

图 33.93 多晶体平均和局域晶界电流密度的模拟计算结果^[262]. J_c : 样品平均值, J_{ct} : 晶界局域值, J_c^m : 晶界有磁场穿透使电流降低的情况.

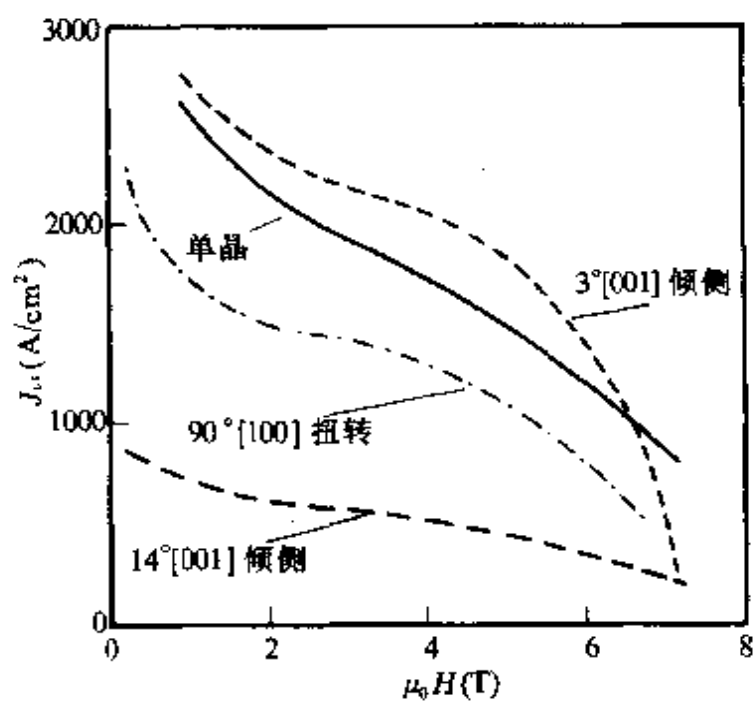


图 22.64 不同晶界缺陷 $J_c(H)$ 晶界类型及晶体取向已注明 (未注明缺陷)

从而证明了弱连接并非在高温超导体的本征性质。多晶线材也有可能达到单晶的 J_c ，显示出很大的潜力。

目前，熔融织构法制备的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 线材已有 J_c (77K, 1T) $\approx 10^5 \text{ A/cm}^2$ 的性能^[248, 250, 256]。银包套的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 线材性能也达到了 J_c (77K, 1T) $\approx 10^4 \text{ A/cm}^2$ ^[267]，而且低温下其 $J_c(H)$ 性能更好，远胜过低温超导体，并有希望用来制作高场磁体 (参见图 33.95)。

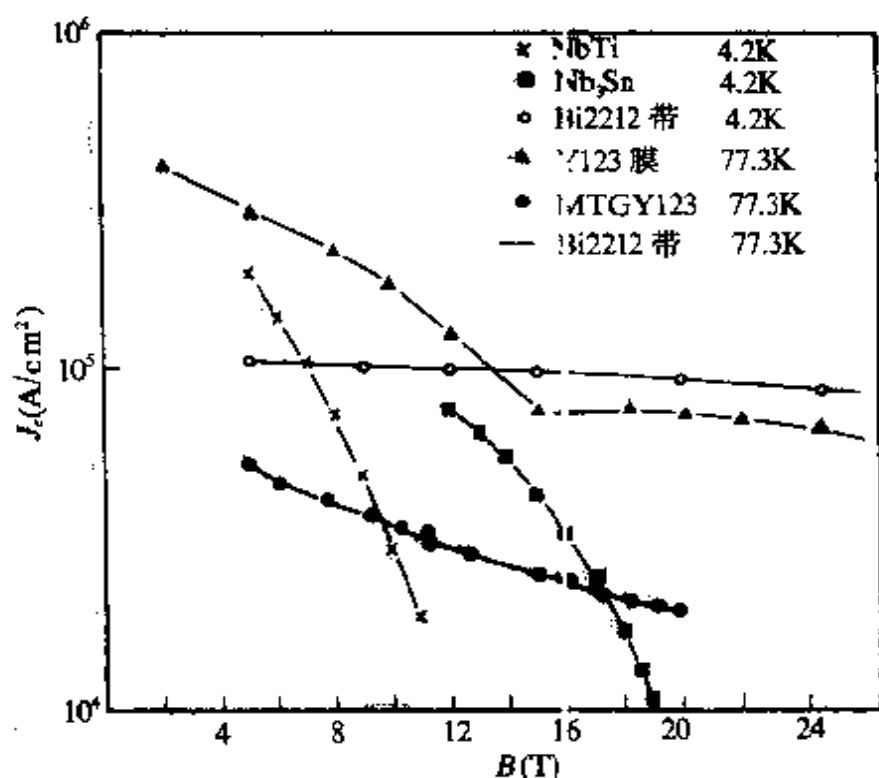


图 33.95 银包套的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 线材，Nb-Ti， Nb_3Sn 的 J_c (4.2K, B) 和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 性能比较^[268]。

第十三编 参考文献

- [1] H. K. Onnes, *Leiden Comm.*, **122b**, 124c (1911).
- [2] W. Meissner, R. Ochsenfeld, *Naturwiss.*, **21**, 787 (1933).
- [3] V. L. Ginzburg, L. D. Landau, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **32**, 1064 (1950).
- [4] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.*, **108**, 1175 (1957).
- [5] L. V. Shubnikov, V. I. Khotkevich, Yu. D. Shepelev, Yu. N. Riabinin, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **7**, 221 (1973).
- [6] A. A. Abrikosov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **32**, 1442 (1957).
- [7] J. E. Kunzler, E. Buehler, F. S. L. Shu, J. H. Wernick, *Phys. Rev. Lett.*, **8**, 250 (1962).
- [8] H. London, *Phys. Lett.*, **6**, 162 (1962).
C. P. Bean, *Phys. Rev. Lett.*, **8**, 250 (1962).
Y. B. Kim, C. F. Hempstead, A. R. Strand, *Phys. Rev. Lett.*, **9**, 309 (1962).
- [9] C. J. Gorter, *Phys. Letters*, **1**, 69 (1962); P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.*, **9**, 309 (1962).
- [10] K. Yamafuji, F. Irie, *Phys. Lett.*, **A25**, 387 (1967).
- [11] R. Labusch, *Crystal lattice defects*, **1**, 1 (1969).
- [12] P. G. De Gennes, *Superconductivity of Metals and Alloys*, 1966, W. A. Benjamin, Inc., 中译本: 刘长富, 秦国毅, 邵惠民译, 金属与合金的超导电性, 科学出版社 (1980).
- [13] D. Saint-James, G. Sarma, E. J. Thomas, *Type II Superconductivity*, Pergamon Press (1969).
- [14] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity*, 1975, McGraw-Hill. 中译本: 邵惠民, 宁宇宏, 张其瑞译, 超导电性导论, 科学出版社 (1985).
- [15] 管惟炎, 李宏成, 蔡建华, 吴杭生著, 超导电性物理基础, 科学出版社 (1981).
- [16] H. Ullmaier, *Irreversible Properties of Type I Superconductors*, Springer-Verlag (1975).
- [17] 吴杭生, 管惟炎, 李宏成, 超导电性, 第二类超导体和弱连接超导体, 科学出版社 (1979).
- [18] R. P. Huebener, *Magnetic Flux Structures in Superconductors*, Springer-Verlag (1970).

- [19] A. M. Campbell, E. J. Evetts, *Adv. Phys.*, **21**, 199 (1972).
- [20] Proceeding of The International Discussion Meeting on Flux Pinning, ed. by P. Haasen and H. C. Freyhardt (1975).
- [21] In Superconductivity, ed by R. D. Parks, Marcel Dekker, New York (1979).
- [22] J. R. Gavalar, M. A. Janoko, C. K. Jones, *J. Appl. Phys.*, **45**, 3009 (1974).
M. Tojumoto, H. Bando, K. Murata, H. Anzai, N. Konoshito, K. Kajimura, T. Ishiguro, *Synthetic Metals*, **13**, 9 (1986).
- [23] Dislocations in Solids, ed. by F. R. N. Nabarro, **5**, 192-242 (1980).
- [24] L. D. Landau, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **7**, 371 (1937).
- [25] H. Haken, In Synergetic Cooperative Phynomena in Multicomponent Systems, ed. by H. Haken, B. G. Teubener, Stuttgart (1973).
- [26] L. P. Gorkov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **34**, 505 (1955); **36**, 1918 (1959).
- [27] F. London, H. London, *Proc. Royl. Soc.*, (London), **A149**, 71 (1935).
- [28] D. Sant-James, G. Sarma, E. J. Thomas, Type II Superconductivity, Pergamon Press, 31 (1969).
- [29] F. London, Superfluids, John Wiley and Sons, New York, **I** (1950).
- [30] R. Doll, M. Nábauer, *Phys. Rev. Lett.*, **7**, 51 (1961).
- [31] B. S. Dover, W. M. Fairbank, *Phys. Rev. Lett.*, **7**, 43, (1961).
- [32] R. P. Huebener, Magnetic flux Structures in Superconductors, Springer-Verlag, 87 (1979).
- [33] S. Foner, et al., *Phys. Lett.*, **49A**, 269 (1974); **57A**, 345 (1976); *IEEE Trans. Mag.*, **11**, 155 (1975).
- [34] X. Fisher, et al., *J. Phys.*, **C7**, L450 (1974); **8**, L474 (1975).
- [35] D. Sant-James, P. G. De Gennus, *Phys. Lett.*, **7**, 306 (1963).
- [36] P. G. De Gennus, Superconductivity of Metals and Alloys, 中译本, 刘长富, 秦国毅, 邵惠民译, 金属和合金的超导电性, 科学出版社, 240 (1980).
- [37] 吴杭生, 管惟炎, 李宏成, 超导电性第二类超导体和弱连接超导体, 科学出版社, 45 (1979).
- [38] W. H. Cleiner, L. M. Roth, S. H. Autler, *Phys. Rev.*, **133A**, 1226 (1964).
- [39] J. Schelten, H. Ullmaier, G. Lippmann, *Phys. Rev.*, **B12**, 1772 (1975).
- [40] R. P. Huebener, Magnetic Flux Structures in Superconductors, Springer-Verlag, 72--74 (1979).
- [41] H. Ullmaier, Irreversible Properties of Type, Springer-Verlag, 114 (1975).
- [42] A. M. Clogston, *Phys. Rev. Lett.*, **9**, 266 (1962).

- [43] B. Serin, *Phys. Lett.*, **16**, 112 (1965).
- [44] A. L. Fetter, P. G. Hohenberg, In *Superconductivity*, ed by Parks, R. D., Marcel Dekker, New York, 817 (1969).
- [45] N. R. Werthamer, In *Superconductivity*, ed by R. D. Parks, Marcel Dekker, New York, 321 (1969).
- [46] E. H. Brandt, *J. Low Temp. Phys.*, **24**, 427 (1976).
- [47] R. P. Huebener, *Magnetic Flux Structures in Superconductors*, Springer-Verlag, 16 (1979).
- [48] L. D. Landau, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **7**, 371 (1937).
- [49] D. E. Farrell, R. P. Huebener, R. T. Kampwirth, *Solid State Commun.*, **11**, 1647 (1972).
- [50] A. Kiendl, H. Kirchner, *J. Low Temp. Phys.*, **14**, 349 (1974).
- [51] A. Bodmer, U. Essmann, H. Träuble, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **13**, 471 (1972).
- [52] H. Träuble, U. Essmann, *Phys. Stat. Sol.*, **18**, 813 (1966).
- [53] D. Cribier, B. Jacrot, L. Madhay Rao, B. Farnoux, *Phys. Lett.*, **9**, 106 (1966).
- [54] R. P. Huebener, *Magnetic Flux Structures in Superconductors*, Springer-verlag, 60 (1979).
- [55] B. Obst, *Phys. Stat. Sol.*, **645**, 467 (1971).
- [56] J. Schelten, *Anisotropy Effects in Superconductors*, ed by H. W. Weber, Plenum Press, New York, 113 (1977).
- [57] R. P. Huebener, *Magnetic Flux Structures in Superconductors*, Springer-Verlag, 89 (1979).
- [58] R. F. S. Hearmon, *An Introduction to Applied Anisotropic Elasticity*, Oxford University Press, Oxford, 63 (1961).
- [59] J. Matricon, *Phys. Lett.*, **9**, 289 (1964).
- [60] A. L. Fetter, et al., *Phys. Rev.*, **147**, 140 (1966).
- [61] R. Labusch, *Phys. Stat. Sol.*, **19**, 715 (1967); **32**, 419 (1969).
- [62] R. Labusch, *Phys. Lett.*, **22**, 9 (1966).
- [63] U. Essmann, H. Träuble, *Phys. Stat. Sol.*, **32**, 337 (1969).
- [64] A. M. Campbell, J. E. Evetts, *Adv. Phys.*, **21**, 273 (1972).
- [65] H. Träuble, U. Essmann, *J. Appl. Phys.*, **39**, 4052 (1968); *Phys. Stat. Sol.*, **25**, 373 (1968).
- [66] U. Essmann, H. Träuble, *Phys. Lett.*, **24A**, 526 (1969); *Phys. Stat. Sol.*, **32**, 337 (1968).
- [67] J. Friedel, P. G. DeGennes, *J. Matricon, Appl. Phys. Lett.*, **2**, 119

- (1963).
- [68] A. M. Campbell, J. E. Evetts, *Adv. Phys.*, **21**, 409 (1972).
 - [69] F. B. Silsbee, *J. Wash. Acad. Sci.*, **6**, 597 (1916).
 - [70] A. C. 罗斯-英尼斯, E. H. 罗德里克, 章立源、毕金献译, 超导电性导论, 人民教育出版社, 202 (1981).
 - [71] C. C. Chang, J. B. McKinnon and A. C. Rose-Innes, *Phys. Stat. Sol.*, **36**, 205 (1969).
 - [72] J. A. Goodk, E. J. Kramer, *Phil. Mag.*, **24**, 334 (1971).
 - [73] E. J. Kramer, *J. Appl. Phys.*, **41**, 621 (1970).
 - [74] E. J. Kramer, *J. Appl. Phys.*, **49**, 742 (1978).
 - [75] A. V. Narlikar, D. Dew-Hughes, *J. Mater. Sci.*, **1**, 317 (1966).
 - [76] A. M. Campbell, J. E. Evetts, *Phil. Mag.*, **18**, 313 (1968).
 - [77] J. E. Evetts, *Phys. Rev.*, **B2**, 95 (1970).
 - [78] M. J. Witcomb, et al., *J. Mater. Sci.*, **3**, 143 (1968).
 - [79] J. A. Good, E. J. Kramer, *Phil. Mag.*, **22**, 329 (1970).
 - [80] R. I. Coote, Thesis Cambridge (see A. M. Campbell, J. E. Evetts, *Adv. Phys.*, **21**, 383 (1972)).
 - [81] H. C. Freyhardt, *Z. Metallk.*, **60**, 409 (1969); *Phil. Mag.*, **23**, 345 (1971).
 - [82] D. F. Neal, A. C. Barber, A. Woolcock, J. A. F. Gidley, *Acta Metall.*, **19**, 143 (1971).
 - [83] A. M. Campbell, J. E. Evetts, Proc. Tenth Inter. Conf. on Low Temp. Phys., **IIB**, (Moscow), 26 (1966).
 - [84] G. Antesberger, H. Ullmaier, *Phys. Rev. Lett.*, **35**, 59 (1975).
 - [85] A. Das Gupta, C. C. Coch, D. M. Kroeger, Y. T. Chou, *Phil. Mag.*, **B83**, 367 (1978).
 - [86] M. Pulver, *Phys. Stat. Sol.*, **B49**, k95 (1972).
 - [87] R. M. Scanlan, W. A. Feitz, E. F. Koch, *J. Appl. Phys.*, **46**, 2244 (1975).
 - [88] B. J. Shaw, *J. Appl. Phys.*, **47**, 2134 (1976).
 - [89] R. H. Hammond, B. E. Jacobson, T. H. Geballe, J. Talvacchio, J. R. Salm, H. C. Pohl, A. I. Braginski, *IEEE Trans. Mag.*, **MAG-15**, 619 (1979).
 - [90] A. M. Campbell, J. E. Evetts, *Adv. Phys.*, **21**, 70 (1972).
 - [91] H. W. Weber, K. Pfeiffer, H. Roch, *Z. Phys.*, **244**, 383 (1971).
 - [92] W. A. Feitz, and W. W. Webb, *Phys. Rev.*, **178**, 657 (1969).
 - [93] E. J. Kramer, *J. Appl. Phys.*, **44**, 1360 (1973).

- [94] J. W. Ekin, *Cryogenic*, 611 (1980).
- [95] E. J. Kramer, *J. Electronic Mater.*, **4**, 834 (1975).
- [96] D. Dew-Hughes, *IEEE Trans. Mag.*, **MAG-17**, 561 (1981).
- [97] R. Rupp, E. F. McNiff, Jr., S. Foner, *IEEE Trans. Mag.*, **MAG-17**, 370 (1981).
- [98] J. J. Sue, D. K. Finnmore, J. E. Oslenson, E. D. Gibson, J. D. Verhoeven, *Adv. Cryog. Eng. Mater.*, **28**, 323 (1984).
- [99] 史可信, 余正, 丁世英, *低温物理*, **8**, 33 (1986).
- [100] F. London, *Phys. Lett.*, **6**, 162 (1962); C. P. Bean, *Phys. Rev. Lett.*, **8**, 250 (1962).
- [101] Y. B. Kim, M. J. Stephen, *Superconductivity*, ed by R. D. Parks, Marcel Deker, New York, **II**, 31 (1969).
- [102] W. J. Heaton, A. C. Rose-Innus, *Cryg.*, **4**, 85 (1964).
- [103] P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.*, **9**, 309 (1962).
- [104] P. W. Anderson, Y. B. Kim, *Rev. Mod. Phys.*, **36**, 36 (1964).
- [105] M. R. Beasley, R. Labusch, W. W. Webb, *Phys. Rev.*, **181**, 682 (1969).
- [106] G. Antesberger, H. Ullmaier, *Phil. Mag.*, **29**, 1101 (1974).
- [107] Y. B. Kim, C. F. Hempstead, A. R. Strand, *Phys. Rev.*, **129**, 528 (1963), **131**, 2436 (1965).
- [108] A. Besson, T. Aomine, L. Rinderer, *J. Low Temp. Phys.*, **11**, 289 (1973).
- [109] J. Bardeen, M. J. Stephen, *Phys. Rev.*, **140**, A193 (1965).
- [110] A. G. Van Vijfeijken, A. K. Niessen, *Phys. Lett.*, **16**, 23 (1965).
- [111] M. Tinkham, *Phys. Rev. Lett.*, **13**, 804 (1964).
- [112] A. Schmid, *Phys. Kond. Mat.*, **5**, 302 (1966).
- [113] K. Yamafuji, F. Irie, *Phys. Lett.*, **A25**, 387 (1967).
- [114] M. N. Wilson, C. R. Walters, J. D. Lewin, P. F. Smith, A. H. Spurway, *J. Phys. D*, **3**, 1517 (1970).
- [115] 吴杭生, 管唯炎, 李宏成, *超导电性, 第二类超导体和弱连接超导体* (第四章和第五章), 科学出版社 (1979).
- [116] A. M. Campbell, J. E. Evetts, *Adv. Phys.*, **21**, 333 (1971).
- [117] H. Ullmaier, *Irreversible Properties of Type II Superconductors*, Springer-Verlag, 42 (1975).
- [118] E. V. Thuneberg, et al., *Phys. Rev. Lett.*, **48**, 1853 (1982).
- [119] G. P. van der Meij, P. H. Kes, *Phys. Rev.*, **B29**, 6233 (1984).
- [120] 丁世英, 余正, 颜家烈, 史可信, *中日超导材料和物理讨论会论文集*, 25

- (1986).
- [121] A. F. Hebard, A. T. Fiory, S. Somekh, *IEEE Trans. Mag.*, **MAG13**, 589 (1977).
- [122] E. J. Kramer, H. C. Freyhardt, *J. Appl. Phys.*, **51**, 4930 (1980).
- [123] A. M. Campbell, J. E. Evetts, *Adv. Phys.*, **21**, 340 (1971).
- [124] T. H. Alden, L. D. Livingston, *J. Appl. Phys.*, **37**, 3551 (1966).
- [125] E. J. Kramer, C. L. Bauer, *Phil. Mag.*, **15**, 1189 (1967).
- [126] W. W. Webb, *Phys. Rev. Lett.*, **4**, 75 (1964).
- [127] L. E. Toth, I. P. Pratt, *Appl. Phys. Lett.*, **4**, 75 (1964).
- [128] G. Zerweck, *J. Low Temp. Phys.*, **42**, 1 (1982).
- [129] W. E. Yetter, E. J. Kramer, *Phil. Mag.*, **B46**, 523 (1982).
- [130] W. Gautschi, W. F. Cahill, *Handbook of Mathematical Functions*, ed. by M. Abramowitz and I. A. Segun, 228 (1965).
- [131] E. H. Brandt, *Phys. Stat. Sol.*, **B51**, 345 (1972).
- [132] E. V. Thuneberg, et al., *Phys. Rev.*, **B29**, 3913 (1984).
- [133] E. V. Thuneberg, *J. Low Temp. Phys.*, **57**, 415 (1984).
- [134] E. V. Thuneberg, *Proc. Int. Symp. Flux Pin. and Electromag Prop. Superc.*, Fukuoka, 26 (1985).
- [135] 松下照男, 山藤馨, 中日超导材料和物理讨论会论文集, 19 (1986).
- [136] A. M. Campbell, J. E. Evetts, *Adv. Phys.*, **21**, 199 (1971).
- [137] R. G. Hampshire, M. T. Taylor, *J. Phys. F*, **2**, 89 (1972).
- [138] A. I. Larkin, Yu. N. Ovchinnikov, *J. Low Temp. Phys.*, **34**, 409 (1979).
- [139] H. R. Kerchner, *J. Low Temp. Phys.*, **50**, 337 (1980).
- [140] J. Rowell, *Phys. Today*, **44**, 22 (1991).
 A. W. Sleight, *Ibid* 24, **44**, 24 (1991).
 J. D. Jorgensen, *Ibid* 34, **44**, 34 (1991).
 B. Batlogg, *Ibid* 44, **44**, 44 (1991).
 P. W. Anderson and R. Schrieffer, *Ibid* (44, 54);
 D. Larbalestier, *Ibid*, **44**, 74.
- [141] *Physical Properties of High Temperature Superconductors*, ed. by D. M. Ginsberg, World Scientific. **I** (1989), and **II** (1991).
- [142] W. L. McMillan, *Phys. Rev.*, **167**, 331 (1968).
- [143] P. B. Allen, R. C. Dynes, *Phys. Rev.*, **12B**, 905 (1975).
- [144] W. A. Little, *Phys. Rev.*, **134A**, 1416 (1964).
- [145] Y. Ksander, S. Singer, *Advanced Concepts of Superconductivity: A Comparative*

Review of Soviet and American Research, Part I, High Temperature Superconductivity (1974).

- [146] D. Allender, J. Bray, J. Bardeen, *Phys. Rev.*, **7B**, 1020 (1973).
- [147] K. A. Muller, *Physica*, **C185-189**, 3 (1991).
- [148] F. Steiglich et al., *Phys. Rev. Lett.*, **43**, 1892 (1979).
- [149] D. C. Johnston et al., *Materials Research Bulletin*, **8**, 777 (1973).
- [150] A. W. Sleight et al., *Solid State Comm.*, **17**, 27 (1975).
- [151] J. G. Bednorz and K. A. Muller, *Z Phys. B*, **64**, 189 (1986); J. G. Bednorz, H. Takashige, K. A. Muller, *Europhys. Lett.*, **3**, 379 (1987).
- [152] S. Uchida, H. Takachi, K. Kitazawa, S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.*, **26**, L1 (1987).
- [153] M. K. Wu et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 908 (1987).
- [154] 赵忠贤等, 科学通报, **32**, 412 (1987); 超导电子学教研组, 高 T_c 超导材料教研组, 南京大学学报 (自然科学), **23**, 403 (1987).
- [155] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L209 (1988); Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, *Nature*, **332**, 55 (1988).
- [156] Y. Tokura, H. Tagagi, S. Uchida, *Nature*, **337**, 345 (1989). 关于 C₆₀ 掺杂有机超导体, 可参见例如 J. M. Williams, *Physica*, **C185-189**, 355 (1991).
- [157] A. W. Sleight, 文献 [140], 24.
- [158] R. M. Hazen, 文献 [141], II, 121.
- [159] L. H. Greene, B. G. Bagley, 文献 [141], II, 509.
- [160] J. D. Jorgensen, 文献 [140], 34.
- [161] B. Batlogg, 文献 [140], 44.
- [162] J. R. Clem, *Supercond. Sci. Technol.*, **5**, S33 (1992).
- [163] W. E. Lawrence, S. Doniach, 1971 Proceedings of the 12 International Conference on Low Temp. Phys., ed. by E. Kanda, Kyoto: Academic Press of Japan, 361 (1971).
- [164] J. R. Clem, *Phys. Rev.*, **B43**, 7837 (1991).
- [165] A. Tonomura *Physica*, **C185-189**, 253 (1991).
- [166] H. F. Hess, *Physica*, **C185-189**, 259 (1991).
- [167] P. L. Gammel, D. J. Bishop, G. J. Dolan, J. R. Kwo, C. A. Murray, F. Schneemeyer, J. V. Vasquez, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 2592 (1987).
- [168] L. Ye. Vinikov, G. A. Emelchenko, P. A. Cononovich, Yu. A. Ossipyan, I. F. Scheglev, *Physica*, **C153-155**, 1359 (1988); *Solid State Commun.*, **70**, 1145 (1989).
- [169] E. M. Forgan, et al., *Physica*, **C185-189**, 247 (1991).

- [170] E. H. Brandt, *Inter. J. Modern Phys.*, **B5**, 751 (1991).
- [171] C. A. Bolle, P. L. Gammel, D. G. Grier, C. A. Murry, D. J. Bishop, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 112 (1991).
- [172] C. A. Murry, P. L. Gammel, D. J. Bishop, *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 2312 (1990).
- [173] G. J. Dolan, F. Holtzberg, C. Feild, T. R. Dinger, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 2184 (1989).
- [174] R. N. Kleiman, P. L. Gammel, L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, D. J. Bishop, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 2332 (1989).
- [175] 张汉鹤、丁世英、秦正浩、余正, 低温物理学报, **12**, 451 (1990).
- [176] H. H. Zhang, S. Y. Ding, Z. H. Qing, Z. Yu, X. Jin, X. X. Yao, *Physica*, **185—189** (1991).
- [177] Litai Tong, Haiying Hang, Guizi Wang, Shousheng Yan, Cungui Zhang, Jun Xu, Huntao Ren, Ling Xio, Qing He, *Solid State Com.*, **76**, 341 (1990).
- [178] L. Krusin-Elbaum, A. P. Malozemoff, Y. Yeshunrun, D. C. Cronemeyer, F. Hdtzberg, *Phys. Rev. B* **39**, 2936 (1989).
- [179] T. R. Dinger, T. K. Worthington, W. J. Gallagher, R. L. Sanderstrom, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2687 (1987).
- [180] 丁世英, 颜家烈, 史可信, 余正, 重红武, *Modern Phys. Lett.*, **B1**, 309 (1987).
- [181] A. Umezawa, G. W. Grabtree, K. G. Vandervoort, V. Welp, W. K Kwok, J. Z. Liu, *Physica, C* **162—164**, 733 (1989).
- [182] M. Vacenovsky, H. W. Weber, O. B. Hyun, D. K. Finnemore, and K. Mereiter, *Physica, C* **162—164**, 1629 (1989).
- [183] H. Adrian, W. Assmus, A. Hohn, J. Kowalewski, H. Spille and F. Steglisch, *Physica, C* **162—164**, 329 (1989).
- [184] K. Kitazawa, Y. Tomioka, T. Hasegawa, K. Kishio, M. Naito, *Supercond. Sci. Technol.*, **4**, S35 (1991).
- [185] Y. Yeshunrun, A. P. Malozemoff, F. Holtzberg, T. R. Dinger, *Phys. Rev.*, **B 38**, 11828 (1988).
- [186] A. Gupta, P. Esquinazi, H. F. Braun, *Physica*, **B165—166**, 1443 (1990).
- [187] B. Batlogg, T. T. M. Palstra, L. F. Schneemeyer, R. B. Vandover, and R. J. Cava, *Physica*, **C153—155**, 1062 (1988).
- [188] L. Krusin-Elbaum, A. P. Malozemoff, and G. V. Chandrasekhar, *Physica, C* **162—164**, 1553 (1989).
- [189] R. B. Van Dover, L. F. Schneemeyer, E. M. Gyorgy, J. V. Waszczak, *Phys.*

- Rev.*, **B39**, 4800 (1989).
- [190] S. Gygax, W. Xing, O. Rajora, and A. Curzon, *Physica*, **C162—164**, 1551 (1989).
- [191] V. N. Kopylov and I. F. Schegolov, *Physica*, **C162—164**, 1143 (1989).
- [192] V. Welp, W. K. Kwok, G. W. Grabtree, K. G. Vandervoort, J. Z. Liu, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 1908 (1989). (Prog. in HTSC, **24**, 107)
- [193] M. Tinkham 著, 邵惠民等译. 超导电性导论, 科学出版社, 176 (1985).
- [194] P. H. Kes, C. J. Vander Beek, M. P. Maley, M. E. McHenry, M. J. V. Menken, A. A. Menovsky, *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 2383 (1991).
- [195] Z. Hao, J. R. Clem, M. W. McElfresh, L. Civale, A. P. Malozemoff F. Holtzberg, *Phys. Rev.*, **B43**, 2844 (1991).
- [196] T. T. M. Palstra, B. Batlogg, L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 3090 (1990).
- [197] K. A. Muller, M. Tagashige, J. G. Bednortz, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 408 (1987).
- [198] M. Suenaga, D. O. Welch, R. Buchani, *Supercond. Sci. Technol.*, **5**, S1 (1992).
- [199] H. W. Weber, *Physica*, **C185—189**, 309 (1991).
- [200] L. Civale, A. D. Marwick, T. K. Worthington, M. A. Kirk, J. R. Thompson, L. Krusin-Elbaum, Y. Sun, J. R. Clem, F. Holtzberg, *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 648 (1991).
- [201] Y. Yeshurun, A. P. Malozemoff, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2202 (1987).
- [202] 丁世英、张贻瞳, 任洪涛、鹿牧、余正、金新, 低温物理学报, **13**, 281 (1991).
- [203] Donglu Shi, Ming Xu, A. Umezawa, R. F. Fox, *Phys. Rev.* **B42**, 2062 (1990).
- [204] M. Murakami, S. Gotoh, H. Fujimoto, K. Yamaguchi, N. Koshizuga, S. Tanaka, *Physica*, **C185—189**, 321 (1991).
- [205] R. Griessen, J. G. Lensink, H. G. Schnack, *Physica*, **C185—189**, 337 (1991).
- [206] T. K. Worthington, Y. Yeshurun, A. P. Malozemoff, R. Yandrofski, F. Holtzberg, T. Dinger, *J. de Physique*, **C8**, 2053, (1988).
- [207] A. P. Malozemoff, T. K. Worthington, Y. Yeshurun, F. Holtzberg, P. H. Kes, *Phys. Rev.* **B38**, 7203 (1988).
- [208] A. P. Malozemoff, 文献 [141] 92.
- [209] S. Senoussi, *J. Phys. (III)*, France **2**, 1102—1106 (1992).

- [210] L. Klusin-Elbaum, L. Civale, V. M. Vinokur, F. Holtzberg, *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 2280 (1992).
- [211] P. L. Gammel, L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, D. J. Bishop, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 1666 (1988).
- [212] T. T. M. Palstra, B. Batlogg, R. B. Van Dover, L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, *Phys. Rev.*, **B42**, 6621 (1990).
- [213] E. H. Brandt, *Physica*, **C185—189**, 270 (1991).
- [214] J. Pankert, G. Marbach, A. Comberg, P. Lemmens, P. Froning, and S. Ewert, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 3052 (1990).
- [215] Y. Iye, T. Tamegai, H. Takeya, H. Takei, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L1057 (1987).
- [216] M. Tinkham, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 1653 (1988).
- [217] G. W. Crabtree, W. K. Kwok, U. Welp, J. Downey, S. Fleshler, K. G. Vandervort, J. Z. Liu, *Physica*, **C185—189**, 282 (1991).
- [218] P. P. Huebener, F. Kober, R. Gross, H. C. Ri, *Physica*, **C185—189**, 349 (1991).
- [219] M. K. Wu, M. J. Wang, C. C. Chi, F. Holtzberg, *Physica*, **C185—189**, 332 (1991).
- [220] M. P. A. Fisher, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 1156 (1989). M. P. A. Fisher, D. S. Fisher, D. A. Huse, *Physica*, **B169**, 85 (1991).
- [221] R. H. Koch, V. Fogletti, W. G. Gallagher, G. Koren, A. Gupta, M. P. A. Fisher, *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 1511 (1989); S. N. Coppersmith, M. Inui, P. B. Littlewood, *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 2585 (1990).
- [222] P. L. Gammel, *Physica*, **C185—189**, 327 (1991).
- [223] R. Griessen, J. G. Lensink, T. A. M. Schroder, B. Dam, *Cryogenics*, **30**, 563 (1990).
- [224] A. P. Malozemoff, *Physica*, **C185—189**, 264 (1991); A. P. Malozemoff, *MRS Bulletin*, **50**, June (1990).
- [225] H. K. Olsson, R. H. Koch, W. Eidelloth, R. P. Robertazzi, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 2661 (1991).
- [226] C. Dekker, W. Eidelloth, R. H. Koch, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 3347 (1992).
- [227] Y. Y. Xue, Z. J. Huang, P. H. Hor, C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.*, **B43**, 13598 (1991).
- [228] J. M. Kostelitz, D. J. Thouless, *J. Phys.*, **C6**, 1181 (1973).
- [229] B. I. Halperin, D. R. Nelson, *Phys. Rev. Lett.*, **41**, 121 (1978).

- [230] D. R. Nelson, *Physica*, **C162—164**, 1156 (1989); M. C. Machetti, D. Nelson, *Phys. Rev.*, **B42**, 9938 (1990).
- [231] M. P. A. Fisher, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 1156 (1989); M. P. A. Fisher, D. S. Fisher, D. A. Huse, *Physica*, **B169**, 85 (1991).
- [232] V. V. Vinokur *Physica*, **C185—189**, 276 (1991).
- [233] M. V. Feigel'man, et al., *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 2303 (1989). M. V. Feigel'man, V. V. Vinokur, *Phys. Rev.*, **B41**, 8986 (1990).
- [234] A. P. Malozemoff, High Temperature Superconducting Compounds, ed. by S. M. Wang, A. Dasgupta, R. B. Labowitz, TMS Publication, Warrendale PA (1990).
- [235] E. M. Gyorgy, R. B. Van Dover, K. A. Jackson, L-F. Schneetmeyer, J. V. Waszczak, *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 283 (1989).
- [236] 余正、丁世英、颜家烈、任洪涛, *物理学报*, **40**, 634 (1991).
- [237] 丁世英、林建伟、金新、余正、姚希贤、牟惠琳、周廉, *Supercond. Sci. Technol.*, **5** (1991); Gao L. Meng R. L., Xue Y Y, Hor P H, Chu W, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 92 (1991).
- [238] P. H. Kes, J. Aarts, V. M. Vinokur, C. J. Vanderbeek, *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 1603 (1990).
- [239] P. Schmitt, P. Kummeth, L. Schultz, G. Saemann-Ischenko, *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 267 (1991).
- [240] Fu Yaoxian, Yang Hongchuan, et al, Proc. of 1992 Beijing Inter. Conf. of High Tc Supercond, Beijing, May25-29, (1992).
- [241] A. P. Malozemoff, 文献 [141], **1**, 92.
- [242] J. Mannhart, D. Anselmetti, J. G. Bednortz, Ch. Gerber, K. A. Muller, D. G. Schlom, *Supercond, Sci. Technol.*, **5**, S125 (1992).
- [243] H. Ullmaier, Irreversible Properties of Type II Superconductors, Springer-Verlag (1975).
- [244] M. Tinkham, *Physica*, **B169**, 66 (1991).
- [245] M. Tachiki, S. Takahashi, *Solid State Comm.*, **70**, 291 (1989).
- [246] S. Senossi, 文献 [209], 1110.
- [247] M. F. Tai, et al., *Physica*, **B165—166**, 1401 (1990); Khishiol et al., Proc. 3rd Int. Symp. Supercond., Sendai (1990).
- [248] 傅耀先等, *科学通报*, **38**, 1085 (1993).
- [249] K. Watanabe, H. Yamane, H. Kurosawa, T. Hirai, N. Kobayashi, H. Iwasaki, K. Noto, Y. Muto, *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 575 (1989).
- [250] Zhen Lian, Zhang Pingxiang, Ji Ping, Wang Keguang, Wang Jingrong, Wu Xiaozu,

- IEEE. Trans.*, **Mag 27**, 912 (1991).
- [251] S. Jin, T. H. Tiefel, S. Nakahava, J. E. Graebner, H. M. O'Bryan, R. A. Fastnacht, G. W. Kammlott, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 1287 (1990).
- [252] R. B. Van Dover, E. M. Gyorgy, L. F. Schneemeyer, J. W. Mitchell, K. V. Rao, R. Puzniak, J. V. Waszczak, *Nature*, **342**, 355 (1989).
- [253] L. Civale, A. D. Marwick, T. K. Worthington, M. A. Kirk, J. R. Thompson, L. Krusin-Elbaum, Y. Sun, J. R. Clem, F. Holtzberg, *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 648 (1991).
- [254] H. Jiang, Y. Huang, H. How, S. Zhang, C. Vittoria, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 1785 (1991).
- [255] R. Maury, A. R. Fert, J. P. Redoules, J. Ayache, J. Sabras, C. Monty, *Physica*, **C167**, 591 (1990).
- [256] 曾朝阳、史可信、丁世英、余正, 低温物理学报, **15**, 110 (1993).
- [257] J. E. Evetts, B. A. Clozcki, *Cryogenics*, **28**, 641 (1988).
- [258] S. Senoussi, 文献 [209], 1121, 1124.
- [259] S. Senoussi, 文献 [209], 1128.
- [260] D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart, F. K. LeGoues, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 219 (1988); *Phys. Rev.*, **B41**, 4038 (1990).
- [261] P. Chaudhari, *Physica*, **C185-189**, 292 (1991).
- [262] J. Mannhart, C. C. Tsuei, *Z. Physik*, **B77**, 53 (1989).
- [263] S. E. Babcock, X. Y. Cai, D. L. Kaiser, D. C. Larbalestier, *Nature*, **347**, 167 (1990).
- [264] S. Jin, T. H. Tiefel, R. C. Sherwood, M. E. Davis, R. B. van Dover G. W. Kammlott, R. A. Fastnacht, H. D. Keith, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 2074 (1988).
- [265] K. Heine, N. Tenbrink, M. Thoner, *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 2441 (1989).
- [266] M. Murakami, T. Oyama, H. Fujimoto, S. Gotoh, K. Yamaguchi, Y. Shiohara, N. Koshizuaka, S. Tanaka, *IEEE. Trans.*, **Mag 27**, 1479 (1991).
- [267] K. Sato, T. Hikata, H. Mukai, M. Veyama, N. Shibuta, T. Kato, T. Masuta, M. Nagata, K. Iwasa, T. Mitsui, *IEEE Trans.*, **Mag 27**, 1231 (1991).
- [268] 丁世英, 物理学进展, **1**, 39 (1993).

第十四编 金属磁性

翟宏如

引 言

一切物质均有磁性，金属亦是如此。通常所谓的磁性材料与非磁性材料，实际上是指强磁性材料及弱磁性材料。后者的磁化率比前者小 10^4 至 10^{11} 倍。

最早发现的磁性为磁铁矿的强磁性。据说，我国于公元前2500年已开始将磁铁矿应用于指南^[1]。在公元前三到四世纪已有“磁石之取钺（针）”及“慈石召铁”的记载^[2]。希腊 Thales 的著作中指出，公元前600年亦已有磁铁矿吸铁的概念。然而，磁性理论的建立及磁性材料的发展则是近100多年来的事，是与近代工业技术发展相联系的。

人们对于弱磁性的认识只能追溯到十八、九世纪，因为弱磁性的测量需借助于仪器。1845年法拉第建立了对抗磁性与顺磁性的认识，19世纪末居里进一步发现了抗磁磁化率不随温度变化及一些顺磁物质磁化率与温度成反比的居里定律^[3]。20世纪初朗之万用经典统计理论证明了居里定律^[4]，外斯提出分子场假说与磁畴的概念^[5]，并用以解释铁磁性、居里点及在居里点以上顺磁状态的磁化率对温度的依赖性，居里-外斯定律揭开了现代磁学的篇章。

量子力学的出现使人们开始把对物质磁性的认识建立在原子及电子的尺度上。海森伯 (W. Heisenberg)^[6]用静电性的交换作用

对铁磁体中的分子场的性质给出了正确的解释。1936年范弗莱克(J. H. Van Vleck)的著作^[7]已对物质磁性作出相当全面的量子理论阐述。与此同时,磁畴及磁化过程的实验研究和宏观理论逐渐发展。这是与固体结构、特别是微结构密切相关。1948年在前苏联^[8]及1950年在美国^[9]出版的两本铁磁学专著反映出现代磁学的研究,且理论上已相当系统。40年代末及50年代,以铁氧体为代表的亚铁磁体的发现、研究及其应用形成一个热潮,改变了100多年来金属磁性材料独占强磁体领域的局面。强磁材料的研究及应用扩展到绝缘体和化合物,发展到高频和微波领域。60年代后有两个重大突破,即稀土化合物及其合金和非晶态磁性的研究及应用。强磁材料所含元素从3d发展到4f族,稀土-过渡族合金磁性的研究使永磁性能获得巨大提高。非晶合金磁性的发展不仅打破了晶态统一强磁物质的局面,而且开拓了一个优质软磁材料的新领域,发展了新的应用。

近来,一个新的应用领域正在迅猛发展,即各种磁记录材料和新近的磁光记录材料的研究,后者将磁性材料的研究和应用发展到光频领域。同时,薄膜、超薄膜、多层膜、微粒及超微粒材料及其磁性的研究和应用成为又一热点。最近,有机铁磁体及C₆₀化合物铁磁性的发现预示了磁学与磁性材料引人入胜的发展前景。随着丰富的实验事实的不断出现,基本磁性的理论和磁化过程的理论既都在不断开拓发展,又不断在接受挑战 and 更新。

目前,磁学的研究领域十分广泛,遍及了各种元素及其合金和化合物,包括金属、半导体和绝缘体、有机和无机。然而,金属材料仍占有主要的地位。由于多数金属材料为弱磁性,故金属磁性的研究重点集中在与应用有关的强磁性方面。本篇在前三章中将对金属磁性作比较全面的讨论,其后主要篇幅放在金属强磁性物理方面。第三十七、八两章介绍强磁体的内禀磁性及磁化性能的物理原理。第三十九章介绍固体缺陷对磁化性能影响的进展。第四十章对微粒及薄膜等特殊状态下的磁性作简要介绍。在磁性物理方面,金属与非金属有许多共同之处,但也有差别,为了更

好地论述磁性物理；本篇将不完全局限于金属的磁性。

物质磁性依赖于原子结构和原子间的相互作用，后者又依赖于物质的结构和微结构。我们将逐次地讨论物质磁性与原子结构，物质结晶构造和微结构的内在联系，同时适当指出如何根据磁性参量的测试而对物质进行磁性分析。

第三十四章 金属磁性分类及原子磁矩

§ 34.1 物质磁性概论

物质均有磁性，即其在外磁场中恒被磁化而获得磁矩。单位体积的磁矩称为磁化强度 M ，磁化强度与磁场强度的比值被定义为磁化率 χ ，即 $\chi = \frac{M}{H}$ 。它在 CGS 制和 SI 制中均无量纲，其磁感应强度 B 及磁导率 μ 则由以下两式决定：

在 CGS 制中： $B = H + 4\pi M = \mu H$ ， $\mu = 1 + 4\pi\chi$ ；

在 SI 制中： $B = \mu_0 (H + M) = \mu_0 \mu H$ ， $\mu = 1 + \chi$ 。

磁化率有时按单位质量或按每克分子或克原子物质定义，每克物质的磁矩称为比磁化强度，以 σ 表示，克分子或克原子磁化率以 χ_m 及 χ_A 表示。在 CGS 制中， H 的单位为 Oe（奥斯特）（目前已定为非许用单位）， B 和 M 的单位为 Gs（高斯）（目前已定为非许用单位），量纲相同；在 SI 制中， H 的单位为 A/m（安培/米）， M 的单位与 H 相同， B 的单位为 T（特斯拉）， $1\text{A/m} = 4\pi \times 10^{-3}\text{Oe}$ ；对 M ， $1\frac{\text{A}}{\text{m}} = 10^{-3}\text{Gs}$ ； $1\text{T} = 10^4\text{Gs}$ ， $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}\text{H/m}$ （亨利/米），为真空磁导率。有时，将 $J = \mu_0 M$ 定义为磁极化强度，单位为 T。

物质的磁性大体可分为五类，即抗磁性，顺磁性，反铁磁性，铁磁性及亚铁磁性。

抗磁性物质的磁化率为负，其磁化强度 M 与磁化场 H 反向；顺磁性物质的磁化率为正， M 与 H 同向。这两种物质磁化率的数值均很小，约为 10^{-4} — 10^{-3} ；反铁磁性物质的磁化率也为正值，其数亦很小。因此上述三种物质均属弱磁性物质，但反铁磁性物质有磁相变点，称为奈耳点 T_N 。当温度高于 T_N 时，呈顺磁性。当温度低于 T_N 时，原子磁矩自发地反平行排列，或按螺旋形或其他

形式排列，原子磁矩相互抵消。不加磁场时， $M=0$ ，在磁场作用下， M 很小， $\chi \sim 10^{-5} \sim 10^{-4}$ ，是磁有序的弱磁性。由于弱磁性物质的磁化率很小，在常温及通常磁场作用下几乎不随磁场变化，所以常用磁化率的数值作为物质磁性的特征。其直线

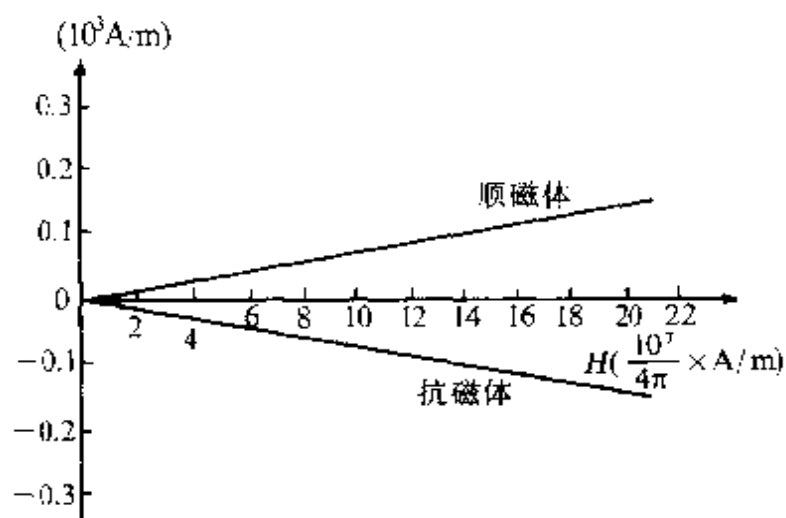


图34.1 弱磁性物质的磁化曲线。

型磁化曲线示意于图34.1。磁化率与温度的关系或几乎与温度无关，或随温度上升而下降，有的物质甚至随温度上升而上升。

铁磁性物质、亚铁磁性物质及反铁磁性物质均为磁有序物质，只有前两种物质属于强磁性物质，它们都有相变点，称为居里点 T_c 。当温度高于 T_c 时，物质呈顺磁性，只有当温度低于 T_c 时才呈铁磁性或亚铁磁性。强磁性的特点是其磁化率远高于弱磁性的磁化率， $\chi \sim 10^6 \sim 10^8$ ，其磁化曲线呈非线性，较易于达到磁饱和，磁化率与磁导率随磁场而变，有磁滞现象等。图34.2和图34.3示出代表性的强磁

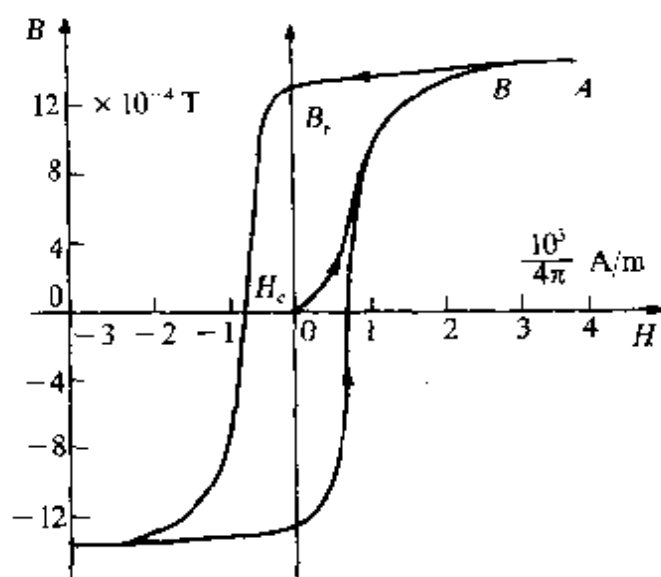


图34.2 铁的磁化曲线和磁滞回线。

于 T_c 时，物质呈顺磁性，只有当温度低于 T_c 时才呈铁磁性或亚铁磁性。强磁性的特点是其磁化率远高于弱磁性的磁化率， $\chi \sim 10^6 \sim 10^8$ ，其磁化曲线呈非线性，较易于达到磁饱和，磁化率与磁导率随磁场而变，有磁滞现象等。图34.2和图34.3示出代表性的强磁

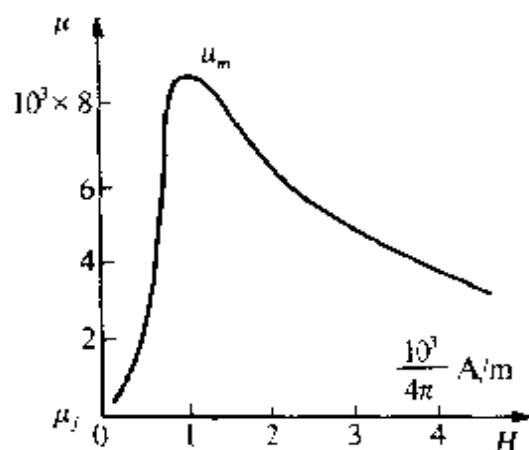


图34.3 铁的磁导率对磁场的依赖性
(μ_i : 初始磁导率; μ_m 最大磁导率)。

性磁化曲线、磁滞回线及磁导率与磁场的关系。强磁性的上述特征来源于自发磁化, 在温度低于 T_c 时, 铁磁物质中的原子磁矩自发平行, 或在能带中正负自旋的电子数不相等, 故不加磁场时出现了不等于零的自发磁化强度 M_s 。亚铁磁性物质常为化合物或合金, 在 T_c 温度以下时, 原子磁矩呈反

铁磁性排列, 即自发的反平行排列或其他类型的自旋排列, 但是或由于原子磁矩大小不等, 或由于排列方式的特殊性, 它们的磁矩没有抵消为零, 其未抵消的净磁矩便导致了自发磁化强度。自发磁化常出现在大块强磁体内的微小区域中, 称为磁畴。未加磁场而强磁体呈磁中性时, 各磁畴中的自发磁化矢量 M_i 是沿着不同方向的, 但合成的总磁化强度为零。加入磁场后, 磁畴重新调整, 导致了强磁物质的磁化及磁化曲线、磁滞回线等特征。

周期表中的金属元素可分为两大类: 简单金属及过渡金属。前者的内层电子填满, 外层价电子形成导带及金属键, 后者的内部有未满的壳层, 过渡族金属共有5个, 即3d族, 4d族, 5d族, 稀土族(4f)及镧族(5f及6d不满)。按磁性可将周期表内的元素分为几个部分。在过渡族的左侧, 碱金属及碱土金属多数为弱顺磁性, 唯一例外的是抗磁性Be, 过渡族金属的右侧, 从Cu, Ag, Au开始向右, 包括一些半金属半导体均为抗磁性, 但简单金属Al为弱顺磁。中间为上述5个过渡族金属, 其中3d族中Fe, Co, Ni为铁磁性元素, Cr与Mn为反铁磁体, 稀土族中Ce, Pr, Nd, Sm, Eu在低温下具有反铁磁体转变。重稀土中前6个均有铁磁转变, 其他过渡族元素均为顺磁体, 它们的磁化率多数较高, 如Pd, V, Pt等, 也有的较

表34.1 元素周期表中金属及半导体的
原子磁化率实验数据^[10]

	I	I						
2	Li ³ 25.2	Be ⁴ -9.02						
3	Na ¹¹ 15.6	Mg ¹² 6						
4	K ¹⁹ 21.5	Ca ²⁰ 44	Sc ²¹ 315	Ti ²² 150	V ²³ 230	Cr ²⁴ 160	Mn ²⁵ 527	Fe ²⁶ —
5	Rb ³⁷ 19.2	Sr ³⁸ 92	Y ³⁹ 191	Zr ⁴⁰ 120	Nb ⁴¹ 120	Mo ⁴² 54	Tc ⁴³	Ru ⁴⁴ 44
6	Cs ⁵⁵ 29.9	Ba ⁵⁶ 20	La ⁵⁷ 140	Hf ⁷² 70	Ta ⁷³ 145	W ⁷⁴ 53	Re ⁷⁵ 68.7	Os ⁷⁶ 7.6
7	Fr ⁸⁷	Ra ⁸⁸	Ac ⁸⁹ (90) (103)	Ku ¹⁰⁴	Ha ¹⁰⁵			
					I	IV	V	VI
2					B ⁵ -6.7	C ⁶ -42		
3					Al ¹³ 16.7	Si ¹⁴	P ¹⁵	
4	Co ³⁷ —	Ni ²⁸ —	Cu ²⁹ -5.4	Zn ³⁰ -16.3	Ga ³¹ 16.8	Ge ³² -8.9	As ³³ -5.5	Se ³⁴ -26.5
5	Rh ⁴⁵ 113	Pd ⁴⁶ 580	Ag ⁴⁷ -21.56	Cd ⁴⁸ -19.6	In ⁴⁹ -12.6	βSn ^{50*} 4.4	Sb ⁵¹ -107	Te ⁵² -40.8
6	Ir ⁷⁷ 25	Pt ⁷⁸ 200	Au ⁷⁹ -29.6	Hg ⁸⁰ -33.8	αTl ⁸¹ -44.0	Pb ⁸² -24.9	Bi ⁸³ -285	Po ⁸⁴
7								

表中为克原子磁化率 $\chi_A \times 10^6$; * αSn 的 $\chi_A = -31.5 \times 10^{-6}$.

低,如 Ru,Os,Ir 等.

下面我们将对金属中的磁性来源及各种磁性的特点与物理原理分别作进一步介绍,以便对磁性物质有更深入的了解和理解.

§ 34.2 原子磁矩

金属由原子组成,为了理解金属的磁性,应该对原子磁性有基本的了解.这里,我们首先讨论孤立原子的磁矩,然后再简单介绍原子在金属中的磁性表现.

原子磁矩有3个来源,即电子轨道运动磁矩,电子自旋磁矩及原子核磁矩.原子核磁矩比前二者约小2000倍,对于宏观磁性而言,可以忽略.

(a) 孤立原子磁矩

(1) 电子轨道磁矩. 若电子态的主量子数为 $n, n=1, 2, 3, \dots$, 相应于电子轨道壳层 K, L, M, \dots , 其角动量取决于轨道量子数 l . 其值为

$$p_l = \sqrt{l(l+1)}\hbar, \quad (34.1)$$

式中: $l = n-1, n-2, \dots, 0, \hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05450 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$ 或 $= 1.05450 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$. 相应的磁矩与角动量方向相反, 其值为

$$\mu_l = \sqrt{l(l+1)}\mu_B, \quad (34.2)$$

μ_B 称为玻尔磁子.

$$\text{CGS 制: } \mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} = 0.9273 \times 10^{-20} \text{ erg/Oe};$$

$$\text{SI 制: } \mu_B = \frac{\mu_0 e \hbar}{2m} = 1.165 \times 10^{-23} \text{ wb} \cdot \text{N}$$

磁矩与角动量的关系为

$$\mu_l = -\gamma_l p_l, \quad (34.3)$$

式中 γ_l 称为旋磁比或磁力比, 其值为

$$\gamma_l = \frac{e}{2mc} (\text{CGS 制}) = \frac{\mu_0 e}{2m} (\text{SI 制}). \quad (34.4)$$

由于轨道角动量的空间量子化, 角动量及磁矩沿某特定方向如磁场方向 Z 的分量决定于轨道磁量子数 m_l , 其值为

$$p_{lz} = m_l \hbar, \quad (34.5)$$

$$\mu_{lz} = m_l \mu_B, \quad (34.6)$$

式中 $m_l = \pm l, \pm(l-1), \dots, \pm 1, 0$.

(2) 电子自旋磁矩. 电子自旋的固有角动量及磁矩分别决定于自旋量子数 $s, s = \frac{1}{2}$

$$p_s = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \sqrt{\frac{3}{4}}\hbar, \quad (34.7)$$

$$\mu_s = 2\sqrt{s(s+1)}\mu_B = \sqrt{3}\mu_B. \quad (34.8)$$

自旋的磁力比为

$$\gamma_s = g_s \frac{e}{2mc} \text{ (CGS 制)} = g_s \frac{\mu_0 e}{2m} \text{ (SI 制)}, \quad (34.9)$$

$\gamma_s = 2\gamma_l$, 或 $g_s = 2$ (按量子电动力学及精确测量, $g_s = 2.003$). 自旋的空间量子化及磁量子数只有两个, $m_s = \pm \frac{1}{2}$.

$$p_{sz} = m_s \hbar = \pm \frac{1}{2} \hbar, \quad (34.10)$$

$$\mu_{sz} = 2m_s \mu_B = \pm \mu_B. \quad (34.11)$$

(3) 原子的总磁矩. 原子的总角动量与总磁矩由所含电子的轨道与自旋的角动量耦合而成. 除重元素外, 多数原子取罗素-桑德 (Russell-Saunders) 耦合, 即 L - S 耦合. 各电子的轨道与自旋角动量先分别合成总轨道角动量 P_L 和总自旋角动量 P_S , 然后两者再合成总角动量 P_J , 即

$$P_L = \sum_i p_l, P_S = \sum_i p_s, P_J = P_L + P_S.$$

总轨道角动量由总轨道量子数 L 决定.

$$P_L = \sqrt{L(L+1)}\hbar, \quad (34.12)$$

L 为各电子的 l 的某种组合, 决定于各电子轨道角动量的空间取向. 若共有 i 个电子, 则 $L = \sum_i m_l$, 其中 l_i 为电子 i 的角量子数, m_{li} 为其磁量子数. 如为两个电子, 则 $L = (l_1 - l_2), (l_1 - l_2) + 1, \dots, (l_1 + l_2)$, 总的轨道磁矩 μ_L 与 P_L 的方向相反, 数值为

$$\mu_L = \sqrt{L(L+1)}\mu_B, \quad (34.13)$$

其在磁场方向的分量为

$$\mu_{Lz} = m_L \mu_B, \quad (34.14)$$

$m_L = \pm L, \pm(L-1), \dots, 0$, 相应于 $(2L+1)$ 个取向.

总自旋角动量为

$$P_S = \sqrt{S(S+1)}\mu_B. \quad (34.15)$$

总自旋磁矩沿 p_s 的相反方向, 其数值为

$$\mu_S = 2 \sqrt{S(S+1)} \mu_B \quad (34.16)$$

S 决定于各电子自旋的合成, 依赖于它们的取向, 故 $S = \sum_i m_{S_i}$, 总自旋磁矩在磁场方向的分量为

$$\mu_{SZ} = 2m_S \mu_B \quad (34.17)$$

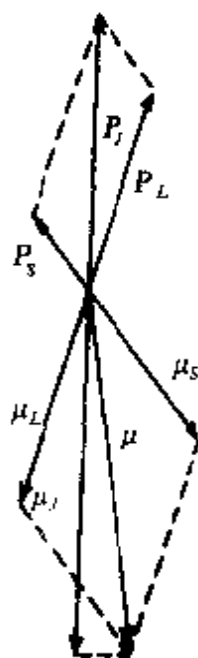
其中 $m_S = \pm S, \pm(S-1), \dots$, 共 $(2S+1)$ 个取向.

原子总角动量决定于总角量子数 J .

$$P_J = \sqrt{J(J+1)} \hbar, \quad (34.18)$$

J 由 L 及 S 合成, 依赖于 P_L 与 P_S 的相对取向, $J = |L-S|, |L-S|+1, \dots, |L+S|$.

原子的总磁矩 μ_J 与 P_J 的方向相反, 但是其数值不等于 μ_L 与 μ_S 的矢量和, 由于 $\gamma_S = 2\gamma_L$, $\mu = \mu_L + \mu_S$ 与 P_L 不在同一直线上, 如图 34.4 所示, P_L, P_S, μ_L 和 μ_S 均绕 P_J 进动, 所以原子的总磁矩 μ_J 为 μ_L 和 μ_S 沿 P_J 方向分量的和.



$$\mu_J = \mu_L \cos(P_L, P_J) + \mu_S \cos(P_S, P_J). \quad (34.19)$$

图 34.4 原子总角动量

与总磁矩的合成.

根据图 34.1 中 P_J, P_S 及 P_L 构成的三角关系可以求得

$$\cos(P_L, P_J) = \frac{L(L+1) + J(J+1) - S(S+1)}{2 \sqrt{L(L+1)} \sqrt{J(J+1)}},$$

$$\cos(P_S, P_J) = \frac{S(S+1) + J(J+1) - L(L+1)}{2 \sqrt{S(S+1)} \sqrt{J(J+1)}}.$$

将上列两个关系式及式 (34.13) 和式 (34.16) 代入式 (34.19) 便可得到

$$\mu_J = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B, \quad (34.20)$$

g_J 称为朗德劈裂因子, 即

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (34.21)$$

原子的磁力比为

$$\gamma_J = g_J \frac{e}{2mc} (\text{CGS 制}) = g_J \frac{\mu_B}{2m} (\text{SI 制}), \quad (34.22)$$

g_J 的数值反映出电子轨道及自旋在原子总磁矩中的比例, 当 $S=0$, 而 $L \neq 0$ 时, $g_J=1, \gamma_J=\gamma_L=\frac{\mu_B}{2m}$; 当 $S \neq 0$, 而 $L=0$ 时, $g_J=2, \gamma_J=\gamma_S=\frac{\mu_B}{m}$; 当 S 和 L 都不为零时, 孤立原子或离子的 g_J 值可以大于或小于 2.

原子总角动量和总磁矩沿磁场的分量与磁场作用能分别为

$$P_{Jz} = m_J \hbar, \quad (34.23)$$

$$\mu_{Jz} = g_J m_J / \mu_B, \quad (34.24)$$

$$E_m = -\mu_J B_0 = -g_J m_J \mu_B H_0, \quad (34.25)$$

$m_J = \pm J, \pm(J-1), \dots$, 共有 $(2J+1)$ 个可能的取向.

以上关于孤立原子磁矩的各个表示式亦都适用于孤立离子.

根据式(34.20)和式(34.24)等, 当原子的 $J=0$ 时, 原子磁矩为零, 常称为非磁性原子. 当原子中的电子壳层均被填满时即属此情况. 当原子的 $J \neq 0$ 时, 原子具有不为零的磁矩, 称为原子的固有磁矩, 这相应于原子中某壳层未充满, 而其 L 与 S 未相互抵消, 即 $L-S \neq 0$ 时的情况. 可以推论, 原子中被填满的电子壳层对原子固有磁矩无贡献, 原子的固有磁矩来源于未充满壳层的电子.

洪德(Hund)法则就是用以确定含有未充满壳层的原子或离子基态的电子组态及其总角动量的几条规则^[1], 简述如下:

(i) 未充满壳层中各电子的自旋取向(m_s)使总自旋量子数 S 最大时能量最低.

(ii) 在满足法则(i)的条件下, 以总轨道角量子数 L 最大的电子组态能量最低.

(iii) 当未充满壳层中的电子数少于状态数一半时, $J = |L-S|$ 能量最低; 超过一半时, $J = |L+S|$ 能量最低.

在应用上述定则时, 以服从泡利原理为前提. 每个由 n, l, m_l, m_s 确定的电子状态中只能有一个电子.

原子状态的量子数常用光谱符号 $^{2S+1}L_J$ 表示, $2S+1$ 表示自旋多重态, L 为 $0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ 时, 分别用 S, P, D, F, H, \dots 表示.

(b) 金属中的离子和电子磁性 原子进入到金属中时, 电子态与孤立原子相比发生了变化, 上述对原子磁矩的讨论不能简单地用于金属. 在金属电子理论中作过一般介绍(本书第一卷44页). 在金属中, 原子的外层电子, 如简单金属中的 s 电子, 为金属集体所公有化, 称为传导电子, 导致了种种金属的特性, 如高的电导率及光反射率等. 传导电子具有特殊的磁性, 将在§35.2中讨论. 简单金属中的原子实或正离子中的电子基本上是局域化的, 其磁性与孤立离子有相似之处. 但原子间的相互作用带来若干变化, 金属中正离子产生的库仑电场, 又称晶体电场, 使离子中外层电子的轨道运动与孤立离子中的电子不完全相同. 例如使其轨道的简并态发生分裂, 依晶场对称性而出现轨道量子化方向, 使轨道磁矩对总磁矩的贡献减小甚至消失, 即所谓轨道矩的淬灭, 并导致磁各向异性, §35.1中关于局域电子抗磁性及顺磁性适用于正常金属中原子实的磁性的解释, 过渡金属的情况较为复杂. 在本书第一卷中曾指出, 过渡金属的 d 电子介于局域态与公有态之间, 造成理论上的困难. 为解释过渡金属的磁性, 局域电子理论与以能带理论为核心的巡游电子模型长期有争论, 且互有成功和缺陷的方面. 现代的实验与理论研究指出, 在 $3d$ 、 $4d$ 和 $5d$ 壳层不满的3个过渡金属中, 除 s 电子公有化成为导带外, d 电子亦有相当程度的公有化而成为能带电子. d 带能量与 s 带能量相接近, 且与费米面接近. 未充满的 d 带电子既参与导电又提供磁性. 中子散射等实验表明, d 电子既有局域成分又有扩展成分. 由于 s 带与 d 带交叠, 原子中的 d 电子与 s 电子按能带能量重新分布, 致使 d 带中电子数及 s 带的电子数与孤立原子中的 d 及 s 壳层中的电子数不相同. 稀土族与锕族金属的 $4f$ 和 $5f$ 壳层电子不满, 这一点与前3个 d 过渡族相似. 其不同之处是, 稀土及锕族中的 f 电子局域化性质远比 d 电子强, 稀土金属的 $4f$ 电子平均半径仅约 $0.05 \sim 0.06\text{nm}$, 远小于1原子半径($0.17 \sim 0.18\text{nm}$), 因而相邻原子的 $4f$ 电子云几不发生重

叠. $4f$ 电子仍保持相当高的局域化. 镧族金属介于 d 过渡金属与稀土金属之间, 轻镧族和过渡族相近, $5f$ 电子公有化成分大, 成为能带. 随 $5f$ 电子数的增加, $5f$ 电子的局域性相应加强. 重镧族金属中 $5f$ 电子基本局域, 与稀土金属相似. 金属中电子间交换作用影响磁性, 并导致几个过渡族金属及稀土族金属成为铁磁或反铁磁金属, 且出现多种磁有序结构, 将在 § 36.1 及 § 36.2 中讨论.

第三十五章 无磁序金属磁性

§ 35.1 局域电子抗磁性及顺磁性

为了得到一个统一的图象,首先按范弗莱克早在60年前给出的关于局域电子抗磁性及顺磁性的量子理论作一简单讨论^[7].

设原子中的电子系统处于一外加均匀恒定磁场之中,其哈密顿量(CGS制)为

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p}_i + \frac{e}{c} \mathbf{A}_i \right)^2 + V + \sum_i \frac{e}{mc} \mathbf{S}_i \cdot \text{curl} \mathbf{A}_i, \quad (35.1)$$

式中 $\mathbf{p}_i = \frac{\hbar}{i} \nabla_i$ 为第 i 个电子的动量算符, \mathbf{S}_i 为电子的自旋算符, V 为电子的静电势, \mathbf{A}_i 为外磁场的矢量势, $\mathbf{H} = \text{curl} \mathbf{A}_i$.

设外磁场沿 Z 轴方向,则 $\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{H} \times \mathbf{r}_i$, $A_{x_i} = -\frac{1}{2} H y_i$, $A_{y_i} = \frac{1}{2} H x_i$, $A_{z_i} = 0$, 代入式(35.1).

可得到

$$\mathcal{H} = \sum_i \left\{ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V \right] + \left[H \frac{e\hbar}{i2mc} \left(x_i \frac{\partial}{\partial y_i} - y_i \frac{\partial}{\partial x_i} \right) + H^2 \frac{e^2}{8mc^2} (x_i^2 + y_i^2) + \frac{e}{mc} H S_{z_i} \right] \right\}. \quad (35.2)$$

式中第一方括弧中为无磁场时孤立原子中电子的动能与势能算符,记为 $\mathcal{H}_0 = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V \right]$. 第二方括弧中的第一项与第三项分别为电子轨道磁矩和自旋磁矩与外磁场作用能的算符,可以合并为一项,记为 \mathcal{H}_1 . 原子磁矩算符记为 μ_z , 则

$$\mathcal{H}_1 = H \frac{e}{2mc} \sum_i (L_{z_i} + 2S_{z_i}) = -H \mu_z. \quad (35.3)$$

式(35.2)中 H^2 项可记为 \mathcal{H}_2 .

$$\mathcal{E}_d = H \frac{e^2}{8mc^2} \sum_i (x_i^2 + y_i^2), \quad (35.4)$$

于是有

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 + \mathcal{E}_p + \mathcal{E}_d$$

通常磁场作用能 $\mathcal{E}_p + \mathcal{E}_d$ 均比 \mathcal{E}_0 小得多, 故可作为微扰项, 用微扰法求系统的能量本征值, 为

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} = E_n^{(0)} + H E_{p_n}^{(1)} + H^2 E_{d_n}^{(1)} + H^2 E_{p_n}^{(2)}, \quad (35.5)$$

式中 $E_n^{(0)}$ 是磁场为零时的本征能量, n 代表原子中与电子能量有关的一组量子数, $E_n^{(1)}$ 和 $E_n^{(2)}$ 为一、二级微扰能的附加项, 其中 $H E_{p_n}^{(1)}$ 为磁场与原子磁矩的作用能 \mathcal{E}_p 相应的一级微扰能, 而 $H^2 E_{d_n}^{(1)}$ 为与 \mathcal{E}_d 相应的一级微扰能, $H^2 E_{p_n}^{(2)}$ 则为与 \mathcal{E}_p 相应的二级微扰能, 亦含 H^2 . 对于量子态为 n 的原子, 磁场作用能有以下三项:

$$\left. \begin{aligned} H E_{p_n}^{(1)} &= -H \langle n | \mu_z^0 | n \rangle, \\ H^2 E_{d_n}^{(1)} &= H^2 \sum_i \frac{e^2}{8mc^2} \langle n | x_i^2 + y_i^2 | n \rangle, \\ H^2 E_{p_n}^{(2)} &= -H^2 \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n' | \mu_z^0 | n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}}, \end{aligned} \right\} \quad (35.6)$$

式中 n' 指激发态, 显然, $n' \neq n$.

故准确到二级近似, 在外加磁场下, 孤立原子的总磁矩为

$$\mu_{nz}(H) = -\frac{\partial E_n}{\partial H} = \mu_{nz}^0 + \mu_{nd} + \mu_m, \quad (35.7)$$

式中

$$\mu_{nz}^0 = \langle n | \mu_z^0 | n \rangle, \quad (35.8)$$

$$\mu_{nd} = -H \sum_i \frac{e^2}{4mc^2} \langle n | x_i^2 + y_i^2 | n \rangle, \quad (35.9)$$

$$\mu_m = 2H \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n' | \mu_z^0 | n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}}, \quad (35.10)$$

其 μ_{nz}^0 为状态 n 下的原子的固有磁矩沿磁场的分量, 在式(34.24)

中表为 $\mu_{Jz} = g_J m_J \mu_B$. 原子固有磁矩在磁场中的取向导致正常顺磁性, 其 μ_{nd} 正比于磁场, 恒为负值, 这是由磁场感生的抗磁性磁矩. μ_{nv} 亦正比于磁场, 恒为正, 为磁场感生的顺磁磁矩. 有别于固有磁矩, 常称为范弗莱克顺磁磁矩, 来源于二级微扰, 乃磁场使电子的激发态 n' 混入所致. 相当于电子云的形变导致的极化.

上述电子系的总能量式(35.5)及式(35.6)和总磁矩式(35.7)至式(35.10)均为量子力学平均值. 为确定物质的宏观磁矩, 应求诸统计物理. 设单位体积中原子数为 N , 温度为 T 而外磁场为 H , 在热力学平衡的条件下原子处于各种量子态 n 的概率按玻耳兹曼统计分布, 设简并度 $g_n = 1$, 其态和函数为

$$Z(H, T) = \left[\sum_n \exp \left\{ -\frac{E_n}{kT} \right\} \right]^N \\ = \left[\sum_n \exp \left\{ -E_n^{(0)} - HE_{dn}^{(1)} - H^2 E_{dn}^{(2)} - H^2 E_{pn}^{(2)} \right\} / kT \right]^N.$$

宏观磁化强度为

$$M = kT \frac{\partial \ln z}{\partial H} = -\frac{N}{Z} \sum_n \frac{\partial E_n}{\partial H} e^{-E_n/kT} = \frac{N}{Z} \sum_n \mu_{nz} e^{-E_n/kT} \\ = \frac{N}{Z} \sum_n (\mu_{nz}^0 + \mu_{nd} + \mu_{nv}) e^{-E_n/kT}. \quad (35.11)$$

磁化率为

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N}{HZ} \sum_n (\mu_{nz}^0 + \mu_{nd} + \mu_{nv}) e^{-E_n/kT}. \quad (35.12)$$

在普通温度及磁场的条件下, E_n 中的各项, 除 $E_n^{(0)}$ 外, 与磁场有关的各项均远小于 kT . 故可将上式中的 $e^{-E_n/kT}$ 展成级数, 并截断, 只取到 H^2 项, 作为近似,

$$e^{-E_n/kT} \simeq e^{-E_n^{(0)}/kT} \left(1 + \frac{\langle n | \mu_z^0 | n \rangle}{kT} + \dots \right), \text{ 经计算得到高温近似}$$

表达式

$$\chi = \chi_p + \chi_d + \chi_{nv}, \quad (35.13)$$

其中

$$\chi_p = \frac{N}{Z_0 kT} \sum_n (\langle n | \mu_z^0 | n \rangle)^2 e^{-E_n^{(0)}/kT}, \quad (35.14)$$

$$\chi_d = -\frac{N}{Z_0} \frac{e^2}{4mc^2} \sum_n \sum_i \langle n | x_i^2 + y_i^2 | n \rangle e^{-E_n^{(0)}/kT}, \quad (35.15)$$

$$\chi_{vv} = \frac{2N}{Z_0} \sum_n \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n' | \boldsymbol{\mu}_Z^0 | n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}} e^{-E_n^{(0)}/kT}, \quad (35.16)$$

式中 Z_0 为 Z 的近似, $Z_0 = \sum_n e^{-E_n^{(0)}/kT}$. n 为表征能态的一组量子数. 上述表式对原子所有状态求和. 实际情况是原子中多数激发态与基态能差远大于 kT , 在通常的热激发下激发态对 χ_p 及 χ_d 贡献很小, 可不考虑, 少数情况, 不同 J 的能差不大, 对 χ_p 有影响. 但对于 χ_{vv} , 式(35.16)为二级微扰项, 激发态才必须考虑, 根据此特点, 可将上式简化为如下常见的形式:

$$\chi_p = \frac{N}{3kTZ_0} \sum_J \langle J | \boldsymbol{\mu}^0 |^2 J \rangle e^{-E_J/kT}, \quad (35.17)$$

$$\chi_d = -N \frac{e^2}{4mc^2} \sum_i \langle n | x_i^2 + y_i^2 | n \rangle, \quad (35.18)$$

$$\chi_{vv} = \frac{2N}{3} \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n' | \boldsymbol{\mu}^0 | n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}}. \quad (35.19)$$

式中 $\boldsymbol{\mu}^0$ 为原子磁矩算符, 不同于以前表式中的 $\boldsymbol{\mu}_Z^0$. χ_p 为原子磁矩取向顺磁磁化率, 强烈地依赖于温度. 只有具有固有磁矩的原子才对 χ_p 有贡献. χ_d 与 χ_{vv} 为与温度无关的抗磁磁化率及范弗莱克顺磁磁化率(一般情况, 热激发态可略去). 二者均来自磁场感生磁矩. χ_d 来自磁场对电子运动的作用——洛伦兹力引起的轨道运动, 各电子的抗磁性相互叠加而不抵消, 故任何材料均有抗磁性, 但由于其数值较小, 容易被磁性原子的 χ_p 所掩盖. 一般, 只有当物质中不含磁性原子时, 才呈现抗磁性. χ_{vv} 来自磁场与磁矩作用的二级微扰——激发态的混入或电子云的形变, 其数值依赖于未微扰前电子波函数的对称性与形状, 如为球对称波函数, 则对此无贡献. 通常, 激发态与基态能差颇大, 故一般 χ_{vv} 的数值亦小, 与 χ_d 相近, 但恒为正, χ_d 及 χ_{vv} 常合并为一项, 记为 $N\bar{\alpha}$, 作为对取向顺磁性的修正, 即

$$\chi = \frac{N}{3kT} \frac{1}{Z_0} \sum_J \langle J | \boldsymbol{\mu}^0 |^2 J \rangle e^{-E_J/kT} + N\bar{\alpha}$$

或

$$\chi = \frac{N \bar{\mu}^2}{3kT} + N\alpha, \quad (35.20)$$

α 的正负依赖于 χ_0 大于或小于 χ_0 的绝对值。 $\bar{\mu}^2$ 为原子磁矩平方的平均值,双横表示量子力学的平均值, $\langle J | \mu^2 | J \rangle$,再经过对不同量子态作统计平均。

(a)局域电子抗磁性 早在本世纪初,朗之万根据洛伦兹电子论对物质抗磁性给出定量解释^[4],用经典理论可得到与式(35.18)几乎相同的表达式。

设原子中电子的轨道角动量 p_l 与磁场 H 作任意角 θ ,其磁矩为

$$\mu_l = -\frac{e}{2mc} p_l,$$

与 p_l 方向相反。磁场对此磁矩产生的力矩为 $\mu_l \times H$,它使轨道矩绕磁场旋进,称为拉莫尔(Larmor)旋进。其运动方程为

$$\frac{d}{dt} p_l = \mu_l \times H$$

或

$$\frac{d}{dt} p_l = \frac{e}{2mc} H \times p_l$$

拉莫尔旋进角速度为

$$\omega_L = \frac{e}{2mc} H, \quad (35.21)$$

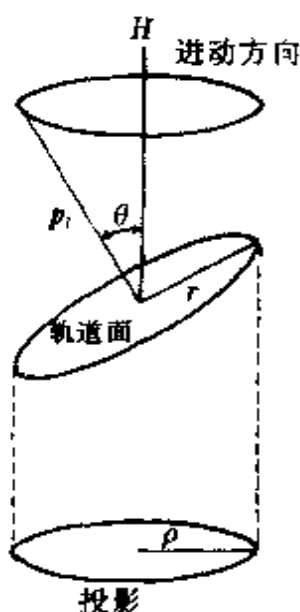
图35.1 电子轨道进动及抗磁性。

如图(35.1)所示。与之相应电子获得附加的角动量及附加磁矩如下:

得附加的角动量及附加磁矩如下:

$$(\Delta \mu)_H = -\frac{e}{2mc} (\Delta P_l)_H = -\frac{e}{2mc} m \omega_L \bar{\rho}^2 = -\frac{e^2}{4mc^2} \bar{\rho}^2 H,$$

式中 $\bar{\rho}^2$ 为电子轨道半径在与磁场垂直的平面上的投影的均方值。设单位体积物质有 N 个原子,每个原子有 z 个电子,则抗磁性磁化率为



$$\chi_d = - \frac{Ne^2}{4mc^2} \sum_i \rho_i^2.$$

上式与式(35.18)十分相似,一般可不考虑原子处于不同量子态的统计平均.对于球对称的电子轨道, $\rho_i^2 = \frac{2}{3} \cdot r_i^2$, 可得常见的表式

$$\chi_d = - \frac{Ne^2}{6mc^2} \sum_i r_i^2 \quad (35.22)$$

将物质常数代入上式,并设 $\bar{r}_i^2 \sim 10^{-16} \text{cm}^2$, 可得克原子磁化率的估计值

$$\chi_{dA} \sim -2.8 \times 10^{-6} z,$$

准确的计算依赖于量子力学对 r_i^2 的计算. 上式的定性结论与实验结果吻合, 这些结论是

(1) 抗磁磁矩 $(\Delta \mu_i)_H$ 与 H 反向而不依赖于 μ_i 的方向, 各电子的抗磁性是叠加的. 抗磁性为物质的共性.

(2) 抗磁磁化率随电子数或原子序数增加而增加. 一般说重原子的 χ_d 数值较大.

(3) χ_d 正比于各电子的轨道半径平方.

图35.2示出了一些原子或离子的 χ_d 与电子数的依赖关系的实验结果. 这些原子及离子均具有填满的电子壳层, 因而表现为抗磁性. 图中的数据表明 χ_d 随 z 增加而上升, 相同 z 的原子及离子的 χ_d 随原子序数增加而减小. 原子序数增加即原子核正电荷数增加, 电子的半径因而减小.

离子的抗磁磁化率的测定只能是间接的, 通过对离子盐的固体或溶液的 χ_d 的测量来推算. 如测量了 Na^+Cl^- , K^+Cl^- , Na^+I^- 及 K^+I^- 的磁化率, 假设各离子磁化率为常数, 不因在不同化合物中而有所改变且服从相加关系, 便可算出各离子的 χ_d . 上述假定并不完全符合事实, 因而为所测定的离子磁化率带来一些不确定性. 对此问题迈伊尔(W. R. Myer)⁽¹¹⁾及多尔夫曼(Ya. G. Dorfman)⁽¹²⁾给出详细讨论, 后者用范弗莱克顺磁磁化率对离子磁化率的相加关系作了修正, 即离子化合物 A^+B^- 的磁化率为

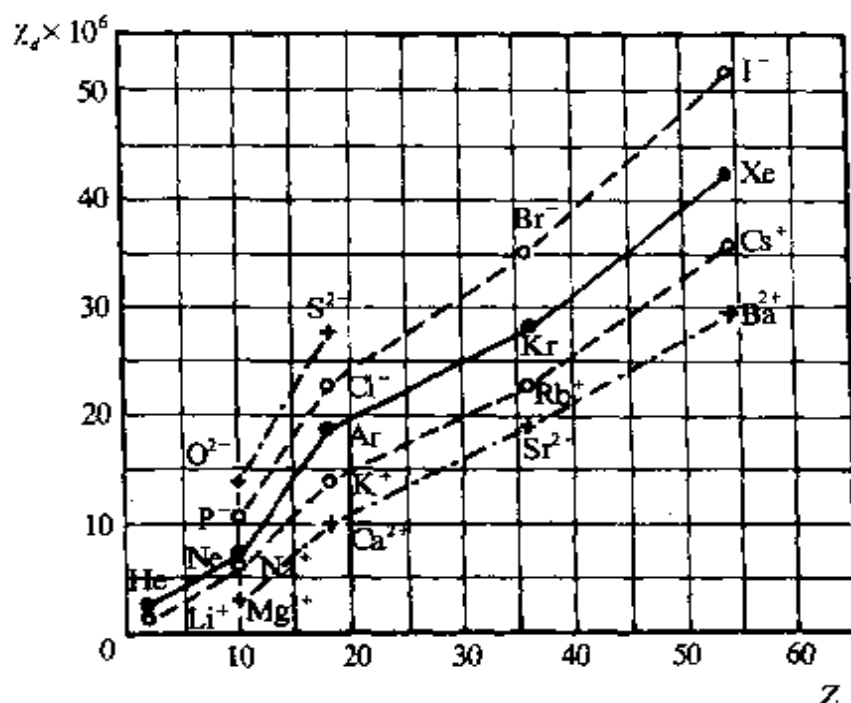


图35.2 一些原子和离子的 χ_d 与原子中电子数 Z 的关系。

$$\chi_d^{AB} = \chi_d^{A+} + \chi_d^{B-} + \chi_{uv}^{AB}.$$

金属离子的磁化率构成了金属磁化率的一个组成部分,金属的原子实呈现离子抗磁性,在分析金属弱磁性时,需要离子抗磁磁化率的数据,一些数据提供在表35.1中⁽¹³⁾.表中为克原子磁化率,带*号者为磁性离子的抗磁部分。

(b)局域电子顺磁性^[7] 这里着重考察原子具有固有磁矩的情况,即 $J \neq 0$,这时,局域电子顺磁性由两部分组成,即取向顺磁性及范弗莱克极化顺磁性,其磁化率的一般表式已由式(35.14)至式(35.19)及式(35.20)给出.由于原子能级的分布随元素而异,金属中原子间存在着不同的相互作用亦随元素而不同,局域电子顺磁性的行为亦有不同的表现.下面对不同宽度的多重能级,晶场效应及原子间相互作用分别进行讨论。

表35.1 离子磁化率

离子	$-\chi_A \times 10^6$	离子	$-\chi_A \times 10^6$	离子	$-\chi_A \times 10^6$	离子	$-\chi_A \times 10^6$
Ag ⁺	24	*Dy ³⁺	19	*Mn ³⁺	10	*Sm ²⁺	23
Al ³⁺	2	*Er ³⁺	18	*Mo ²⁺	31	*Sm ³⁺	20
As ³⁺	9?	*Eu ³⁺	20	*Mo ³⁺	23	Sn ²⁺	20
As ⁵⁺	6	*Fe ²⁺	13	Na ⁺	5	Sn ⁴⁺	16
Au ⁺	40	*Fe ³⁺	10	Nd ³⁺	20	S ₂ ²⁺	15
B ³⁺	0.2	Ga ³⁺	8	Ni ²⁺	12	Ta ⁵⁺	14
Be ²⁺	0.4	*Gd ⁴⁺	20	*Os ²⁺	44	*Tb ⁴⁺	19
Bi ³⁺	25	Hf ³⁺	16	*Os ³⁺	36	*Th ³⁺	23
Bi ⁵⁺	23	Hg ²⁺	37	Pb ²⁺	28	*Ti ³⁺	9
Ca ²⁺	8	*Ho ³⁺	19	*Pd ²⁺	25	*Tm ⁴⁺	18
Cd ²⁺	22	In ³⁺	19	*Pr ³⁺	20	*U ³⁺	46
*Ce ³⁺	20	*Ir ²⁺	42	*Pt ²⁺	40	*V ²⁺	15
Ce ⁴⁺	17	*Ir ³⁺	35	*Re ³⁺	36	*V ³⁺	10
*Co ²⁺	12	K ⁺	13	*Rh ³⁺	22	*W ²⁺	41
*Co ³⁺	10	La ³⁺	20	*Ru ³⁺	23	*W ³⁺	36
*Cr ²⁺	15	*Li ⁺	0.6	Sb ³⁺	17?	Y ³⁺	12
*Cr ³⁺	11	*Lu ³⁺	17	Sb ⁵⁺	14	Yb ²⁺	20
Cs ⁺	31	Mg ²⁺	3	Sc ³⁺	3	*Yb ³⁺	18
Cu ⁺	12	*Mn ²⁺	14	Si ⁴⁺	1	Zn ²⁺	10

(1) 宽多重线能级. 许多元素有此特点. 原子基态与第一激发态的能级差大, $E_f - E_j \gg kT$. 早在1905年朗之万建立的顺磁理论亦基于此. 设所有原子均处于基态 J , 磁场作用能为

$$E_M = -g_J m_J \mu_B H,$$

态和为

$$Z = \left[\sum_{-J}^J e^{m_J x} \right]^N,$$

式中 $x = g_J \mu_B H / kT$.

根据式(35.11),磁化强度为

$$\begin{aligned} M &= kT \frac{\partial}{\partial H} \ln Z = N g_J \mu_B \frac{\partial}{\partial x} \left[\ln \sum_{-J}^J e^{m_J x} \right] \\ &= N g_J \mu_B \frac{\partial}{\partial x} \left[\ln \frac{\text{sh}(J + \frac{1}{2})x}{\text{sh} \frac{x}{2}} \right] \end{aligned}$$

于是得到

$$M = M_0 B_J(\alpha_J), \quad (35.23)$$

式中 $M_0 = N g_J J \mu_B$ 为饱和磁化强度, $\alpha_J = J_x = \frac{g_J J \mu_B H}{kT}$,

$$B_J = \frac{M}{M_0} = \frac{2J+1}{2J} \text{cth} \left(\frac{2J+1}{2J} \alpha_J \right) + \frac{1}{2J} \text{cth} \frac{\alpha_J}{2J} \quad (35.24)$$

$B_J(\alpha_J)$ 称为布里渊函数. 室温下, $kT \sim 5 \times 10^{-14} \text{erg}$, 当 $H \sim 10^4 \text{Oe}$ 时, $\mu_B H \sim 10^{-16} \text{erg}$, 故 $\alpha_J \ll 1$. 将 $B_J(\alpha_J)$ 展为 α_J 的幕级数, 得近似式

$$B_J(\alpha_J) \cong \frac{J+1}{3J} \alpha_J - \frac{J+1}{3J} \frac{2J^2+2J+1}{30J^2} \alpha_J^3. \quad (35.25)$$

取 α_J 的一次项代入式(35.23), 即得到居里定律

$$\chi_p = \frac{C}{T}, \quad (35.26)$$

C 称为居里常数, $C = \frac{N^2 g_J J(J+1) \mu_B^2}{3k}$, χ_p 与 H 无关, 与式(35.20)

第一项相似, 但这里只取基态的原子磁矩

$$\mu_0^2 = g_J^2 J(J+1) \mu_B^2 = p_{\text{eff}}^2 \mu_B^2,$$

p_{eff} 称为有效玻尔磁子数. 可从实验测得的居里常数计算

$$p_{\text{eff}} = \frac{\sqrt{3kCN}}{N \mu_B}. \quad (35.27)$$

由于多重线能差大,因而 χ_m 小,经推导,得

$$N_o = \frac{N\mu_B^2}{6(2J+1)} \left[\frac{F(J+1)}{E_{J+1} - E_J} - \frac{F(J)}{E_J - E_{J-1}} \right], \quad (35.28)$$

式中 $F(J) = \frac{1}{J} [(S+L+1)^2 - J^2][J^2 - (S-L)^2]$.

根据洪德法则,基态的 $J = L + S$ 或 $L - S$,故式(35.28)中的两项之一为零. χ 的一般表示式为

$$\chi = \frac{N^2 g_J J(J+1) \mu_B^2}{3kT} + N_o = \frac{C}{T} + \chi_m. \quad (35.29)$$

情况虽有多种多样,但局域电子顺磁性的来源只有两个:局域磁矩取向顺磁性及范弗莱克顺磁性.当局域磁矩不为零时,磁矩取向顺磁性常占主导地位,而范弗莱克顺磁性只是一个几乎不依赖于温度的修正.局域磁矩取向顺磁性的主要特点是强烈地依赖于温度.温度上升,磁化率下降,这是由于与温度关联的热运动总是干扰磁场对局域磁矩的取向,即影响磁化.在通常条件下,热运动能 kT 远大于磁场与局域磁矩的作用能

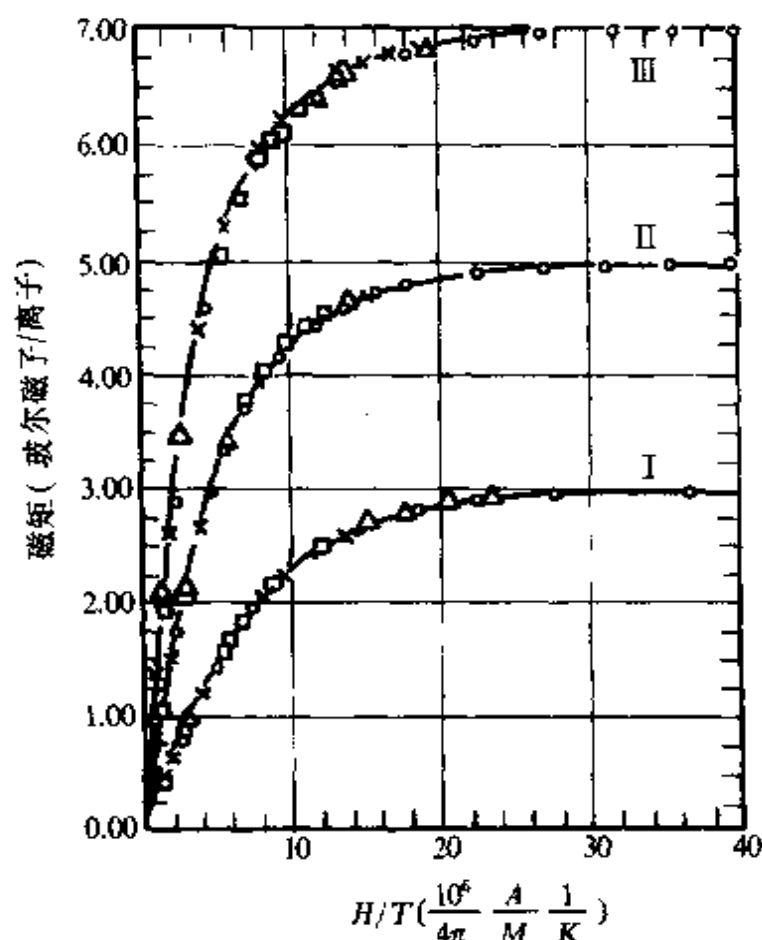


图35.3 顺磁离子的磁化强度与 H/T 的关系.

(I) $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$;

(II) $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$;

(III) $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

$H\mu_B$, 故顺磁性为弱磁性, 其磁化率 χ_P 随温度上升而减小, 符合居里定律

$$\chi = \frac{C}{T}.$$

但在很低的温度及较强的磁场条件下, 也可以得到较大的磁化, 甚至能接近与达到磁饱和. 这时, 在式(35.24)中, $\alpha_J \ll 1$ 的条件不再满足, 居里定律不再适用, 而必须采用式(35.24).

图35.3示出为 Gd^{3+} , Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 的磁化强度对 H/T 关系的实验数据和式(35.24)代表的理论曲线的相互对比. 由图可见, 两者相符情况很好^[11], 这是由于磁性离子处于带有结晶水的盐中, 相互作用微弱, 所以上述局域电子顺磁理论是适用的. 图中的理论曲线均采用 $J=S, L=0$. 对于 Cr^{3+} , $L=0$ 是由于晶场效应的轨道淬灭所致.

(2) 中等多重线能级 $[E_J - E_J \approx kT]$. 由于热激发, 不同 J 的状态按统计分布被占据. 以式(35.26)及式(35.28)为基础, 可得到如下的磁化率表式:

$$\chi = \frac{N \sum_{J=L-S}^{L+S} \{ [g_J^2 \mu_B^2 (J+1) / 3kT] + \alpha_J \} (2J+1) e^{-E_J^{(0)}/kT}}{\sum (2J+1) e^{-E_J^{(0)}/kT}}. \quad (35.30)$$

显然, 上式表示的温度依赖关系 $\chi \cdot T$ 与居里定律不同.

(3) 窄多重线能级 $[E_J - E_J \ll kT]$. 在这个条件下, 磁化率可以进一步简化. 由于原子处于不同 J 的概率几相同, 根据式(35.16), χ_{orb} 趋于零, 因为求和中, $E_J - E_J = -(E_J - E_J)$, 这两项相互抵消. 另一方面, 这时, 可认为 L - S 耦合被破坏, 轨道与自旋磁矩与磁场直接耦合. 于是, 也可得到居里定律式(35.26), 但

$$\left. \begin{aligned} C &= \frac{N \mu_B^2 [L(L+1) + 4S(S+1)]}{3k}, \\ \mu_{\text{eff}}^2 &= [L(L+1) + 4S(S+1)]. \end{aligned} \right\} \quad (35.31)$$

(4) 晶体电场效应及原子磁矩的淬灭. 在图35.3中, Cr^{3+} 的离

子磁矩取 $2S\mu_B$, 即 $J=S$ 时, 理论才能与实验一致. 铁族原子在固体大多与此相近. 称为轨道矩的淬灭, 包括完全或部分淬灭, 乃晶体电场效应所致.

在固体中, 原子或离子并非完全孤立, 它们不可避免地受到邻近离子产生的不均匀电场作用. 对局域电子, 常称为晶体电场, 它具有与晶格相同的对称性. 对传导电子, 常称为周期静电势, 亦具有晶格对称性, 它们对电子空间运动都有影响.

在自由原子中, 电子受中心静电场及电子间库仑场作用. 使电子的轨道及自旋角动量耦合成 P_L 及 P_S . 其基态遵守洪德法则第 1, 2 条. 电子的轨道与自旋的耦合能使 P_L 和 P_S 耦合成 P_J , 其基态遵守洪德法则第 3 条. 在固体中, 晶体电场引起电子运动的变化及原子角动量及磁矩的种种变化, 视晶体电场的相对强度而不同. 表 35.2 列出属于不同过渡族的离子的电子间库仑能, 晶场能, 自旋-轨道作用能的范围及对磁矩的不同影响.

表 35.2 几个过渡族离子的晶场能及其他有关能量范围⁽¹⁵⁾

离子	库仑能差	晶场能	$L-S$ 能*	对磁矩的影响
铁族	$10-40 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$	$10-20 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$	$100-800 \text{cm}^{-1}$	轨道磁矩有淬灭 ($L_z \sim 0, J \sim S$)
钪族	$5-20 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$	$20-40 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$	$400-2000 \text{cm}^{-1}$	轨道与自旋磁矩均有淬灭, 低自旋态
铂族	$5-20 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$	$20-40 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$	$800-5000 \text{cm}^{-1}$	同二
稀土族	$5-40 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$	$\sim 200 \text{cm}^{-1}$	$600-3000 \text{cm}^{-1}$	总磁矩低温下有淬灭

* $1 \text{cm}^{-1} = 1.439 \text{K} = 1.986 \times 10^{-16} \text{erg} = 1.240 \times 10^{-4} \text{eV}$.

按上述三种能量的相对大小, 可分为三类

(i) 铁族离子, 中等晶场. 磁性材料中多含有铁族离子, 铁族离子也最早受到详细的研究. 由于 $3d$ 电子几乎完全暴露在晶场的直接作用下, 晶场能大于轨道-自旋耦合能; 一般, 又小于电子间库仑作用能. 各个电子的轨道与自旋角动量仍分别耦合, 用 L 及 S 表

征,保持自由原子的数值,但它们的方向受到晶场很大的影响.轨道-自旋耦合受到破坏,不足以使 P_L 与 P_S 耦合成总角动量,不存在表征总角动量的量子数 J . 对于自由原子,不同 M_L 的状态具有不同的电子云分布和轨道角动量空间取向.略去 $L-S$ 耦合时,它们的能量相同,为 $(2L+1)$ 简并态.在外磁场中,原子轨道矩在磁场方向的分量由 M_L 决定,最大值为 L . 然而,在具有某种空间对称性的晶场作用下,这些简并态发生能级分裂.一般来说,晶场下被分裂后的原子态为不同 M_L 的零级波函数的线性组合, M_L 不再是晶场原子态的运动常数.沿磁场方向的磁矩分量由平均值决定,可得到一平均 $\langle M_L \rangle$, 其值比自由原子的 M_L 的最大值 L 要小,甚至为零.这就是原子轨道角动量的部分或完全淬灭.实际上在固体中,铁族离子的轨道矩常大部被淬灭,因而常取 $J \sim S$, 而旋磁比因子 $g \sim 2$.

为了给出一个更清晰的晶场效应的物理图象,图35.4示出 $3d$ 电子在立方晶场中的五种状态的电子云分布,图中并示出立方晶格的正离子位置,这5个电子态的波函数为

$$\left. \begin{aligned} \phi_1 \sim Y_{xy} &= \frac{1}{2} (Y_{2,2} - iY_{2,-2}) \sim \sin^2\theta \sin^2\varphi = \frac{xy}{r^2}, \\ \phi_2 \sim Y_{yz} &= \frac{1}{2} (Y_{2,1} - iY_{2,-1}) \sim \sin\theta \cos\theta \sin\varphi = \frac{yz}{r^2}, \\ \phi_3 \sim Y_{zx} &= \frac{1}{2} (Y_{2,1} + iY_{2,-1}) \sim \sin\theta \cos\theta \cos\varphi = \frac{zx}{r^2}, \\ \phi_4 \sim Y_{x^2-y^2} &= \frac{1}{2} (Y_{2,2} + iY_{2,-2}) \sim \sin^2\theta \cos^2\varphi = \frac{1}{r^2} (x^2 - y^2), \\ \phi_5 \sim Y_{z^2} &= Y_{2,0} \sim (3\cos^2\theta - 1) = \frac{1}{r^2} (3z^2 - r^2). \end{aligned} \right\} \quad (35.32)$$

它们是具有不同 $m_l (=0, \pm 1, \pm 2)$ 的角度波函数, Y_{τ, m_l} 的线性组合. 对于自由原子,这5个波函数与 Y_{2, m_l} 均为本征态,且均为简并态.但在正离子造成的立方晶场中, Y_{xy} , Y_{yz} 及 Y_{zx} 的电子云与正离子错开,静电势能较高,而 $Y_{x^2-y^2}$ 和 Y_{z^2} 接近正离子,静电势能较

低, 于是5个简并能级分裂成两组, 高能级为三重态(记作 Γ_5), 低能级为双重态(Γ_3), 如图35.4所示. 若晶场来自负离子, 则相反. 能级分裂的大小与晶场强度、对称性及波函数(包括径向波函数的延伸)有关. 晶场中的电子状态不具有确定的 m_l 是显然的. 式(35.32)代表的5个晶场波函数, 除 Y_{z^2} 外, 都不是 $p_{12} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$ 的本征函数, 且每个状态的轨道角动量分量的平均值, $\langle \phi_i | \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} | \phi_i \rangle$ 均为零. 若 d 电子只有一个 $3d^1$, 在负离子产生的立方晶场中, 这个电子将等概率地占据晶场基态 Γ_5 (三重态). 可以证明, 其平均轨道矩分量 $\bar{m}_l = 1$, 比 $l=2$ 减小一半. 反之, 若占据 Γ_3 (双重态), $\bar{m}_l = 0$, 前者为部分淬灭, 后者为全部淬灭. 若晶场还有更低对称性的分量, 如立方对称的晶格发生四方的变形或次近邻产生三角对称的附加晶场等, 能级可能进一步分裂, 轨道矩发生进一步淬灭.

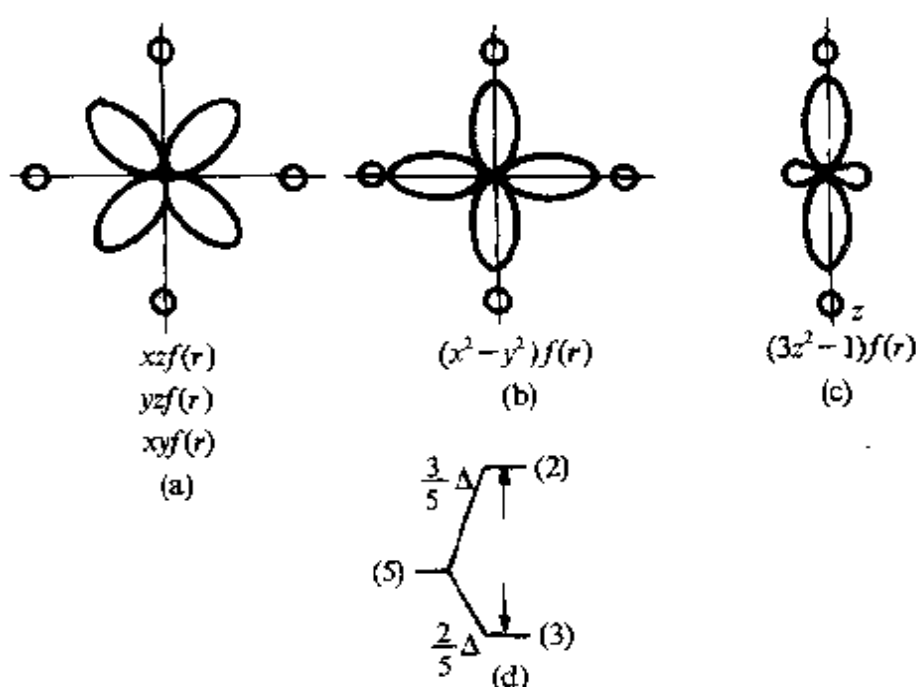


图35.4 $3d$ 轨道在立方晶场中的电子云分布和能级分裂.

应当指出, 轨道-自旋耦合虽然不能使在晶场中的铁族离子的 L 与 S 耦合成 J , 但其二级微扰可使原子的电子云形变而极化, 即

激发态混入,因而引进附加的轨道角动量及磁矩.微量地影响轨道矩的淬灭.例如基态为单态时,不论是由于原子的 $L=0$ (S 态)或晶场基态为单态,由于 L - S 耦合,其轨道磁矩也不完全等于零.换言之,使 g 因子不完全等于2. g 因子的改变 Δg 约为^[15]

$$\Delta g \approx \frac{c\lambda}{\Delta E}, \quad g-2 \approx \frac{\lambda}{\Delta E},$$

式中 c 为约1—10的常数, λ 为轨道-自旋耦合因子, ΔE 为晶场能级分裂的能差 $E_n - E_o$. 对于铁族, $\lambda \sim 10^2 - 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta E \sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta g \sim 10^{-1} - 10^{-3}$. 这就是为什么离子 Fe^{3+} 及 Mn^{2+} (S 态)的 g 值不等于2的一个原因.

(ii) 稀土离子,弱晶场. 与 d 电子情况不同, $4f$ 电子受 $5s$ 及 $5p$ 电子屏蔽,且 $4f$ 电子云的分布非常局域在半径很小的范围内,其晶场能比 L - S 耦合能低. 稀土离子的 L 、 S 及 J 仍遵守洪德法则. 其相应的角动量和磁矩的绝对值与自由原子相同,然而原子总角动量及总磁矩的空间取向受到影响. 在自由原子状态下,不同 M_J 的状态具有不同的电子云角分布及角动量空间取向,但能量相同,为 $(2J+1)$ 度简并态. 在具有某种空间对称的晶场作用下,这些简并的能级发生分裂. 一般来说,晶场下稳定的原子态为不同 M_J 的原波函数的线性叠加. M_J 不再是运动常数. 沿磁场方向的角动量及磁矩分量不再有确定数值. 其平均值 $\langle M_J \rangle$ 比之于自由原子时 M_J 的最大值, J 有所下降,甚至为零. 这就是总磁矩的部分或完全淬灭. 对稀土离子,晶场能约 200 cm^{-1} , 相当于 280 K 时的 kT , 故只有在低温下,稀土离子的晶场效应才显示出来. 图35.5示出两种含水稀土硫酸盐的 $\frac{1}{\chi} - T$ 关系曲线. 设在晶场作用下,低温时,离子处于晶场基态. Pr^{3+} 为 $4f^2$, $J=4$, 基态为单态,一级近似下的原子磁矩为零. 低温下只有二级近似的 χ_m 的贡献. Nd^{3+} 为 $4f^3$, $J = \frac{9}{2}$, 晶场基态为双态. 根据此模型的理论计算结果为图中的实线^[13], 与实验颇一致.

铜族离子介于铁族与稀土之间. 实验发现,当 $5f$ 电子数为1—

2时,与3d族相似, $J \sim S$,轨道矩被淬灭.当5f电子增多时,与稀土相似,角量子数仍保留为定值.

(iii) 钼族及铂族,强晶场.这里4d和5d电子与3d相似,直接暴露在晶体电场中,而它们的电子云分布又较3d向外扩展,即平均半径大,因而晶场效应更强.在许多场合下,甚至大于电子间库仑作用,因而影响了洪德法则第1,2条.在第(i)节,曾论及d电子在立方晶场中电子轨道的5个能级分裂成 Γ_5 及 Γ_3 .在负离子晶

场作用下, Γ_5 三重态为基态,在那里,由于晶场分裂小于电子间库仑作用能,3d壳层中电子的分布仍遵守洪德法则的1,2条.以 Fe^{3+} 为例,为 $3d^5$.按S最大,5个电子将占据3个 Γ_5 态及2个 Γ_3 态,而它们的s均为 $+\frac{1}{2}$,满足S最大的要求,降低了电子间较大的交换作用能.而钼族的 Ru^{3+} 则不同,由于其5个4d电子受到更强的晶场作用,其轨道态的分裂大于电子间库仑作用能.这5个d电子占据了5个 Γ_5 的状态.按泡利原理,其s分别为 $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$,使 $S = \frac{1}{2}$,使自旋矩降低.由此可见,强晶场效应不仅使轨道矩发生淬灭,而且使自旋矩亦有淬灭.有时,人们称这种淬灭的自旋为低自旋态.实际上在化合物中,如有相当大的共价键成分,铁族离子也会由于强晶场而处于低自旋态^[17].另一方面,4d及5d电子具有较强的轨道-自旋作用,使其轨道矩不易完全淬灭,残余轨道效应

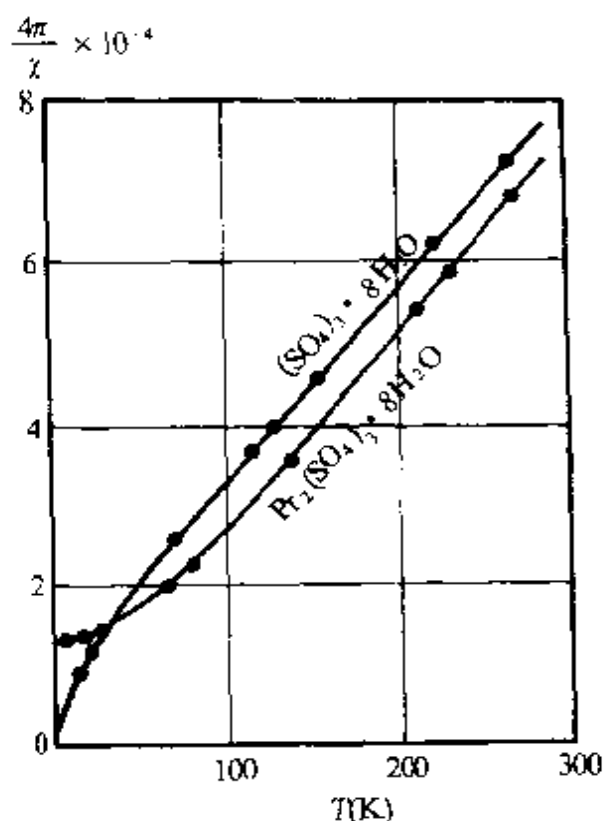


图35.5 两种稀土盐的 $\frac{1}{\chi}-T$ 关系曲线.

较大.

(5)居里-外斯定律,磁性离子间的相互作用.许多物质的顺磁磁化率服从居里-外斯定律

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} \quad (35.33)$$

只有磁性离子被充分稀释使 $\theta_p \rightarrow 0$ 时,居里定律才成立.然而居里-外斯律只是一个近似的关系式,适应于一些材料及一定温度范围.当温度在 θ_p 附近时,该式与实验有偏离.原理上,该关系式只适用于具有局域电子磁矩的取向顺磁性,如含过渡族和稀土离子的非金属化合物,大部分稀土金属,具有巡游电子性质的 Fe, Co, Ni 等磁有序金属在居里温度以上的磁化率也近似地服从居里-外斯定律.但多数过渡族顺磁金属不遵守居里-外斯定律.

居里-外斯定律可能的物理机制有如下3种:

- (i)磁性离子间的交换作用.
- (ii)磁性离子间的磁相互作用.
- (iii)晶体电场效应.

磁相互作用很低,仅约1K.因此,磁性离子间的交换作用和晶体电场效应是主要的,可以通过观察 θ 是否随磁性离子浓度不同而变化来鉴别 θ 的来源是交换作用或晶场效应,前者随磁性离子浓度降低而减小.

通常引入一个内场,常称为分子场 H_M 来代表磁性离子间的相互作用以解释居里-外斯定律.设分子场 H_M 正比于磁化强度 M , $H_M = \lambda M$, λ 称为分子场常数,总磁场为外磁场 H_e 与 H_M 之和,即

$$H = H_e + \lambda M, \quad (35.34)$$

代入式(35.26),得到

$$M = \frac{C}{T} (H_e + \lambda M) = \frac{N\mu_B^2}{3kT} g^2 J(J+1) (H_e + \lambda M),$$

整理后即得到居里-外斯定律

$$\chi = \frac{M}{H_e} = \frac{C}{T - \lambda C} = \frac{C}{T - \theta_p}, \quad (35.35)$$

式中 C 仍为

$$\left. \begin{aligned} C &= \frac{Ng_J^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k}, \\ \theta_p &= \lambda C = \lambda \frac{Ng_J^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k}. \end{aligned} \right\} \quad (35.36)$$

分子场主要来自磁性离子间的交换作用,这方面的内容将在后面讨论.

§ 35.2 传导电子抗磁性及顺磁性

在金属中,除正离子的局域电子磁性外,传导电子也提供磁性,在许多金属中,传导电子的磁性甚至是主要的.与局域电子一样,传导电子既具有抗磁性又提供顺磁性.局域电子的抗磁性来自电子轨道的拉莫尔旋进,传导电子的抗磁性来自传导电子的回旋运动,局域电子的顺磁性来自电子轨道及自旋磁矩的取向及轨道电子云的形变极化,传导电子的顺磁性来自传导电子自旋取向及其空间电子云的形变极化,实验表明简单金属或为顺磁或为抗磁性(见表35.1),其磁化率几乎不随温度变化,且数值较小;过渡金属均为顺磁性,不少为较强的顺磁体,且磁化率大多随温度而变,有的依赖性很强^[18,19],如图35.6.下面将分别介绍传导电子的抗磁性与顺磁性的原理,以对金属弱磁性的特点给以解释.

(a) 传导电子抗磁性. 德哈斯-范阿尔芬效应 首先考虑自由电子.在磁场作用下,运动着的电子受洛伦兹力的作用,作螺旋形运动,称为回旋运动,螺旋轨道的轴与磁场平行,在垂直于磁场的平面上,运动轨迹的投影为圆形.不难证明,圆的半径及回旋运动的角频率分别为

$$R = \frac{mc}{eH}V, \omega_c = \frac{e}{mc}H, \quad (35.37)$$

ω_c 称为回旋共振(cyclotron resonance)频率.为拉莫尔旋进频率的两倍.电子的这个圆运动产生一附加磁矩,其方向总是与磁场相反.这就是传导电子抗磁性的来源,但根据经典理论,具有回旋运

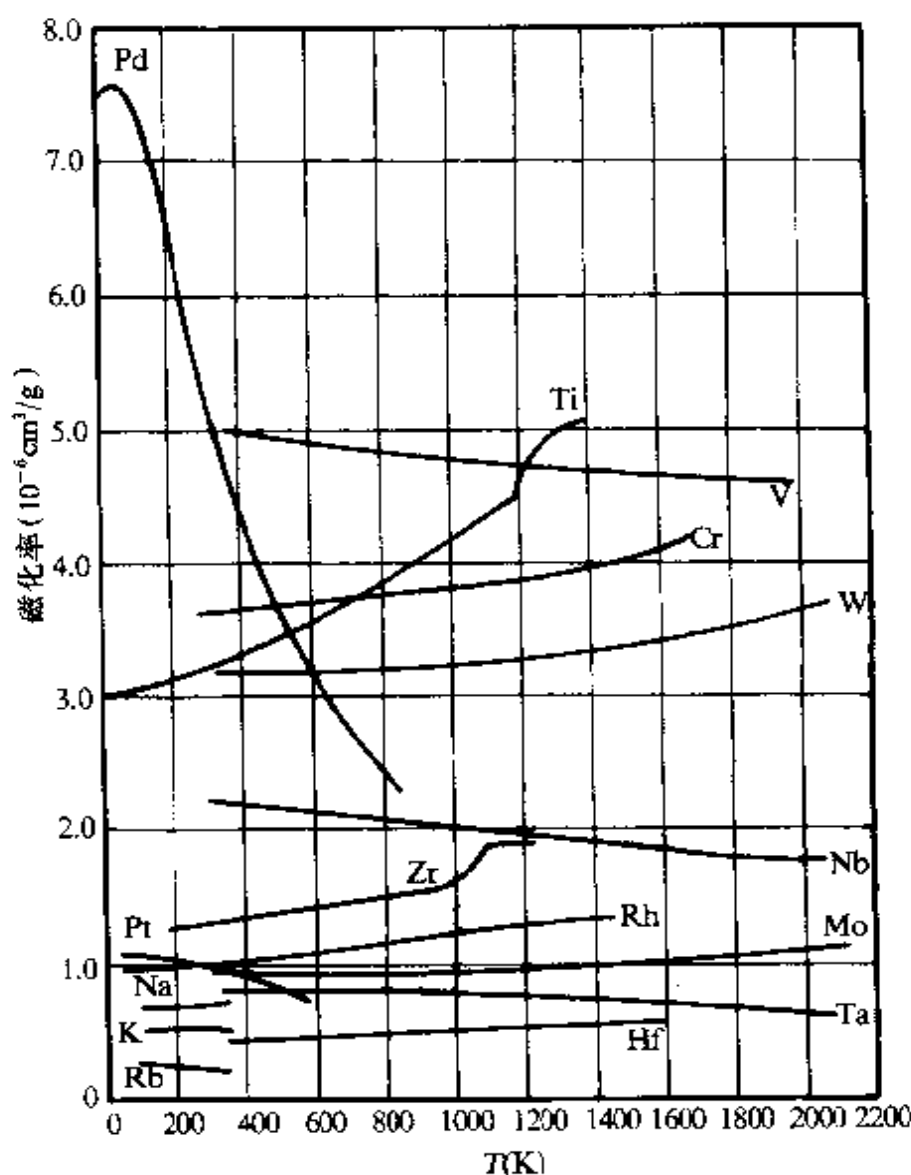


图35.6 金属磁化率与温度的依赖关系曲线。

动的电子的集合体并不导致宏观抗磁性. 磁场改变了电子运动的方向, 而不改变速度的数值, 即不改变其动能. 因此, 在热平衡条件下, 电子能量的统计分布不因加入磁场而变化, 与磁场无关, 故总磁矩 $M = -\frac{\partial E}{\partial H} = 0$. 朗道^[20]最早发现, 传导电子的抗磁性来自上述回旋运动的量子效应, 此量子效应使磁场作用下的自由电子系的能量依赖于磁场, 因磁场而稍增加, 导致微弱的抗磁性.

设磁场 H 沿 Z 轴. 电子的回旋运动在 $x-y$ 平面上的圆运动, 相当于两个互相垂直的线性谐振运动, 按量子力学, 电子的谐振运

动的能量是量子化的,可能的能量为

$$E_{\perp} = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_c = (n + \frac{1}{2})2\mu_B H, \quad (35.38)$$

$n=0, 1, 2, \dots$. 上式的物理意义是将未加磁场时自由电子系的准连续能谱〔见本书第一卷45页式(2.17)〕变为分立的能级,称为朗道能级.

$$E_n = \frac{p_z^2}{2m} + 2\mu_B H (n + \frac{1}{2}),$$

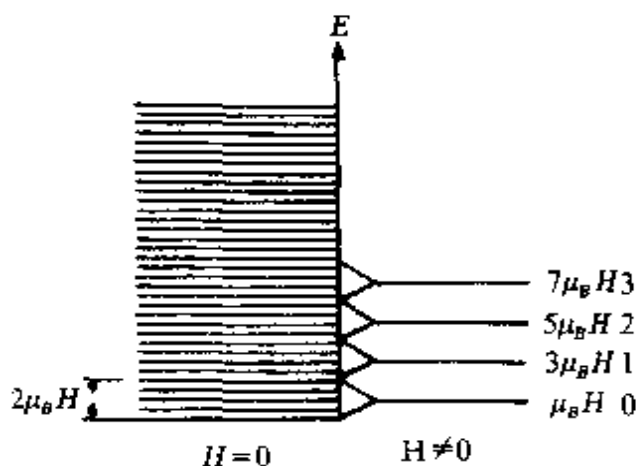


图35.7 磁场作用下形成的朗道能级.

如图35.7所示,左侧阴影表示 $H=0$ 时的连续谱,右侧为 $H \neq 0$ 时的朗道能级,相邻两能级之间的能差为 $2\mu_B H$.

可以看到,当 $H=0$ 时处于能量范围 $2\mu_B H$ 中的状态,在 $H \neq 0$ 时处于同一能级上.例如,在图中的能带底的0至 $2\mu_B H$ 范围的准连续能级(左侧)在磁场下均处于同一简并能级,其 $n=0$. 能量均为 $E_{\perp} = \mu_B H$. 原处于比该能级低的能态,在磁场作用下,能量提高到 $\mu_B H$,而原来在比该能级高 $\mu_B H$ 范围中的能态的能量均降低到 $\mu_B H$. 如在此能级上下 $\pm \mu_B H$ 范围中的连续能态均被电子占满,则能级的分裂,但并不导致这些电子总能量的变化.以此类推,对 $n=1, 2, \dots$ 等能级均如此. 总之,若不考虑热激发,则对于具有高传导电子浓度的金属,能带中大部能级均被占满. 大部分电子的总能量不因磁场使能级分裂而改变. 只有那些处于费米面附近的电子的总能量因磁场使能级分裂而升高,从而导致抗磁性,金属中费米能 $E_F \gg kT$, 故自由电子抗磁性数值很小,且几乎不依赖于温度. 用费米分布,经推导,可以得到自由电子抗磁磁化率为^[21]

$$\chi_{de} = -\frac{1}{2} \frac{n\mu_B^2}{kT_F} = -\frac{4m\mu_B^2}{h^2} \left(\frac{\pi}{3} \right)^{2/3} n^{1/3}, \quad (35.39)$$

或考虑到温度依赖性

$$\chi_{de} = -\frac{1}{2} \frac{n\mu_B^2}{kT_{F_0}} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_{F_0}} \right)^2 \right], \quad (35.40)$$

此表式的推导可在磁学专著中找到^[1,21,22], 式中 n 为单位体积中的电子数, E_{F_0} 为 0K 时的费米能, T_{F_0} 为相应的费米温度, $kT_{F_0} = E_{F_0}$, 一般金属的 $n \sim 10^{22} \text{cm}^{-3}$, $E_{F_0} \sim 3 \text{eV}$, $T_{F_0} \sim 3.5 \times 10^4$. 可见, χ_{de} 对温度的依赖性很微弱, 且 χ_{de} 的数值约 $10^{-6} \sim 10^{-7}$, 与若干简单金属的特点一致.

然而, 金属中的传导电子并非完全自由, 除局限在金属样品的体积中外, 还受到正离子组成晶格的周期静电势的作用, 使传导电子的运动, 能量动量的色散关系及费米面的形状等与自由电子模型时不同. 经计算, 可得一般表式^[21,23]

$$\chi_{de} = \frac{e^2}{12\pi\hbar^2 c^2} \int \left[\frac{\partial^2 E}{\partial K_x^2} \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial K_y^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial K_x \partial K_y} \right)^2 \right] \frac{\partial f}{\partial E} d\mathbf{K}, \quad (35.41)$$

式中 E 为电子能量, E 为波矢量 K_x, K_y 及 K_z 的函数, 而准动量 $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$, f 为费米分布函数, 磁场作用于 Z 方向. 若为自由电子, $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ [见本书第一卷, 式(2.17)], 取零级近似, 上式可转化为式

(35.39). 从上式可见, χ_{de} 与费米面的曲率相关, 在金属中费米面可能具有复杂的形状, 因此其曲率可有很大的变化, 在布里渊区边界能带隙附近, 曲率可以很高, 因而传导电子抗磁磁化率也可以有很高的数值. 另一方面, 有效质量 m^* 的倒数与 $E-k$ 关系的曲率相关, 曲率大即有效质量小. 按有效质量近似, $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$, 式(35.39)

中, μ_B 中的 m 应取 m^* , 因该式中的 μ_B 并非电子自旋磁矩, 而来自回旋运动, 故

$$\chi_{de} = -\frac{1}{2} \frac{n\mu_B^2}{kT_{F_0}} \left(\frac{m}{m^*} \right)^2 = -\frac{4\mu_B^2}{\hbar^2} \left(\frac{\pi}{3} \right)^{\frac{2}{3}} m^* n^{\frac{1}{3}} \left(\frac{m}{m^*} \right)^2. \quad (35.42)$$

金属铋的能带接近填满, 故具有大的费米面曲率和小的有效质量, m/m^* 约 0.003^[15], 因而具有很高的抗磁性磁化率.

德哈斯-范阿尔芬 (de Haas-Van Alphen)^[21] 在 30 年代初最早发现, 在低温下金属铋的抗磁磁化率随磁场改变呈周期性的振荡, 后来发现多种抗磁及

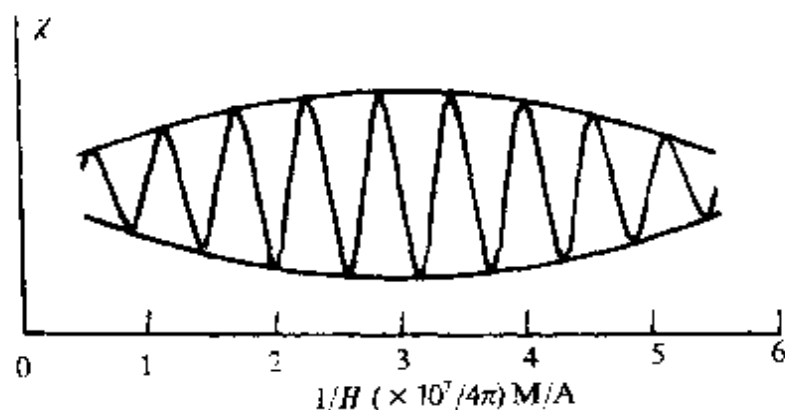


图 35.8 铋的磁化率随磁场的变化, 磁场与六角轴成 20° C.

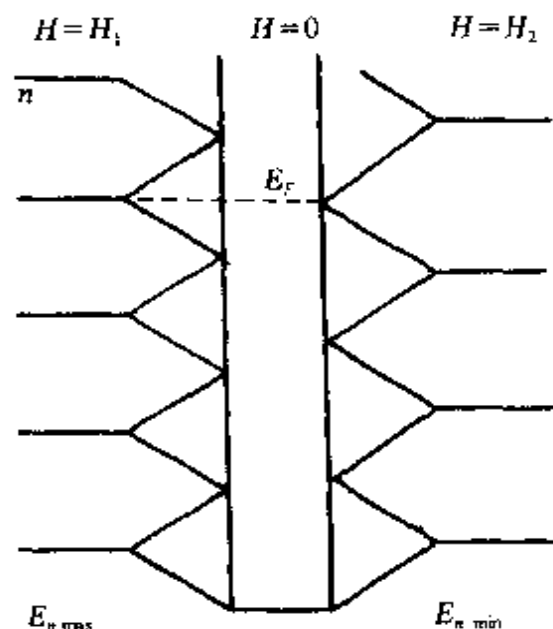


图 35.9 朗道能级随磁场变化而变动的示意图.

顺磁金属有此现象, 图 35.8 所示的为铋的磁化率与磁场的关系的实验结果^[25], 这个现象是磁场作用下能级分裂形成朗道能级的表现之一. 其物理图象可以结合图 35.8 给以说明. 我们曾指出, 在低温下, 能带中大部分能级均被电子占满, 这些电子的总能量不因磁场使能级分裂而改变. 只有那些处于费米面附近的电子的能量因磁场使能级分裂而升高, 分裂后能级的间隔 $2\mu_B H$ 随磁场增加而增大, 朗道能级的简并度亦随磁场增加而增大. 因而费米面

与朗道能级的相对位置亦随之而变化, 如图 35.9 所示. 当磁场使某朗道能级 (n) 恰与费米面重合时 (H_1), 电子能量最高. 当磁场增加至 H_2 , 使朗道能级向上移动, 费米面能级 E_F 正好在相邻两分立能级的中点. 这时, $H=0$ 时的费米面向下移动 $\mu_B H$, 原费米面以下 $\mu_B H$ 范围中的电子均处于此 ($n-1$) 朗道能级上, 能量有所降低, 但此能级上的另一半电子的能量是升高的, 二者正好抵消. 故这

时, H_2 的作用不改变电子总能量, 处于能量最低的状态. 磁场使费米能级不与朗道能级或其间隔中点重合时, 总能量有所增加, 但不是最高, 故电子系总能量随磁场增加而周期性地变化. 绝对零度时, 磁矩 $M = -\frac{\partial E}{\partial H}$, 因而磁矩及磁化率均随 H 作振荡型变化, 图 35.10 及图 35.11 给出了二维电子气系统在绝对零度下总能量和磁矩随磁场作周期变化的图示. 根据式 (35.38) 不难算出, 使能量及磁矩或磁化率变化一个周期的磁场倒数之差为一常数

$$\Delta\left(\frac{1}{H}\right) = \frac{2\mu_B}{E_F}. \quad (35.43)$$

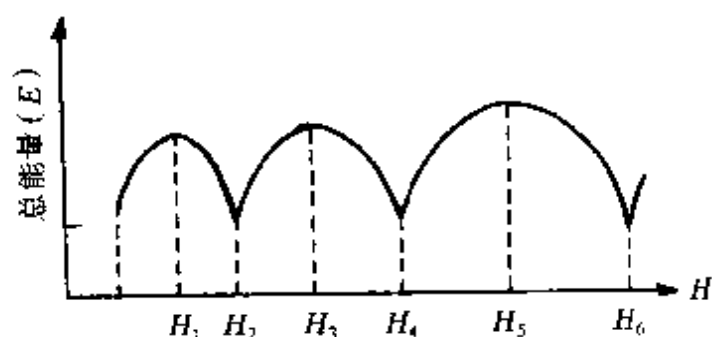


图 35.10 二维电子气总能量随磁场的变化.

对于三维电子气, 计算亦得到 M 及 χ 随磁场作周期变化的结果, 较详细的讨论可参考文献 [18, 19].

由于 $\chi-H$ 的周期变化与朗道能级相对于费米面位移相关, 而朗道

能级又与有效质量 m^* 有关, 根据 $\chi-H$ 的实验数据可推算费米面形状及数值. 迄今, 德哈斯-范阿尔芬效应仍然是研究金属的费米面的主要实验方法之一.

以上所述均属典型的金属的传导电子抗磁性, 其特点是电子浓度高, $n \sim 10^{22} \text{cm}^{-3}$, 费米能高, E_F 约 2—10 eV. 由于费米统计, χ_{cl} 对温度的依赖性微弱. 对于半金属和半导体, 电子浓度低, 常远小于 10^{16}cm^{-3} , 相当于传导电子在 0K 下填充的最高能量



图 35.11 二维电子气磁矩随磁场的变化.

E_m 可比常温下的 kT 小, 当满足 $E_m \ll kT$ 时, 费米统计转化为玻耳兹曼统计, 用玻耳兹曼统计处理分立的朗道能级中传导电子的分布, 不难得到抗磁磁化率的近似表式

$$\chi_{dr} = -\frac{n\mu_B^2}{3kT} \left[\frac{m}{m^*} \right]^2. \quad (35.44)$$

与式(35.42)对比, 上式的温度依赖性明显的。

传导电子抗磁磁化率难以直接测定, 直流测量值中还包括了传导电子顺磁性及原子实磁性的贡献。

(b) 传导电子顺磁性, 泡利顺磁性 若干简单金属为顺磁体, 其磁化率几乎不随温度变化, 如碱金属. 另一方面, 多数抗磁性简单金属的抗磁磁化率小于正离子的抗磁磁化率的数值. 这些事实说明, 传导电子具有顺磁性, 其值多大于传导电子抗磁磁化率的绝对值, 传导电子顺磁性主要来自电子的自旋磁矩. 在磁场作用下, 正、负自旋的电子具有不同能量, $E_H = \pm \mu_B H$. 因而, 在热平衡时, 正自旋电子有较大的布居数, 导致顺磁性. 然而, 按玻耳兹曼统计, 得到的磁化率为居里定律的形式

$$\chi_{pc} = \frac{n\mu_B^2}{kT}, \quad (35.45)$$

与多数顺磁金属的温度依赖性的实验事实不符. 此矛盾只有应用费米统计才得到解决, 泡利^[26]最早给出证明, 故传导电子自旋极化顺磁性常称为泡利顺磁性.

对于若干简单金属, 如钠、锂等, 自由电子模型取得半定量的成功.

在自由电子模型中, 电子的能量与波矢量和动量呈抛物型色散关系

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}.$$

单位体积的能态密度为

$$N(E) = \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} \quad (35.46)$$

电子在各能态中的分布遵守费米统计, 分布函数为

$$f(E) = [e^{(E - E_F)/kT} + 1]^{-1}. \quad (35.47)$$

在0K时,当 $E < E_F$ 时, $f(E) = 1$; 而当 $E > E_F$ 时, $f(E) = 0$. 故0K时,电子占据的最高能量为费米能 E_{F_0} , 电子浓度 n 为

$$n = \int_0^{E_{F_0}} N(E) dE = \frac{8\pi}{3} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} E_{F_0}^{\frac{3}{2}}.$$

故

$$E_{F_0} = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (35.48)$$

在TK时,根据

$$n = \int_0^\infty N(E) f(E)$$

可算出TK时的费米能为

$$E_F = E_{F_0} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_{F_0}} \right)^2 \right]. \quad (35.49)$$

一般金属,取 $E_{F_0} \sim 3\text{eV}$. 考虑到常温下的 $kT \simeq 0.025\text{eV}$, $E_{F_0} \gg kT$, 常温下的热扰动对电子分布及费米能的影响很小.

为了方便,将电子系按自旋的方向为正负分为两个次系,在 $H=0$ 时,令正与负自旋的电子的态密度为 $N_+(E)$ 及 $N_-(E)$, 而

$$N_+(E) = N_-(E) = \frac{1}{2} N(E) = \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}, \quad (35.50)$$

如图35.12(a),总磁化强度 $M=0$.

当加入磁场 H 时,自旋方向与磁场同向(+)及反向(-)的电子能量相差 $2\mu_B H$, 如电子分布没有变化,则所有正自旋电子的能量降低 $\mu_B H$, 而负自旋电子的能量升高 $\mu_B H$, 如图35.12(b). 但这是一个非平衡的分布,不符合总能量极小. 平衡时,自旋反平行、能量较高的部分电子转为平行,最终使正负自旋电子最高能量水平一致,如图35.12(c). 这时,正自旋电子数 n_+ 大于负自旋电子数 n_- , 导致磁化. 由于 $\mu_B H \ll E_{F_0}$, 略去负自旋电子向正“次带”流动,引起费米面附近态密度的变化. 单位体积中两“次带”电子差数为

$$\Delta n = n_+ - n_- = 2 \left[N_+(E_F) \mu_B H \right] = N(E_{F_0}) \mu_B H.$$

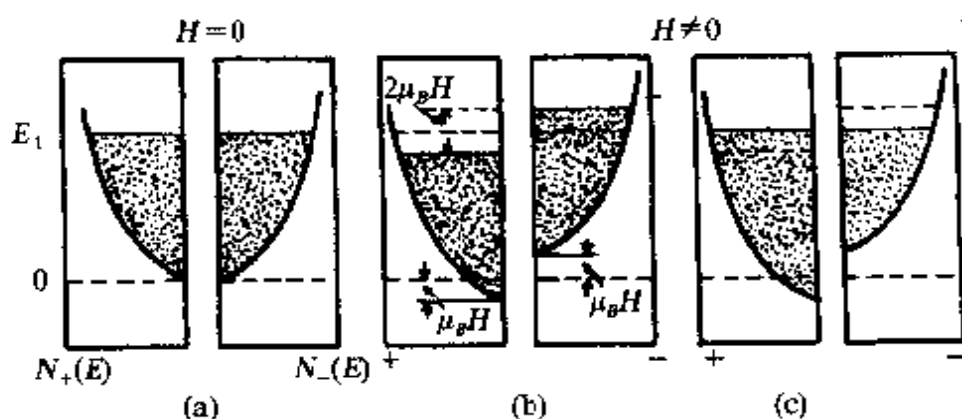


图35.12 传导电子状态密度函数 $N(E)$.

(a) $H=0, T=0K$; (b) $H \neq 0$, 非平衡态; (c) $H \neq 0$, 平衡态.

泡利顺磁磁化率为

$$\chi_p = \frac{M}{H} = \frac{1}{H} \mu_B \Delta n = N(E_{F_0}) \mu_B^2. \quad (35.51a)$$

或

$$\chi_p = \frac{12m\mu_B^2}{h^2} \left\{ \frac{\pi}{3} \right\}^{2/3} n^{1/3} = \frac{3}{2} \frac{n}{k} \frac{\mu_B^2}{T_{F_0}}. \quad (35.51b)$$

如温度 $T \neq 0K$, 温度依赖性通过费米统计引入, 磁化强度为

$$M = \mu_B \int [f(E - \mu_B H) - f(E + \mu_B H)] \frac{1}{2} N(E) dE.$$

考虑到 $\mu_B H \ll E_{F_0}$, 取近似值, 可得^[13, 21]

$$\chi_p = \mu_B^2 N(E_{F_0}) + \frac{\pi^2 \mu_B^2 k^2 T^2}{6} \left\{ \frac{d^2 N(E)}{dE^2} - \frac{1}{N(E)} \left[\frac{dN(E)}{dE} \right]^2 \right\}_{E=E_{F_0}}. \quad (35.52a)$$

在 $kT \ll E_{F_0}$ 的条件下, 可有

$$\chi_p = \frac{3}{2} \frac{n \mu_B^2}{k T_{F_0}} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_{F_0}} \right)^2 \right] \quad (35.52b)$$

将式(35.51b)与局域电子顺磁性的磁化率式(35.20)比较, 可见泡利顺磁磁化率要比局域磁矩顺磁性小2~3个数量级, 且对温度依赖性非常微弱, 这两个特点常被用来鉴别磁性电子是处于巡游态

(公有态)或是局域态.

将式(35.51b),式(35.52a)与式(35.39)及式(35.40)对比,可以看到,在自由电子模型的框架内,泡利顺磁磁化率 χ_p 的数值恰为抗磁磁化率的3倍.在0K 和高温时均如此.多数金属中,传导电子的抗磁性被顺磁性所掩盖,总的效应表现为顺磁性.但也有一些金属,如铍等,其传导电子呈现明显的抗磁性,在上节中曾给出对基于正离子周期势的作用的解释,如式(35.41)及式(35.42).符合实际的理论应该包括传导电子受到的两种作用:正离子的周期势和传导电子间的静电相互作用,这在本书第一卷第二章中已论及.

(1)正离子晶格的周期静势的作用使传导电子能量-动量色散关系不再是单纯的抛物线关系,并出现间断的能带和复杂的费米能面,采用有效质量近似,传导电子顺磁磁化率可写为

$$\chi_p = \frac{12\mu_B^2}{h^2} \left(\frac{\pi}{3} \right)^{2/3} n^{1/3} m^*, \quad (35.53)$$

与抗磁磁化率相加,得传导电子总磁化率为

$$\chi = \frac{12\mu_B^2}{h^2} \left(\frac{\pi}{3} \right)^{2/3} n^{1/3} m^* \left\{ 1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m}{m^*} \right)^2 \right\}. \quad (35.54a)$$

当 $m = m^*$ 时,即为自由电子模型

$$\chi = \frac{8\mu_B^2}{h^2} \left(\frac{\pi}{3} \right)^{2/3} m n^{1/3}, \quad (35.54b)$$

恰为自由电子顺磁磁化率的 $\frac{2}{3}$,根据式(35.54a),当 $m^* > \frac{m}{\sqrt{3}}$

时,总磁化率 $\chi > 0$,传导电子呈现顺磁性;当 $m^* < \frac{m}{\sqrt{3}}$ 时,总磁

化率 $\chi < 0$,传导电子呈现抗磁性;当 $m^* \ll m$ 时,为强抗磁体.

(2)传导电子中的静电相互作用,包括传导电子间的交换作用与库仑相关.

(i)交换作用使自旋平行的电子相互排斥,从而降低静电相互作用能,因而有助于正、负自旋能量的分裂,增强泡利顺磁磁化率,并在一定条件下引起磁有序,后者将在以后讨论.

(ii)库仑相关是指电子间的库仑作用($\frac{e^2}{r_{ij}}$)导致电子运动间的

相关,因而也对磁化率发生影响.

经交换作用和库仑相关修正后得到的 χ_p 比自由电子的泡利顺磁磁化率有所增强,可表为

$$\chi_{pe} = \frac{3}{2} \frac{n \mu_B^2}{k T_{F_0}} \frac{1}{1 - \alpha} = \mu_{eff}^2 N(E_{F_0}), \quad (35.55)$$

式中 $\mu_{eff} = \mu_B (1 - \alpha)^{-\frac{1}{2}}$, 一般 $0 < \alpha < 1$. 它的一些结果示于表35.3中^[15, 21].

表35.3 碱金属磁化率的理论与实验值

金属	$\frac{m^*}{m}$	理论值 ($\times 10^6$)						实验值 ($\times 10^6$)	
		抗磁性			泡利顺磁性		总 χ	顺磁共振	总 χ
		χ_{dion}	χ_{de}^0	χ_{dr}^0	χ_{pe}^0	χ_{pe}		χ_{pe}	
Li	1.66	-0.05	-0.18	0.20	1.35	2.20	1.95	1.89	2.1
Na	1.00	-0.18	0.22	-0.25	0.64	0.86	0.43	0.68	1.1
K	1.09	0.31	-0.18	-0.21		0.73	0.21	0.47	
Rb	1.21	-0.32	-0.18	-0.21		0.78	0.25	0.33	
Cs	1.76	-0.42	-0.18	-0.21		1.15	0.52	0.42	

表中 χ_{dion} 为正离子抗磁磁化率, χ_{dr}^0 及 χ_{pe}^0 为未修正的自由电子磁化率, 无上标者为经交换和库仑相关及有效质量修正后的磁化率, 总的 $\chi = \chi_{dion} + \chi_{de} + \chi_{pe}$, 通常方法测得的为总磁化率 χ . 顺磁共振可直接测量顺磁磁化率^[27], 对于锂, χ 及 χ_{pe} 的理论与实验都相符得很好, 其他金属半定量地相符. 显然, 碱金属均呈现顺磁性是由于泡利顺磁性超过正离子及传导电子抗磁性之和的缘故.

最后, 还应指出的是, 能带中的电子也有由于二级微扰导致的范弗莱克轨道顺磁性, 由于泡利顺磁性及朗道抗磁性的磁化率量级约为 $\frac{\mu_B^2}{E_{F_0}}$, 而 $\chi_{vo} = \frac{\mu_B^2}{\Delta E}$, 二者同数量级, 故 χ_{vo} 往往不宜忽略, 例如对于金属钒, χ_{vo} 高达 $10 \times 10^{-5} - 20 \times 10^{-5}$ ^[28].

§ 35.3 无磁序金属(顺磁体及抗磁体)

金属与合金可分为两个主要类型, (1) 无磁序金属. 在任何条

件下不出现磁有序状态。(2)磁有序金属,在某个温度下出现磁有序转变.本节将根据抗磁性及顺磁性原理对无磁序金属,即抗磁性及顺磁性金属,进行综合考察.且把重点放在纯金属上.在周期表上,除铁族中的铬、锰、铁、钴、镍和稀土金属外,均属此类,包括简单金属及大部分过渡族.它们的磁化率已在表34.1中给出.一些金属的磁化率对温度的依赖性在图35.6中示出.长期以来,这类弱磁性金属并未获得直接的实际应用.对他们的研究主要在于学术上和科学上的目的.在近几年,人们发现,在铁磁金属,如铁、钴、镍、钐等,与弱磁金属组成的金属超晶格薄膜中,多种弱磁金属如铬、铜、银、金、铝、钼、钨、钽、铂、钯等均可传播交换作用,而把铁磁层耦合起来^[29].这种多层结构的金属膜呈现出一些特殊性能,如巨磁电阻效应^[30],附加磁光效应等^[31].具有新的应用前景.因而对弱磁金属的研究有新的兴趣与意义.

(ε)简单金属 简单金属是由传导电子和电子壳层填满的抗磁性正离子组成,其磁化率可近似地表为

$$\chi = \chi_{di} + \chi_{de} + \chi_{pe} = \chi_{di} + \chi_e, \quad (35.56)$$

χ_{di} 为正离子的抗磁磁化率.传导电子的磁化率 χ_e 是正或是负,依赖于传导电子顺磁磁化率 χ_{pe} 大于或小于其抗磁磁化率 χ_{de} .表35.3已列出碱金属的数据.表35.4至表35.6给出位于周期表不同

表35.4 周期表第一族金属磁化率(室温)

族	金 属	$\chi_A \times 10^6$	$\chi_{di} \times 10^6$	$\chi_e = (\chi_A - \chi_{di}) \times 10^6$
I A	Li	18.25.5	-1	17.24.2
	Na	15.6	-6.5	22.1
	K	21.5	14	35.1
	Rb	19.2	-23	42.2
	Cs	29.9	-36	65.9
I B	Cu	-5.4	-18	12.6
	Ag	-21.56	34	12.44
	Au	-29.59	-40	10.4

族的金属的磁化率的实验数据^[11,32]. 表中 χ_{di} 为用间接方法确定的实验值, χ_e 为根据式(35.56), 即 $\chi_e = \chi_A - \chi_{di}$, 及实验数据间接确定的. 表中取克原子磁化率, $\chi_A = \frac{A}{\rho} \chi$. A 为原子量, ρ 为密度. 表中 χ_{di} 的数据有两个不确定性. 其一, χ_{di} 往往是从离子化合物的实验数据中间接推算, 而同一种正离子在不同环境中可有不完全相同的磁化率. 其次, 在金属中, 特别是高价元素的金属中, 正离子的价态有不确定性, 因而, 表中的 χ_e 也有不确定性.

表35.5 周期表第二族金属磁化率(室温)

族	金 属	$\chi_A \times 10^6$	$\chi_{di} \times 10^5$	$\chi_e = (\chi_A - \chi_{di}) \times 10^6$
1 A	Be	-9	-0.4	-8.6
	Mg	6	-2.9	8.9
	Ca	44	-10.4	54.4
	Sr	92	-20	112
	Ba	20	-31.6	51.6
1 B	Zn	-10.26	-12.8	2.54
	Cd	-19.6	-27	7.4
	Hg	-33.2	-40.6	7.4

表35.6 I ~ V 族金属磁化率

族	金 属	$\chi_A \times 10^6$	$\chi_{di} \times 10^6$	$\chi_e = (\chi_A - \chi_{di}) \times 10^6$
I	Al	16.7	-2.5	19.2
	Ga	-21.7	-8	13.7
	In	-12.6	-32	19.4
	Tl	-44.0	-48	4.0

续表

族	金 属	$\chi_A \times 10^6$	$\chi_d \times 10^6$	$\chi_e = (\chi_A - \chi_d) \times 10^6$
IV	Sn(II)	4.4	28	32.4
	Pb	-24.86	-42	17.14
V	As	-5.5	-6(As ³⁺)	0.5
			9(As ⁵⁺)	3.5
	Sb	107	-14(Sb ³⁺)	-93
			-17(Sb ⁵⁺)	90
	Bi	-285	70(Bi ³⁺)	-215

从表中的数据中可以看到,在周期表中处于过渡族左侧的碱金属及碱土金属,除铍(Be)外,均为顺磁金属.其原因在于这些金属的传导电子提供了顺磁性,且比离子的抗磁性强.同一列中的各元素的离子,由上到下,电子数增加, χ_d 亦增加,而 χ_e 的数值亦相应地增加.但是在过渡族的右侧则不同.如Cu、Ag和Au,属IB族,与碱金属均为+1价,它们的 $|\chi_d|$ 也依次增大,传导电子虽亦呈现顺磁,但 χ_e 的数值不大, $\chi_e < |\chi_d|$.ⅡB族的Zn、Cd和Hg也相似,均呈抗磁性.在过渡族右侧的金属元素中只有铝和 β 锡(白锡)为顺磁体,其他均为抗磁体,它们的传导电子仍呈顺磁性,即泡利顺磁性大于朗道抗磁性.但 χ_e 的数值不大, $|\chi_d| > \chi_e$,多数抗磁性金属都是由于离子的抗磁性占主导地位造成的.在第V族出现了另一种情况.锑及铋的抗磁性明显地是由于传导电子也提供了强抗磁性.前已指出,当能带近满时,由于高的费米面曲率及小的有效质量 m^* ,传导电子抗磁性特别强,见公式(35.54a).

多数简单金属的磁化率几乎不依赖于温度,但也有一些简单金属的磁化率随温度而变化,顺磁体如镁,抗磁体如锑及铋(见图35.6)均有此特性,来源于传导电子磁性对温度的依赖性,正离子的磁化率几乎不依赖于温度.

(b)过渡族金属 本节只讨论在整个温区不发生磁有序转变

的 d 过渡族金属, 它们包括

(1) 铁族(3d). 只有钪(Sc), 钒(V)和钛(Ti);

(2) 钪族(4d). 有钇(Y), 锆(Zr), 铌(Nb), 钼(Mo), 锝(Tc), 钌(Ru), 铑(Rh), 钯(Pd);

(3) 铂族(5d). 有镧(La), 铈(Lu), 铪(Hf), 钽(Ta), 钨(W), 铼(Re), 锇(Os), 铱(Ir), 铂(Pt).

稀土族均有磁有序转变, 不在此讨论, 铜系尚未充分研究.

3个 d 族中共有20个无磁序金属, 它们均为顺磁体. 绝大多数的磁化率明显地比简单金属高. 有些为强顺磁, 如钪、钒、铂等. 个别为弱顺磁, 如铱, 数值示于表35.7中.

这些金属的另一特点是, 它们的磁化率均与温度有不同的依赖性. 少数金属, 在一定温度范围中, 近似地符合居里-外斯定律^[32]. 但在宽温下的测量证明, 所有20个金属元素的磁化率均不服从居里-外斯定律^[21]. 钪在低温时还出现磁化率的极大值, 锆在低温时出现磁化率的极小值. 如图35.6及

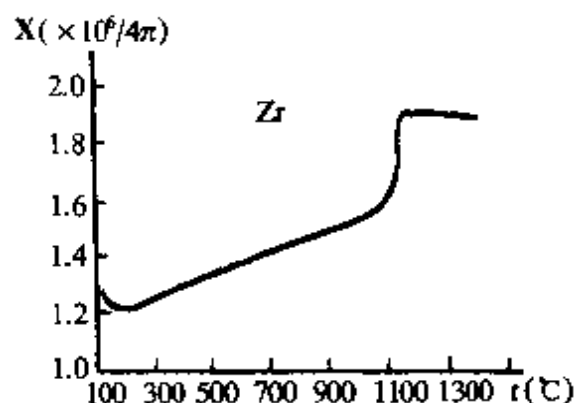


图35.13 锆的 χ - T 关系.

图35.13所示. 更加特殊之处是, 一些 d 族金属的 χ 随温度上升而增大(Ti, Zr, Hf, Cr, Mo, W, Ru, Os, Rh, Ir), 即 $(d\chi/dT) > 0$. 而另一些金属相反, $(d\chi/dT) < 0$, 如 V, Nb, Ta, Mn, Re, Pd, Pt. $d\chi/dT$ 为正或负值, 有一定规律. 在周期表中同一纵列(族)的元素有同号的 $\frac{d\chi}{dT}$, 在同一周期(横行)的元素, 从左到右, $\frac{d\chi}{dT}$ 的符号随 d 电子增加作周期性变化. 与此相应 χ 的数值亦呈周期性起伏, 当 $\frac{d\chi}{dT} > 0$ 时, χ 的数值较小. 当 $\frac{d\chi}{dT} < 0$ 时, χ 较大. 此状况示于表35.7^[21].

表35.7 弱磁性过渡族金属 χ_A 及 $\frac{d\chi}{dT}$ ($- = \chi'$)

元素	Ti	V	Cr	Mn			
$\chi_A \cdot 10^5$	161	296					
χ'	+	-	+	-			
元素	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
$\chi_A \cdot 10^6$	121	212	82.5	270	44	101	558
χ'	+	-	+	-	+	+	-
元素	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
$\chi_A \cdot 10^6$	70	152	55	65	9.5	35	189
χ'	+	-	+	-	+	+	-

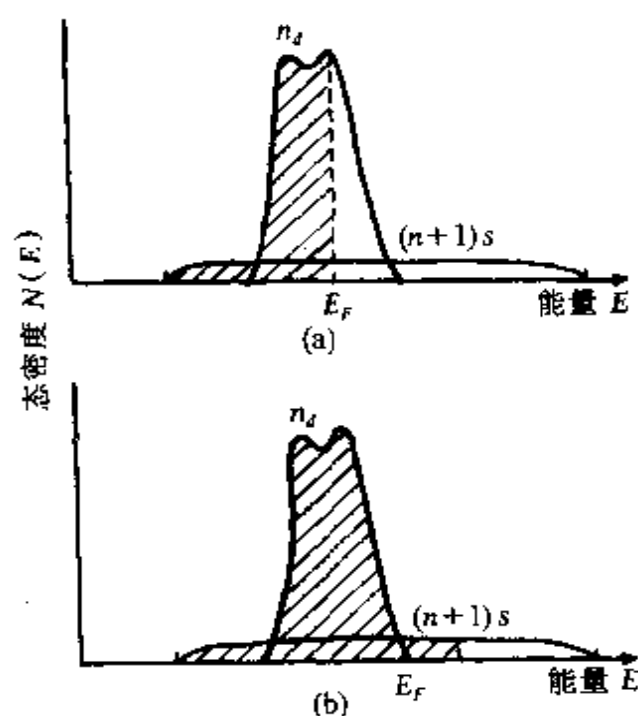


图35.14 态密度函数示意图。
(a) d 过渡金属; (b) 正常金属。

过渡金属磁性的上述特点与其电子结构的特点相关,处于原子时, d 族元素的 $3d$ 、 $4d$ 和 $5d$ 电子壳层不满,它们的能量分别与 $4s$ 、 $5s$ 和 $6s$ 相近。处于金属态时, s 带与 d 带相互重叠,原子态时的 d 电子和 s 电子在 d 带和 s 带中重新分布,零度时填到费米能 E_F ,如图35.14所示^[33],图35.14(a)为 d 过渡族金属的 $N(E)-E$ 关系的示意图, d 带的双

峰与立方对称的晶格有关,图35.14(b)为一正常金属的态密度函数,如铜,前者 d 带未满,费米面比 d 带顶低,后者 d 带满,费米面比 d 带高, d 族过渡金属的传导电子系包括 s 电子和 d 电子,这已为多种实验证实。

原则上,过渡金属的磁化率也可用式(35.55)表示,

$$\chi = \chi_{di} + \chi_e = \chi_{di} + \chi_{de} + \chi_{pe},$$

只是 χ_{de} 和 χ_{pe} 中包含了 s 电子和 d 电子的贡献.

$$\chi_e = \chi_e(s) + \chi_e(d).$$

引用式(35.54), 上式可写为

$$\begin{aligned} \chi_e = & \frac{12\mu_B^2}{h^2} \left(\frac{\pi}{3} \right)^{\frac{2}{3}} n_s^{\frac{1}{3}} m_s^* \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m_s}{m_s^*} \right)^2 \right] + \\ & + \frac{12\mu_B^2}{h^2} \left(\frac{\pi}{3} \right)^{\frac{2}{3}} n_d^{\frac{1}{3}} m_d^* \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m_d}{m_d^*} \right)^2 \right], \end{aligned} \quad (35.57)$$

足符 s 及 d 代表 s 及 d 电子的有关参量. s 带为宽带, d 带为窄带. 因此, 一般说, d 带电子的有效质量远大于 s 电子的有效质量. 通常, d 电子浓度又大于 s 电子浓度, $n_d > n_s$. 故 d 过渡金属中的抗磁性和 s 电子的磁性的贡献常远小于 d 电子的泡利顺磁性. 换言之, d 族过渡金属的强顺磁主要来自 d 电子的泡利顺磁性.

以此为基本认识, 可对 d 族过渡金属的 χ 及 $\frac{d\chi}{dT}$ 随 d 电子数作周期性变化给予简短讨论. 回顾式(35.51a)及式(35.55), 泡利顺磁磁化率可表为

$$\chi_{pe} = \mu_{\text{eff}}^2 N(E_{F_0}). \quad (35.58)$$

在自由电子模型中, $\mu_{\text{eff}} = \mu_B$, 传导电子间的交换作用和库仑相关引入的因子使 μ_B 被 μ_{eff} 代替. $N(E_{F_0})$ 为 d 带费米面上的态密度. 参看式(35.52a), 可见 χ_{pe} 的温度依赖性, 精确到 T^2 项, 与态密度的导数有关, 即

$$\begin{aligned} \chi_{pe} = & \mu_{\text{eff}}^2 N(E_{F_0}) + \frac{\pi^2 \mu_{\text{eff}}^2 k^2 T^2}{6} \\ & \left\{ \frac{d^2 N(E)}{dE^2} - \frac{1}{N(E)} \left[\frac{dN(E)}{dE} \right]^2 \right\}_{E=E_{F_0}}. \end{aligned} \quad (35.59)$$

在图35.14中示意的 d 带的态密度函数远非平滑单调的抛物线型而存在着起伏, 峰及谷. 实际的态密度函数更加复杂, 有多个峰及谷. 当金属的费米面处于 $N(E)$ 的最小值附近时, 一次导数 $N'(E_{F_0}) \approx 0$, 而二次导数 $N''(E_{F_0}) > 0$. 这类金属的 χ_{pe} 值小, 而 $\frac{d\chi_{pe}}{dT} > 0$, 出现了 χ_{pe} 随温度上升而增大的“反常”现象. 与式(35.52b)及居

里定律所代表的正常顺磁性的温度系数的符号相反. 当金属的费米面远离 $N(E)$ 的最小值, 甚至接近最大值时, $N(E_F)$ 数值大. 因而 χ_p 大; 同时, T^2 项的系数可为负值, 特别是当 $N''(E_F) < 0$ 时, 因而, $\frac{d\chi}{dT} < 0$.

在低温下, 在远低于德拜温度和费米温度时, 金属的比热可写为 $C = \gamma T + AT^3$. 其中 AT^3 为点阵振动的贡献, γT 为电子对比热的贡献, 系数 γ 完全由费米面附近态密度所确定^[18]

$$\gamma = \frac{\pi^2 k^2}{3} N(E_F).$$

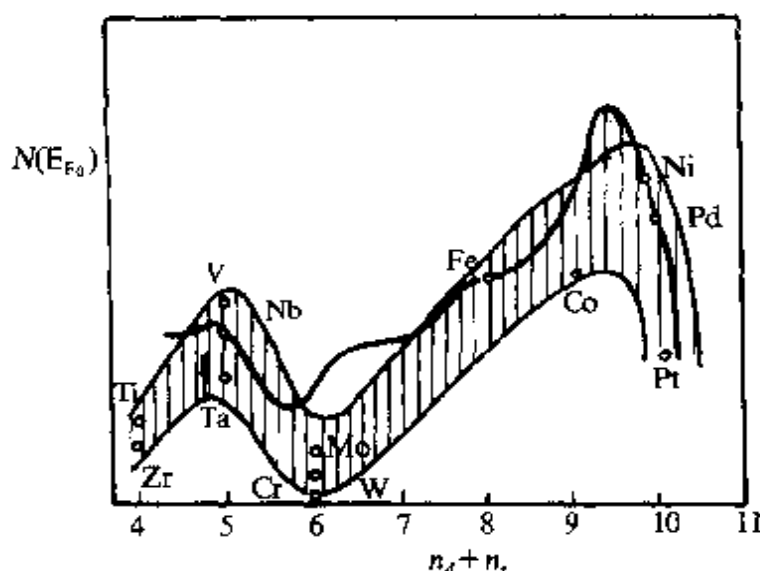


图35.15 从电子比热系数求出的过渡金属费米面态密度与 $n_d + n_s$ 的关系.

实验测得比热与温度的线性关系, 便可确定 γ 及 $N(E_F)$. 实验数据表明, d 过渡族金属的 γ 值远高于简单金属, 说明 d 电子参与了集体化传导电子系统. 实验测定的 γ 值与金属中 d 与 s 电子总数的关系呈振荡型, 从 γ 的数据算出的费米面能态密度与每个原子中 d 与 s

电子总数的关系示于图35.15中^[21]. 可以看到, 当每个原子的 d 和 s 带电子总数, $n_d + n_s$, 增加时, 三个过渡族金属的 $N(E_F)$ 均按相似的规律作振荡式的变化. 而且不同周期同一纵列的金属的 $N(E_F)$ 是相关的. 例如, V, Nb, Ta 均接近于极大, 而 Cr, Mo, W 均接近于极小. 这与表35.7中 χ 和 $\frac{d\chi}{dT}$ 符号的振荡相应.

在过渡金属中, 钯是一个特殊的情况. 钯是人们熟知的强顺磁金属, 但在原子态时, 电子组态为 $4d^{10}, 5s^0$. 无固有磁矩, 处于金属

态时的强顺磁间接证明了 $4d$ 带与 $5s$ 带的重叠,使这10个电子在 d 及 s 带中重新分布.根据文献[34]的记载,平均每个原子有0.6个电子处于 $5s$ 带,使 $4d$ 带中有0.6个空穴.后者对钯的泡利顺磁性给出主要贡献,而钯的高费米面能态密度与交换作用均与其强顺磁性能密切相关^[35].以上有关传导电子磁性的理论及公式均适用于能带中的空穴,只是在与磁性有关的公式中,用空穴浓度 n_h 代替电子浓度 n .

过渡金属虽然均为顺磁,多数为强顺磁,说明其抗磁性被掩盖,但抗磁磁化率随磁场而周期性振荡,即德哈斯-范阿尔芬效应,在许多金属中仍被观察到,如Cr, Zr, Nb, Ru, Pd, Mo, W, Ta, Re, Pt, Th, 甚至Ni等.这些实验提供了费米面的信息.

与纯金属比,合金的弱磁性更为复杂,且未充分研究.有的合金磁性可以用简单模型给予解释.举钯合金为例. Pd 与一价元素,如Cu, Ag, Au 或 H 构成的固溶体的弱磁性可以用刚带模型来理解.设合金中溶剂Pd的能带基本上不随溶质浓度变化,纯Pd的 d 带中的空穴数为每个原子0.6,每个一价溶质提供一个 s 电子填入 d 带空穴中,从而使合金顺磁磁化率线性减小,当溶质比为60%时, d 带成为满带,合金变为抗磁性.图35.16为Pd-H合金的磁化率与氢钯比的实验关系^[36], χ 随氢含量增加而线性下降.

然而,有的合金的磁性表明,溶质原子的外部电子在合金中处于局域态.其能量可以高于或低于基质电子的能带^[37].少量铁固溶于Cu、Ag或Au中时,其顺磁磁化率遵守居里-外斯律,铁的电子态似乎处于局域态.有一

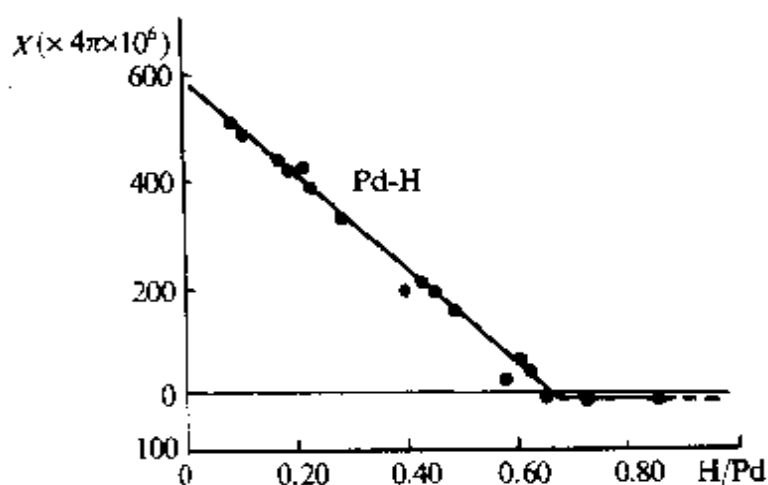


图35.16 Pd-H合金的磁化率.

些合金的磁性与能带及局域电子模型均不吻合,如少量 Ni 固溶于 Cu 中^[38].

微量铁磁元素,如铁或钴溶于非铁磁过渡金属中时,常使合金转变为铁磁性.这类实验有利于揭示磁有序转变的条件,引起人们的注意.例如0.1%原子的 Co 固溶于 Pd 中可使合金在7K 下发生铁磁性转变^[39].

第三十六章 金属中的磁有序

§ 36.1 铁磁性

铁磁性属强磁性,铁磁物质均有一相变温度,即居里点 T_c . 当温度 $T > T_c$ 时,铁磁物质呈顺磁性,当 $T < T_c$ 时,呈铁磁性.

铁磁物质的顺磁性磁化率近似地服从于居里-外斯定律,与式 (35.35) 相似,

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p}, \quad (35.35)$$

θ_p 称为顺磁居里点,实际上只有在温度较远地高于 θ_p 时, $\frac{1}{\chi}$ 与 T 的关系才大体为线性;当温度下降到 θ_p 附近时, $\frac{1}{\chi}$ - T 的关系与线性偏离. 如图 36.1 所示. 图中还示出铁的结构相变使 χ 发生跳跃,根据高温 $\frac{1}{\chi}$ - T 的线性关系可确定 θ_p 的数值,这样确定的 θ_p 比铁磁性出现的铁磁居里点 T_c 高.

(a) 铁磁性的特征与铁磁金属

(1) 铁磁性的特征. 铁磁性是指铁磁体在居里温度以下的性能,铁磁性的第一个特征是具有远比顺磁体高的磁化率,在不太高的磁场下可使铁磁状态下的物质获得高的磁化强度,以图 34.2 为例,当 H 约为 $(1 \times 10^3 / 4\pi) \text{ A/m}$ 时,在室温下,铁的磁化强度达 10^6 A/m . 与此对比,顺磁态的磁化率,较高的亦仅 10^4 ,在 $(1 \times 10^3 / 4\pi) \text{ A/m}$ 的磁场下,磁化强度仅有 $M \sim 10^{-1} \text{ A/m}$,相差达 10^7 倍,甚至更大. 铁磁体的磁化曲线上存在着饱和现象,饱和磁化强度随着材料而异,但均为温度的函数. 当温度从绝对零度上升时,饱和磁化强度 M_s 下降. 趋于居里温度时, M_s 便趋于零,这示于图 36.2.

铁磁性的第二个特征为磁化曲线的非线性和磁滞,典型的示

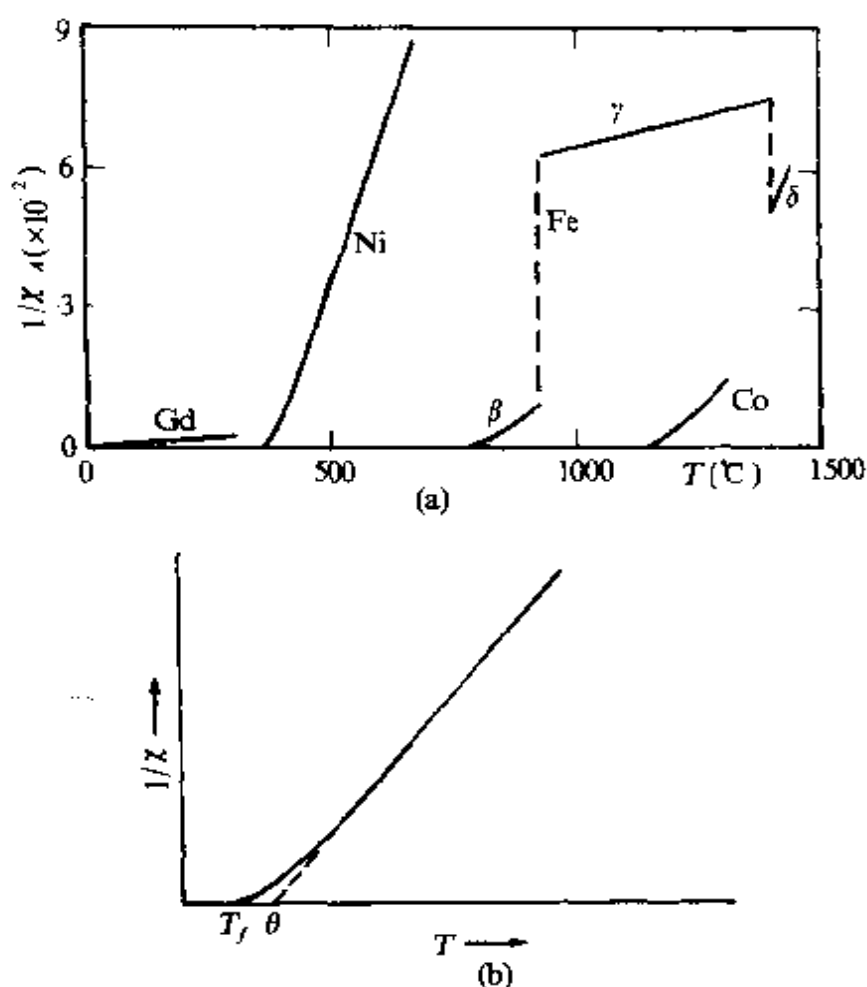


图 36.1 铁磁金属的 $\frac{1}{\chi}$ 与 T 的关系。

(a) 铁、钴、镍和钆的 $\frac{1}{\chi}$ 与 T 的关系；(b) $\frac{1}{\chi}$ - T 关系的示意图。

于图 34.2, 该图示出了磁感应强度 B 与 H 的关系, 磁化强度 M 与 H 的关系与之类似. 若铁磁体从未被磁化过, H 为零时, 磁感应强度及磁化强度均为零, 称为磁中性或退磁状态. 当加入磁场后, B 及 M 沿磁化曲线增大, 初始部分常较缓慢, 然后迅速上升而达到“膝点”. 该点与零点的连线恰为该点的切线, 其斜率为最大磁导率. 过膝点后磁化曲线又变得缓慢, 然后趋于饱和. 铁磁体的磁化曲线随材料及样品形状而异, 这与铁磁体特殊的磁化过程相关. 其不可逆磁化过程导致磁滞. 当 H 从趋于饱和状态下降时, 在高场范围, B (或 M) 可逆地沿磁化曲线下降. 但从某一磁状态开始 (如图中 B 点), 出现不可逆过程, B (或 M) 不沿原磁化曲线下降,

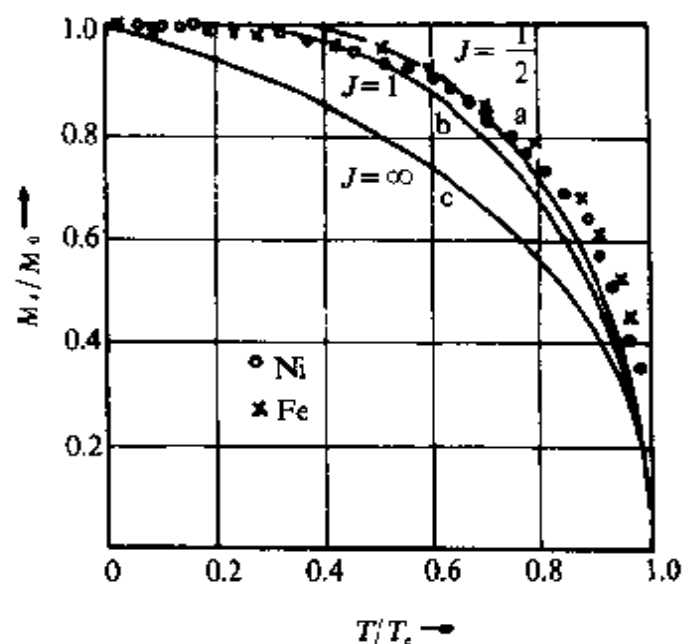


图 36.2 铁磁体饱和磁化强度随温度变化的曲线.

而发生滞后. 当 $H=0$ 时, B (或 M) 不回到零点, 而达到剩磁点, 剩余磁感应强度 $B_r = \mu_0 M_r$ (SI 制) 或 $B_r = 4\pi M_r$ (CGS 制), M_r 为剩余磁化强度. 只有当磁场强度为一负值 ($-H_c$) 时, 才能使磁状态回到零, H_c 称为矫顽力, 常代表使 $B=0$ 的磁场. 使 $M=0$ 的磁场, 记为 $M H_c$, 称为内禀矫顽力, $M H_c \geq H_c$. 磁场变化一周, 得磁滞回线. 磁滞回线, 矫顽力与剩磁, 磁化曲线及磁导率均为铁磁物质应用的重要参量.

顺磁磁化率很小, 这是由于通常条件下, 热运动或电子动能远大于磁场与电子磁矩的作用能 $H\mu_B$ 所造成, 磁矩无规分布占主导地位. 然而在铁磁状态下, 何以很低的磁场会导致很高的磁化强度呢? 现代实验与理论证明, 外斯^[5]在 1907 年提出的分子场、自发磁化及磁畴的假说是正确的. 1928 年, 海森伯^[6]揭示了分子场的本质乃是静电性的交换作用. 这个假说已成为现代铁磁学理论的基本出发点, 它的主要内容如下:

(i) 铁磁体中存在着代表相互作用的分子场 H_m . 在居里温度以下, 分子场与原子 (或电子) 磁矩的相互作用能大于热运动能, 足以克服热运动的无规作用, 导致了铁磁体的自发磁化.

(ii)铁磁体的自发磁化发生在许多微小的区域中,称为磁畴,这些磁畴常按一定规律自发磁化在不同方向.宏观磁化强度为单位体积中磁畴磁矩的矢量和.

与顺磁体不同,铁磁体的磁化过程是磁畴结构在外磁场作用下重新排列的过程.当未加磁场时,磁畴的排列使铁磁体的磁化强度为零.当磁场使整个样品成为一个磁化在磁场方向的单个磁畴时,即为磁饱和.在磁化过程中,磁畴内自发磁化的数值变化很小.定义饱和磁化强度即自发磁化强,均用 M_s 表示. M_s 随温度上升而减小.

铁磁性及其理论大体可分为两大类.其一为自发磁化性能,包括自发磁化强度 M_s , 及其与温度的依赖性, M_s-T , 居里温度 T_c 及交换作用,以及居里温度以上顺磁磁化率的温度关系等.称为铁磁物质的内禀磁性及其理论;其二为与在磁场作用下,铁磁体的磁化有关的性能,包括磁畴结构,磁化曲线,磁滞回线,磁化率,矫顽力,剩磁等,以及与技术磁化有密切关系的磁各向异性与磁致伸缩等.这方面已形成比较完整的磁畴与技术磁化理论.在第三十八章和三十九章中将进行比较深入的讨论.

(2)铁磁金属的类型.金属性铁磁物质按其组成元素分类.

(i)单质.在元素周期表中有铁磁性转变的元素全部为金属.在3个过渡族24个元素中只有3个铁磁性金属,即铁、钴、镍,均属3d族.另外还有6个重稀土金属:钆(Gd),铽(Tb),镝(Dy),钬(Ho),铒(Er)和镱(Yb).前3个铁磁金属都具有比室温高的居里温度.长期以来获得广泛应用的铁磁材料多数为铁、钴、镍及它们的合金.6个稀土金属中只有钆的居里点高于室温, $T_c = 293.2\text{K}$.

(ii)含铁磁元素的合金.为了改变与控制铁磁材料的多种性能及研究铁磁性的各种规律,人们对多种合金进行了研究与发展.在含铁磁元素的合金中又可分为1.铁磁金属间的合金,例如,Fe-Co合金的饱和磁化强度高于纯Co及纯铁.而以35at%Co-Fe合金最高^[1].Fe-Ni合金系则以高磁导率,低 H_c 为其特点.60年代末以来,为了改进稀土金属低居里温度的弱点,人们对稀土-过渡族金

属合金进行了大量研究,发现稀土金属与铁、钴、镍合金化后,居里温度可达较高的数值,兼有高各向异性或高磁致伸缩等特殊性能,在永磁等方面获得重要应用^[40].为了调整合金性能,合金不限于二元,一些有用的材料常为三元、四元以致多元合金,如 Fe-Co-Ni 系出现了“恒磁导率”(permivar)合金,稀土-过渡金属非晶合金薄膜,如 Gd Tb Fe Co 系,则已成为新近进入市场的高密度磁光盘的存储材料而获得重要应用. 2. 铁磁-非铁磁金属合金. 在铁磁合金中,非铁磁元素的加入常使居里点及饱和磁化强度降低,但有可能带来其他性能的改善. 铁镍合金中加入铝、铬、锰、铜等提高了合金的磁导率和电阻. 铁-铝-硅三元系中,9.5—10% Si-5—5.5% Si-Fe 合金具有高的磁导率. 然而,在 1983 年出现的新型永磁 Nd-Fe-B 合金系中,B 的加入使 Fe-Nd 合金的居里温度提高^[41]. 在最近发现的含氮或碳稀土合金,如 $R(\text{FeTM})_{12}\text{N}_x$ 及 $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2\text{N}_{3-x}(\text{C}_{3-x})$ 中,N 及 C 的加入使合金的居里温度和饱和磁化强都得到提高^[42].

(iii)反铁磁金属-正常金属合金. 锰和铬是过渡族金属中仅有的两个反铁磁金属. 其奈尔温度 T_N 不高,锰为 100K^[43],铬为 312K^[44]. 然而,它们与正常金属的合金中出现了若干铁磁体. 早在 1898 年,赫斯勒(F. Heusler)发现了铁磁性 Mn-Cu-Sn 合金^[45]. 后来出现了多种 Heusler 合金, Cu_2MnM , 其中 $M = \text{Al}, \text{Ge}, \text{Zn}, \text{As}, \text{In}, \text{Sb}, \text{Bi}, \text{Ga}$ 等. 相似的还有 MnAg_3Al ^[46], Mn-Al-C 等及若干二元系 MnBi, MnSb, MnAs 等. 也发现一些铬合金具有铁磁性转变,如 CrTe, CrAs 等^[49]. 此外,还有些含有顺磁性过渡元素的铁磁性合金,如 MnSbPt^[47], Cr-Pt 合金等^[9].

(iv)顺磁过渡金属-正常金属合金. 已经发现一些由顺磁性过渡族金属与正常金属构成的弱铁磁合金. 如 ZrZn_2 ^[48], Sc_3In ^[49], Au_4V ^[50] 等. 它们的饱和原子磁矩 $\bar{\mu}_s$ 分别为 $0.13\mu_B$, $0.16\mu_B$ 及 $0.41\mu_B$, 而居里温度 T_c 分别为 $\sim 35\text{K}$, $5-6\text{K}$, $42-43\text{K}$. 虽然这类合金属弱铁磁性,其居里温度和饱和磁化强度很低,但在发展金属磁性理论上具有重要意义.

铁磁金属及合金的主要性能在博佐思的专著^[50]中有较详细的论述,金属间化合物的基本磁性可查阅文献[51].

(3)铁磁金属的非磁性能.除了以上所述铁磁性的主要特征外,还应注意到铁磁体中与自发磁化有关的若干非磁性能的反常.例如

(i)比热反常.与原子磁矩或自旋的有序转变相应的熵的变化,使在居里温度处有比热峰出现.如图 36.3 所示.根据比热峰的位置及形状可以确定 T_c ,研究自发磁化的机制.

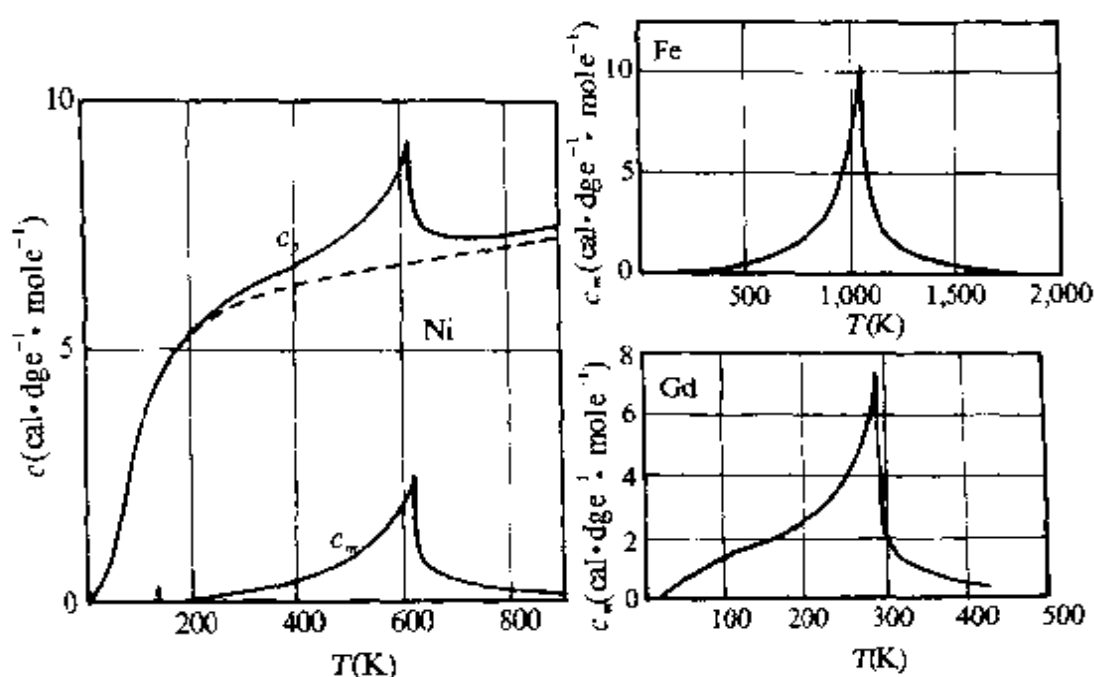


图 36.3 镍的比热及镍、铁和钆的磁比热.

(ii)磁致伸缩,热膨胀系数反常及弹性模量反常.与自发磁化同时出现的还有铁磁体的体积的自发变化(膨胀或缩小)和晶格的弹性形变,这就是自发磁致伸缩.磁致伸缩对磁畴结构和技术磁化有直接影响.磁致伸缩是弹性与磁化耦合的表现.可以直接用来实现磁弹性及磁声的耦合,换能及传感.磁致伸缩及其温度依赖性使铁磁体的热膨胀系数及弹性模量与非铁磁物质有不同的特性.利用自发磁伸缩(体积伸缩)可使某些合金的热膨胀系数在一定温度内减小,甚至无膨胀,称为殷钢效应(Invar);或弹性模量的温度系

数很小,称为恒弹性效应(elinvar)。

(iii)电阻反常及磁电阻效应. 过渡金属均有较高的电阻率. 这是由于各种机制的磁散射的贡献. 一般,总电阻可认为是剩余电阻,电子声子散射及磁性散射对电阻的贡献的叠加. 后者包括 s-d 散射,磁不均匀散射等, $\rho_T = \rho_0 + \rho_{ph} + \rho_{mag}$. 当自发磁化出现时,磁散射电阻降低使总电阻迅速减小. 如图 36.4 所示. 图 36.4(a) 示出镍的电阻率对温度的依赖关系. 图 36.4(b) 示出与具有相似外层电子结构的 Pd 的对比.

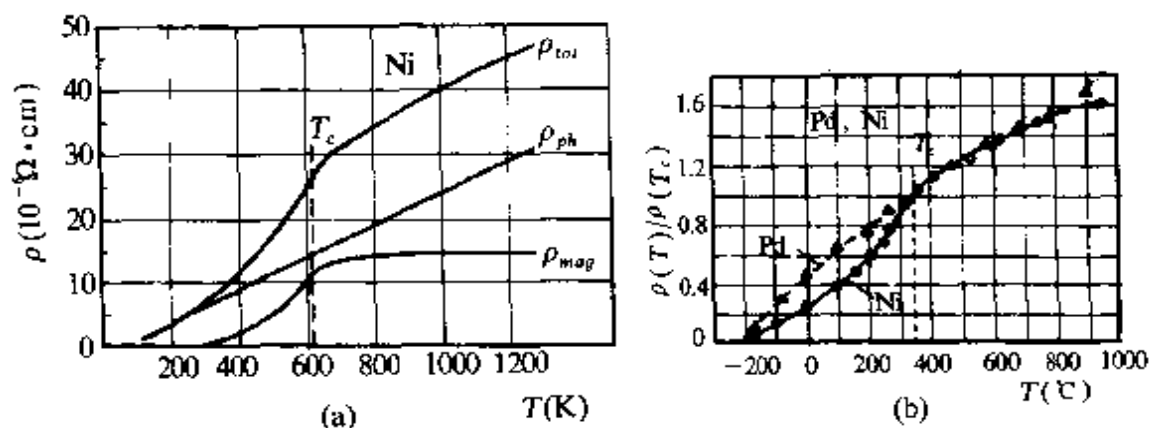


图 36.4 镍的电阻对温度的依赖关系(a),及与钯的对比(b).

铁磁状态下的电阻还依赖于 M 的方向. 技术磁化改变磁畴结构,因而使电阻发生变化,即为磁电阻效应(magnetoresistance). 此效应已被应用于磁场传感. 与自发磁化相应亦有附加的霍尔效应^[21].

(iv)磁卡效应(magnetocaloric effect). 顺磁体及核磁系统在绝热条件下磁化时温度升高,绝热去磁时温度降低,与其熵的变化相应. 此原理曾用以获得极低温度. 前者可达 mK,后者可达 μ K 范围. 铁磁体在较高的温度下被磁场进行磁化或去磁时,也有磁卡效应,其引起温度的变化量依赖于工作温度及磁场. 在居里温度时,顺磁磁化最强,熵的变化最大,因而有最大的磁卡效应. 如图 36.5 所示. 图中 ΔH 为磁体在磁化前后外加磁场的变化量.

(b)局域磁矩铁磁性 外斯分子场铁磁理论基于局域磁矩的模型^[5],它是朗之万局域磁矩顺磁理论的发展. 将原子磁矩间的相

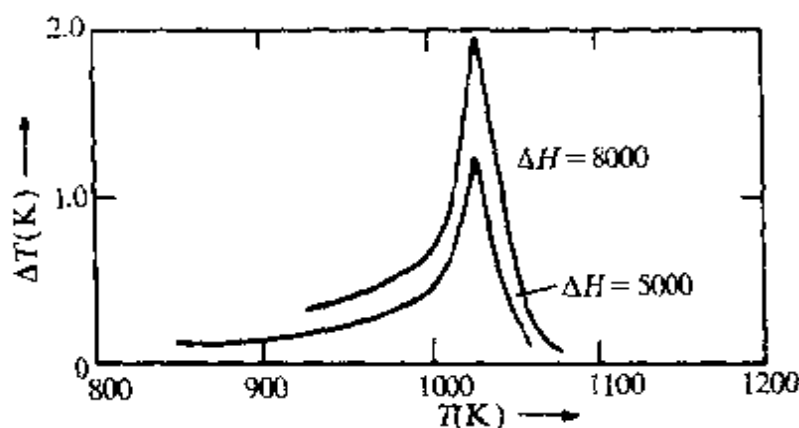


图 36.5 α -Fe 的磁卡效应与温度及磁场的关系。

互作用等效为一个平均场——分子场 H_m , 叠加在外加磁场上. 令

$$H_m = \lambda M, \quad (36.1)$$

λ 称为分子场常数, $\lambda > 0$, 意味着分子场的方向与 M 一致. 其作用是使原子磁矩相互平行, 当外磁场 H 不为零时, 作用在原子磁矩上的有效场大于外场

$$H_{\text{eff}} = H + \lambda M. \quad (36.2)$$

与式(35.23)的推导相似, 宏观磁化强度为

$$M = M_0 B_J(\alpha_J), \quad (36.3)$$

而

$$\alpha_J = \frac{g_J J \mu_B}{kT} (H + \lambda M), \quad (36.4)$$

式中 $M_0 = N g_J J \mu_B$, N 为单位体积中的原子数, $g_J J \mu_B$ 为原子沿磁场的最大磁矩, $B_J(\alpha_J)$ 为布里渊函数

$$B_J(\alpha_J) = \frac{2J+1}{2J} \text{cth}\left(\frac{2J+1}{2J}\alpha_J\right) + \frac{1}{2J} \text{cth}\frac{\alpha_J}{2J}.$$

图 36.6 中示出的曲线(1)为约化磁化强度 $\frac{M}{M_0}$ 与 α_J 的关系曲线, 即布里渊函数.

(1) $T < T_c$, 自发磁化与铁磁居里温度. 铁磁性的自发磁化意味着当 $H=0$ 时, 式(36.3)及式(36.4)中有 M 不等于零的稳定解. 当 $H=0$ 时, 有

$$\alpha_J = \frac{g_J J \mu_B}{kT} \lambda M, \quad (36.5a)$$

或

$$\frac{M}{M_0} = \frac{kT}{\lambda N g_J^2 J^2 \mu_B^2} \alpha_J. \quad (36.6)$$

在图 36.6 中, 曲线(1)为布里渊函数, 曲线(2)相应于式(36.6). 直线(2)和曲线(1)的非零交点 A 相应于同时满足式(36.3)及式(36.6)的稳定解. 从交点的纵坐标可确定自发磁化强度, 即 M_s . 直线(2)的斜率正比于温度 T . 当温度 $T \rightarrow 0K$ 时, 交点在 $\alpha_J \rightarrow \infty$ 处. 这时, $B_J(\infty) \rightarrow 1$, $M_s = M_0$. 自发磁化达到完全的饱和, 每个局域(原子)磁矩沿磁场方向均取最大值, 故

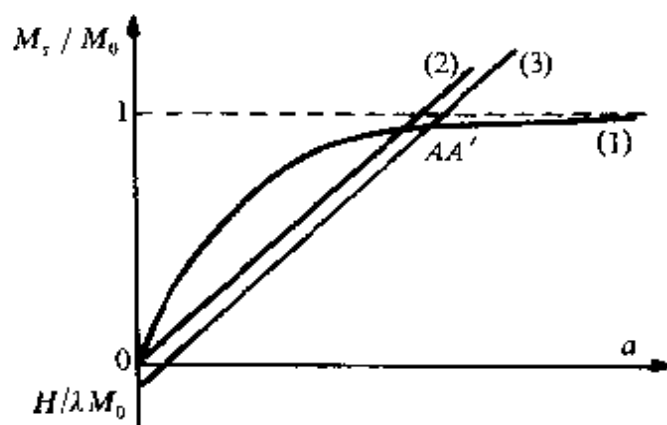


图 36.6 布里渊函数及磁化强度.

$$M_0 = N g_J J \mu_B. \quad (36.7a)$$

定义每个原子的铁磁饱和磁矩为

$$p_s = g_J J = \frac{M_0}{N \mu_B}, \quad (36.7b)$$

p_s 以玻尔磁子为单位.

当温度从 $0K$ 增加时, 交点 A 从 ∞ 向左移, 自发磁化强度 M_s 从 M_0 下降, 当达到临界温度, 居里点 T_c 时, 直线(2)的斜率与曲线(1)在零点的切线斜率相等. 交点 A 与原点汇合, $M_s = 0$, 铁磁性消失. T_c 称为铁磁居里点.

曲线(1)在原点的切线方程为

$$\frac{M}{M_0} = \frac{1}{3} \frac{J+1}{J} \alpha_J.$$

上式与 $T=T_c$ 时的式(36.6)应相等,可得

$$T_c = \lambda \frac{Ng_J^2 J(J+1) \mu_B^2}{3k}, \quad (36.8)$$

代入式(36.5),得

$$\alpha_J = \frac{3J}{J+1} \left(\frac{M_s}{M_0} / \frac{T}{T_c} \right), \quad (36.5b)$$

代入式(36.3),可得到约化的 M_s - T 的普遍关系

$$\frac{M_s}{M_0} = B_J \left(\frac{3J}{J+1} \frac{M_s}{M_0} / \frac{T}{T_c} \right) \quad (36.9)$$

图 36.2 中示出的实线为 $J = \frac{1}{2}, 1$ 及 ∞ 时上式的理论曲线. 其中 $J = \frac{1}{2}$ 的曲线与铁、镍、钴的实验数据大体相符.

(2) $T > T_c$, 居里-外斯定律. 当 $T > T_c$ 时, 式(36.3)和式(36.6)无非零解, $M_s \equiv 0$. 当 $H \neq 0$ 时, 从式(36.4)可得

$$\frac{M}{M_0} = \frac{kT}{\lambda Ng_J^2 J^2 \mu_B^2} \alpha_J - \frac{H}{\lambda_0 M_0}, \quad (36.10)$$

相应于图中的直线(3), 上式与式(36.3)有非零解 M , 为顺磁态的磁化强度. 由于上式中 $\frac{H}{\lambda M_0}$ 很小, M 很小, χ 也很小.

当 $T \gg T_c$ 时, $\alpha_J \ll 1$. 取 $B_J(\alpha_J)$ 的近似表式, 可得到与式(35.35)相同的居里-外斯定律

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p}, \quad (35.35)$$

与式(35.36)相同, 顺磁居里点 θ_p 和居里常数 C 分别为

$$\left. \begin{aligned} \theta_p &= \lambda \frac{Ng_J^2 J(J+1) \mu_B^2}{3k}, \\ C &= \frac{Ng_J^2 J(J+1) \mu_B^2}{3k}. \end{aligned} \right\} \quad (35.36)$$

在外斯分子场理论中, $T_c = \theta_p$, 但实验结果并非如此. 如图 36.1 所示, 当 $T \rightarrow T_c$ 时, $\frac{1}{\chi}$ - T 的关系明显地与直线偏离而向上弯曲. 由顺

磁态 $\frac{1}{\chi}-T$ 的实验关系的直线部分外插到 $\frac{1}{\chi} \rightarrow 0$, 得到的顺磁居里点 θ_p 常比由铁磁态 M_s-T 的实验关系外插到 $M_s \rightarrow 0$ 得到的铁磁居里点 T_c 要高. 表 36.1 为几个铁磁金属的数据. 为解释 θ_p 与 T_c 不等的实验事实, 曾有过不同的理论改进^[1,21,52]. 其中重要的是短程有序理论. 用式(36.1)表示的分子场 $H_m = \lambda M$ 意味着将导致磁有序的相互作用看作为长程有序产生的平均场. 但实际上分子场的本质, 交换作用, 是一种短程相互作用. 外斯将 Bethe-Peirels 有关二元合金近程有序理论用于铁磁性^[53]. 将中心原子与近邻原子看作一个原子团簇, 它们之间的相互作用取近程交换作用, 周围原子对原子簇的作用仍用等效场 H_e 处理. 在铁磁居里点 T_c 以下, 自发磁化导致不为零的 H_e . 在居里温度 T_c 以上, 长程有序消失, 但由于交换作用, 短程有序仍存在, 在外场作用下, H_e 并不完全为零. 因而使 $T \gtrsim T_c$ 时, $\frac{1}{\chi}-T$ 关系与居里-外斯定律偏离而向上弯曲, 证明了顺磁居里点 θ_p 比铁磁居里点 T_c 高. 对于 $s = \frac{1}{2}$ 的体心立方晶格来说, $\theta_p = 1.05T_c$, 并证明了在 $T > T_c$ 时, 磁性比热不为零.

表 36.1 几种铁磁金属的居里点及居里常数^[21,52]

金属	T_c (K)	θ_p (K)	C(CGS 单位/克原子)
Fe	1043	1101	1.26
Co	1395	1428	1.22
Ni	631	650	0.32
Gd	293.2	317	7.8

局域磁矩分子场理论给出的铁磁性出现的条件如下:

- (i) 金属中的离子具有不等于零的磁矩, 即 $J \neq 0$.
- (ii) 存在着正的分子场, 亦即正的交换作用.

根据居里点的实验数值和公式(36.8)可以估算出分子场及分

子场常数的量级(列于表 36.2),其量级达 10^7Oe ,来源是静电性的交换作用,有关这方面内容将在第三十七章中讨论.

表 36.2 Fe,Co,Ni 分子场的估算值

金属	λ		$H_m = \lambda M \left(\times \frac{10^3}{4\pi} \text{A/m} \right)$	
	$J = \frac{1}{2}$	$J = 1$	$J = \frac{1}{2}$	$J = 1$
Fe	8950	6700	1.6×10^7	1.2×10^7
Co	1.45×10^4	1.1×10^4	2.1×10^7	1.6×10^7
Ni	1.9×10^4	1.4×10^4	0.9×10^7	0.4×10^7

(3)金属中的原子饱和磁矩和有效磁矩. 根据外斯分子场理论,可以用实验方法求出铁磁体的原子磁矩,方法及定义有二:其一,由 0K 时的饱和磁化强度 M_0 求出原子的铁磁饱和磁矩 p_s ,如式(36.7);其二,由顺磁态的居里-外斯关系求出居里常数 C ,再利用式(35.36)求出顺磁态下原子的有效磁矩 p_{eff} ,

$$p_{\text{eff}}^2 = \frac{3kC}{N\mu_B^2} = g_J^2 J(J+1), \tag{36.11}$$

p_{eff} 为原子磁矩的绝对值,有别于按式(36.7b)从 M_0 求出的 $p_s = g_J J$,后者为原子磁矩分量的最大值. 表 36.3 列出几种铁磁金属的各种数值. 表中 p_s, p_{eff} 为实验值. p_c 是按式(36.11),令 $g_J = 2$ 时求出的. $p_s(H)$ 及 $p_{\text{eff}}(H)$ 为按洪德法则算出的数值.

表 36.3 几种铁磁金属的原子磁矩(以 μ_B 为单位)

金属	$M_0 (\times 10^{-3} \text{T})$	p_s	$p_s(H)$	p_{eff}	$p_{\text{eff}}(H)$	p_c	p_c/p_s	$p_c/p_s(H)$
Fe	1743	2.216	4	3.13	4.90	2.29	1.03	0.83
Co	1447	1.715	3	3.13	3.87	2.29	1.34	0.79
Ni	321	0.615	2	1.62	2.83	0.90	1.46	0.45
Gd	1980	7.55	7	7.98	7.94	7.04	0.93	1.01

分子场理论以及在 § 37.1 中讨论的海森伯交换作用理论构成了局域磁矩铁磁理论的框架,相当出色地解释了铁磁物质的铁磁性、顺磁性、磁相变及若干相关的性能,如自旋波、熵及比热异常等.但进一步的研究发现,用局域磁矩理论描述 Fe、Co、Ni 过渡族铁磁金属的磁性导致了若干严重的问题.从表(36.3)可以看到,按照局域磁矩铁磁性模型,Fe、Co、Ni 的 p_i 远小于 p_c ,即顺磁态下的原子磁矩远大于铁磁原子磁矩.更突出的是,它们的 p_i 值远小于按洪德法则算出的 $p_i(H) = 2S$,且均非整数.许多实验事实说明,Fe、Co、Ni 中的 $3d$ 电子是非局域的.它们参与导电及金属性键合,特别是观察到 $3d$ 电子形成的费米面,并可用能带理论计算来重现.现已公认,Fe、Co、Ni 的 d 电子是巡游电子,这些内容将在后面讨论.属于局域磁矩模型的物质有绝缘体磁性化合物及金属中的稀土和部分铜族金属.下面将对稀土金属的磁性简单介绍.

(4) 稀土金属铁磁性. 稀土金属的磁矩主要来自 $4f$ 电子. $4f$ 电子的局域性可从图 36.7 中所示的钐原子中电子的径向电荷密度分布看出. 图中横坐标上竖直记号为金属钐的原子间距的一半.

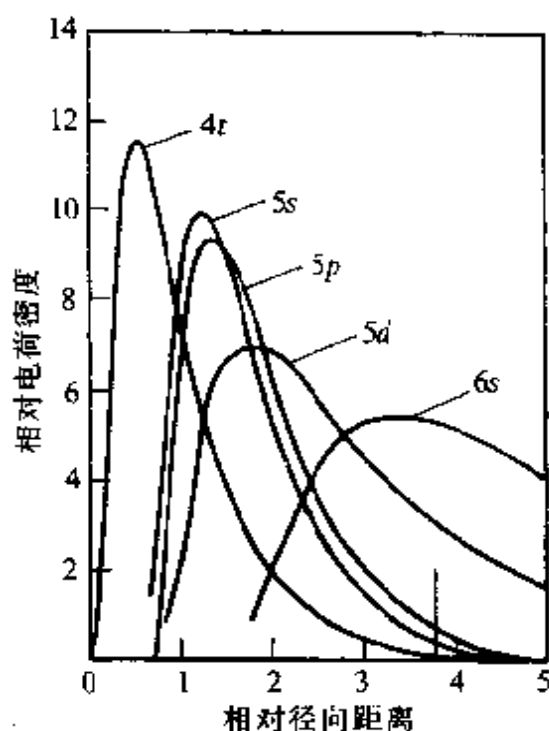


图 36.7 钐原子中电子径向电荷密度分布.

显然,相邻原子中 $4f$ 电子的重叠是极少的. 表 36.4 列出了稀土金属磁性的主要数据. La 和 Lu 各有 0 及 14 个 $4f$ 电子,固有原子磁矩均为零. Yb 与离子态不同,无固有磁矩. 但均呈泡利顺磁性. 其他稀土金属的 $4f$ 壳层不满,均有固有原子磁矩. 其中天然放射性金属钷(Pm)未经仔细研究. 其他 11 个金属均有磁有序相变. 轻稀土金属铈、镨、钕、钐、和铕在低温下具有反铁磁相变,其相变点称为奈耳点 T_N . 个别的有铁磁或亚铁磁性出现于更低的温度^[55]. 重稀土金属中除 Gd 外均呈现复杂的磁相变:低温下为铁磁性,高于 T_c 时转变为特殊结构的反铁磁性,在更高的奈耳点 T_N 之上才转变为顺磁态. 只有 Gd 具有单一的铁磁-顺磁转变.

表 36.4 稀土金属磁性^[21,54]

金属	$T_c(K)$	$T_N(K)$	$\theta_p(K)$	自由 3 价离子 电子构造					$\mu_{eff}(H)$	$\mu_{eff}(v, v_e)$	μ_{eff}	$\mu_s(H)$	μ_s
				$n(f)$	S	L	J	μ_B					
Ce		12.5	-38	1	$\frac{1}{2}$	3	$\frac{5}{2}$	$\frac{6}{7}$	2.54	2.56	2.51	2.14	0.62
Pr		20	-21	2	1	5	4	$\frac{4}{5}$	3.58	3.62	2.56	3.20	0.7
Nd	7.5	19	-15	3	$\frac{3}{2}$	6	$\frac{9}{2}$	$\frac{8}{11}$	3.62	3.68	3.3	3.27	1.0
Pm				4	2	6	4	$\frac{3}{5}$	2.68	2.83	—	2.40	2.3
Sm		14.8 (106)		5	$\frac{5}{2}$	5	$\frac{5}{2}$	$\frac{2}{7}$	0.85	1.55	1.74	0.72	1.8
Eu		90		6	3	3	0	0	0.00	3.40	8.3	0.0	5.9
Gd	289		317	7	$\frac{7}{2}$	0	$\frac{7}{2}$	2	7.94	7.94	7.98	7.0	7.55
Tb	218	230	236	8	3	3	6	$\frac{3}{2}$	9.72	9.70	9.77	9.0	9.34
Dy	90	179	151	9	$\frac{5}{2}$	5	$\frac{15}{2}$	$\frac{4}{3}$	10.64	10.6	10.65	10.0	10.20
Ho	20	133	87	10	2	6	8	$\frac{5}{4}$	10.60	10.6	11.2	10.0	10.34
Er	20	80.52	42	11	$\frac{3}{2}$	6	$\frac{15}{2}$	$\frac{6}{5}$	9.58	9.6	9.9	9.0	8.0
Tm	22	56	20	12	1	5	6	$\frac{7}{6}$	7.56	7.6	7.6	7.0	7.0
Yb				13	$\frac{1}{2}$	3	$\frac{7}{2}$	$\frac{3}{7}$	4.53	4.5	0.0	4.0	0.0

表中 $n(f), S, L, J, g_J$ 及 p_{eff} 为自由三价离子的 $4f$ 电子数, 其量子数及按洪德法则算得的离子有效磁矩. $p_{\text{eff}}(v, v.)$ 为根据范弗来克理论, 考虑了多重态对磁矩的贡献, 利用式 (35.30) 得到的计算值. $p_s(H)$ 为洪德法则给出的离子饱和磁矩式 (36.7). p_{eff} 及 p_s 为金属态的实验值. 轻稀土的 p_s 为由中子衍射数值得到的平均原子磁矩, Gd 等重稀土金属的 p_s 则由磁测量获得. 表中 Gd, Tb 及 Dy 的 p_s 及 p_{eff} 值均与局域磁矩理论值接近. 其 p_s 值略高, 可理解为传导电子被交换作用所磁化的贡献. 这 3 个金属在低温下均呈正常的磁矩共线 (colinear) 铁磁性. 有的金属低温下呈现原子磁矩非共线铁磁性. 如 Ho 及 Er 在 $0K$ 和 T_c 间呈铁磁螺旋结构, 沿六角结构的 c 轴有自发磁化, 但在 c 平面内原子磁矩的分量呈简单螺旋结构, 即每个六角平面中原子磁矩分量平行, 而相邻 c 平面的原子磁矩旋转一角度, 故 c 平面中平均磁化强度为零. T_m 在 $0K$ 和 T_c 间呈“反相畴”结构, 其原子磁矩沿 c 轴, 并作有序排列, 4 个相邻原子层的磁矩向上, 而 3 个相邻原子层的原子磁矩向下, 7 个原子层为一周期, 每个原子磁矩为 $7\mu_B$, 故平均沿 c 轴每个原子未抵消的磁矩值为 $1\mu_B$. 这些特殊结构的铁磁性不能用上述简单的分子场理论解释, 而要用更复杂的理论即既要考虑最近邻及次近邻原子间的交换作用, 又要考虑强大的磁晶各向异性的理论来解释, 将在 § 36.2 中继续讨论. 这里只对具有单一的共线铁磁-顺磁转变的 Gd 的实验结果与上述分子场理论进行比较. 图 34.8 示出 M_s-T 的关系. 实验结果与 $J = \frac{7}{2}$ 的布里渊函数相符得很好. 图 34.9 中的 $\frac{1}{\chi}-T$ 呈现了良好的线性关系^[56]. 其 p_{eff} 值与 $p_{\text{eff}}(H)$ 相符得很好. 此外, p_c 与 p_s 之比接近于 1. 符合局域磁矩理论的要求. 上述 11 个有磁序转变的稀土金属在较高温区中多服从居里-外斯律. 实验确定的 p_{eff} 与 $p_{\text{eff}}(H)$ 以及从稀土离子化合物的实验得到的 p_{eff} 大多比较一致. 图 36.10 说明了稀土金属的局域磁矩的行为. 明显的矛盾在于 S_m 和 E_u . 其实验 p_{eff} 与 $p_{\text{eff}}(H)$ 明显偏离, 而与 $p_{\text{eff}}(v, v.)$ 比较接近, 其原因在于这两个元素的多重线宽度 E_f -

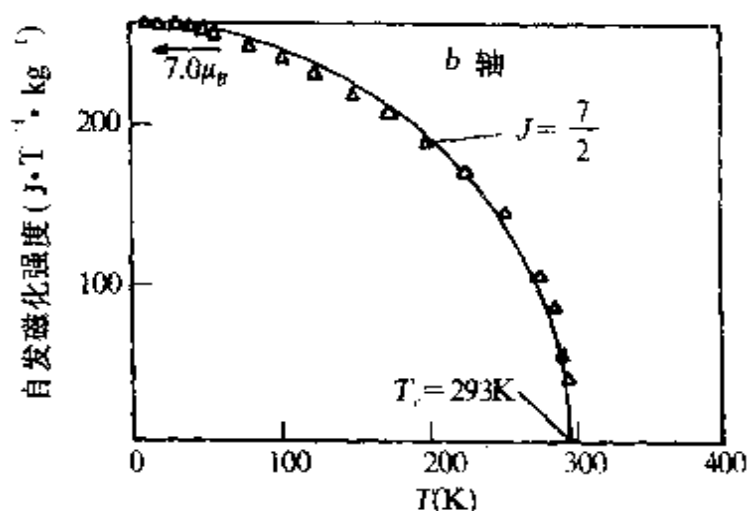


图 36.8 钇的 M_s - T 关系的实验与理论曲线.

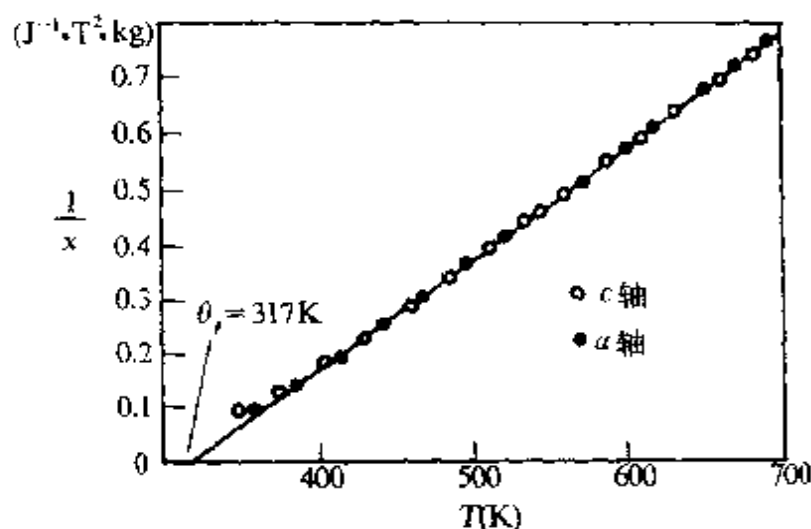


图 36.9 T_c 以上钇的 $\frac{1}{\chi}$ - T 关系.

E_J 较小, 不属于远大于热运动能 kT 的简单情况 (见 § 35.1). 如图 36.11 所示. 利用式 (35.30) 得到的磁化率不同于居里-外斯律, 但与实验较一致. 此外, 磁矩的计算值均假定稀土离子处于三价, 金属中稀土离子不一定为三价. 这也是计算值与实验值不一致的原因之一. Yb 表现为泡利顺磁性, 说明其电子结构可能为 $4f^{14}$, 二价, $J=0$. Eu 亦可能具有二价的离子实, 因而使其 p_{eff} 远大于 p_{eff} (v. v.). 重稀土金属的 $\theta_p > 0$, 说明其分子场为正.

(c) 巡游电子铁磁性 外斯分子场理论最早是针对铁族金属

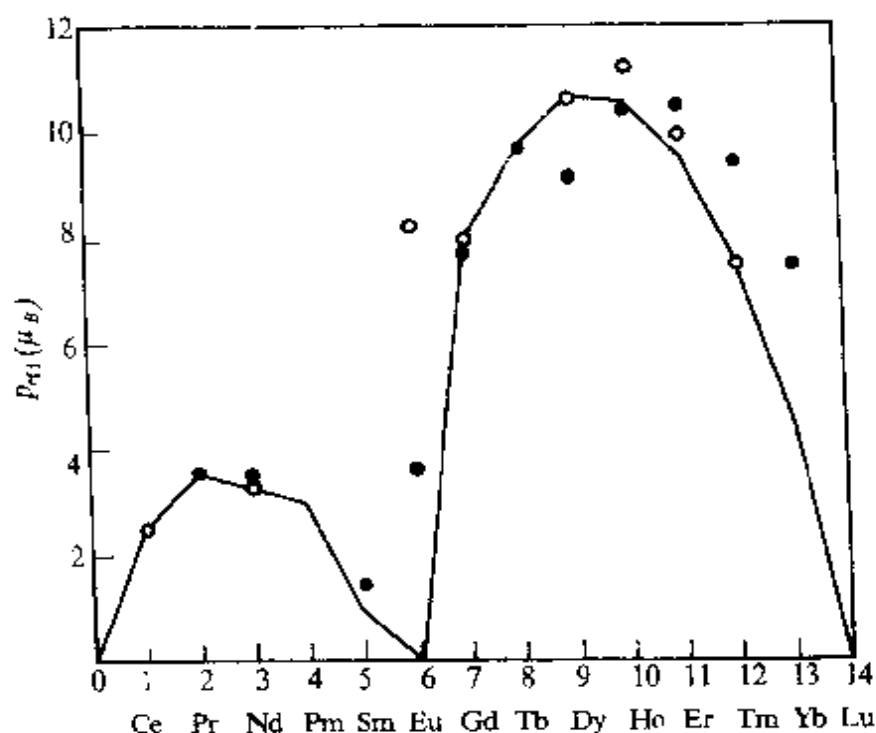


图 36.10 稀土原子及离子的 p_{eff} 值。○, 金属; • R_2O_3 化合物; 实线, $p_{\text{eff}}(H)$.

的铁磁性提出的. 这种局域磁矩理论在定性解释 Fe、Co、Ni 等金属磁性方面虽获得成功, 但定量方面存在着若干严重的矛盾. 上面已指出 Fe、Co、Ni 中的磁性负载者 d 电子不是局域的, 而是巡游电子. 基于巡游电子特征的铁磁性理论日益得到人们的承认.

(1) 斯托纳模型的图象. 最早提出巡游 (itinerant) 电子理论的有斯托纳 (Stoner)^[57], 莫脱 (Mott)^[58] 和斯莱特 (Slater)^[59] 等, 均基于能带理论. 常被称为斯托纳模型, 其要点如下.

(i) 过渡元素形成金属后, d 及 s 能级分别形成能带, 且二者

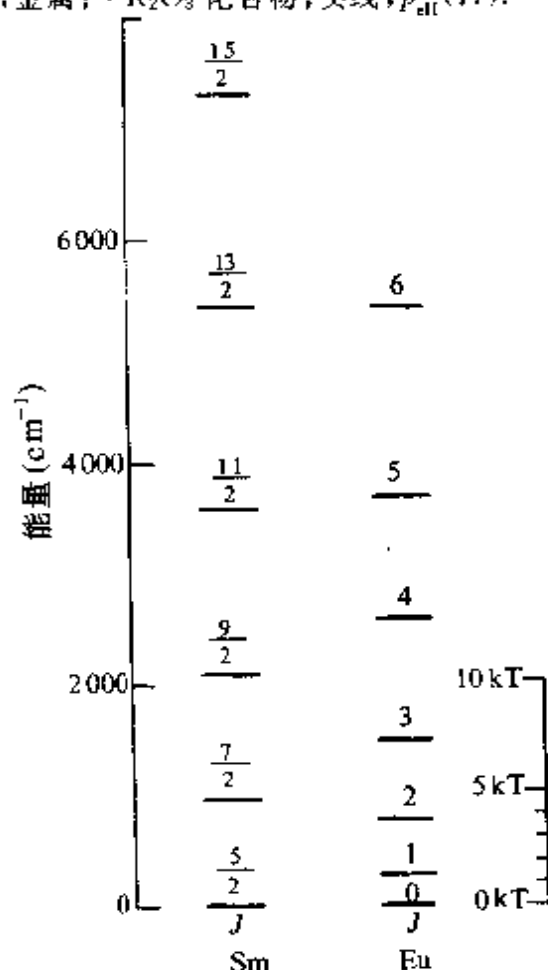


图 36.11 300K 时, Sm^{3+} 和 Eu^{2+} 多重线能级间距与 kT 的对比.

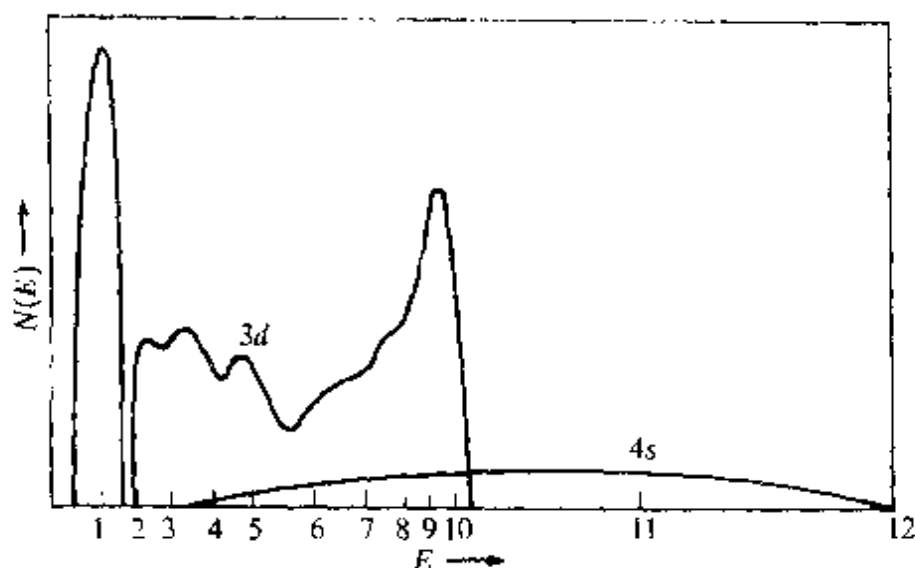


图 36.12 铜的 $4s$ 和 $3d$ 能态密度图.

有重叠, d 电子和 s 电子按能量分布在两个能带中, 使金属中 d 电子数和 s 电子数与自由原子中不同, d 带窄, s 带宽. 铁磁性的主要贡献来自 d 电子. 图 36.12 示出的为铜的 $3d$ 与 $4s$ 能带的能态密度图. 横坐标上的数字为电子填充数.

(ii) 电子在能带中的分布服从费米统计.

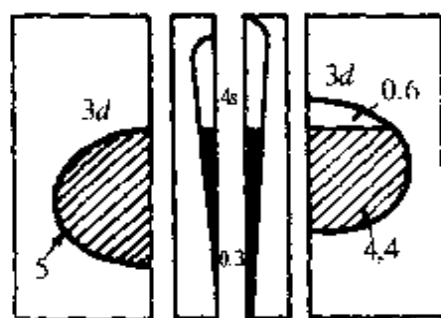


图 36.13 能带交换劈裂示意图.

(iii) 巡游电子间的交换作用或其等效的分子场使能带中正负自旋电子的能量不同. 若将能带分解为一对正、负自旋次能带, 分子场使两次能带沿能量轴相对位移, 称为交换劈裂. $0K$ 下 Ni 的示意图见图 36.13. 电子在交换劈裂后能带中的重新分布导致了自发磁化. Ni 的 $p_s = 0.6$.

巡游电子铁磁性的物理图象与传导电子顺磁性相似 (§ 35.2). 在这里, 只是分子场代替了外磁场.

参考图 35.12, 设 $0K$ 下, 能带的交换劈裂使负自旋带中原费米面下 δE 范围内 $\frac{\Delta n}{2}$ 个电子转移到正自旋带原费米面之上. 通过能量分析, 我们将可得到巡游电子铁磁性出现的条件. 基于此图象

也可计算自发磁化强度及其对温度的依赖关系及 T_c 以上磁化率与温度的关系.

(2) 铁磁性判据. 设 N 为电子浓度. 正、负自旋带中在未磁化前各有 $\frac{N}{2}$ 个电子. 磁化后, 单位体积中有 $\frac{\Delta n}{2}$ 个电子转移. 正自旋带中电子数比负带多 Δn 个电子. 设能带中轨道矩淬灭, 磁化强度 $M = \Delta n \mu_B$. 令分子场 H_m 为

$$H_m = \lambda M = \lambda \Delta n \mu_B.$$

分子场使正自旋的能量降低, 负自旋的能量升高, 即图中两次能带分别向下及向上位移 δE . 该能量为自能, 故

$$\delta E = \frac{1}{2} H_m \mu_B = \frac{1}{2} \lambda \Delta n \mu_B^2. \quad (36.12)$$

磁化使单位体积的分子场作用能的降低为

$$\begin{aligned} \Delta E_m &= -\left(\frac{N}{2} + \frac{\Delta n}{2}\right) \frac{1}{2} \lambda \Delta n \mu_B^2 + \left(\frac{N}{2} - \frac{\Delta n}{2}\right) \frac{1}{2} \lambda \Delta n \mu_B^2 \\ &= -\frac{1}{2} \lambda \Delta n^2 \mu_B^2. \end{aligned} \quad (36.13)$$

电子的转移使原先负自旋带中费米面下 δE 宽度内 $\frac{\Delta n}{2}$ 个电子转移到原先正带中费米面上 δE 的区域, 从而使电子的动能增加, 其增加量为

$$\Delta E_k = \frac{\Delta n}{2} \delta E. \quad (36.14)$$

在费米面附近 δE 宽度中的电子数 Δn 为

$$\Delta n = N(E_{F_0}) \delta E,$$

代入式(36.13)及式(36.14), 得到

$$\begin{aligned} \Delta E_m &= -\frac{1}{2} \lambda N^2(E_{F_0}) \mu_B^2 (\delta E)^2, \\ \Delta E_k &= \frac{1}{2} N(E_{F_0}) (\delta E)^2. \end{aligned}$$

电子转移引起的总能量变化为

$$\Delta E = \Delta E_m + \Delta E_k = -\frac{N(E_{F_0})}{2} (\delta E)^2 [1 - \lambda N(E_{F_0}) \mu_B^2].$$

若 $\Delta E < 0$, 磁化引起总能量降低, 磁化将自发进行, 这就是铁磁性出现的充分条件, 表为

$$\xi = \lambda \mu_B^2 N(E_{F_0}) > 1, \quad (36.15a)$$

即著名的斯托诺判据, $\lambda \mu_B^2$ 正比于电子间交换能 ϵ_{ex} . 文献中, 上式常被表达为^[21]

$$\xi = |\epsilon_{ex}| N(E_{F_0}) > 1. \quad (36.15b)$$

斯托纳判据指出, 巡游电子铁磁性要求满足两个条件: (1) 正的且足够大的分子场常数或交换常数; (2) 费米面处能态密度足够高. 图 36.14 示出了周期表中一些金属的交换-相关积分 J 和费米面能态密度 $N(E_{F_0})$ 与原子序数的关系的理论计算结果^[60]. 值得

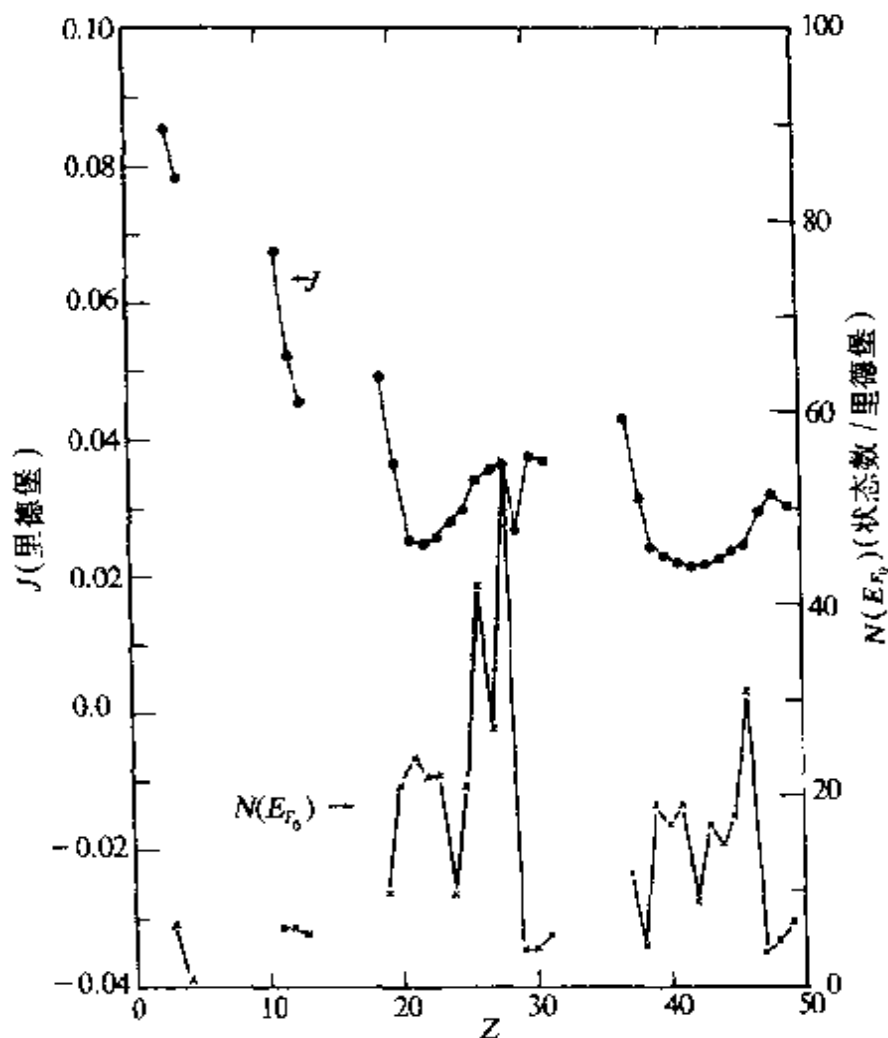


图 36.14 交换-相关积分 J 和费米面能态密度 $N(E_{F_0})$ 与原子序数 Z 的关系 (按 fcc 及 bcc 计算).

注意的是,一些简单金属如 Li、Be、Na、Mg、K 的交换积分明显地大于 Fe、Co、Ni. 但前者的 $N(E_{F_0})$ 值远小于后者, Fe、Co、Ni 之所以成为铁磁体是由于它们的 J 及 $N(E_{F_0})$ 均比较大, 满足斯托诺判据. 周期表中 J 和 $N(E_{F_0})$ 总的变化趋势是, J 随 Z 增大而降低. 而在过渡族中 J 随 Z 增大而增大. 简单金属的 s 或 $s-p$ 带有较大的重叠, 能带宽, 因而 $N(E_{F_0})$ 小. 过渡金属的 d 带重叠较小, 能带窄, 因而具有较高的 $N(E_{F_0})$. 在过渡族中, 接近于 d 带顶的轨道的局域趋势使 $N(E_{F_0})$ 及 J 均增大. 这些规律说明为什么 $3d$ 族的 Fe、Co、Ni 具有较高的 J 及 $N(E_{F_0})$, 成为铁磁体. 关于 Fe、Co、Ni 基本磁性的数据与讨论见文献[52]. 总之, 在研究与探索金属铁磁性材料时, 注意力不仅应放在交换作用上而且应注意费米面能态密度的高低.

当 $\xi < 1$ 时, 磁化使能量升高, 铁磁性不是稳定状态, 无自发磁化. 然而在外磁场作用下可有交换增强的泡利顺磁性. 在 § 35.2 中, 外磁场 H 使正、负自旋次能带发生的能量移动为 $2\delta E_H = 2\mu_B H$ 并导致电子转移. 这里, 考虑到电子转移引起的分子场, 使两次能带的劈裂和磁化进一步加强, 因而出现交换增强的泡利顺磁性.

设在外磁场作用下次能带的增强劈裂使正负自旋带间的电子转移数仍用 $\frac{1}{2}\Delta n$ 表示, 则有关的能量的变化分别为磁场作用能的下降 ΔE_H , 分子场作用能的下降 ΔE_m , 及动能的上升 ΔE_K . 根据上面的关系可得到总能量的变化为

$$\begin{aligned}\Delta E &= \Delta E_H + \Delta E_m + \Delta E_K \\ &= -\Delta n \mu_B H - \frac{1}{2} \lambda (\Delta n)^2 \mu_B^2 + \frac{1}{2} \frac{(\Delta n)^2}{N(E_{F_0})}.\end{aligned}$$

平衡时 Δn 的值决定于 $\frac{\partial(\Delta E)}{\partial(\Delta n)} = 0$, 得

$$\Delta n = \frac{N(E_{F_0}) \mu_B H}{1 - \lambda N(E_{F_0}) \mu_B^2}.$$

磁化率为

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{1}{H} \mu_B \Delta n = \frac{N(E_F) \mu_B^2}{1 - \alpha}. \quad (36.16)$$

上式的分子恰为无交换作用时的泡利顺磁磁化率 χ_p , 见式 (35.17a), 故上式可表为式 (35.55) 的形式, 即

$$\frac{\chi}{\chi_p} = \frac{1}{1 - \alpha}, \quad (36.17)$$

称为增强因子. 其表式与式 (36.15a) 中的 ξ 相同,

$$\alpha = \lambda N(E_F) \mu_B^2 = \xi. \quad (36.18)$$

对于顺磁性金属, $0 < \alpha < 1$. 故 $\chi/\chi_p > 1$, 其值随费米面能态密度及分子场常数即交换常数增大而增大. 对于铁磁金属, $\xi = \alpha > 1$, $\chi/\chi_p < 0$ 变为负值. 实际上, 当 $\alpha = 1$ 时, $\chi/\chi_p \rightarrow \infty$, 即为顺磁不稳定性的开始. 表 36.5 列出一些金属元素的 $N(E_F)$ 及 χ/χ_p 的理论计算值^[60]. 表中带 * 的金属室温下的晶体结构不是 fcc. 其中 Mn 为简立方, Ga 为斜方, In 为四方, 其他为六角. 钴在 425°C 有晶格相变, 高温相为面心立方, 低温相为密积六角, 均为铁磁相. 从上表可以

表 36.5 一些金属的 $N(E_F)$ 及 χ/χ_p 的计算值^[60].

金属	Li bcc	Be* fcc	Na bcc	Mg* fcc	Al fcc	K bcc	Ca fcc	Sc* fcc	Ti* fcc	V bcc	Cr bcc
$N(E_F)$ (1/eV·Åt)	0.48	0.054	0.45	0.45	0.41	0.73	1.56	1.73	1.59	1.64	0.70
χ/χ_p	2.25	1.06	1.71	1.47	1.34	1.95	4.49	2.47	2.17	2.24	1.36
金属	Mn* fcc	Fe bcc	Co* fcc	Ni fcc	Cu fcc	Zn* fcc	Ga* fcc	Rb bcc	Sr fcc	Y* fcc	Zr* fcc
$N(E_F)$ (1/eV·Åt)	1.56	3.06	2.01	4.06	0.29	0.30	0.41	0.90	0.31	1.41	1.28
χ/χ_p	2.74	-2.34	38.2	-0.98	1.12	1.18	1.26	2.12	1.15	1.88	1.64
金属	Nb bcc	Mo bcc	Tc fcc	Ru* fcc	Rh fcc	Pd fcc	Ag fcc	Cd* fcc	In* fcc		
$N(E_F)$ (1/eV·Åt)	1.40	0.65	1.22	1.13	1.35	2.31	0.27	0.36	0.50		
χ/χ_p	1.72	1.23	1.57	1.53	1.79	4.46	1.12	1.18	1.26		

看到, 增强因子与 $N(E_F)$ 的相关性. 表中 Fe、Co、Ni 的增强因子为负值或特大相应于顺磁态不是稳定态或近于不稳定态, 即呈现铁磁性. 文献[52]给出的计算结果似更符合实际. 示于表 36. 6.

表 36. 6 Fe、Co、Ni、Pd 的增强因子及居里温度的计算值

金 属	Fe	Co	Ni	Pd
α	1.5—1.7	1.6—1.8	2.1	0.8
χ/χ_{PM}	-2 — -1.4	-1.7—-1.2	-0.9	5
$T_c(K)$	4400—6200	3300—4800	2900	

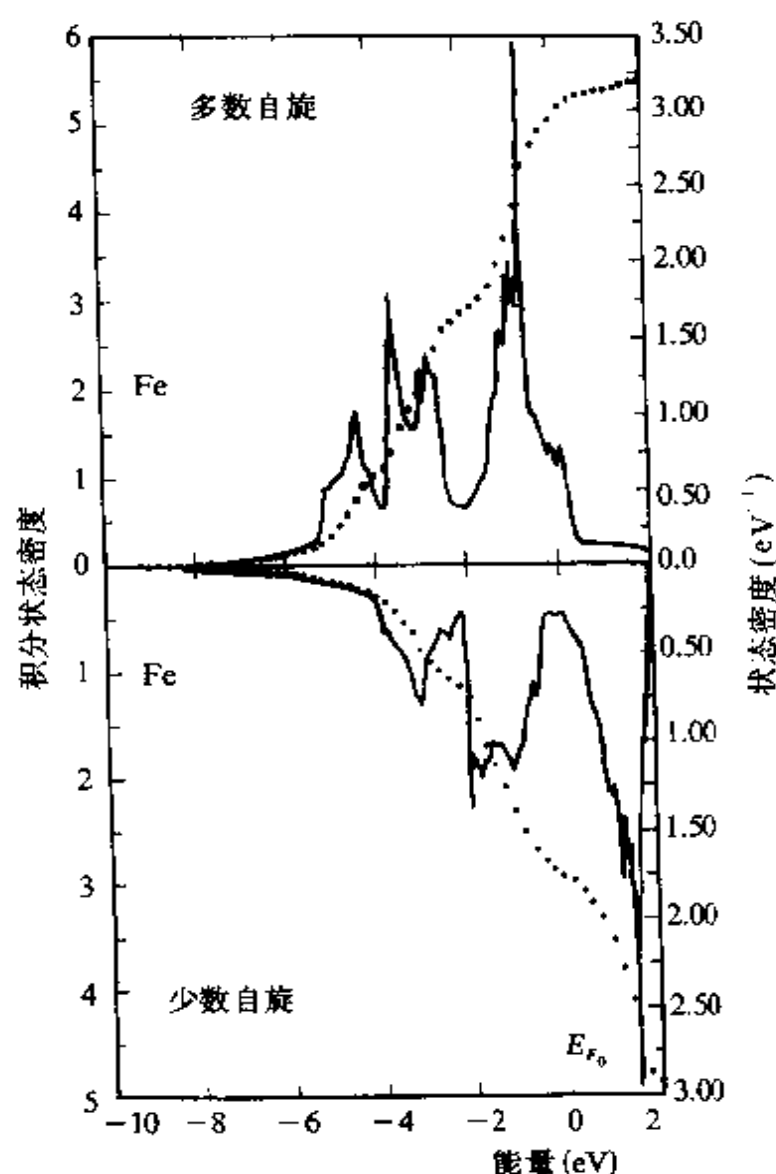


图 36. 15 bcc 的 Fe 的能态密度.

Fe, Co, Ni 的 $\alpha > 1$, 为铁磁体. Pd 为强顺磁. 按 α 的数据算出的 T_c 值过高, 为斯托纳模型的困难.

实际金属的能带结构是相当复杂的. 尤其是过渡族. 图 36.15, 图 36.16 和图 36.18 为 Fe, Co 和 Ni 的能态的计算结

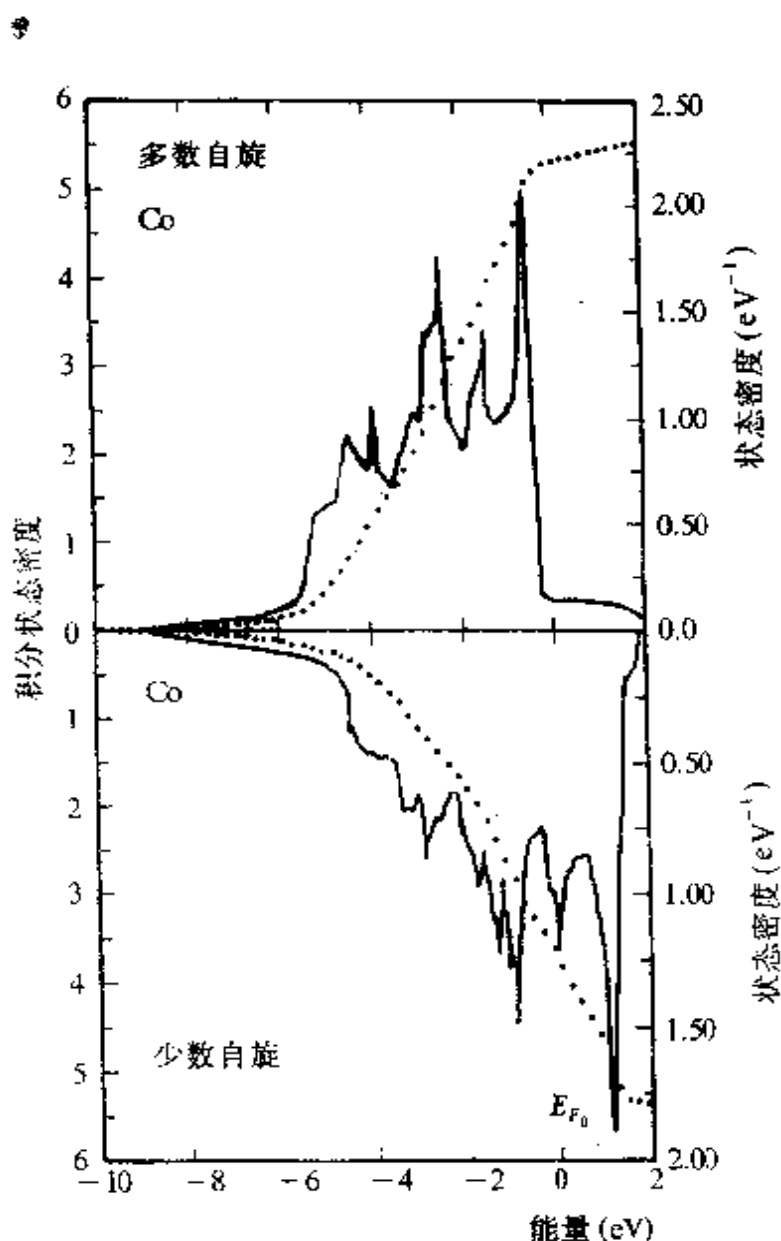


图 36.16 fcc 的 Co 的能态密度.

果^[60], 态密度有许多尖锐的起伏. 当费米面处于峰或谷处时, 态密度 $N(E_F)$ 可以相差几倍之多. 从这 3 个处于顺磁状态的图中可以看到, 它们的费米面态密度 $N(E_F)$ 均接近于某个峰值的位置. 图

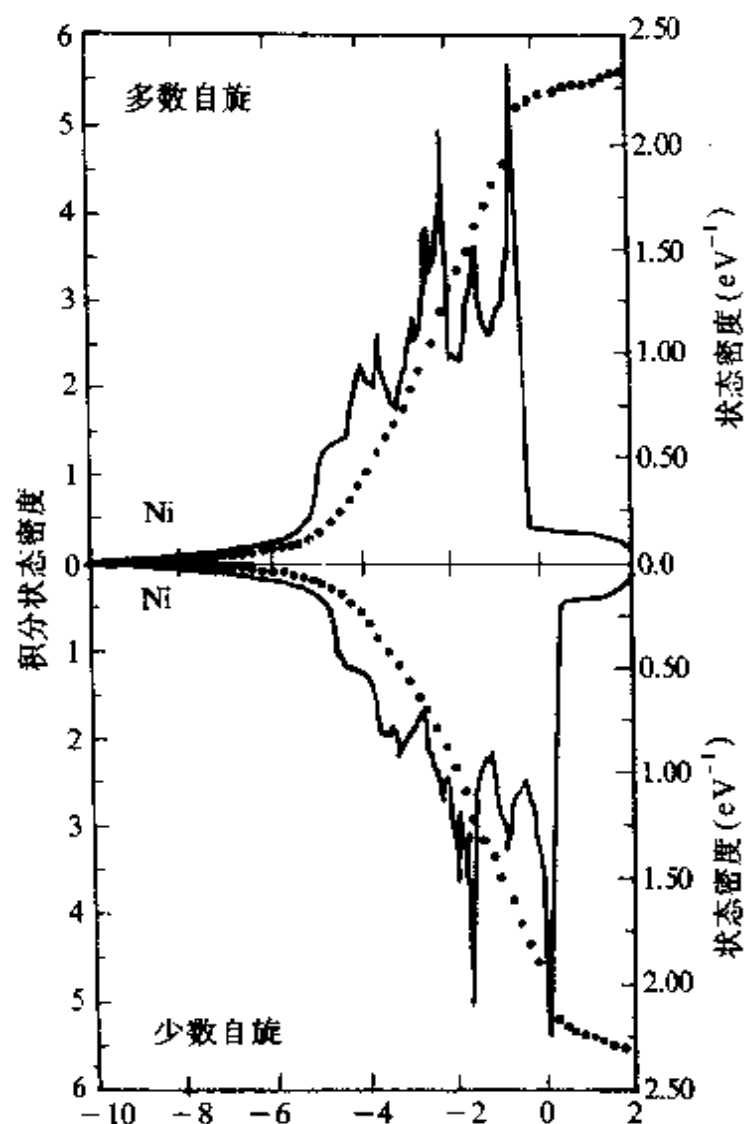


图 36.17 fcc 的 Ni 的能态密度.

中的点线为态密度的积分. 费米面(横坐标为零处)相应的积分态密度即为 $3d$ 与 $4s$ 电子总数.

(3) $0K$ 下的自发磁化强度. 上面已指出, 自发磁化强度来源于分子场即交换作用使正负自旋次能带发生劈裂及它们之间的电子转移. 根据费米统计, 在 $0K$ 时, 低于费米面的能态全部被电子占满. 图 36.13 示出的是 Ni 的能带劈裂, d 电子在次能带中不等分布的示意图. 这里, d 正自旋次带全部被占满, 以每个原子计, 电子数为 5. 负自旋 d 带未被填满, 二次带电子数之差 $\Delta n = 0.6$, 恰为

负自旋带中的空穴数, 自发磁化强度 $M_s = \Delta n \mu_B$. 表 36.7 列出按斯托诺模型拟合的几种铁族金属的 $3d$ 和 $4s$ 电子在能带中的分布数据. 表中 Co 的能带劈裂状况与 Ni 的相似, 其 d 正自旋次带被填满, $n_{d^+} = 5$, 但 Fe 的状况有所不同. 其 $3d$ 和 $4s$ 电子数少于 Co 和 Ni 的, 交换劈裂未能使其正自旋 d 次带填满, 自发磁化强度决定于二次带电子数或空穴数之差. 表中 p_s 的实验值取自文献[52], 为晚近最准确的磁测量数据. 能带理论很自然地解释了原子饱和磁矩的非整数性, 解决了局域磁矩理论与实验值的矛盾. 这是斯托诺模型的成功之处. 原子形成金属后, 原子中的 d 电子及 s 电子为金属所公有, 在 $3d$ 和 $4s$ 带中重新分布, 由于交换劈裂, 又在正、负自旋次带中再分布. 因此, 金属中每个原子的平均 $3d$ 和 $4s$ 电子数不同于孤立原子, 且不是整数. 原子平均磁矩 p_s 一般亦非整数.

表 36.7 铁族金属中 $3d$ 和 $4s$ 电子在能带中的分布

元素	孤立原子 电子组态	按能带模型电子分布				空穴数		未抵消 自旋数	p_s 实验值
		$3d^+$	$3d^-$	$4s^+$	$4s^-$	$3d^+$	$3d^-$		
Cr	$3d^4 4s^2$	2.7	2.7	0.3	0.3	2.3	2.3	0	0
Mn	$3d^5 4s^2$	3.2	3.2	0.3	0.3	1.8	1.8	0	0
Fe	$3d^6 4s^2$	4.8	2.6	0.3	0.3	0.2	2.4	2.2	2.216
Co	$3d^7 4s^2$	5.0	3.3	0.35	0.35	0	1.7	1.7	1.715
Ni	$3d^8 4s^2$	5.0	4.4	0.3	0.3	0	0.6	0.6	0.616
Cu	$3d^{10} 4s^1$	5.0	5.0	0.5	0.5	0	0	0	0

在上表中 $4s$ 带的交换劈裂和 $4s$ 电子对自发磁化的贡献未被考虑, 由于 $4s$ 带远比 $3d$ 带宽, 且 $4s$ 带中电子数少, 这样的近似, 一般是可以接受的. 但从物理上考虑, 由于 d - s 变换作用及 s - s 交换作用, $4s$ 电子的自旋极化是一个有意义的问题. 中子衍射的实验发现 Fe、Co、Ni 中 $4s$ 电子自旋极化磁矩的数值相当大, 且为负值. 如表 36.8 所列出^[61]. 表中的总磁矩与表 36.7 中磁测量的实验数值有差异, 差值在实验范围内.

表 36.8 铁, 钴和镍 3d 和 4s 电子自旋密度

元 素	Fe	Co	Ni
3d 电子磁矩(μ_B)	2.39	1.99	0.620
4s 电子磁矩(μ_B)	-0.21	0.28	-0.105
总磁矩(μ_B)	2.18	1.71	0.515

此外还应注意, 表 36.7 中列出的电子分布是基于磁矩只来自电子自旋的假定得到的. 实际上轨道磁矩并未完全淬灭. 表 36.9 列出 Fe、Co、Ni 的 g 因子及轨道磁矩和自旋磁矩. 更精确的电子分布应考虑 s 电子的磁矩和轨道磁矩的修正. 但这种修正是很小的, 只具有物理上的意义.

表 36.9 g 因子、轨道和自旋磁矩^[52]

	g	$\mu_l(\mu_B)$	$\mu_s(\mu_B)$	$\mu(\mu_B)$
Fe	2.091	0.0918	2.124	2.216
Co	2.187	0.1472	1.568	1.715
Ni	2.183	0.0507	0.563	0.606

(4) $T \neq 0K$ 时的磁性. $T \neq 0K$ 时, 铁磁体的自发磁化强度随温度上升而下降. 当温度趋于居里点时, M_s 趋于零. 在 $T > T_c$ 时, 转变为顺磁性. 顺磁磁化率随温度上升而降低, 近似服从居里-外斯定律. 铁磁金属的这些基本特征亦可在能带理论的框架内得到解释和重现. 这里只对斯托诺最早的处理作简要介绍.

设电子浓度为 N . 由于交换劈裂, 正、负自旋次带中的电子数分别为 N^+ 和 N^- , 而 $N = N^+ + N^-$, $\Delta n = N^+ - N^-$. 磁化强度 $M = \Delta n \mu_B$. 定义相对磁化强度 $\zeta = M / N \mu_B$. 当所有电子具有同一符号时 $M = N \mu_B$, $\zeta = 1$, 称为完全磁化.

为了计算磁化强度, 必须计算 N^\pm . 一般地说, N^\pm 决定于温度, 交换作用或分子场作用及外加磁场, 可由费米统计计算.

$$\left. \begin{aligned} N^+ &= \int_0^\infty \frac{1}{2} N(E^+) f^+ dE, \\ N^- &= \int_0^\infty \frac{1}{2} N(E^-) f^- dE, \end{aligned} \right\} \quad (36.19)$$

式中 $N(E)$ 为电子能态密度, E^\pm 为正、负自旋电子的自由能.

$$E^\pm = E \mp \frac{1}{2} \lambda \Delta n \mu_B^2 \mp \mu_B H,$$

式中 E 为电子在能带中相对于能带底的能量, $\mp \frac{1}{2} \lambda \Delta n \mu_B^2$ 为分子场能量, $\mp \mu_B H$ 为外磁场作用能. 在许多著作和文献中将分子场能改写为 $\mp k\theta' \zeta$, θ' 为量纲为温度的分子场常数, k 为玻耳兹曼常数, ζ 为相对磁化强度. 故

$$E^\pm = E \mp k\theta' \zeta \mp \mu_B H. \quad (36.20)$$

f^\pm 分别为正、负自旋电子的费米分布函数

$$f^\pm = [e^{(E-E^\pm-\eta)/kT} + 1]^{-1} \quad (36.21)$$

$T=0K$ 时, $\eta=E_{F_0}$, 即费米能. $T \neq 0K$ 时, $\eta=E_F$, 与 E_{F_0} 接近. 磁化强度的一般表达式为

$$\begin{aligned} M &= (N^+ - N^-) \mu_B \\ &= \mu_B \left[\int_0^\infty N(E^+) f^+ dE - \int_0^\infty N(E^-) f^- dE \right]. \end{aligned} \quad (36.22)$$

取自由电子近似的抛物线能态密度函数, 据式(35.10), 可有

$$N(E) = \frac{3}{2} \left(\frac{N}{E_{F_0}} \right)^{3/2} E^{1/2}. \quad (36.23)$$

式(36.22)可近似地表为

$$M = \frac{3}{4} N \mu_B \left(\frac{kT}{E_{F_0}} \right)^{3/2} \left[\int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^{x-\beta-\beta'+\eta} + 1} - \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^{x+\beta+\beta'+\eta} + 1} \right], \quad (36.24)$$

式中

$$x = \frac{E}{kT}, \beta = \frac{k\theta' \zeta}{kT}, \beta' = \frac{\mu_B H}{kT}, \eta = \frac{\eta}{kT}.$$

定义费米积分为

$$F_{\frac{1}{2}}(\epsilon) = \int_0^{\infty} x^{\frac{1}{2}} [e^{(x-\epsilon)} + 1]^{-1} dx$$

式(36.24)可表为常见的形式

$$M = \frac{3}{4} N \mu_B \left(\frac{kT}{E_{F_0}} \right)^{\frac{3}{2}} [F_{\frac{1}{2}}(\eta' + \beta + \beta') - F_{\frac{1}{2}}(\eta' - \beta - \beta')]. \quad (36.25)$$

由于 M 的计算繁杂, 斯托诺给出的数值计算的主要结果示于图 36.18 至图 36.21^[62].

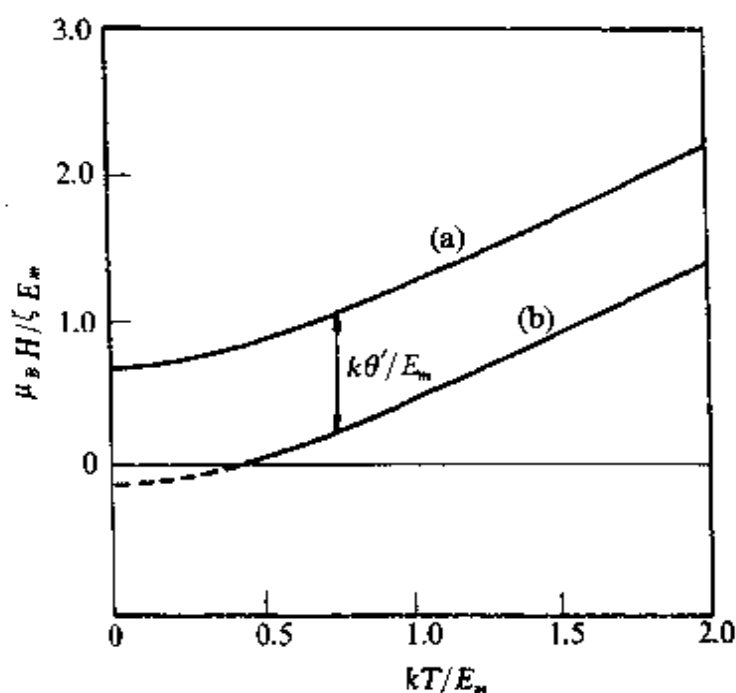


图 36.18 磁化率倒数与温度的关系

(i) 图 36.18 为约化磁化率倒数与约化温度的关系, 横坐标为热运动能与能带宽 E_m 之比. 若能带底的能量为零, E_m 即为费米能 E_{F_0} . 图中(a)为无交换作用, $k\theta' = 0$ 时的曲线. 即泡利自由电子顺磁性. 一般条件下 $kT/E_m \sim 10^{-2}$, 故 χ_p 几乎不依赖于温度, 当存在着交换作用时, 得曲线(b). 下移 $k\theta' E_m$ 为交换增强的顺磁性, 但不一定导致铁磁性, 只有当 $k\theta'/E_m$ 大于一临界值, 使曲线(b)与横坐标有交点时才出现铁磁性. 该交点即相应于居里点 T_c . 此临界值相当于使 $T_c = 0K$ 的 $k\theta'/E_m$ 比. 对于抛物线能带, $(k\theta'/E_m)_{cl} =$

$\frac{2}{3}$, 即 $k\theta'/E_m < \frac{2}{3}$ 时, 无自发磁化. $k\theta'/E_m > \frac{2}{3}$ 时, 才出现自发磁化及铁磁性. 考虑到能带宽 E_m 与能态密度大体呈反比关系, 这里的临界值条件与斯托诺判据式(36.15)是一致的.

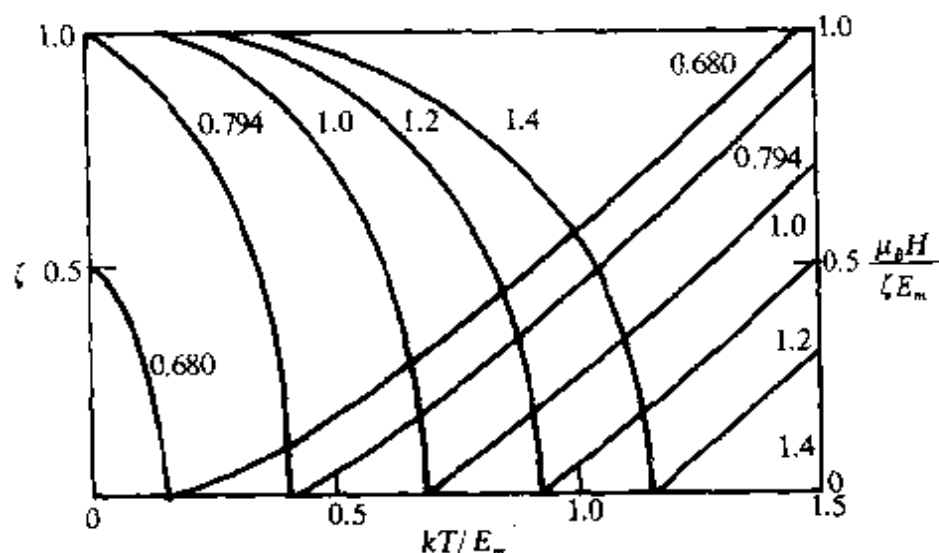


图 36.19 相对磁化强度和磁化率倒数与约化温度的关系.

(ii) 当 $k\theta'/E_m$ 大于上述临界值时, 在低于 T_c 的温区, 在外场为零时出现自发磁化. 相对磁化强度与温度的关系示于图 36.19. 图中曲线上的数字为 $k\theta'/E_m$ 比值. 可以看到, 居里温度 T_c 随交换作用能 $k\theta'$ 增大而上升. 而且 0K 时的磁化强度 ζ_0 亦依赖于 $k\theta'/E_m$ 比值. 当 $k\theta'/E_m$ 从 $\frac{2}{3}$ 增大时, 随着交换劈裂增大, ζ_0 从小于 1 的数值上升, 直到 $k\theta'/E_m$ 等于第二个临界值 $(k\theta'/E_m)_{c2}$ 时, ζ_0 达最大值. 对于抛物线能带, $(k\theta'/E_m)_{c2} = 2^{-\frac{1}{3}} = 0.7937$, $\zeta_{0\max} = 1$. 上述结论不能定量地用于过渡金属. 因 d 带不是抛物线型, 且 d 次带最大可容纳的电子数有限. 但上述概念常被引用. 当交换劈裂及 T_c 较小时, 0K 下的自发磁化强度未达到其最大可能值, 且随 T_c 降低而减小, 称为弱铁磁性. 当 $k\theta'/E_m$ 足够大, 使 M_0 达到最大可能值时, M_0 不可能随 T_c 升高而增大, 称为强铁磁性.

(iii) $T > T_c$ 时, 铁磁性消失, 自发磁化为零, 呈交换增强顺磁

性. 磁化率倒数对温度的依赖性亦示于图 36. 20 中. 将式 (36. 22) 中的 f^+ 按 H 展开, 取近似, 可得到顺磁磁化率

$$\chi = \chi_p(T) / [1 - \lambda \chi_p(T)], \quad (36. 26)$$

式中 $\chi_p(T)$ 为无交换增强的泡利顺磁性磁化率, 表式为式 (35. 52b), 代入上式可得

$$\chi = \frac{N(E_{F_0}) \mu_B^2 [1 - \frac{\pi^2}{12} (\frac{T}{T_F})^2]}{1 - \lambda N(E_{F_0}) \mu_B^2 + \lambda N(E_{F_0}) \mu_B^2 \frac{\pi^2}{12} (\frac{T}{T_F})^2}. \quad (36. 27)$$

令 $\chi^{-1} = 0$, 即可得到居里点 T_c 的表式

$$T_c = T_F \sqrt{\frac{12}{\pi^2} \left[\frac{\lambda N(E_{F_0}) \mu_B^2 - 1}{\lambda N(E_{F_0}) \mu_B^2} \right]}. \quad (36. 28)$$

将上式代入式 (35. 27), 得到的磁化率表式为

$$\chi \sim T_F^2 / (T^2 - T_c^2). \quad (36. 29)$$

式 (36. 28) 给出的 T_c 值显然偏高. 上式给出的 χ 不同于居里-外斯律所给出的. 这是斯托纳模型在有限温区内所碰到的两个困难. 志水正男^[63]以斯托纳模型为基础, 利用合理的 $N(E)$ 曲线及交换常数并进行轨道磁化率等的修正后得到与 Fe, Co, Ni 实验结果一致的 χ - T 关系, 并指出实验结果并不服从居里-外斯律.

图 36. 20 示出约化磁化强度 $\frac{M_y}{M_0} = \frac{\xi}{\xi_0}$ 和约化磁化率倒数对约化温度 $\frac{T}{T_c}$ 的依赖关系. 随着 $k\theta' / E_m$ 增大, 曲线形状发生变化. 图中当 $k\theta' / E_m$ 为 ∞ 时, 相当于 E_m 趋于零, 相应于局域磁矩的情况. 图 36. 21 示出的是 Ni-Cu 合金的约化磁化强度与温度的关系的实验结果, 与计算结果是相似的.

(5) 局域模型与巡游模型. 金属铁磁理论的新进展. 在局域模型中, 磁性负载的电子局域于原子中. 交换作用或分子场使其在 T_c 以下发生局域磁矩的自发磁化. 在 T_c 以上局域磁矩受热运动的影响而混乱取向, 呈顺磁性. 局域磁矩模型较早成功地描述了自发磁化强度与顺磁化率与温度的关系, 并解释了自旋波、 T_c 附近

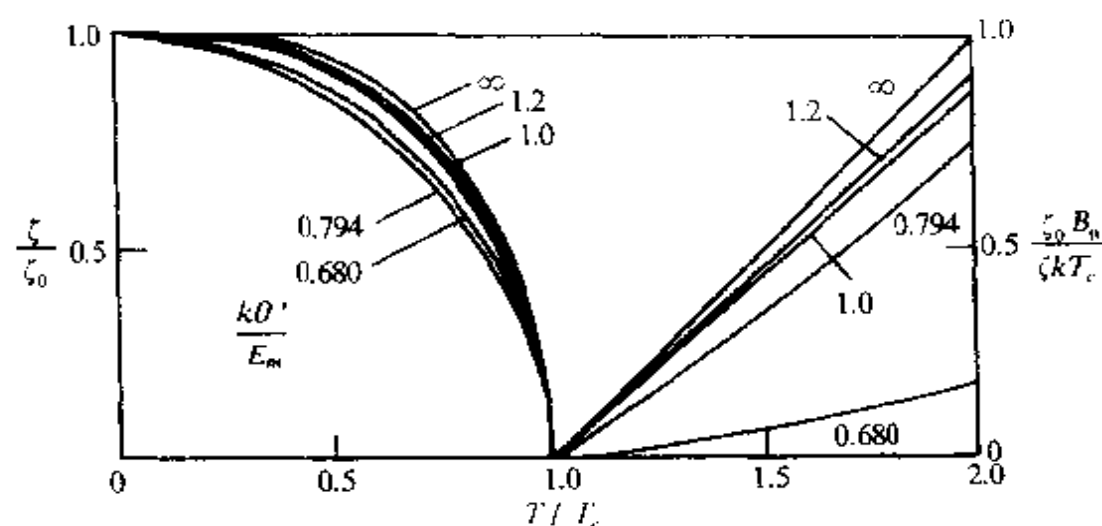


图 36.20 约化磁化强度和磁化率倒数与温度的关系的计算结果.

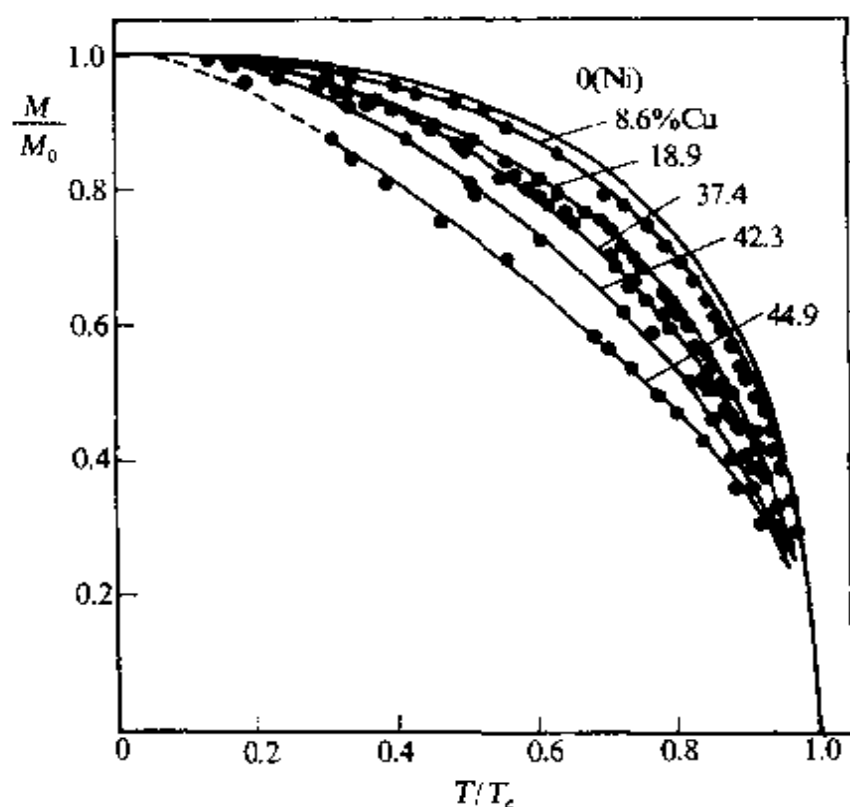


图 36.21 Ni-Cu 合金约化磁化强度和约化温度的关系的实验结果.

的熵异常、磁电阻等其他性能,使它成为早期广泛应用的铁磁性理论模型.但严格地说,局域模型只适用于绝缘体化合物及稀上金属铁磁性.对过渡族金属及合金的铁磁性出现了原子磁矩的分数性及 $p_c/p_s > 1$ 等根本性的不合理结果.图 36.22 示出的 Rhodes-

Wohlfarth 图^[54]为一些铁磁物质的 ρ_c/ρ_s 与 T_c 的关系图, 该图常被用来鉴别铁磁物质遵守局域模型或巡游模型. 前者的 $\rho_c/\rho_s \sim 1$, 不论其 T_c 高或低; 后者当 T_c 较低时, ρ_c/ρ_s 明显地大于 1, 因为对于弱铁磁性, ρ_s 随 T_c 及 θ 降低而减小. 许多实验数据近似服从 $(\rho_c/\rho_s) \sim \frac{1}{T_c}$.

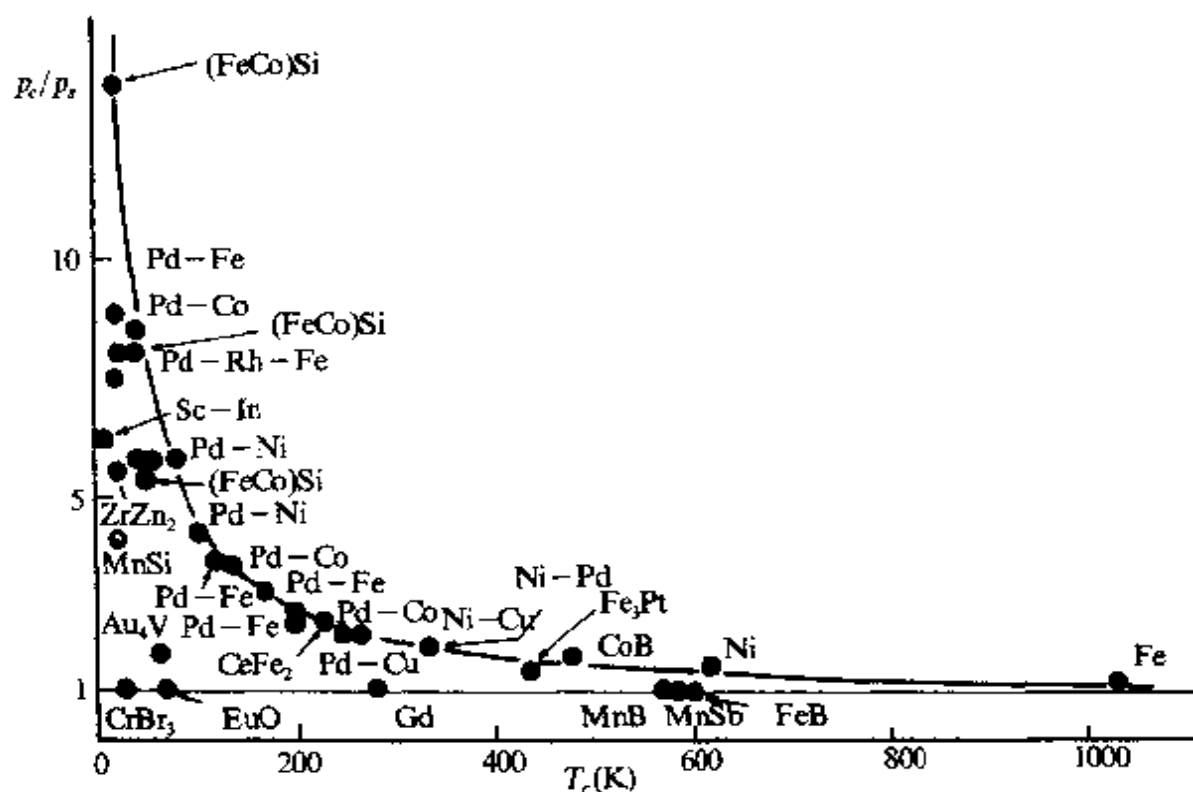


图 36.22 $(\rho_c/\rho_s)-T_c$ 关系, 即 Rhodes-Wohlfarth 图.

巡游电子模型中负载磁矩的电子不局域于原子而为原子集合体系所共有. 目前已公认, 过渡族金属及合金的磁性属于巡游电子模型所描述的情况. 斯托纳模型成功之处在于它自然地说明了原子的平均磁矩的非整数性, 并给出了不同于局域磁矩模型的铁磁性出现的条件, 即斯托纳判据, 它也定性地再现了 M_s-T 关系及 T_c 以上 $\frac{1}{\chi}-T$ 的关系, 然而, 长期以来, 巡游电子理论存在着相当严重的问题. 主要在于 $T \neq 0K$ 时的磁性. 首先是斯托纳模型给出的居里点 T_c 比实验值高一个数量级. Fe, Co, Ni 的 T_c 的计算值高达

4400—6200K, 3300—4800K 和 2900K^[52]. 这不是计算精度造成的. 其次在 $T > T_c$ 时许多金属和合金铁磁体的 χ - T 服从居里-外斯定律, 即 $\frac{1}{\chi}$ - T 呈线性关系, 而斯托纳理论并不给出这样的关系, 除非在很高的温区.

总之, 局域模型和巡游模型的早期理论在与实验比较时各有利弊. 因此几十年来, 若干学者曾分别努力于以这两种对立的模型为基础进行理论上的改进.

在局域模型的发展方面, 早期曾有曾讷^[65]及奉索夫斯基^[66]的 s - d 交换作用理论. 用 s 电子的自旋极化来解释原子磁矩的非整数性. 以后有夫里德耳^[67]对磁性稀释合金的虚束缚态理论和安德森^[68]的更为普遍的金属中的局域磁矩理论. 但在 1960 年左右发现了过渡族合金中的弱铁磁性, 很明显地成为同局域模型不相容的新典型. 使理论的发展转向对巡游电子模型的改进.

弱铁磁合金 $ZrZn_2$ 及 Sc_3In 的居里点分别为 22K 及 6.1K. 而每个 Zr 及 Sc 原子平均磁矩仅 $0.16\mu_B$ 及 $0.055\mu_B$, 它们属于 θ' 很小, 勉强满足斯托纳判据的弱铁磁体. 中子衍射证明 $ZrZn_2$ 的自旋密度分布, 在 Zr 之间的区域高于 Zr 原子处^[69]. 说明磁性载体的非局域性, 然而在 $T_c < T < 10T_c$ 的温度范围中, 其磁化率服从居里-外斯定律. 又无法用斯托纳模型进行理论解释, 这说明了斯托纳理论的缺陷, 也意味着为了解释线性的 $\frac{1}{\chi}$ - T 关系需要寻求与局域模型无关的新机制, 这就是在 70 年代发展起来的交换增强的自旋起伏理论.

自旋起伏理论是在巡游电子模型的自旋波理论的基础上发展起来的, 自旋波的概念及理论开始于局域模型, 以后在巡游模型中开始建立自旋波理论. 60 年代发展了基于动态平均场近似或无规相近似的自旋起伏的普遍理论^[70]. 70 年代自旋起伏理论的新进展在于考虑自旋起伏的傅里叶分量间的耦合及自旋起伏对平衡态的影响, 形成了自旋起伏的自洽重整化理论^[71]. 自旋起伏理论导致了以下几个突出的结果.

(i)降低了 T_c 的计算值,改善了斯托纳模型中 T_c 过高计算的结果.

(ii)给出了 $T > T_c$ 时的居里-外斯律.

(iii) $T > T_c$ 时,有强的短程自旋有序及局域磁矩为中子衍射所证实^[72].

以守谷亨的工作为代表的巡游电子磁性理论的新发展还提出了将局域模型和巡游模型统一起来的磁性物理图象,详见文献[71].

§ 36.2 反铁磁性和亚铁磁性

(a)反铁磁体和亚铁磁体的基本特征 反铁磁体和亚铁磁体均属磁有序物质,它们的磁有序转变温度分别称为奈耳点 T_N 及居里点 T_c . 在 T_N 和 T_c 以上的温区呈顺磁性,在 T_N 和 T_c 以下处于磁有序状态.

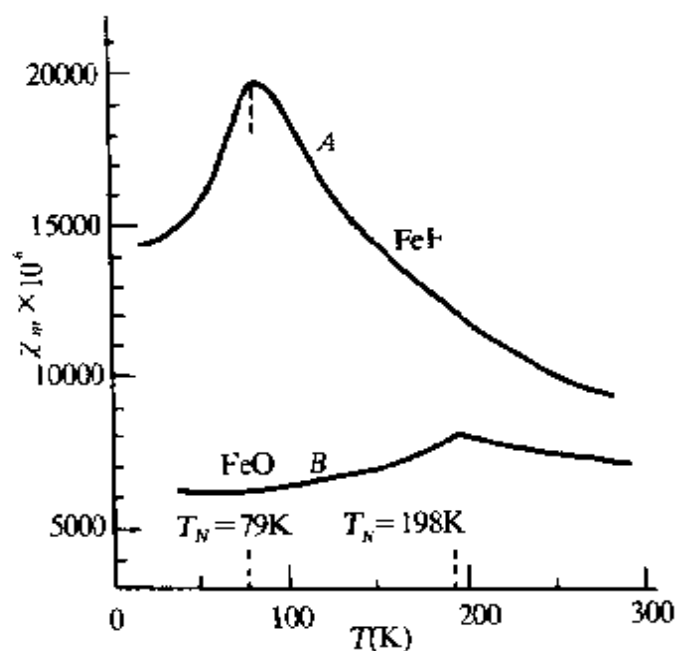


图 36.23 FeF_2 和 FeO 的磁化率对温度的依赖关系.

在反铁磁状态下,原子或电子磁矩的空间有序分布使磁矩相互抵消,宏观自发磁化强度为零.其磁化率仍保持很小的数值,甚至比 T_N 附近更小.因而反铁磁体的磁化率与温度的关系常以 T_N

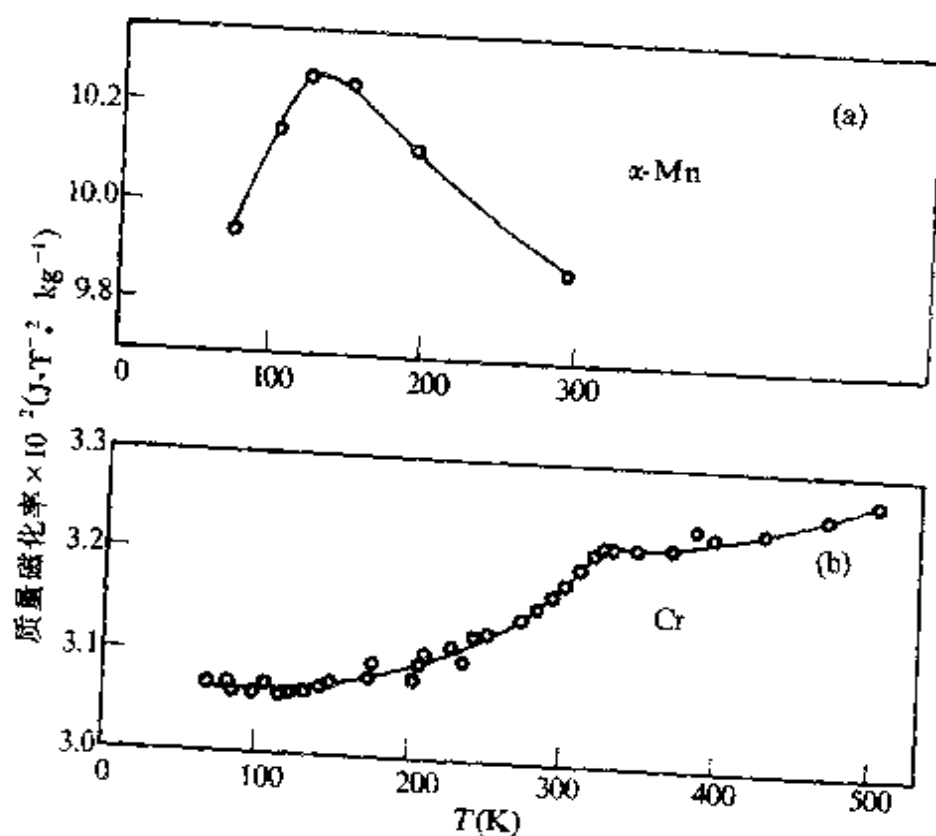


图 36.24 (a) α -Mn 的质量磁化率; (b) Cr 的质量磁化率.

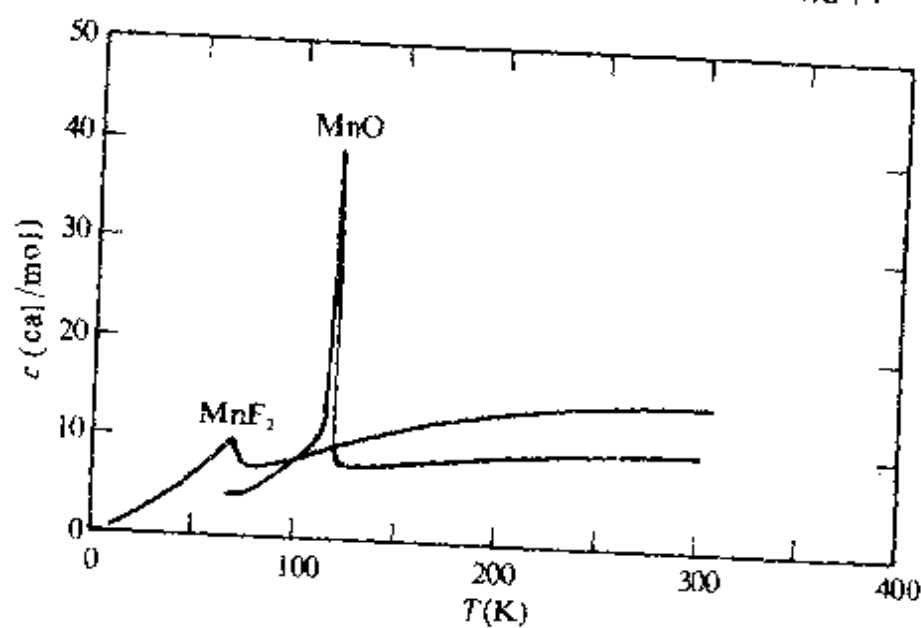


图 36.25 MnF_2 和 MnO 的比热.

处出现极大值为特征. 其他反映二级相变特征的物理量亦常在 T_N 处出现极值或折点. 图 36.23 示出的是 FeF_2 和 FeO 的摩尔磁化