该强调指出,不能把内转换和内光电效应混淆。内光电效应过程是处于激发态的原子核辐射出 γ 光子回到低能态时, γ 光子再把能量交给核外壳层的电子,电子被电离而发射。根据理论计算,内转换的几率比内光电效应的几率大很多。

根据核的跃迁能,可以算出内转换电子的动能。电子的动能 (E_e) 与它的电离能 (W) 之和,等于原子核的跃迁能 (E_γ), 即

$$E_e = E_\gamma - W. \quad (1.1-8)$$

当内转换电子被放出后,原子的内壳层中出现了个空位,外层电子则会去填充这个空位,与此过程相伴随的就会有 X 射线或俄歇电子的发射。关于内转换过程中的 X 射线和俄歇电子的发射,在核技术应用中也具有重要意义。

三、内转换系数

原子核的消激发的两种方式示意如图 1.1-1 所示。各种核的不同激发态,在消激发过程中, γ 辐射和内转换几率是各不相同的。若考虑某核的两个具体状态的跃迁, γ 辐射和内转换跃迁几率分别为 λ_γ 和 λ_e 。定义 λ_e 与 λ_γ 之比为内转换系数,用 α 表示:

$$\alpha = \lambda_e / \lambda_\gamma = N_e / N_\gamma. \quad (1.1-9)$$

式中, N_e 和 N_γ 分别为单位时间内发射的内转换电子数和 γ 光子数。例如 ^{57}Fe , 从 14.4 keV 的能态到基态的跃迁, 它的内转换系数 $\alpha=9$, 这就是说, 在一段时间内观测, 若记录到 90 个内转换电子, 则只能记录到 10 个 γ 光子。

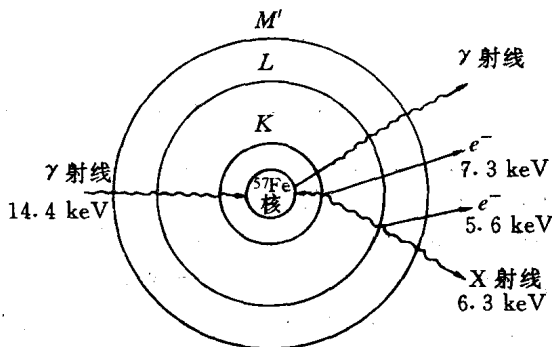


图 1.1-1 ^{57}Fe 原子核消激发示意图

§ 1.2 原子核的 γ 辐射的线型和线宽

一个激发态的原子核, 它的平均寿命为 τ , 根据海森堡 (Heisenberg) 的测不准原理, 它的能级不可能是尖锐的, 而应该有一定的宽度 ΔE , 如图 1.2-1 所示。能级宽度 (ΔE) 和寿命 (τ) 应满足如下关系式:

$$\Delta E \cdot \tau \approx h. \quad (1.2-1)$$

由 (1.2-1) 式可知, 寿命越长的核, 它的能级宽度越小。基态核的寿命无限长 (稳定), 则能级宽度为零, 即线状能级; 激发态为不稳定的核态, 有确定的平均寿命, 因而能级宽度也有确定值。

从海森堡原理出发, 考虑核能级的 γ 跃迁时, 从激发态 (e) 到基态 (g) 辐射的 γ 射线应为如图 1.2-2 所示的能量分布, 其中心能量 $E_0 = E_e - E_g$, 谱线的宽度 Γ 为

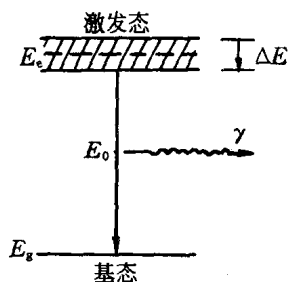


图 1.2-1 能级跃迁

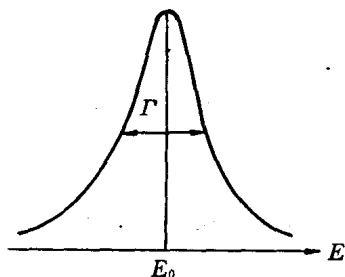


图 1.2-2 γ 能谱

$$\Gamma \cdot \tau = h. \quad (1.2-2)$$

式中,谱线宽度 Γ 的定义是 γ 谱线的最大高度一半处的全宽度 (FWHM),其值用能量表示。

按经典的电磁理论,原子核发射电磁波的过程是一个衰减振动过程^[1,2],其电向量为

$$E = E_0 e^{-\pi\gamma t + i2\pi\nu_0 t}. \quad (1.2-3)$$

式中, γ 叫衰减因子, ν_0 为基波频率。对(1.2-3)式作付立叶展开,可求得各种不同频率谱振幅的大小:

$$E(t) = \int_0^\infty E(\nu) e^{-i2\pi\nu t} d\nu. \quad (1.2-4)$$

式中, $E(\nu)$ 是付立叶变换系数,其物理意义是 $E(t)$ 中包括频率为 ν 的谐波振幅:

$$\begin{aligned} E(\nu) &= \int_0^\infty E(t) e^{-i2\pi\nu t} dt \\ &= E_0 \int_0^\infty e^{[i2\pi(\nu_0 - \nu) - \pi\gamma]t} dt \\ &= \frac{E_0}{\pi\gamma - i2\pi(\nu_0 - \nu)}, \end{aligned} \quad (1.2-5)$$

$$\begin{aligned} |E(\nu)|^2 &= E(\nu) \cdot E^*(\nu) \\ &= \frac{E_0}{4\pi^2} \cdot \frac{1}{(\nu - \nu_0)^2 + (\gamma/2)^2}. \end{aligned} \quad (1.2-6)$$

由于频率在 $\nu - \nu + d\nu$ 之间的 γ 射线的强度为