

钕-铁-硼单晶铁磁畴的光学电子显微镜观察*

王继扬 孙大亮 陈焕鑫

(山东大学晶体材料研究所, 济南 250100)

J. Romanowicz M. Mundschau

(鲍灵格林州立大学光化学中心, Bowling Green, Ohio 43403, USA)

关键词 钕-铁-硼单晶 光学电子显微镜 铁磁畴观察

钕-铁-硼是第三代稀土永磁材料,其磁能积高,原料易得,性能良好,已获广泛应用.本文报道了首次采用光学电子显微镜观察到借助于冷坩埚技术制备的钕-铁-硼单晶铁磁畴的结果.

1 单晶生长

钕-铁-硼($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$)单晶是采用提拉法,在由 Hukin 设计的冷坩埚中在磁场中悬浮的熔体中生长的^[1].所用原料是以 Nd(质量分数 99~99.5),Fe(质量分数 99)和 B(质量分数 99)烧结而成的合金,该合金起始组分为 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$,这一组分为前人报道的具有最佳磁性性质的合金^[2],合金烧结后再熔融固化 3~4 次以期组分均匀化.

为了获得加热线圈和冷坩埚间的最佳耦合,采用了双层线圈加热结构.在生长过程中,原料首先熔化,加磁场使其悬浮,在悬浮的熔体中下入籽晶提拉生长.生长的典型条件为:拉速 3~4 mm/h,转速:10~20 r/min.所获晶体尺寸为 $\phi 10 \times (40 \sim 80)\text{mm}$.使用冷坩埚可保证熔体清洁,不受污染,特别适用于高熔点的磁性材料.X 射线多晶衍射证实生成晶体为四方磁性相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$;微区扫描电镜分析发现晶体中存在杂质硅,晶体组分偏离化学计量比约 2.2%;用 X 射线 Laue 法证实晶体为单晶. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶体属四方晶系,空间群 $P4_2/mnm$,每个单胞中有 4 个 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 分子(68 个原子),晶胞参数为 $a=0.880\text{ nm}$, $c=1.219\text{ nm}$ ^[3].

2 铁磁畴的光学电子显微镜观察结果和讨论

光学电子显微镜是利用 UV(紫外)光照射到金属或合金表面,由于不同材料表面原子中电子逸出功的差异而形成逸出光电子的差异而形成衬度并对此进行观察的大型仪器,由高真空样品室、电子显微镜头、防震隔离装置和 Helmholtz 线圈等部分组成.其中 Helmholtz 线圈绕于样品室外,以抵消地磁场而免除地磁场对光电子的影响.在工作状态下,该系统可保持 $\approx 3 \times 10^{-13}\text{ Pa}$;样品室内还可放置几种源,以便进行单原子层外延的原位观察等

1995-03-31 收稿,1995-08-02 收修改稿

* 国家“攀登”计划资助项目

实验,必要时还可配备其它原位观察和检测装置,是一台先进的原位观察装置,由美国 Bowling Green 大学装置并于 1993 年开始使用。

图 1 为光学电子显微镜的静电光路图。样品最大尺寸可达 15 cm 以上(如用于集成电路衬底的硅片)直径。用 100 W 汞灯(能量为 5 eV)或氙灯(能量为 6.9 eV)作 UV 光源,通过蓝宝石窗口照射到样品上,从样品表面激发出的光电子被物镜片(电压为 20 000 V)加速;物镜的主要部件为三块带孔的金属片,中间透镜组的电压可以调整,用以聚焦光电子,整个部分构成了一静电镜头组。中间镜头组和投射镜头组进一步放大所成像,并将其聚焦于隧道片成像放大器,将所成像再放大,使其足以进行动力学现象的原位观察及录像。借助于这一装置可以进行吸收-退吸现象观察、化学动力学振荡观察、外延生长原位观察^[4]等。和透射电镜不同的是,这种光学电子显微镜无需扫描过程,其成像时间分辨率只受荧光屏的反应时间限制,约为 0.001 s。在实际工作中,由于多种因素影响,其时间分辨率为 0.04 s,这是市售录像装置的分辨时间;其成像尺度分辨率为 10~15 nm。

将 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 单晶沿垂直于生长柱面方向切开,研磨、抛光,样品截面为圆形,直径约 10 mm,置于样品室,经逐级抽吸,样品室保持真空度为 10^{-7} Pa, Osram HBO100 W 汞灯作 UV 光源照射样品表面,在荧光屏上可清楚地观察到样品表面的放大像;移动样品台可观察到样品各个部分,可用照相机或摄像机摄下其形态(光电子成像)及其变化过程。图 2 为一典型的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 单晶的光电形态图。从图中可以看到在其中存在着晶界、夹杂物和包裹体等。值得注意的是,在 UV 光照射下,形成明显衬度的条纹应是样品的铁磁畴。从其形态来看,所形成的铁磁畴不是平行的,这是不同类型磁畴的复合形态;从照片上还可看到晶界两边的畴区具有不同的形态和取向。

将 UV 光固定照射在样品某一区域,随着时间的增加,从荧光屏可以清楚地看到磁畴逐渐淡化,乃至消失。在关闭 UV 灯数小时后重新开灯照射观察,又重新观察到磁畴。但其形态与消失前的形态不完全相同。这一现象说明样品表面在灯照射下吸收能量,温度升高,在 Curie 点($T_c = 585$ K)附近经历了铁磁-顺磁相变,因而造成磁畴消失,而关灯后温度降低,铁磁畴重新产生,而不是原有形态的复原。进一步详细的观察和研究仍在进行中。

Nd-Fe-B 材料中的磁矩来自所含的过渡族元素铁和稀土族元素钕离子中未充满的电

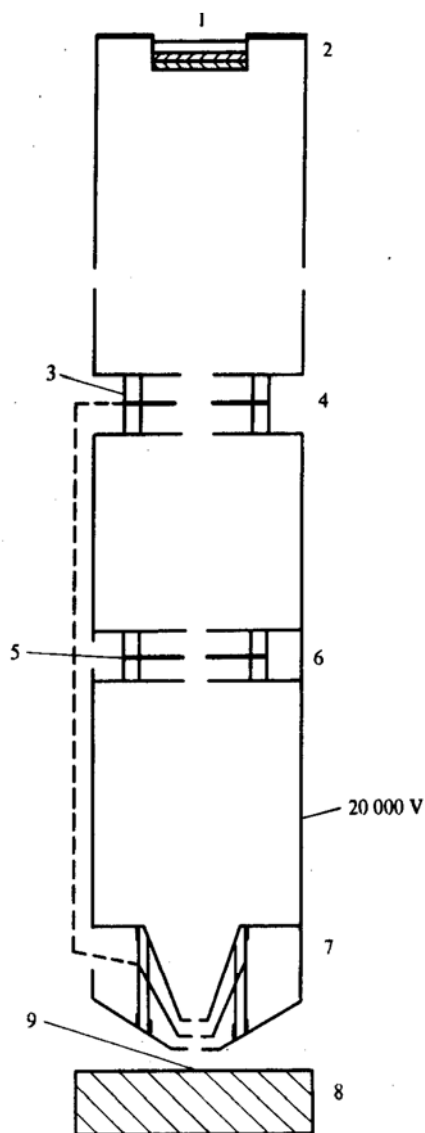


图 1 光电显微镜静电学电子光学示意图

1——屏幕, 2——隧道片, 3——绝缘体, 4——投影透镜, 5——可变电压, 6——中间透镜组, 7——物镜, 8——样品, 9——6UV 光

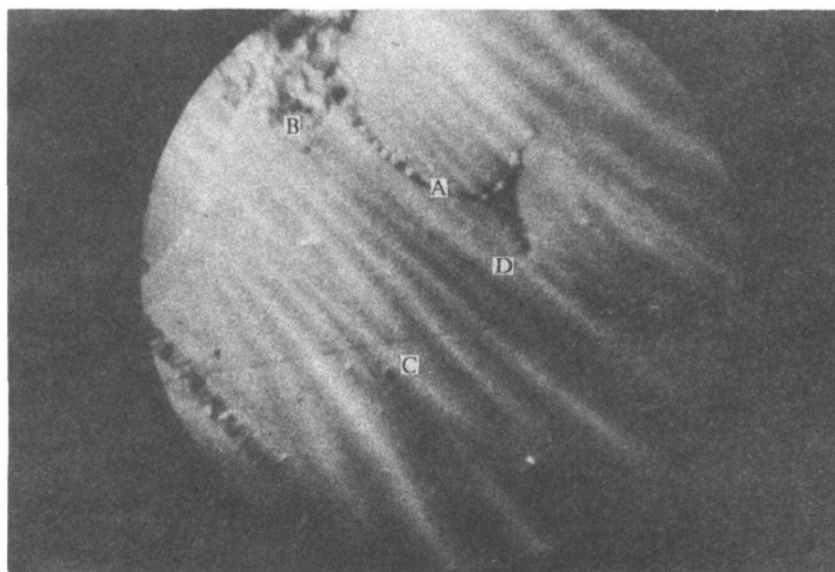


图2 Nd-Fe-B单晶光电显微镜照片, $\times 440$

A——晶界; B,C——包裹体、夹杂物; D——铁磁畴

子壳层. Fe^{3+} 有5个3d电子, Nd^{3+} 有3个4f电子, 这两类电子对磁性都有贡献. Fe^{3+} 中3d能级分裂为两个布居不等价的亚层, 其自旋态不同的 $3d \uparrow$ 或 $3d \downarrow$ 造成了磁矩. 稀土元素由于4f电子埋藏在电子壳层内部, 为5s和5p电子所屏蔽(稀土元素离子化时失去5d和6s电子, 对 Nd^{3+} 而言失去的是2个6s电子和1个4f电子), 其离子磁矩表现出有轨道动量矩的显著贡献.

通常对铁磁畴的观察是采用磁粉纹法、磁光效应法、电子射线散射法和X射线法等, 最常用的是前面二种方法^[5]. 采用光电显微镜来观察铁磁畴, 直观、清楚, 且可原位观察铁磁畴的相变动力学过程.

在光学电子显微镜观察中, UV光照射到单晶表面, 由于磁光效应, 表面不同铁磁畴区产生的光电子的振动方向有不同程度的偏转现象, 经过光学电子显微镜的电场加速聚焦, 到达荧光屏电子数目各区域有所不同, 从而形成了铁磁畴的衬度. 关于衬度形成的机理及其相应解释将有专文报道.

参 考 文 献

- 1 孙大亮, 蒋民华, 陈焕鑫等. 冷坩埚技术研制新磁性 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 单晶体. 科学通报, 1987, 32(14): 1071~1073
- 2 Sagava M, Fujimura S, Yamamoto H *et al.* The magnetic and paramagnetic properties of Nd-Fe-B alloys. J Appl Phys, 1984, 55(6): 2083
- 3 Herbst J F, Croat J J, Pinkerton F E *et al.* Relationship between crystal structure and magnetic properties in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Phys Rev B, 1984, 29(7): 4176~4178
- 4 Mundschauf M, Bauer E, Swiech W. Photoemission microscopy and atomic steps on Mo {100}. Surface Science, 1988, 203: 412~422
- 5 李荫远, 李国栋著. 铁氧体物理(修订本). 北京: 科学出版社, 1978. 132