



FOA 4 Rapport

C 4547-A2

Juli 1973

## MAGNETISM OCH LANTANIDER

B Johansson

A Rosengren

FÖRSVARETS FORSKNINGSSANSTALT  
AVDELNING 4.  
Stockholm

## FOA RAPPORTKATEGORIER

Rapporter avsedda för spridning utanför FOA utges i följande kategorier:

FOA A-rapport. Innehåller huvudsakligen för totalförsvaret avsedd och tillrättalagd redovisning av ett, som regel avslutat, arbete. Förekommer som öppen (A-) och hemlig (AH-) rapport.

FOA B-rapport. Innehåller för vidare spridning avsedd redovisning av öppet vetenskapligt eller tekniskt-vetenskapligt originalarbete av allmänt intresse. Utges i FOA skriftserie "FOA Reports" eller publiceras i FOA utomstående tidskrift, i vilket senare fall särtryck distribueras av FOA under beteckningen "FOA Reprints".

FOA C-rapport. Innehåller för spridning inom och utom FOA (i vissa fall enbart inom FOA) avsedd redovisning av arbete, tex i form av delrapport, preliminärrapport eller metodikrapport. Förekommer som öppen (C-) och hemlig (CH-) rapport.

## FOA-RAPPORTS STATUS

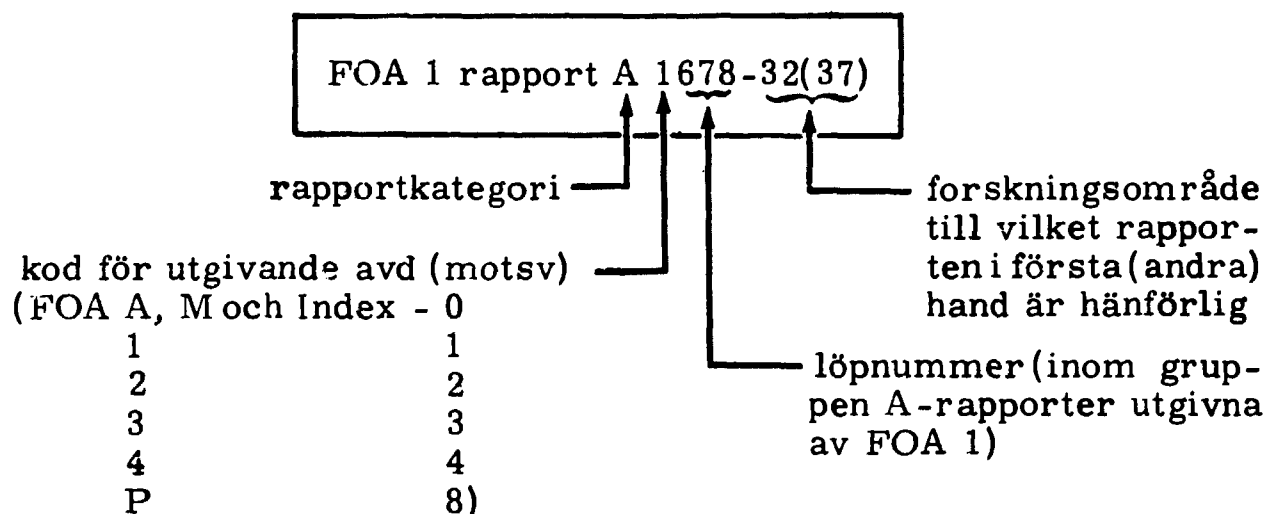
FOA-rapports status är att författaren (författarna) svarar för rapportens innehåll, tex för att angivna resultat är riktiga, för gjorda slutsatser och rekommendationer etc.

FOA svarar - genom att rapporten godkänts för utgivning som FOA-rapport - för att det redovisade arbetet utförts i överensstämmelse med "vetenskap och praxis" på ifrågavarande område.

I förekommande fall tar FOA ställning till i rapportengjorda bedömningar etc - detta anges i så fall i särskild ordning, tex i missiv.

## FOA-RAPPORTS REGISTRERING

Fr o m den 1. 7. 1966 registreras FOA-rapport enligt följande exempel:



Försvarets forskningsanstalt  
Avdelning 4  
104 50 Stockholm 80

FOA 4 rapport  
C 4547-A2  
Juli 1973

1

## MAGNETISM OCH LANTANIDER

Börje Johansson och Anders Rosengren (SU)

Antal blad 73

### Sammanfattning

Rapporten ger en sammanfattande bild av de grundläggande mekanismerna för ett materials magnetiska egenskaper. Utgående från den atomära växelverkan beskrivs uppkomsten av de olika typerna av magnetism som uppträder i material. Speciell uppmärksamhet ägnas egenskaperna hos lantaniderna, som fått ökad aktualitet. Den rika floran av magnetiska strukturer i dessa element beskrivs och diskuteras med utgångspunkt från atomär uppbyggnad och kristallstruktur. Slutligen lämnas en kortfattad översikt av lantanidernas teknologiska tillämpningar.

Uppdragsnr: AR60 A

Nyckelord: Magnetism, lantanider, översikt

### Rapporten utsänd till:

AB Atomenergi (3 ex), Fysiska inst Uppsala, Lund, Sthlms univ och CTH, Inst för teoretisk fysik Uppsala, Lund, Sthlms univ, CTH, KTH och Umeå, Inst f fysik KTH, Inst f fysik o mätteknik Linköpings högskola, Inst f fysik Umeå, Inst f kvantkemi Uppsala, Institutet f metallforskning, FOA 1, FOA 2 (2 ex), FOA 3 (3 ex), FOA P  
FOA 4: 42, 43 (2 ex), 46 (2 ex), 461 (40 ex), 47, 48, 49

## Innehållsförteckning

Ingress	5
I. Magnetism	5
1. Inledning	5
2. Historik	6
3. Uppkomst av magnetism	9
4. Något om magnetiska experiment	22
5. Något om magnetiska material	30
5.1 Ferromagnetism	30
a. Ferromagnetism i rena element	30
b. Ferromagnetism i legeringar	31
c. Ferromagnetism hos isolatorer	33
5.2 Antiferromagnetism	34
a. Antiferromagnetism i rena element och legeringar	35
b. Antiferromagnetism i joniska föreningar	36
5.3 Ferrimagnetism	38
5.4 Använda ferromagneter	40
II. Lantaniderna	41
1. Atomär uppbyggnad	41
2. Kristallstruktur	46
3. Den indirekta utbytesväxelverkan	53
4. De magnetiska strukturerna hos lanta- nider	55
III. Något om lantanidernas teknologiska tillämpningar	66
Referenser	71

Ingress:

Föreliggande rapport består av flera huvuddelar. Dels behandlar den mera summariskt magnetism överhuvudtaget och dels mera ingående de sällsynta jordartsmetallernas speciella former av magnetism. Vidare innehåller den en kortare redogörelse för de tekniska applikationer som görs (och kan tänkas komma att göras) där något av de sällsynta jordartselementen ingår som en väsentlig komponent.

Rapporten har tre underrubriker. Under titeln magnetism diskuteras rent allmänt hur denna uppkommer och vilka experimentella metoder som står till buds för att närmare studera de speciella atomistiska förhållanden som råder i magnetiska material. Dessutom har vi sökt att något så när klarlägga förekomsten av ferro-, ferri- och antiferromagneter. Nästa huvudrubrik är lantaniderna. Vi bör kanske nämna att vi i denna rapport använder begreppen sällsynta jordartselement och lantanider helt synonymt, och inräknar i dessa endast elementen lantan t o m lutetium. Lantaniderna uppvisar en regularitet i sina gitterstrukturer som gör det möjligt att empiriskt konstruera ett enda sammanhängande fasdiagram i vilket samtliga de +3-värda elementen kan inplaceras. Huvudtemat under rubriken lantaniderna är annars deras rika antal av olika magnetiska strukturer och vi söker klargöra något av orsakerna till detta. Under rubriken ”något om lantanidernas teknologiska tillämpningar” har vi inte begränsat oss till sådana, där bara magnetiska egenskaper utnyttjas, utan försökt att göra en något mera allmän sammanställning.

Vad beträffar referenser har vi valt att i slutet av rapporten ge mera allmänna litteraturhänvisningar till varje kapitel för sig.

Eftersom lantaniderna i denna rapport intar en särställning och då vidare de individuella elementen i denna grupp i det periodiska systemet kanske inte är helt välbekanta anger vi nedan en katalogisering av elementen och deras upptäckare.

- Lantan (La). C.G. Mosander (1839). Namnet från det grekiska ordet lanthanein vilket betyder "att vara gömd".
- Cerium (Ce). Dess oxid upptäckt av M.M. Klaproth (1803) och av J.J. Berzelius och W. Hisinger oberoende av varandra. Ämnet uppkallat efter asteroiden Ceres.
- Praseodym (Pr). Upptäckt av C.F. Auer von Welsbach (1835) när han separerade salterna av det s k grundämnet didymium i två fraktioner. Namnet av grekiskans prasios och didymos, vilket betyder grön respektive tvilling.
- Neodym (Nd). Upptäckt, se praseodym. Namnet betyder ny tvilling.
- Prometium (Pm). Upptäckt av J.A. Marinsky, L.E. Glendenin och C.D. Coryell (1947) i fissionsprodukterna från uran. Uppkallat efter den grekiska mytologiska gestalten Prometheus.
- Samarium (Sm), Becq de Boisbaudran (1879). Uppkallat efter den ryske översten M. Samarskij.
- Europium (Eu). Sir William Crookes (1889). Namnet efter världsdeln Europa.
- Gadolinium (Gd). Upptäckt av J.C.G. Marignac (1880), som kallade ämnet "Y". År 1886 gav han det namnet gadolinium för att hedra den finske vetenskapsmannen J. Gadolin (Ytterbiums upptäckare).
- Terbium (Tb). C.G. Mosander (1843). M. kallade ämnet erbium. P g a förväxlingar mellan erbium och terbium, kallas sedan 1877 det av M. upptäckta ämnet för terbium. Båda namnen efter den svenska byn Ytterby.
- Dysprosium (Dy). Becq de Boisbaudran (1886). Namnet från det grekiska ordet dysprositos, "svår att få".
- Holmium (Ho). P.T. Cleve och J.L. Soret oberoende av varandra (1879). Namnet av det latinska namnet för Stockholm, Holmia.
- Erbium (Er). C.G. Mosander (1843). M. kallade ämnet ursprungligen terbium (se terbium).
- Tulium (Tm). P.T. Cleve (1878). Namnet efter den gamla benämningen på Skandinavien, Tule.
- Ytterbium (Yb). C.G. Marignac (1878). Namnet efter Ytterby, (se terbium).
- Lutetium (Lu). Upptäckt av G. Urban (1907) och C.A. von Welsbach (1908) oberoende av varandra. Urban gav ämnet dess namn efter Lutetia, ett gammalt namn på Paris. W. kallade det Cassiopeum (Cp).

## I. MAGNETISM

### 1. Inledning

Magnetism är ett gammalt och välkänt begrepp. Emellertid har dess stora teknologiska betydelse gjort att fenomenet fortfarande är föremål för omfattande grundvetenskapliga studier såväl experimentellt som teoretiskt. I stora drag får man kanske anse att man förstår fenomenet som sådant ganska väl, men att det fortfarande återstår stora fundamentala luckor att fylla för att en fullgod bild av magnetismens härkomst och uppträdande skall kunna presenteras. Detta gäller då speciellt för den teoretiska sidan.

I begreppet magnetism lägger vi in såväl diamagnetism som paramagnetism samt ferro-, antiferro- och ferrimagnetism. Diamagnetism och paramagnetism uttrycker något om hur materialet ifråga uppträder vid inverkan av ett yttre pålagt magnetfält, medan ferro-, antiferro- och ferrimagnetism mera anger att de magnetiska momenten i materialet är arrangerade på ett speciellt sätt. Diamagnetism är en egenskap alla material har, eftersom dessa byggs upp utifrån elektriskt laddade partiklar. De diamagnetiska effekterna är emellertid mycket svaga och maskeras alltid om någon av de övriga uppräknade formerna av magnetism kan uppträda i materialet. Det är de senare formerna vi i fortsättningen skall ägna vår uppmärksamhet.

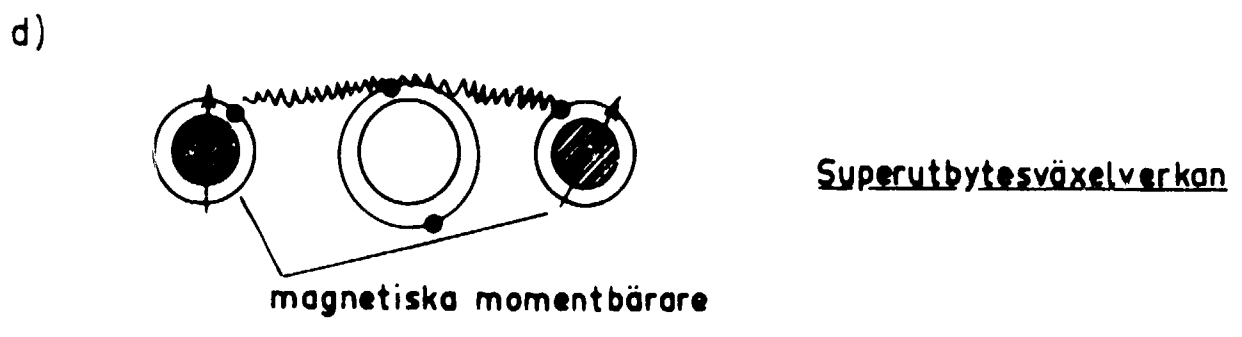
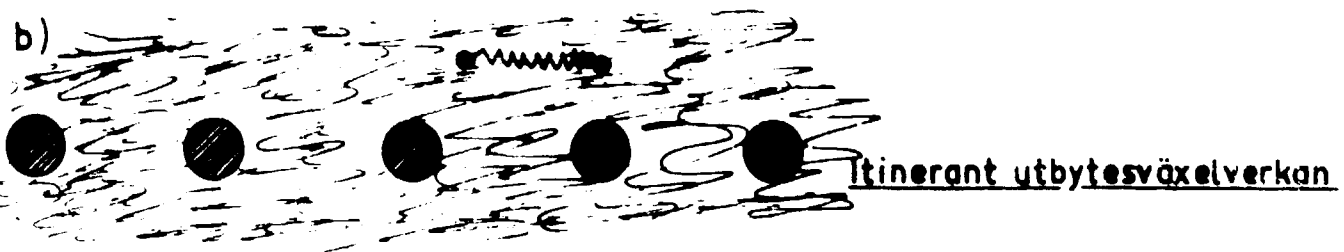
Vad som behövs för att ett material skall vara exempelvis ferromagnetiskt är att det finns magnetiska moment närvarande. Då varje elektron är bärare av ett sådant (genom sitt spin) och atomkärnornas magnetiska moment ligger alltför väl inbäddade i atomerna för att normalt kunna ge upphov till magnetiska effekter, hör det fundamentala ursprunget till magnetism nära samman med elektronernas uppförande i det speciella materialet ifråga. Det är således elektronens spin som är fundamentet för magnetism. Det avgörande för att dessa spin sedan skall kunna arrangeras till en

ferromagnetisk (anti-, etc) komposition är Pauliprincipen, som leder till att en samling elektroners uppförande i rummet blir beroende av deras relativa orientering av sina spin. Pauliprincipen utsäger nämligen att parallella spin rumsligen måste hållas isär från varandra, medan denna restriktion inte finns för antiparallella spininställningar. Dock upplever naturligtvis även antiparallella elektroner Coulombrepulsionen så att de lika fullt måste hållas isär, dock ej i samma grad som för parallella elektronspin. Effekten av Coulombrepulsionen kallas för korrelation och måste således behandlas innan man kan hoppas på en något så när kvantitativ teoretisk beskrivning av magnetism. Detta gör att magnetism är ett mångkropparproblem, och i och med detta ett oerhört svårbehandlat och komplicerat fenomen.

### 3. Växelverkan

Om vi går in på problemet magnetism i mera detalj och betraktar hur utbytesväxelverkan mellan elektronerna försiggår kan några olika huvudtyper särskiljas. I den ena gränsen tänker vi oss det fall då elektronerna är lokaliserade till sina moderatomer, och på ett sådant sätt att atomerna får magnetiska moment. Den yttersta elektronen hos en atom växelverkar då med den yttersta elektronen hos närliggande atomer och denna typ av växelverkan kallar vi för direkt utbyte. (Fig 1a). Detta ger således upphov till en koppling av spinnen hos atomerna, (i och med Pauliprincipen), vilken sedan resulterar i olika magnetiska uppföranden beroende på den exakta utformningen av den direkta utbytesväxelverkan.





Figur 1. Schematisk bild av olika typer av utbytesväxelverkan.

I den andra gränsen tänker vi oss att den (eller de) yttersta elektronen helt har frigjort sig från sin moderatom och är fri att röra sig genom hela materialet utan någon preferensposition. I detta sammanhang benämns sådana elektroner ofta för itineranta

elektroner och deras växelverkan kallas för itinerant utbytesväxelverkan, (Fig 9).

Mellan dessa båda gränfall har vi två grupper. I det ena fallet har de yttersta elektronerna frigjort sig från moderatomen och bildar ledningselektroner medan resten av atomen, dvs jonen, besitter ett magnetiskt moment (uppbyggt av de elektroner som förblir hos moderatomen). Växelverkan sker här mellan de magnetiska momenten via ledningselektronerna. Det lokaliserade momentet växelverkar med de ledningselektroner, som för ögonblicket befinner sig i närheten. Dessa är fria att röra sig vidare i materialet och kommer att växelverka med magnetiska moment vid andra positioner. "Störningen" från första magnetiska momentet transplanteras genom ledningselektronerna till andra magnetiska moment. Effektivt kan detta betraktas som en växelverkan mellan de magnetiska momenten som försiggår indirekt via ledningselektronerna.

Enna typ av växelverkan brukar i dessa sammanhang kallas för indirekt utbytesväxelverkan, (Fig 1c). Den andra av de båda mellangrupperna är det fall när de magnetiska momenten ligger skilda från varandra av icke-magnetiska atomer. I detta fall ligger de magnetiska moment-atomerna alltför långt från varandra för att deras direkta växelverkan skall kunna ha något avgörande inflytande på de magnetiska egenskaperna. Här sker istället den dominerande växelverkan på ett sådant sätt att ett moment växelverkar med närliggande icke magnetisk atom som sedan i sin tur växelverkar med nästliggande magnetiska moment. Även här har vi således en effektiv växelverkan mellan momenten. I detta fall är det dock icke-magnetiska atomer som fungerar som "transplanterade media" istället för ledningselektroner som i fallet ovan. Denna typ av växelverkan brukar kallas för superutbytesväxelverkan, (Fig 1d).

Det är värt att notera att samtliga de former av växelverkan vi här berört har som sitt fundamentala ursprung den vanliga Coulombväxelverkan. Upphovet till de magnetiska strukturerna har således

inget att göra med den magnetiska dipol-dipol växelverkan. Denna finns naturligtvis närvarande, men är alldeles för svag för att kunna inducera de magnetiska former vi här diskuterar.

Nom vanligt bryr sig dock naturen inte om att vara lika renodlad som de teoretiska modellerna man anger för den. De olika typer av utbytesväxelverkan som vi angett blandas med varandra och den resulterande mekanismen blir teoretiskt svårbehandlad. Vad man hoppas på är dock att en av de olika typerna är så pass dominant att den tillräckligt överskuggar de övriga mekanismerna så att beskrivningen kan göras så entydig som möjligt. Den matematiska behandlingen är ändå redan för de mest renodlade fallen så svår-bemästrad att definitiva slutsatser inte omedelbart kan dras. Här möter vi det grundproblem som man alltjämt inte lyckats överbrygga när det gäller de s k övergångsmetallerna och deras magnetiska egenskaper (Fe, Co och Ni). För dessa är antagligen de s k d-elektronerna (dvs de elektroner som befinner sig i d-skalet för den fria atomen) upphovet till deras magnetiska egenskaper. Emellertid tycks dessa elektroner varken vara helt frigjorda eller helt lokaliserade till sin moderatom utan är någonting däremellan. Just denna typ av situation är den mest raffinerat svårbemästrade vi kan ha. Vi kan nämligen inte tillskriva en atom ett väldefinierat magnetiskt moment eftersom elektronen inte stannar kvar på en atom tillräckligt länge för att göra detta möjligt, men samtidigt kan vi inte heller behandla elektronen som en fri partikel i gittret på grund av att den stannar alltför länge på en atom. Denna motsägelsefulla situation förklarar varför man fortfarande saknar en fullgod beskrivning av de magnetiska egenskaperna för våra mest kända magnetiska material.

### 3. Uppkomst av magnetism

För att få en känsla för hur magnetism över huvudtaget kan uppstå i ett material tänker vi oss följande modell. Antag att atomen vid positionen  $i$  (någon av atompositionerna i materialet) har ett väldefinierat magnetiskt moment  $\underline{S}_i$ . Antag vidare att atomen vid positionen  $i$  och den vid  $j$  växelverkar med varandra med styrkan  $-J_{ij}$  (minustecknet endast en konvention). Hamilton-

funktionen för detta system låter vi vara given av (Heisenberg modellen):

$$H = - \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \underline{S}_i \cdot \underline{S}_j . \quad (3.1)$$

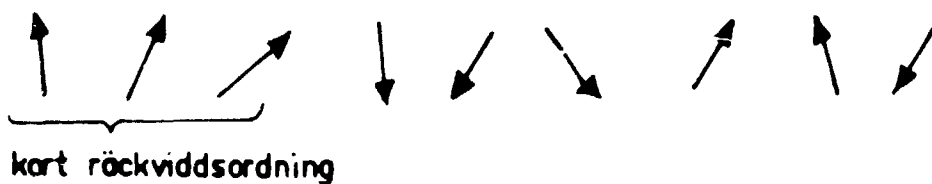
För att ytterligare förenkla situationen tänker vi oss det fall då  $J_{ij} > 0$ , för alla  $i$  och  $j$ . Vi ser då att en parallell inställning av spinnen gör produkten  $\underline{S}_i \cdot \underline{S}_j$  positiv. Energimässigt betyder detta således att lägsta energin erhålles om alla spinnen inordnar sig parallellt. Men ett sådant arrangemang av spinnen är ingenting annat än det ferromagnetiska tillståndet. Samtidigt inser vi att eftersom spinnen egentligen ursprungligen har frihet att peka i godtyckliga riktningar gentemot varandra, innebär detta tillstånd med parallella spin en väldig inskränkning av frihetsgraderna hos systemet. Vid låga temperaturer spelar detta dock ingen större roll, eftersom låga temperaturer inte kräver en fördelning över något större antal frihetsgrader hos systemet. Temperatur är nämligen ett uttryck för i hur hög grad systemet fördelar sig över sina tillgängliga frihetsgrader. Med ökande temperatur kommer systemet att få växande krav på antalet tillgängliga frihetsgrader. Ökat antal frihetsgrader betyder i sin tur i detta sammanhang att inte längre alla spin inställer sig parallellt med varandra, utan att vi får en viss sannolikhet att finna en del spin riktade åt andra håll, vilket betyder att systemets magnetisering avtar (= antalet parallella spin minskar).

Går vi så till den andra extrema gränsen, nämligen mycket hög temperatur, dominerar frihetsgradsaspekten helt bilden och spinnen inriktar sig i riktningar helt oberoende av varandra. Någon magnetisering finns ej längre i systemet. Vid extremt höga temperaturer, spelar därför den energivinst en parallell inställning av spin av närliggande atomer innebär ej längre någon roll, varför vi kan säga att vi har en fullständig oordning i vårt system (Fig 2a).



Figur 2a. Vid höga temperaturer är spininställningarna oordnade.

När vi sedan sänker temperaturen till att anta mera måttliga värden kan vi föreställa oss den situation där vi fortfarande saknar en magnetisering hos systemet, men där dock energivinsten med parallella spin börjar ha ett visst inflytande på systemet.



Figur 2b. Vid måttliga temperaturer finns en viss ordning hos spininställningarna.

Vi börjar så att säga få en viss grad av ordning inom vårt system. Denna ordning sträcker sig dock inte ut över hela materialet utan är begränsad i rummet (till en början när vi kommer från höga temperaturer finns denna ordning endast mellan intill varandra liggande atomer och endast till en ringa grad). Vi säger att vi har kort räckviddsordning i vårt system. Med detta menas alltså att om vi låser riktningen hos ett spin (säg i z-riktningen) kommer detta att inducera en viss polarisation av närliggande atomers spin till z-riktningen, men att atomer längre bort inte alls påverkas av denna fixering. Dvs vi har endast en magnetisering lokalt kring vårt låsta spin, medan det totala uppförandet hos systemet är oberoende av detta.

Sänks temperaturen ytterligare ökar dock energivinsten med parallell spininställning alltmer i betydelse. Härigenom blir den lokala räckviddsordningen starkare och tenderar att utöka sin räckvidd. Fortsätter vi denna temperatursänkning når vi slutligen en kritisk temperatur där den lokala räckvidden har blivit så utbredd att den parallella spininställningen induceras över hela systemet (lång räckviddsordning). Men detta är just det ferromagnetiska tillståndet. Den kritiska temperaturen,  $T_c$ , är således inget annat än den s k Curietemperaturen, under vilken de ferromagnetiska egenskaperna inträder. Vi ser således att fasövergången från det paramagnetiska (dvs det oordnade) till det ferromagnetiska tillståndet äger rum när den korta räckviddsordningen blir så omfattande att den inkluderar hela systemet. Existensen av kort räckviddsordning är därför avgörande för att en övergång till det ferromagnetiska tillståndet skall kunna induceras. Å andra sidan har vi kort räckviddsordning i systemet endast tack vare växelverkan mellan spinnen. Detta gör att det är växelverkansdelen som är avgörande för fasövergången, varför problemställningen med ferromagnetism innefattar hela korrelationsproblemet (eller som det ofta kallas mängkropparproblemet).

Behandlingen av magnetism i den form vi angivit ovan kan delas upp i två huvuddelar. Dels har vi den statistiska behandlingen av Hamiltonfunktionen som sådan, utgående från att matriselementen  $J_{ij}$  är kända (och då gärna åtskilligt förenklade). Detta är ett gammalt och välkänt problem som ännu inte helt lösts men där effektiva och till synes konvergerande metoder på senare tid med viss framgång tillämpats. Den andra biten gäller beräkningen av matriselementen när vi har ett specifikt material för handen. Härvidlag föreligger fortfarande stor osäkerhet beträffande kvantitativa resultat och frågan är om inte denna osäkerhet är betydligt större än den vid den statistiska behandlingen. De dominerande matriselementen är dock de för vilka  $i$  och

atomer är närliggande intill varandra eftersom sådana atomer  
 fungerar mest av när närhet. Ofta krävs emellertid även  
 närheten av närliggande atomers växelverkan och här är  
 beräkningarna ofta mycket osäkra. Om matriselen av en för  
 atomer som är grannar är positiva har vi ferromagnetism efter-  
 som parallella spin då är den energetiskt mest fördelaktiga  
 inställningen. Om de är negativa, är en antiparallell  
 inställning energetiskt mera gynnsam. Detta betyder att i det-  
 ta fall kommer närliggande spin att peka i motsatt riktning  
 och resultatet blir att det blir ingen magnetisering hos systemet.  
 Systemet har då lång räckviddsordning, eftersom hela spinsyste-  
 met är ordnat på ett specifikt sätt med närliggande spin  
 antiparallella. Denna konfiguration kallas för antiferromagne-  
tisk. Behållningen av denna fas är ännu mera känslig än den  
 ferromagnetiska för när matriselementen för närliggande  
 spin uppträffar sig och således i viss mån ännu mera bekym-  
 merfull för fallet ferromagnetism.

Vi anger vi Heisenbergmodellen för att exemplifiera hur  
 ordningen av parallella spin kan tänkas tillgå. Modellen  
 är isotrop (dvs alla riktningar i rummet är ekvivalenta),  
 och sträcker sig till existensen av väldefinierade magnetiska mo-  
 ment. I praktiken betyder detta att elektronerna skall vara  
 lokaliserade till sina atomer, varför systemet bör vara  
 av isolatortyp. Detta stämmer väl överens med att man funnit  
 att Heisenbergmodellen tyvärr beskriver uppförandet av anti-  
 ferromagnetiska och ferrimagnetiska isolatormaterial. Rela-  
 tivt nyligen har man experimentellt även funnit ferromagneter  
 som är isolatorer och dessa bör därför kunna förväntas att  
 beskrivas rätt väl av Heisenbergmodellen.

Vad beträffar den matematiska behandlingen av Heisenberg-  
 modellen är en av svårigheterna att de olika komponenterna  
 av spinoperatorerna inte kommuterar med varandra ( $S_x S_y - S_y S_x \neq 0$ ).

Detta har lett till att man ofta har valt att studera en förenklad variant av Heisenbergmodellen där Hamiltonfunktionen beskrivs av (Ising-modellen)

$$\mathcal{H} = - \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij} s_{iz} s_{jz} - \sum_i s_{iz} H, \quad (3.2)$$

Här således endast z-komponenten av spinoperatorerna ingår. Vidare har vi här i Hamiltonianen inkluderat ett yttre magnetfält  $H$ . Denna modell är således mycket anisotropisk och lämpar sig därför endast för system som exempelvis genom stark spinbakkoppling längs någon kristallaxel har en sådan typ av anisotropi (cobalt-tuttonsalter). Intresset för denna modell har dock inte enbart magnetism som motivation utan tjänar som modellsystem för en mängd andra fysikaliska fenomen, som exempelvis ordnings-ordningsövergångar i legeringar.

Vi skall här för behandlingen av Ising-modellen ange den mest elementära teorin, som dock samtidigt är den centrala för alla fasövergångsfenomen, nämligen Weiss-approximationen (eller som den ofta också kallas molekylärfält-approximationen). Denna är i grunden mycket snarlik den kanske mera kända Hartree-Fock approximationen i det att den är statisk\* till sin karaktär. Vid atompositionen  $i$  kan vi ange ett magnetiskt utbytesfält  $H_i$  som härrör sig från alla de övriga partiklarna och det yttre fältet. Således kan vi skriva

$$H_i = \sum_{j \neq i} V_{ij} s_{jz} + H = H_i^{\text{int}} + H, \quad (3.3)$$

där  $H_i^{\text{int}}$  betecknar det interna fältet (Weissfältet, molekylärfältet). Hamiltonianen (3.2) kan då skrivas som

$$H = - \frac{1}{2} \sum_i s_{iz} H_i^{\text{int}} - \sum_i s_{iz} H. \quad (3.4)$$

\* ) tidsberoende



Medelfältet vid positionen  $i$  är således givet av

$$\langle H_i \rangle = \sum_{j \neq i} v_{ij} \langle s_{jz} \rangle + H. \quad (3.5)$$

Vi antar så att alla positioner i gittret är ekvivalenta, varför  $\langle s_{jz} \rangle$  är oberoende av positionen  $j$ . Vi inför kvantiteten  $M$  given som

$$M = \sum_j \langle s_{jz} \rangle = N \langle s_{jz} \rangle, \quad (3.6)$$

där  $N$  är totala antalet spin i systemet.  $M$  kommer således att vara systemets totala magnetisering.

Vidare inför vi

$$v(\vec{q}) = \sum_{j \neq i} v_{ij} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \quad (3.7)$$

Med hjälp av dessa kvantiteter kan vi skriva medelfältet som

$$\langle H_i \rangle = \frac{M}{N} v(0) + H. \quad (3.8)$$

Weiss-approximationen består nu i att låta  $H_i$  representeras av medelfältet  $\langle H_i \rangle$ , dvs

$$H_i \rightarrow \langle H_i \rangle. \quad (3.9)$$

Denna approximation är ekvivalent med att betrakta  $s_{iz}$  och  $s_{jz}$  som statistiskt oberoende av varandra (dvs  $\langle s_{iz} s_{jz} \rangle = \langle s_{iz} \rangle \langle s_{jz} \rangle$ ). Detta betyder att vi försummar korrelationer mellan spinnen. Hamiltonianen får i denna approximation utseendet

$$\langle \mathcal{H} \rangle \sim \mathcal{H}^{\text{Weiss}} = - \frac{1}{2} \sum_i \langle s_{iz} \rangle \langle H_i^{\text{int}} \rangle - H \sum_i \langle s_{iz} \rangle. \quad (3.10)$$

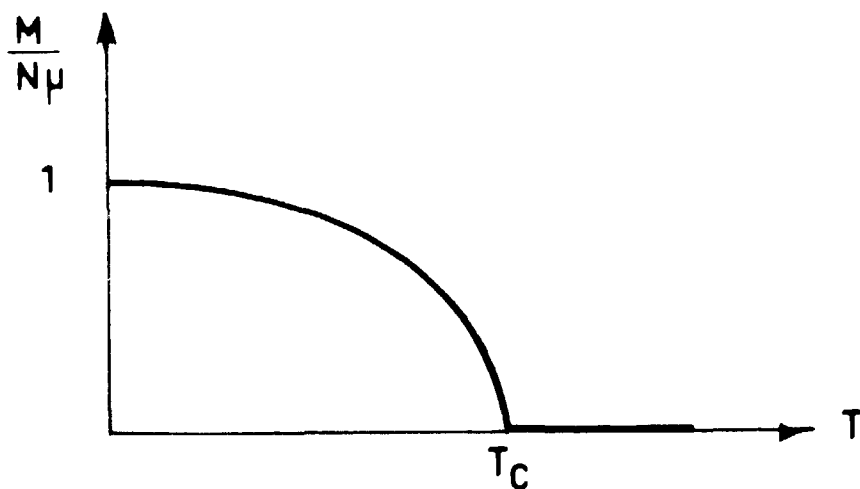
För enkelhets skull låter vi  $s_{iz}$  endast ha två spinkonfigurationer,  $\mu$  och  $-\mu$  och kan därför skriva

$$\langle s_{iz} \rangle = \frac{\frac{\mu \langle \bar{n}_i \rangle}{kT} - \frac{\mu \langle H_i \rangle}{kT}}{\frac{\mu \langle \bar{n}_i \rangle}{e kT} + e^{-\frac{\mu \langle H_i \rangle}{kT}}}, \quad (3.11)$$

eller

$$\frac{M}{N\mu} = \tanh \left[ \frac{\mu}{kT} \left( \frac{v(0)M}{N} + H \right) \right] \quad (3.12)$$

Genom att låta det yttre fältet  $H$  gå mot noll, erhåller vi en självkonsistens-ekvation för magnetiseringen  $M$ . Proceduren är alltså följande: vi antar en magnetisering  $M$  hos systemet och beräknar sedan  $M$  självt utgående från detta antagande. Finner vi en lösning  $M \neq 0$  har vi således en magnetisering av systemet. Däremot om vi endast har lösningen  $M=0$ , visar detta att det ursprungliga antagandet om systemet var felaktigt och att systemet istället är paramagnetiskt. Lösningen till självkonsistens-ekvationen ger en magnetiseringskurva av den form vi anger i Fig 3 med en kritisk temperatur  $T_c = \frac{v(0)\mu^2}{k}$ ,



Figur 3. Magnetiseringens temperaturberoende.

ovanför vilken vi endast har lösningen  $M=0$ . Trots sin relativa enkelhet ger Weissapproximationen en hel del insyn i magnetiseringsprocessen och är kvalitativt en utomordentlig beskrivning

av magnetism. Kvantitativt är den dock mera begränsad. Vid låga temperaturer ger den t ex ett avtagande av magnetiseringen av formen  $\sim \exp(-\frac{2v(0)\mu^2}{kT})$  medan det experimentellt fastställda är ett  $T^{3/2}$ -beroende. I Weiss-modellen beskrivs den elementära processen för demagnetisering av att ett spin vänder riktning ("enpartikelexcitation"). Detta kostar en ändlig energi  $2v(0)\mu^2$ , dvs vi har ett excitationsgap, härav exponentialberoendet ovan. Vi kan jämföra detta med Einsteinmodellen för kristaller där enskilda atomer tilldelas möjligheten till lokaliserade excitationstillstånd ("vibration") med energi,  $\hbar\omega_E$ . I Einsteinmodellen beskrivs det specifika värmets temperaturberoende som  $\exp(-\hbar\omega_E/kT)$  medan det är välbekant att vi skall ha ett  $T^3$ -beroende. Genom att utvidga Einstein-modellen till att inkludera växelverkan mellan de enskilda atomernas vibrationstillstånd (och således bli mera realistisk) finner vi en ny typ av excitationer av ett kollektivt slag (där samtliga atomer på något sätt är involverade) nämligen de välbekanta gittervågorna, eller i kvantiserad form, fononerna. På samma sätt kan vi utvidga Weiss-approximationen så att enskilda excitationer (dvs att ett enskilt spin byter riktning) tillåts växelverka med varandra. Även i detta fall får vi en ny typ av kollektiv excitation, nämligen s k spinvågor, där samtliga spin i systemet deltar. I kvantiserad form talar man om magnoner. Innefattas dessa i beskrivningen av magnetiseringskurvan erhåller vi en tillfredsställande överensstämmelse vid låga temperaturer.

Även i närheten av den kritiska temperaturen,  $T_c$ , är Weiss approximationen alltför grov för att kunna ge en korrekt beskrivning. Här måste man nämligen förvänta sig att stora fluktuationer äger rum i systemet och att en beskrivning där spinnen betraktas som statistiskt oberoende av varandra därför inte kan ge en god bild av det verkliga förhållandet. I denna gräns är det dock inte alls lika enkelt som vid låga temperaturer att förbättra modellen genom att bara inkludera spinvågor. Visser-

ligen bör de väl på något sätt finnas med i beskrivningen men man måste hålla i minnet att vid dessa "höga" temperaturer har en stor mängd spinvågor exciterats och dessa kan inte längre betraktas som oberoende av varandra. I stället bör man kanske starkt ifrågasätta om dessa överhuvud taget är väldefinierade i detta temperaturområde. Detta belyser något av de enorma svårigheter man möter nära den kritiska temperaturen och någon god teoretisk beskrivning av området finns för närvarande inte.  $T_c$ -området har dock under de senaste åren tillägnats åtskilligt arbete och är för närvarande ett centralt forskningsfält inom fasta tillståndets teori.

Vi skall fortsätta med att se hur Weiss-approximationen används för att beskriva antiferromagnetism. Vi tänker oss först att vi kan indela vårt gitter i två undergitter A och B och betraktar det allmänna fallet då de magnetiska momenten för A-atomer och B-atomer inte är lika. Heisenberg-Hamiltonianen antar då formen

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j \in \text{A-atomer}} J_{ij}^{\text{AA}} \mathbf{S}_i^{\text{A}} \cdot \mathbf{S}_j^{\text{A}} - \frac{1}{2} \sum_{i,j \in \text{B-atomer}} J_{ij}^{\text{BB}} \mathbf{S}_i^{\text{B}} \cdot \mathbf{S}_j^{\text{B}} - \sum_{i \in \text{A-atomer}, j \in \text{B-atomer}} J_{ij}^{\text{AB}} \mathbf{S}_i^{\text{A}} \cdot \mathbf{S}_j^{\text{B}} \quad (3.13)$$

där  $v^{\text{AA}}$  ( $v^{\text{BB}}$ ) är matriselementen för växelverkan mellan A(B)-atomer och  $v^{\text{AB}}$  mellan A och B atomer. Elementen  $v^{\text{AB}} (<0)$  antages vara de starkaste och tvingar in spinnen på A-gittret och B-gittret i antiparallella positioner. Weissfältet på en A-position ges av

$$\langle H_i^{\text{A}} \rangle = \sum_j v_{ij}^{\text{AA}} R_j^{\text{A}} + \sum_j v_{ij}^{\text{AB}} R_j^{\text{B}} \quad (3.14)$$

och på samma sätt för en B-position. Vi har här infört

$$\mathbf{R}_i^{\text{A}} = \langle \mathbf{S}_i^{\text{A}} \rangle, \quad \mathbf{R}_j^{\text{B}} = \langle \mathbf{S}_j^{\text{B}} \rangle, \quad (3.15)$$

varför självkonsistensekvationerna antar formen

$$\begin{cases} R^A = S_{i,A} \langle H_i^A \rangle \\ R^B = S_{i,B} \langle H_i^B \rangle. \end{cases} \quad \text{(Néelekvationerna)} \quad (3.16)$$

är Brillouinfunktionen för spin  $S$ , dvs

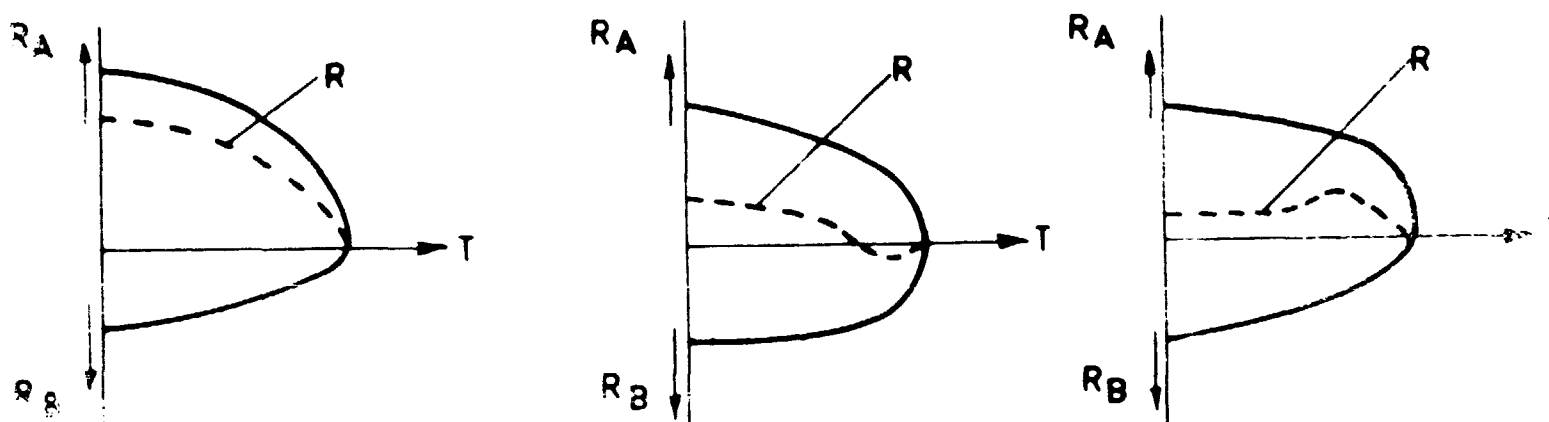
$$B_S(\langle H_i \rangle) = \frac{\sum_{m=-S}^{+S} m e^{-\beta m \langle H_i \rangle}}{\sum_{m=-S}^{+S} e^{-\beta m \langle H_i \rangle}} \quad (3.17)$$

$$\left( \beta = \frac{1}{kT} \right)$$

För de spiralkonfigurationer vi möter i exempelvis lantaniderna är denna typ av analys den enda som man hittills kunnat genomföra. För det fall vi har antiferromagnetism är  $R^A = -R^B$  och  $S^A = S^B$  varför vi totalt sett inte har någon magnetisering hos systemet. Undergittret A (liksom B) har dock en "ferromagnetisk" ordning och denna uppför sig ungefär som vi angivit i Fig 3. Den kritiska temperaturen för antiferromagnetism kallas för Néel-temperaturen. När  $S^A \neq S^B$  i ekvationerna ovan fås också i allmänhet  $R^A \neq -R^B$  och vi finner således totalt en magnetisering hos systemet. Ett sådant spinarrangemang brukar numera kallas för ferrimagnetism. I en hel del avseenden påminner denna magnetism naturligtvis om ferromagnetism och tidigare gjordes inte denna artskillnad. Den spontana relativa magnetiseringen ges av

$$R = R^A - R^B.$$

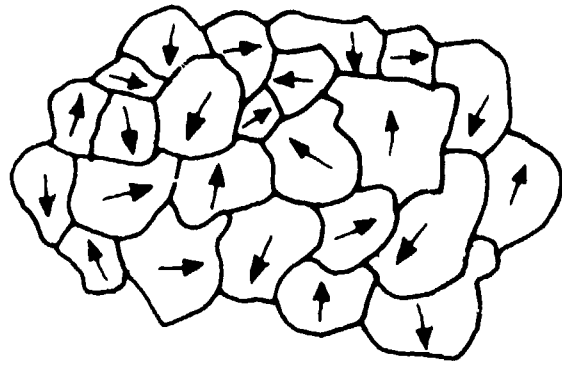
Denna kan ta sig olika uttryck beroende på hur  $R^A$  och  $R^B$  inbördes varierar med temperaturen. Om  $R^A$  är mycket större än  $R^B$  liknar den resulterande kurvan mycket den vanliga magnetiseringskurvan, se Fig 4a. På detta sätt uppför sig de flesta ferriter.



Figur 4. Relativa magnetiseringen  $R_A$  och  $R_B$  hos undergittren A och B och den resulterande magnetiseringen  $R$ , där  $R=R_A-R_B$ . De olika typuppförandena a, b och c är förklarade i texten.

Om  $R_A^A$  och  $R_B^B$  är av samma storleksordning kan dock "anomala" uppföranden inträffa. Har vi att  $R_A(0)$  är något större än  $R_B(0)$  och dessutom att  $v^{AA} \gg v^{BB}$  kan vi ha den situation som visas i Fig 4b. Vi finner således en temperatur, kompensationstemperaturen, där båda undergittrens magnetisering upphäver varandra. Är däremot  $v^{AA} \ll v^{BB}$  har vi den situation som visas i Fig 4c, där magnetiseringen har ett maximum vid en ändlig temperatur. För litium-krom ferriter finner man med växande kromandel i materialet just ett sådant uppförande som visas i figursekvensen 4a, b, c.

I ett material finns alltid tillstötande komplikationer som försvårar den experimentella metoden att säkerställa ex vis magnetiseringens temperaturberoende. En sådan är att materialet inte är homogent magnetiserat utan istället består av små områden, s.k. Weissdomäner, vars magnetiseringsriktningar är relativt oberoende av varandra. (Fig 5).



Figur 5. Weissdomäner.

Varje domän kan vi dock förvänta oss vara homogent magnetiserad, varför den teoretiska beskrivningen ovan egentligen bara gäller för enskilda domäner. Genom att pålägga ett yttre magnetfält växer dock de domäner som har en med fältet parallell magnetisering i storlek på de felinriktade domänernas bekostnad. Genom att pålägga tillräckligt starka fält (för järn  $\sim 10000$  Oe) ernås slutligen en enda domän vilken sedan kan studeras vidare. Dock är man ju intresserad av det spontana uppförandet hos magnetiseringen (dvs uppförandet utan yttre fält) varför man tvingas att extrapolera sig fram till hur materialet skulle uppföra sig i ett nollfält. Först då kan vi göra jämförelse med de teoretiska förutsägelseerna.

En annan svårighet man kan möta är anisotropi. Detta beror på att magnetiseringen kan vara starkt bunden till kristallfältet på ett sådant sätt att endast vissa kristallriktningar är förmånliga för en magnetisering. Man talar här ofta om den "lätta riktningen" (easy direction), dvs den riktning som är den energetiskt mest fördelaktiga. Även andra kristallriktningar kan vara något så när lämpade (ur energisynpunkt) för magnetisering medan övriga riktningar är direkt olämpade. Har vi då ett polykristallint material [dvs uppbyggt av en mängd små enkristaller (enkristall = perfekt gitterstruktur)] och söker mätta detta till en enda domän genom ett yttre fält, måste en mängd enkristaller magnetiseras i direkt olämpliga riktningar. Detta betyder att mycket stora fält måste påläggas och för de anisotropa lantaniderna är det inte ens säkert att fält upp till

70 000 Oe är tillräckliga. Tillförlitliga mätningar kan därför egentligen här endast förväntas för enkristaller magnetiserade i sin lätta riktning.

#### 4. Något om magnetiska experiment

Den mest fundamentala kvantiteten att bestämma för ett magnetiskt material är som sig bör storleken av dess magnetisering. Inte minst är detta väsentligt från teoretisk synpunkt eftersom det visar sig att magnetiseringens temperaturberoende är en tillräckligt känslig kvantitet för att kunna ge information om systemet även ner på atomär nivå. Visserligen är de flesta magnetiseringskurvorna kvalitativt sett rätt likartade varandra och den i föregående avsnitt angivna Weiss-approximationen återger i stora drag riktigt bra deras uppförande. Kvantitativt uppvisar dock de olika elementen tillräckligt signifikanta skillnader för att kräva en mera detaljerad teori och då samtidigt kunna ge en mera rikhaltig information om materialets atomära parametrar.

Bland de metoder som finns för att uppmäta magnetiseringskurvor kan vi särskilja väsentligen två äldre metoder. I den ena påläggs ett mycket starkt yttre magnetfält ( $\sim 10\ 000\ \text{Oe}^*$ ) så att det i materialet huvudsakligen finns en enda domän. Den uppmätta magnetiseringen är då den spontana magnetiseringen hos materialet självt men dessutom ytterligare en liten ökning genom det yttre fältets påverkan. Genom att sedan variera det yttre fältets styrka (fältet dock fortfarande så starkt att en enda domän består) och därefter extrapolera mot nollfält kan den spontana magnetiseringen uppskattas. Metoden är dock inte alltför tillförlitlig nära Curietemperaturen, där den spontana magnetiseringen är liten. Här kommer nämligen den av det yttre fältet inducerade magnetiseringen att vara av samma storleksordning som den spontana varför extrapoleringsmetoden blir osäker.

---

\*  $1\ \text{A/m} = 4\pi \cdot 10^{-3}\ \text{oersted (Oe)}$



Den andra äldre metoden är däremot mera tillförlitlig nära Curietemperaturen och är av termodynamisk karaktär. Genom att uppmäta den adiabatiska temperaturändring som sker vid en ökning av magnetiseringen i materialet (som induceras genom ett yttre fält  $\sim 10\ 000$  Oe, temperaturändring  $\sim 1$  °C) och utnyttja den termodynamiska relationen

$$\Delta T = \frac{T}{C} \frac{\partial M}{\partial T} \Delta H, \quad (4.1)$$

( $C$  = värme-kapaciteten/enhetsvolym,  $H$  = yttre magnetfältet och  $M$  = magnetiseringen) kan den önskade kvantiteten bestämmas.

Vid låga temperaturer är  $M$  endast svagt temperaturberoende. Hur  $M$  i detalj uppför sig med temperaturen är av utomordentligt intresse från den teoretiska sidan, då kunskapen om detta uppförande kan ge information om de lågt liggande excitationsnivåerna från det magnetiska tillståndet. Således har man genom oerhört omsorgsfulla experiment funnit att för nickel och järn uppför sig magnetiseringen för låga temperaturer som

$$M = M_0 (1 - aT^{3/2}) \quad (4.2)$$

( $a$  = konst). Exponenten  $3/2$  ger vid handen att de låga excitationsnivåerna är  $s$   $k$  spin-vågor vars dispersion ges av  $\omega_q = Dq^2$  ( $q$  = impulsen och  $D$  = konstant). Uppmätandet av konstanten  $a$  och exponenten relaterar således en makroskopisk storhet (magnetiseringen) till det atomistiska uppförandet (spinvågor)\*.

---

\* Hur svårt och känsligt bestämmandet av exponenten  $3/2$  ändå är illustreras av ett helt nyligen har Schlosser (Phys. Lett. 40A, 195 (1972)) angivit att värdet 2 ännu bättre skulle anpassa uttrycket (4.2) till den experimentella kurvan. Om detta är riktigt skulle således spinvågssuppförandet  $\omega q^2$  kullkastas, vilket i sin tur skulle innebära att åtskilligt inom teorin för ferromagnetism måste revideras och omprövas. I brist på ytterligare utredning om detta förhållande och dess konsekvenser lämnar vi frågan tills vidare öppen och avslutar vår beskrivning till den konventionella. Det är ju också för all del möjligt att spinvågor i fallet itineranta ferromagneter kan förväntas innehålla en renormalisation ifrån enpartikelexcitationer som ger ett modifierat magnetiseringsuppförande för låga temperaturer.

Upptäckten av att flera av de sällsynta jordartsmetallerna också är ferromagnetiska försenades på grund av de vanskligheter som föreligger för att isolera dessa element i ren form. Detta beror på att det (rumsligen) yttersta elektronskalet är nästan identiskt för de olika elementen, varför deras kemiska egenskaper är mycket likartade. Genom den s k jonbytarmetoden har dock relativt rena element kunnat separeras och en rik mängd av varierande magnetiska former kunnat upptäckas. Bestämningen av den spontana magnetiseringen är emellertid förenad med stora svårigheter då dessa element ofta är mycket anisotropa som vi redan tidigare påpekat. Vidare möter man extra svårigheter att bestämma uppförandet hos M nära Curietemperaturen, detta på grund av att de sällsynta jordartselementen mestadels övergår i komplicerade antiferromagnetiska strukturer ovanför Curietemperaturen. Dessutom är en del av de ferromagnetiska tillstånden inte enbart ett parallellt inställande av de magnetiska momenten utan innehåller understrukturer som komplicerar det 'klassiska' uppförandet hos ferromagneter (dvs av typ ferromagnetism). Ett undantag tycks dock gadolinium vara med ett normalt ferromagnetiskt uppförande och har därigenom rönt mera uppmärksamhet i dessa avseenden än de övriga sällsynta jordartselementen.

Under senaste decenniet har dock nya experimentella metoder utvecklats som ger en betydligt mera detaljerad information ner på atomär nivå jämfört med de mera makroskopiska experiment vi nämnde ovan. I första hand kan vi nämna neutronspridningsexperimenten. En monoenergetisk neutronstråle med våglängd  $\sim 1\text{\AA}$  sänds mot materialet och spridningen hos denna studeras. Ett diffraktionsmönster fås, jämförbart med det som fås vid vanlig röntgenstrålning, genom att neutronerna sprids mot atomkärnorna genom inverkan av kärnkrafterna. Om kristallen dessutom har permanenta magnetiska moment kommer dessa att växelverka med neutronens magnetiska moment. Denna växelverkan är storleks-

mässigt jämförbar med kärnkrafterna, varför diffraktionsmönstret kommer att modifieras på ett karakteristiskt sätt beroende på vilken typ av magnetisk ordning som föreligger i kristallen. Detta extra mönster i diffraktionsutseendet försvinner när kristallen upphettas över sin kritiska temperatur. Genom att studera intensiteten hos diffraktionslinjerna kan man också bestämma de magnetiska momentens storlek. Vidare kan man genom att studera den "diffusa spridningen" erhålla värdefull information om den korta-räckviddsordningen i synnerhet strax ovanför Curie-temperaturen, dvs direkt få upplysning om den s k parakorrelationsfunktionen. En ytterligare användning av neutronstrålen är neutronspektroskopi. Här studerar man den inelastiska spridningen i kristallen, dvs sådan spridning där neutronens energi ändras. Detta tillgår så att neutronerna förlorar energi genom att excitera kristallen till högre energinivåer. Speciellt undersöker man hur energinivåerna hos kristallen fördelar sig vad beträffar spinvågor (spinvågor är en slags vågrörelse av spinavvikelse från magnetiseringsordningen). Bestämningen av dessa spinvågors dispersion,  $\omega(k)$ , dvs excitationsenergin beroende av vågvektorn, ger i många fall en helt överväldigande atomistisk information om systemet ifråga (och detta speciellt för de sällsynta jordartselementen). Begränsningen hos denna metod ligger dock i att intensiteterna hos neutronstrålarna även från de bästa reaktorerna fortfarande är alltför låga. Detta innebär emellertid samtidigt att en fortsatt kraftig experimentell frammarsch kan förväntas med denna metod.

En annan klass av nya moderna experimentella metoder kan också användas för att bestämma den magnetiska ordningens storlek i kristallen. Det faktum att materialet är magnetiserat betyder nämligen att vi har en obalans av de magnetiska momenten från elektronerna, varför atomkärnorna befinner sig i magnetiska fält som härrör sig från denna spinobalans. Dessa fält kallas

för hyperfinfält. Genom att studera hur dessa hyperfinfält påverkar atomkärnorna kan man bestämma storleken på dessa fält och således på atomär nivå få en uppfattning om de magnetiska egenskaperna. Här finns väsentligen tre olika tillvägagångssätt att tillgå för att uppmäta dessa fält. Det äldsta är att helt enkelt mäta kristallens specifika värme vid mycket låga temperaturer ( $< 1 \text{ }^\circ\text{K}$ ). Vid sådana temperaturer kommer nämligen de magnetiska atomkärnmomenten på grund av närvaron av hyperfinfälten att inordna sig i fältriiktningen. Detta innebär en kraftig entropiändring och eftersom en sådan ger ett stort bidrag till specifika värmets och denna i detta fall är direkt relaterad till storleken på hyperfinfältet kan detta fälts magnitud bestämmas. En mera förfinad metod är att använda sig av Mössbauereffekten. Denna effekt betyder nämligen att de flesta från atomkärnorna emitterade gammastrålarna ligger i mycket smala frekvensband (på grund av den sk rekyllösa strålningsemissionen. Rekylen tas upp av kristallen som helhet). Tursamt nog är dessa tillräckligt smala för att energiskiften hos atomkärnorna på grund av närvaron av hyperfinfälten experimentellt skall kunna säkerställas. Som dessa energiskift är direkt relaterade till hyperfinfältets storlek ger deras bestämning direkt den önskade kvantiteten. Slutligen har vi den så kallade kärnmagnetisk resonans metoden (NMR). I detta fall utgår man från att det i materialet finns lämpliga atomkärnor så att de kan fungera som gyroskopiska testkroppar (dvs att de besitter kärnmagnetiska moment). Den kärnmagnetiska resonansfrekvens med vilken kärnan roterar i hyperfinfältet mäts genom ett elektromagnetiskt resonansexperiment. Resonansfrekvensen ges av

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \gamma H, \quad (4.3)$$

där  $\gamma$  är gyromagnetiska förhållandet som uppmätts från oberoende experiment. Hyperfinfältet  $H$  kan således bestämmas, varför magnetiseringen kan anges mycket noggrant.

En annan betydelsefull kvantitet att bestämma är den s k magnetiska susceptibiliteten,  $\chi$ , och då speciellt dess temperaturberoende ovanför Curie-temperaturen. Kvantiteten  $\chi$  definieras som

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{M(H)}{H}, \quad (4.4)$$

där  $M(H)$  är den av det yttre fältet  $H$  inducerade magnetiseringen. De viktigaste experimentella metoderna för att bestämma  $\chi$  är fortfarande Faraday-metoden och Gouy-metoden. I båda fallen uppmäts den kraft en yttre magnet utövar på provmaterialet.

Från definitionen av  $\chi$ , ekv (4.4), inser vi omedelbart att susceptibiliteten kommer att divergera vid Curie-temperaturen. Magnetiseringen  $M$  börjar då nämligen att anta ett värde skilt från noll (oavsett om  $H$  är närvarande eller ej) på grund av den spontana magnetiseringen. Från Weissapproximationen härledde vi ett uttryck för hur magnetiseringen berodde på ett yttre fält  $H$ , ekv (3.12). Om vi betraktar det fall när  $T > T_c$ , försvinner  $M(H)$  med  $H$ , varför ekv (3.12) då kan skrivas som

$$\frac{M}{N\mu} = \frac{\mu}{kT} \left\{ \frac{v(0)M(H)}{N} + H \right\} \quad (H \text{ litet}). \quad (4.5)$$

Från denna relation erhåller vi omedelbart

$$\chi \propto (T - T_c)^{-1}, \quad (4.6)$$

den s k Curie-Weisslagen. Experimentellt finner man också ett sådant uppförande, men endast för temperaturer en god bit ovanför  $T_c$ . Vid temperaturer närmare  $T_c$  finner man nämligen en kraftigare divergens än vad Curie-Weisslagen anger. I studiet av fasövergångar har uppförandet hos denna divergens

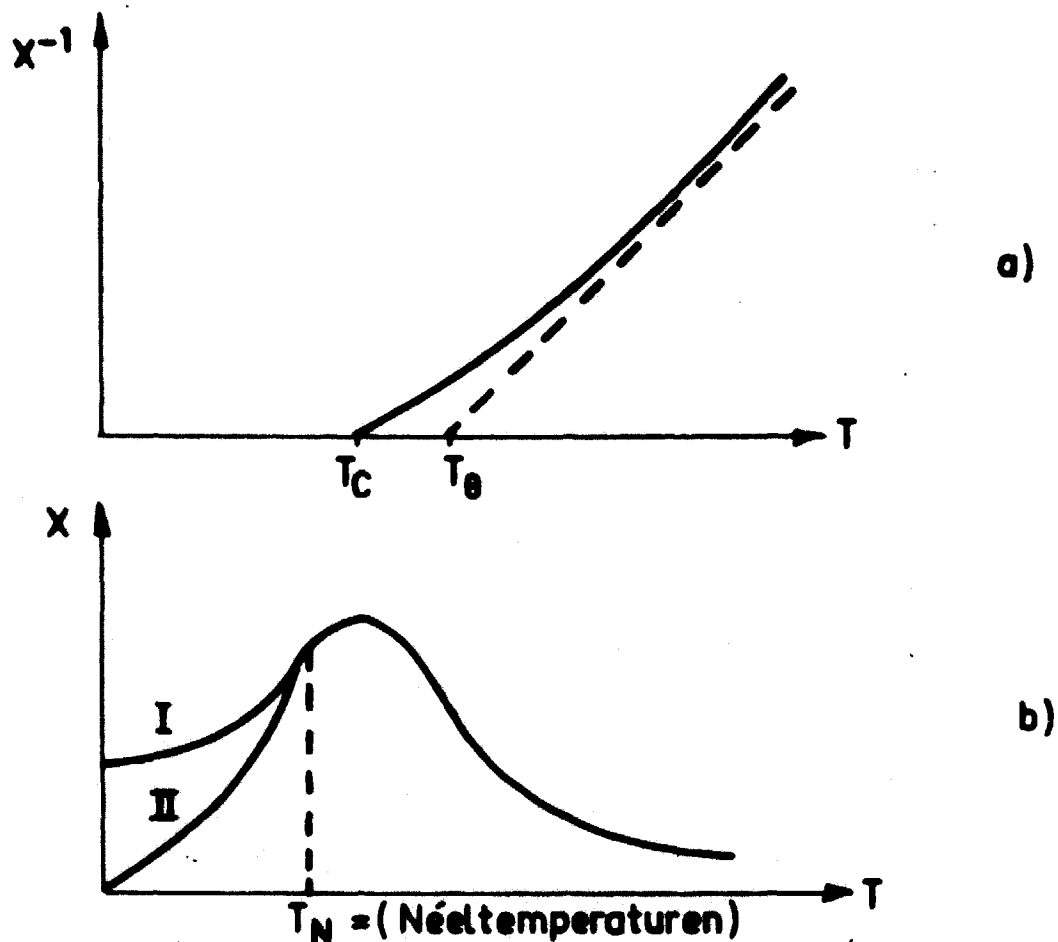
under senare tid intensivt uppmärksammas. Om vi anger susceptibiliteten som

$$\chi \propto (T - T_c)^{-\gamma} \quad (4.7)$$

där  $\gamma$  kallas det kritiska indexet har man således för  $\text{CrBr}_3$  uppmätt värdet 1.215 och för Ni värdet 1.35. Från Heisenbergmodellen har man genom approximativt förfarande funnit ett värde på ungefär 1.4. Eftersom Heisenbergmodellen förväntas mest lämpad för  $\text{CrBr}_3$  får man nog anse att avvikelserna är förvånande stora, varför en fördjupad studie av fasövergångsdynamiken är önskvärd.

För ferromagnetiska ämnen uppför sig således susceptibiliteten på ett karakteristiskt sätt. Genom att vid höga temperaturer anpassa den inversa susceptibiliteten,  $\chi^{-1}$ , med ett linjärt temperaturberoende  $\alpha(T - T_\theta)$  erhålles ett värde på konstanten  $T_\theta$  som är högre än den korrekta Curietemperaturen (Fig 6a). Detta beror som vi förut nämnt på att kvantiteten  $\chi$  har en något starkare divergens än den inverst linjära när vi närmar oss Curietemperaturen. För det fall man uppmäter kvantiteten  $\chi^{-1}$  för ett antiferromagnetiskt material kan man återigen vid höga temperaturer anpassa temperaturberoendet med ett linjärt uppförande  $\alpha(T - \theta)$ , där dock i detta fall Weisskonstanten  $\theta$  antar ett negativt värde. Det karakteristiska i fallet antiferromagnetism är vidare att  $\chi$  antar ett maximumvärde. Tidigare antog man att Néeltemperaturen sammanföll med maximumpunkten hos  $\chi$ , därför att detta låg mest i linje med molekylärfältteorin. Numera anser man genom förfinade behandlingar att Néelpunkten snarare sammanfaller med den punkt där susceptibiliteten avtar som snabbast (dvs vid inflexionspunkten), dvs för en temperatur något lägre än den som ger maximalvärdet. Under Néeltemperaturen kommer susceptibiliteten att vara starkt anisotrop och för olika riktningar ge kurvor som ligger mellan

$\chi_I$  och  $\chi_{II}$  i Fig 6b.



Figur 6. I fig a) anges den inversa susceptibilitetens temperaturberoende för ett ferromagnetiskt material. Fig b) anger schematiskt susceptibilitetens temperaturberoende för ett antiferromagnetiskt material.

För det fall vi har ett ferrimagnetiskt material finner man att susceptibiliteten ofta kan anpassas till ett uttryck av formen

$$\chi^{-1} = c(T-\theta) - \frac{a}{T-b} \quad (4.8)$$

där  $\theta$  är den negativa Weisskonstanten, medan  $a$ ,  $b$  och  $c$  är positiva konstanter. Detta uttryck härledes direkt från molekylärfältteorin, och vi finner således ett uppförande som är något likartat det antiferromagnetiska.

Slutsatsen är alltså att man redan från den magnetiska susceptibiliteten har goda möjligheter att separera fram vilken typ av magnetisk fas materialet övergår i vid låga temperaturer då de olika typuppförandena som vi sett är tillräckligt olikartade.

## 5. Något om magnetiska material

### 5.1 Ferromagnetism

#### a. Ferromagnetism i rena element

Ferromagnetism har avslöjats endast för ett fåtal rena element. Väsentligen har vi två grupper, dels de från järn-gruppens övergångselement (järn, nickel och kobolt) och dels de från sällsynta jordartsgruppen (gadolinium, terbium, dysprosium, holmium och erbium). Det återstår dock fortfarande möjligheten att man kommer att upptäcka ferromagnetism också i den s k aktinid-gruppen, men detta är tills vidare oklart. Rent teoretiskt förväntar vi oss dock inte att uran, neptunium och plutonium under normala betingelser skall uppvisa någon form av magnetisk ordning. Däremot är sådana möjligheter stora från och med americium i aktinidserien. Detta överensstämmer med att man experimentellt funnit vissa evidenser för antiferromagnetism i curium. Svårigheterna ligger här i att framställa rena element, så att de uppmätta egenskaperna kan tillskrivas det material man nominellt har för handen och ej beror på närvaron av föroreningar. När en framtida god dokumentation av magnetism hos aktiniderna föreligger är det dock mycket möjligt att de genombrytande teoretiska modellerna för itinerant magnetism kommer att kunna utvecklas utgående från dessa element.

Mellan de båda förstnämnda grupperna (järngruppen och sällsynta jordartsgruppen) föreligger en klar skillnad. I järn, kobolt och (i synnerhet) nickel är de magnetiska momentbärarna delokaliserade (itineranta, jmf Fig 1b) och kan inte teoretiskt behand-



las med hjälp av Heisenberg-Hamiltonianen. I stället måste vi tänka oss att magnetiseringen har sitt ursprung i en asymmetri mellan antalet ledningselektroner med spin upp och antalet med spin ned. I fallet sällsynta jordartsmagneter har vi dock definitivt lokaliserade magnetiska moment. Detta gör att Heisenberg-Hamiltonianen kan användas för den teoretiska beskrivningen av dessa element. Växelverkan mellan dessa moment sker här dock via fria elektroner (jmf Fig 1c) varför matriselementen  $J_{ij}$  blir beroende av dessa ledningselektroners speciella uppförande i ämnet ifråga. Det teoretiskt trevliga är sedan att spinvågornas dispersion kan uttryckas i termer av dessa matriselement på en relativt enkel form. Detta innebär att när man med hjälp av neutronspektroskopi bestämmer magnonernas dispersion, får direkt information om matriselementens vågtalsberoende. Denna information är av utomordentlig hjälp vid den teoretiska utvärderingen av dessa material.

#### b. Ferromagnetism i legeringar

Antalet legeringar som uppvisar ferromagnetiska egenskaper är mycket stort. Allmänt förhåller det sig så att sådana legeringar för det mesta innehåller ett eller flera element som i sin rena fas är ferromagnetiska. Det intressanta är dock att man kan finna vissa legeringar som är ferromagnetiska trots att de ingående elementen själva saknar den egenskapen och antalet kända sådana är i stadigt växande. Men det normala är alltså att legeringen bör innehålla något av elementen järn, nickel, kobolt eller ett sällsynt jordartselement för att kunna ha den ferromagnetiska egenskapen.

Först har vi då legeringar som innehåller järn, nickel eller kobolt. Inblandningen av andra icke-magnetiska element kan här många gånger nå mycket höga procent-tal innan den ferromagnetiska egenskapen försvinner. Magnetiseringskurvan för legeringarna är också av den allmänna typ vi angett i Fig 3. För en hel del lege-

ringar finner man dock ibland "knyckar", men dessa kan alltid relateras till fasändringar i kristallstrukturen eller till ordnings-oordnings övergångar i kompositionen av legeringen. Så t ex förlorar  $\text{Ni}_3\text{Mn}$  abrupt sina ferromagnetiska egenskaper när den ordnade fasen går över i den oordnade fasen.

Speciellt intresse har ägnats åt legeringar med palladium som värd. Detta element är i sin rena fas icke-ferromagnetiskt. Om en ringa mängd (storleksordning 1%) järn, nickel eller kobolt tillsätts blir emellertid materialet ferromagnetiskt. Vi kan säga att palladium i sin rena form har en mycket stark tendens till att vara ferromagnetiskt men inte tillräckligt för att inducera en spontan magnetisering. När så Fe-atomer tillsätts förstärks denna tendens så pass mycket att ferromagnetism induceras.

En annan intressant företeelse är att mangan och krom som i sin rena fas är antiferromagnetiska, i legering med andra icke-ferromagnetiska element kan ge en ferromagnetisk legering (t ex Heusler-legeringarna,  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ ,  $\text{PdMnSb}$ ). Det är således uppenbart att formen för utbytesväxeln är känslig för omgivningen och separationsavstånden mellan atomerna, eftersom vi kan få en så till synes fundamental ändring som från antiferromagnetism till ferromagnetism.

Medan legeringsfysiken med 3-d övergångselementen är av gammalt datum (men fortfarande aktiv och betydelsefull) är motsvarande med de sällsynta jordartselementen endast påbörjad. Ett av de mest intressanta resultaten härifrån är att praseodym och neodym, som i ren form saknar de ferromagnetiska egenskaperna, i legering med Ge, Si eller Ru övergå i ferromagnetisk form, visserligen med låg övergångstemperatur. Detta blir inte mindre intressant av det faktum att man helt nyligen lyckats underkyla en högtemperatur f.c.c. fas hos dessa metaller och funnit att i denna struktur är båda två ferromagnetiska vid låga temperaturer.

Som vi påpekade kan det alltså även hända att vi finner ferromagnetism i legeringar vars komponenter i ren form är omagnetiska. Bara järn, nickel och kobolt samt en del av de sällsynta jordartselementen har ju befunnits vara ferromagnetiska, dvs för de element där de fria atomerna har ofyllda 3d och 4f-skal, resp. Elementen som har ofyllda 4d och 5f-skal för sina fria atomer, dvs palladiumserien och aktinidserien, skulle kanske därför också kunna förväntas ha ferromagnetiska egenskaper. Så är dock ej fallet. Däremot är vissa legeringar, som ex vis  $ZrZn_2$ , ferromagnetiska vid låga temperaturer. Andra exempel är  $PuGe_2$  och  $UGe_2$ . Speciellt intresse har  $ZrZn_2$  rönt då den är den enda kända ferromagnetiska förening som är uppbyggd av enbart metalliska element som inte innehåller vare sig 3d, 4f eller 5f elektroner. Alla dess hittills kända egenskaper är konsistenta med ett itinerant ferromagnetiskt uppförande.

#### c. Ferromagnetism hos isolatorer

Den mest studerade och behandlade modellen för ferromagnetism är den s k Heisenbergmodellen som vi tidigare i korthet berört. Här antages elektronerna vara helt lokaliserade till sina moderatomer varför modellen refererar till material med isolator-egenskaper. Det är dock först på senare tid som man har funnit system på vilka modellen skulle kunna appliceras på ett tillfredsställande sätt (dvs när det gäller ferromagnetism). Visserligen finns det många föreningar som uppvisar en spontan magnetisering och samtidigt är goda isolatorer. I dessa fall är dock magnetiseringen av mera komplex natur genom att de olika atomerna är magnetiserade i skilda riktningar och deras magnetiska moment är olika stora (ferrimagnetism). Därför kan Heisenbergmodellen i sin ursprungliga och enklaste form ej appliceras. För  $CrBr_3$  och  $EuO$  är situationen däremot sådan att de är goda isolatorer samtidigt som de vid tillräckligt låga temperaturer övergår i en (sann) ferromagnetisk fas. Dessa ämnen erbjuder således den

första verkliga möjligheten att testa ut Heisenbergmodellen. Andra föreningar med samma egenskaper är en del av nitriderna, fosfaterna, arseniderna, antimoniderna och seleniderna av de sällsynta jordarterna. Antalet kända ferromagnetiska isolatorer tycks således kunna fortsätta att växa och detta kan förväntas ge mera substans åt Heisenbergmodellen.

## 5.2 Antiferromagnetism

Néel var den förste som påvisade att en kristall kan ha en ordnad magnetisk struktur utan att uppvisa någon resulterande magnetisering. Likaså kan dess susceptibilitet vara av samma storleksordning som för paramagnetiska ämnen. Detta förväntade man sig skulle inträffa om det i kristallen fanns understrukturer som var och en uppvisade en spontan magnetisering men sådana att den totala resulterande magnetiseringen var utsläckt. Denna typ av material fick namnet antiferromagneter. Vi har redan angivit det karakteristiska utseendet hos susceptibiliteten för antiferromagnetiska system (Fig 7b). Vidare uppvisar det specifika värmnet ett relativt skarpt maximum i samband med upplösandet av den magnetiska ordningen när Néel-temperaturen passeras.

Genom att studera susceptibilitetens temperaturberoende för olika material kunde en hel del antiferromagneter upptäckas. Men det var först genom neutrondiffraktionsexperiment som man fann ett stort antal antiferromagnetiska material. Som vi tidigare påpekat ger den magnetiska ordningen upphov till en lägre symmetri hos kristallen, varför nya Braggska reflexionslinjer tillkommer när temperaturen sänks under Néel-temperaturen. Intensiteten hos dessa linjer kommer att vara direkt proportionell mot understrukturernas magnetisering, varför intensiteternas temperaturberoende ger uppföranden analoga med den vanliga magnetiseringskurvan hos ferromagneter (Fig 3).

a. Antiferromagnetism i rena element och legeringar

Genom neutrodiffractionsexperiment har man funnit att krom och mangan är antiferromagnetiska. Dessutom besitter järn i dess  $\gamma$ -fas (fcc struktur) högst sannolikt en antiferromagnetisk struktur vid tillräckligt låga temperaturer.

Den antiferromagnetiska strukturen i  $\alpha$ -mangan är ovanligt komplex och dess enhetscell består av hela 58 atomer. En bidragande orsak till detta är att det verkar finnas tre olika magnetiska moment-joner beroende på deras kristallografiska position i gittret. Vid högre temperatur övergår  $\alpha$ -mangan till sin  $\gamma$ -fas (fcc tetragonal). Vad beträffar denna struktur föreligger goda indikationer på att om den kunde underkylas tillräckligt, skulle även denna vara antiferromagnetisk.

Även krom (bcc struktur) är komplicerad och dess Néel-temperatur är mycket känslig för de strukturella egenskaperna. För rent, spänningsfritt enkristallint krom är Néel-temperaturen  $312^{\circ}\text{K}$ . Den antiferromagnetiska strukturen hos krom tycks vara av itinerant karaktär. Detta betyder att de fria ledningselektronerna vrider sina spininställningar vid sin passage genom kristallen. Detta sker på ett sådant sätt att spinriktningen har vridit sig ett varv först efter det att 28 enhetsceller passerats. Ytterligare bevis för att krom är en itinerant antiferromagnet utgör det experimentella faktum att ovanför dess Néel-temperatur har inget lokaliserat moment kunnat uppmätas.

Vid bestämningar av susceptibiliteten hos  $\gamma$ -järn (fcc, stabil när  $T > 1180^{\circ}\text{K}$ ) har man funnit en negativ Weisskonstant. Därför borde  $\gamma$ -järn om det kunde underkylas så att det behöll sin högttemperaturfas så småningom övergå i en antiferromagnetisk struktur. Vid legering med relativt små mängder koppar (varvid järn bibehåller sin  $\gamma$ -fas) har man också mycket riktigt uppmätt en Néel-temperatur  $= 8^{\circ}\text{K}$ .

Gemensamt för de nämnda rena elementens antiferromagnetiska övergångar är de små anomalierna i specifika värmnet (jämfört med det normala för antiferromagnetiska övergångar). Vidare är också entropianomalierna mycket mindre än vad man skulle förvänta sig från en antiferromagnetisk inställning av lokaliserade magnetiska moment. Dessa fakta talar starkt för att vi har att göra med itinerant antiferromagnetism. Även resistiviteten uppvisar små men snabba förändringar vid Néel-temperaturen, vilket talar för att ledningselektroner på något fundamentalt sätt deltar i fasövergångsprocessen.

De mest kända antiferromagnetiska legeringarna är mangan i koppar, guld och nickel samt krom legerat med antimon. Den typ av helix-strukturer som uppvisas i många av de sällsynta jordartsmetallerna upptäcktes faktiskt först i just mangan-guld-legeringen och detta så sent som år 1960.

Vad beträffar antiferromagnetism hos de sällsynta jordartsmetallerna återkommer vi till detta i avsnittet om lantaniderna.

#### b. Antiferromagnetism i joniska föreningar

Den enklaste gruppen av antiferromagnetiska föreningar utgörs av järn-gruppsmetallernas fluorider. För dessa element intar de magnetiska jonerna en bc tetragonal struktur. För  $\text{MnF}_2$  är den antiferromagnetiska ordningen sådan att momentet för centrumjoner är antiparallellt med momentet för hörnjoner. Vi observerar också att för denna grupp av antiferromagneter har alltid de närmaste magnetiska grannarna motsatt riktade magnetiska moment.

Även järngrupp-metallernas oxider uppvisar antiferromagnetism. Här ligger de magnetiska jonerna i ett undergitter som är av f.c.c.-struktur. När dessa material kyls ned under Néel-temperaturen, undergår denna kubiska struktur en romboedrisk distortion. Den antiferromagnetiska ordningen är här sådan att det är de näst närmaste grannarna som har motsatta momentriktningar, till skillnad från fluoriderna. Detta kan relateras till att utbytesväxeln sker via de mellanliggande icke-magnetiska jonerna (superutbytesväxeln, Fig 1d). Det visar sig nämligen att för fluoriderna är fluoridjonens inplacering i gittret sådan att metalljonerna närmast varandra kommer att ha den "genaste" typen av växelverkan. Vad beträffar oxiderna är däremot syrejonernas positioner sådana att metalljonerna näst närmast varandra upplever den mest förmånliga superutbytesväxeln.

En stor mängd av antiferromagneter med mera komplicerade slag av kristallstrukturer (där därför många olika vägar för utbytesväxeln via mellanliggande icke-magnetiska joner så att säga tävlar med varandra om att vara mest förmånlig) har på senare tid upptäckts. Dessa typer visar sig ge upphov till en mängd olika magnetiska momentarrangemang. Detta är fallet med ex vis järngruppens sulfider, selenider och tellurider. (Ännu mera komplexa former finner man hos manganaterna, niobaterna, tantalaterna och titanaterna).

Av intresse är att man från neutronspridningsexperiment funnit att molybden-trifluorid är antiferromagnetisk under 185 °K. Molybden tillhör nämligen inte järn-gruppen utan är ett element i palladiumserien, varav ingen i sin rena form uppvisar några magnetiska faser.

### 5.3 Ferrimagnetism

I fallet antiferromagnetism hade vi två understrukturer som båda var lika starkt magnetiserade men motsatt riktade. För det fall dessa understrukturers magnetisering inte längre är lika i magnitud får vi en resulterande magnetisering av materialet. Sådana material kallar vi ferrimagnetiska. När de båda understrukturerna består av skilda slag av magnetiska joner med olika stora magnetiska moment kallar vi materialet för enkelt ferrimagnetiskt. Det vanliga är dock att understrukturerna var för sig innehåller båda typerna av magnetiska moment, varför ferrimagnetism fås genom att antalet joner är olika i understrukturerna. Sådana magneter kallar vi ordinärt ferrimagnetiska.

Några rena element som är enkelt ferrimagnetiska har man ej upptäckt. Rent principiellt skulle man dock kunna tänka sig den möjligheten eftersom en mängd element uppvisar mer än ett valenstal. Detta betyder nämligen att ett element skulle kunna bilda en fas bestående av två skilda understrukturer, den ena uppbyggd av valenstal A-joner och den andra av valenstal B-joner. Därigenom har de båda understrukturernas joner skilda magnetiska moment och möjligheten till ett ferrimagnetiskt arrangemang av dessa föreligger. Troligen är den jämviktstättighet metaller antar alltför hög för att detta skall kunna inträffa. För lägre tätheter måste däremot jonerna börja söka suga tillbaka ledningselektroner, för att vid riktigt låga tätheter komma över till sitt atomära tillstånd. Det är när sådana tendenser finns i systemet som understrukturer med olika valenstal borde kunna uppstå.

Det enda rena element som man funnit vara ordinärt ferrimagnetiskt, är den sällsynta jordartsmetallen tulium (vi återkommer till detta i avsnittet om lantaniderna). Alla övriga



ferrimagneter är uppbyggda av flera olika jon-slag.

Många ferrimagnetiska material uppför sig kvalitativt som ferromagneter. Således finner vi även här en spontan magnetisering som försvinner ovanför en viss kritisk temperatur,  $T_c$ . Själva magnetiseringskurvans temperaturberoende är oftast av den "ferromagnetiska typen", men kan uppvisa markanta avvikelser (se kvantiteten R i Fig 4). En mera påtaglig skillnad är att den magnetiska susceptibiliteten (långt ovanför  $T_c$ ) visserligen följer en Curie-Weiss lag

$$\chi^{-1} \propto (T - \theta)$$

men detta med en negativ Weisskonstant.

De flesta kända ferrimagneter kan uppdelas i två kategorier, nämligen spineller och granater. Den allmänna kemiska formeln för föreningar som kan kristallera i en spinellstruktur är  $MQ_2X_4$ . X är en icke-magnetisk divalent jon som oftast är syre (andra möjligheter är svavel och selen). M är en divalent metalljon som exempelvis Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn eller Mg. Q, slutligen, är en trivalent metalljon som Mn, Fe, Co, Al eller Ga. Det är alltså M och Q som bildar de magnetiska understrukturerna i en ferrimagnetisk spinell. De spinell-föreningar som innehåller järn kallas vanligen ferriter, som är en stor och ofta använd klass av ferrimagneter. [Bland dessa ingår den först upptäckta starka magneten, magnetit  $Fe_3O_4$  (svartmalm) som samtidigt är den enklast kända ferrimagnetiska föreningen]. Den andra klassen, granater, uppbyggs av "molekyler" med den allmänna formen  $M_3Q_2P_2O_{12}$ , där O är syre och M, Q och P är magnetiska metalljoner, oftast 3-värda. De mest kända ferrimagnetiska granaterna är yttrium-järn-granaten och "sällsynta jordarts-järn-granaten",  $R_3Fe_2Fe_3O_{12}$  (där R är en sällsynt jordartsmetall).

Många "legerade" ferriter och granater kan erhållas genom att välja M från flera olika metaller samtidigt. Vidare har ferrimagnetism påträffats i många andra kristalltyper. Dessutom uppträder den i några intermetalliska föreningar. Detta är fallet när vissa sällsynta jordartsmetaller införs i en värdmetall av kobolt, varvid de olika jonlagen inriktar sig antiparallellt. Det intressanta är att detta endast sker för de tyngre sällsynta jordartsmetallerna (fr o m gadoliniun). De lättare visar sig däremot få en med koboltvärden parallell magnetisering och denna klass av magneter förväntas få stor teknologisk betydelse (jmf senare avsnitt).

#### 5.4 Amorfa ferromagneter

Under de allra senaste åren har det även diskuterats huruvida ferromagnetism kan uppträda i icke-kristallina material. Begreppet amorfa ferromagneter infördes redan för drygt tio år sedan av Gubanov, men det är först under de allra senaste åren en mera aktiv experimentell forskning igångsatts. Existensen av amorfa ferromagneter kan nog för närvarande anses vara säkerställd. Problemet har bl a varit att kunna tillbakavisa sådana invändningar som att det i det nominellt amorfa materialet finns kristallint material närvarande som skulle orsaka de magnetiska egenskaperna. Jämfört med de kristallina materialen visar det sig att samma material i amorf form har både lägre Curietemperatur och mindre mättnadsmagnetisering.

Det finns to m indikationer på att kobolt-guld legeringar även i sin vätskefas är ferromagnetiska.

Vad beträffar de experimentella metoderna kan NMR experiment inte användas här eftersom dessa resonanser blir alltför breda på grund av den icke-kristallina ordningen i materialet. Här har man i stället dock kunnat använda sig av Mössbauereffekten och därigenom bestämma hyperfinfälten i dessa material.

## II. LANTANIDERNA

### 1. Atomär uppbyggnad

Lantan har atomnumret 57 i periodiska systemet och följs sedan av 14 grundämnen som har praktiskt taget identiska kemiska egenskaper. Det är därför som alla dessa element placeras in i en undergrupp som kallas lantanider eller sällsynta jordarter. På grund av dessa kemiska likheter är det utomordentligt svårt att separera fram rena element. Först i början på 60-talet kan man säga att elementen blev allmänt tillgängliga i ren form. Detta har gjort att kunskapen om dessa under senaste decenniet växt explosionsartat.

Lantan är första elementet i 5d-övergångsmetallserien. Dess atomstruktur är en xenon-kärna ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4d^{10} 5s^2 5p^6$ ). Skalet f är obesatt och dess energi är således högre än  $5d^1$  tillståndet. Adderas en elektron (och proton) så att vi får nästföljande element, dvs cerium, kommer dock 4f-skalet att ligga lägre och blir besatt. Adderar vi ytterligare elektroner får vi en fortlöpande besättning av f-skalet. Vi noterar vidare att 4f-skalet rumsligt sett ligger inuti själva xenon-kärnan nämligen mellan 4d-skalet och 5s-skalet. Impulsmomentkvanttalet l för 4f-skalet är 3 och det finns alltså  $2(2l+1)=14$  tillgängliga elektrontillstånd. Genom att fylla dessa tillstånd från  $4f^0$  (lantan) till  $4f^{14}$  (lutetium) fås hela sällsynta jordartsserien. Elektronstrukturen i allmänhet får då följande utseende



där vi med parenteserna för 5d tillståndet menar att så fort f-tillståndet är besatt går d-elektronen ner i f-skalet. Vidare finns i denna atomserie en tendens att bibehålla en halvfull eller fullbesatt skalstruktur, vilket framgår ur tabell 1.

Tabell 1

57	La	$5d^1 6s^2$			
58	Ce	$4f^2 6s^2$	65	Tb	$4f^9 6s^2$
59	Pr	$4f^3 6s^2$	66	Dy	$4f^{10} 6s^2$
60	Nd	$4f^4 6s^2$	67	Ho	$4f^{11} 6s^2$
61	Pm	$4f^5 6s^2$	68	Er	$4f^{12} 6s^2$
62	Sm	$4f^6 6s^2$	69	Tm	$4f^{13} 6s^2$
63	Eu	$4f^7 6s^2$	70	Yb	$4f^{14} 6s^2$
64	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	71	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$

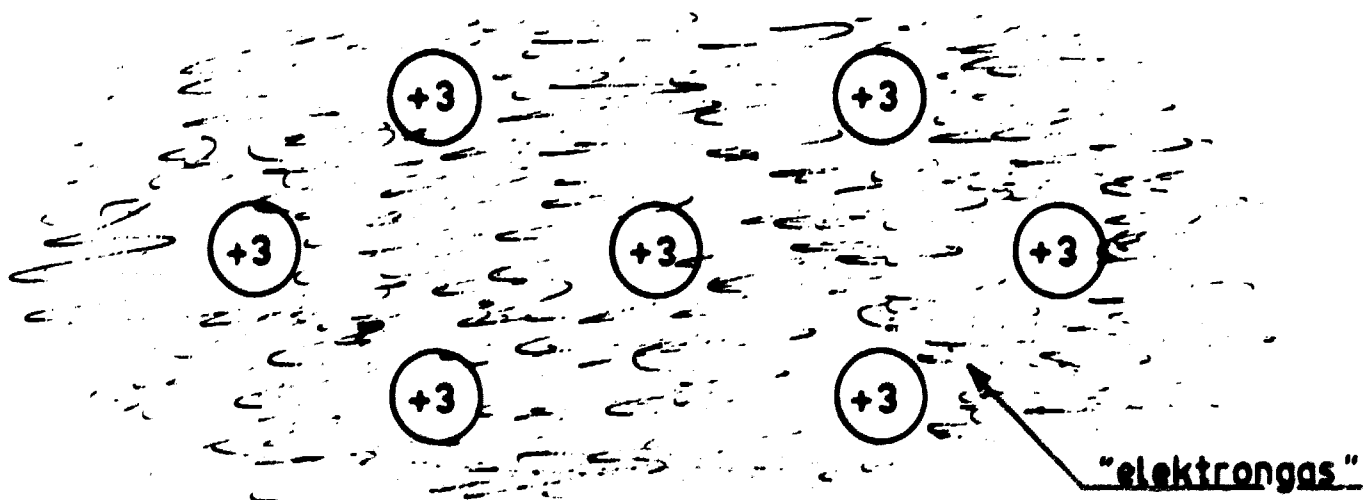
Vi ser nämligen att gadolinium hellre bibehåller en halvbesatt f-konfiguration (7 elektroner) och låter nästa elektron gå till d-skalet än att spoliera denna halvbesättning för en  $4f^8$ -konfiguration. Denna tendens finns också hos jonerna och leder till att Eu och Yb normalt bildar divalenta joner. Detta till skillnad från de övriga elementen som har trivalenta joner. Därigenom kommer Eu och Yb att genomgående uppvisa avvikande beteenden jämfört med de övriga lantaniderna. På samma sätt föreligger hos Ce en tendens att tömma sitt f-skal och således som metalljon uppträda som fyrvärd.

I varje period i det periodiska systemet har alkalimetallen den största radien därför att den påbörjar ett nytt elektronskal. Den yttersta elektronen känner väsentligen av atomkärneladdningen som +1, resten av atomkärnans laddning skärmas bort av de fyllda skalens elektroner (vilka ligger djupare in i atomen). Adderas nu ytterligare en elektron (och proton) till atomen kommer atomens radie att minska kraftigt. Detta på grund av att elektronerna i det yttersta skalet inte är särskilt effektiva att gentemot varandra skärma atomkärneladdningen. (I medel uppfattar var och en av dem atomkärneladdningen som  $\sim +1.5$ ). Däremot när vi går igenom lantanidserien sker elektrontillskotten djupt inne i elektronmolnet (4f-skalet ligger som vi redan påpekat t o m inne i xenon-kärnan).

Dessa nytillkomna f-elektroner kommer därför att mycket effektivt avskärma atomkärneladdningen för de yttersta elektronerna (5d och 6s). Detta leder till att atomradien förblir ganska intakt när vi passerar igenom serien. Fortfarande har vi dock en viss kontraktion, den s k lantamidkontraktionen. Detta begrepp är dock något vilseledande då vi i lantaniderna snarare har en relativ brist på kontraktion. Däremot kommer själva 4f-skalet att undergå en kraftig kontraktion med ökat atomnummer. Detta på grund av samma mekanism som ovan för den ordinära kontraktionen vid påfyllning av yttersta elektronskal. Det är närvaron av denna kontraktion som gör att vi överhuvud taget får den nyss nämnda men något blygsamma lantanidkontraktionen.

När vi för samman atomerna till att bilda en metall kommer de yttre elektronerna ( $5d^{(1)}$  och  $6s^2$ ) att lätt avlägsnas från sina moderatomer och bilda ledningselektroner och i allmänhet lämna kvar en trivalent jon. I de fall där 5d elektronen har gått in till 4f-skalet i atomen kommer en ledningselektron från detta skal. I metallen är s-elektronerna nästan fria, d-elektronerna bandelektroner medan f-elektronerna ger ett "smalt" band och är således starkt lokaliserade.

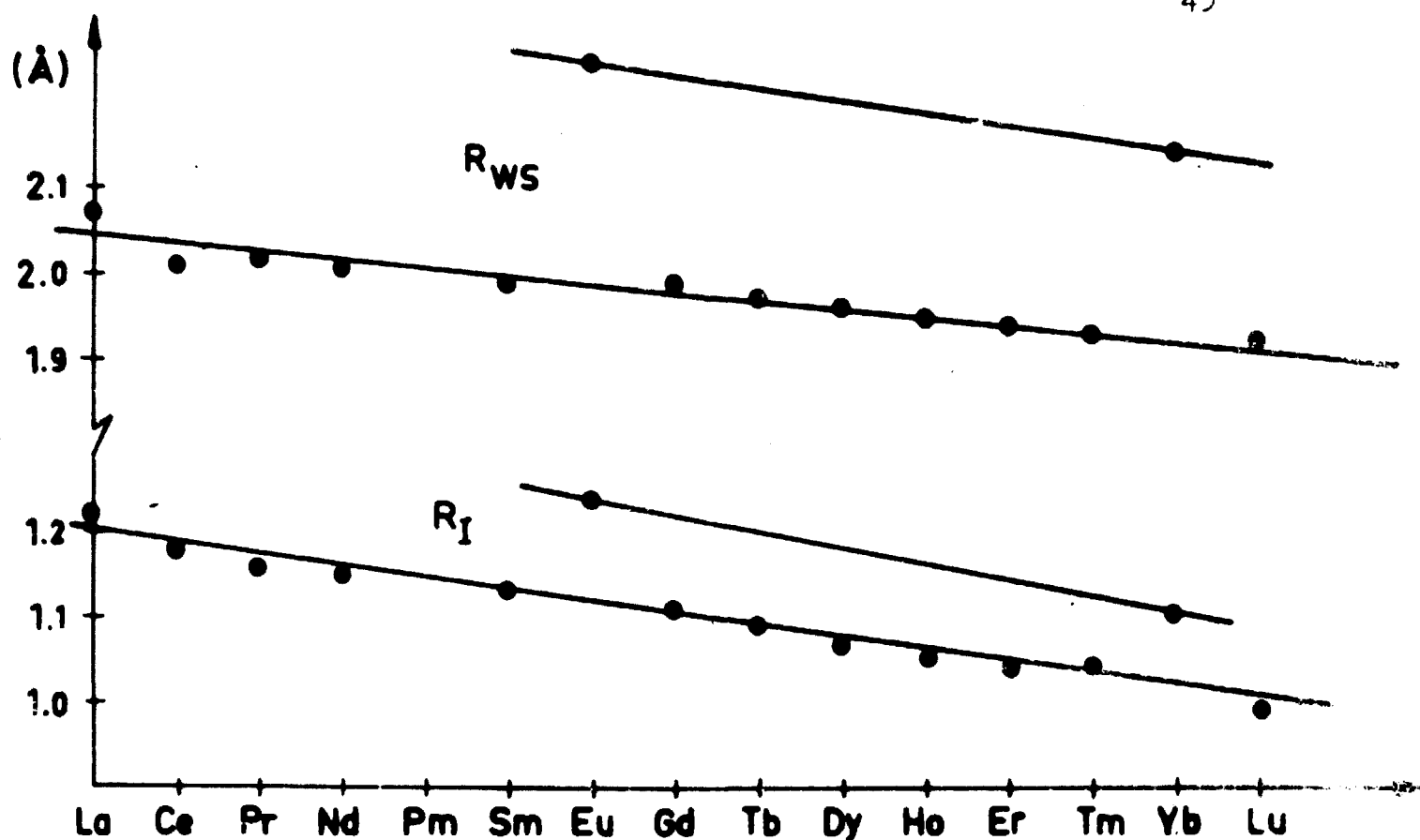
En grov schematisering av de sällsynta jordartsmetallerna är således att betrakta dessa som uppbyggda av 3-värda joner (med undantag av Eu och Yb) och tämligen fria (delokaliserade) ledningselektroner (Fig 7).



Figur 7. Schematisk modell för en +3-värd lantanidmetall.

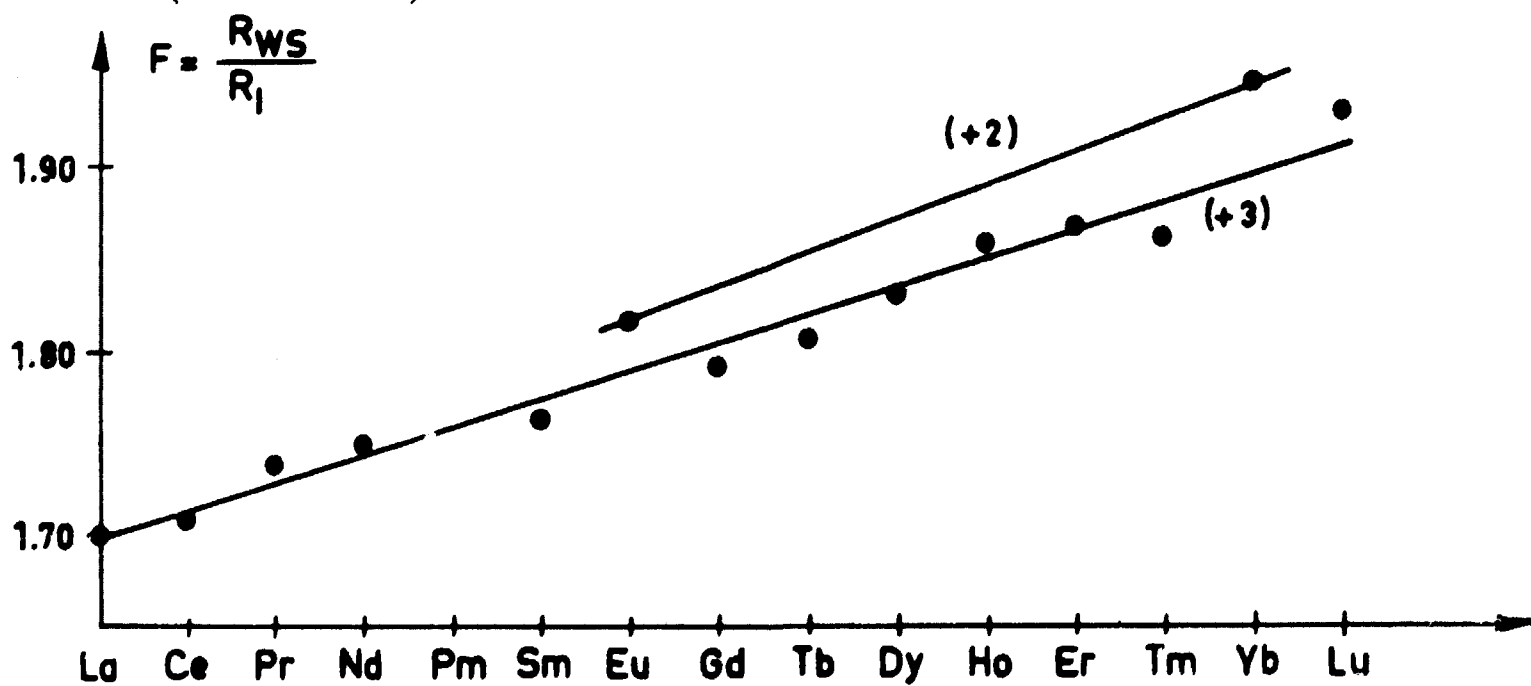
Elektronerna i 4f-skalet kommer att ge upphov till ett magnetiskt moment varför vi kan förvänta oss magnetiska former hos lantaniderna. Lantan och lutetium saknar däremot magnetiskt moment eftersom de har tomt respektive fullt f-skal och har därför heller inga magnetiska egenskaper. På grund av detta kan både lantan och lutetium vid låga temperaturer övergå i en supraledande fas (för de övriga lantaniderna förhindrar deras magnetiska egenskaper uppkomsten av detta tillstånd). Genom att f-elektronerna (som bygger upp det magnetiska momentet) har liten rumslig utsträckning (ligger t o m innanför jonradien) är deras överlapp med varandra försumbart i metallen. Därför kan de magnetiska egenskaperna inte härledas från en direkt utbytesväxelverkan mellan de magnetiska momenten (Fig 1a). Däremot kan de magnetiska momenten växelverka indirekt via ledningselektronerna (Fig 1c). Eftersom karaktären hos denna växelverkan (positiv eller negativ) visar sig vara mycket känslig för ex vis jonavstånden uppträder hos lantaniderna en rik flora av magnetiska konfigurationer.

Från det faktum att jonradien, ( $R_I$ ) trots den relativa bristen på kontraktion, dock avtar med ökat atomnummer kan vi förvänta oss att även avstånden mellan jonerna kommer att avta med  $Z$ . (Undantag är Eu och Yb som ju dock båda är divalenta). I Fig 8 visas hur jonradien och Wigner-Seitz radien ( $R_{WS}$ ) (dvs den till volym/atom svarande radien) varierar med atomtalet. Om vi lägger ett högt tryck på exempelvis Dy, dvs minskar  $R_{WS}$ , skulle vi från Fig 8 kanske förvänta oss att vi närmar oss förhållandena för Ho. Experimentellt finner man emellertid att man snarare närmar sig egenskaperna hos Tb. Vad som sker vid tryck är att elektronerna visserligen får mindre utrymme till förfogande men kommer att uppleva detta som om jonradien i materialet i relativa mått blivit större (men som i absoluta mått är i rätt hög grad oberoende av pålagt tryck).



Figur 8. Wigner-Seitz radien,  $R_{WS}$ , och jonradien,  $R_I$ , som funktion av atomtalet i lantanidserien.

Från den synpunkten sett simulerar ett högt tryck på Dy därför i viss mån förhållandena i Tb. En mera relevant parameter torde därför vara förhållandet,  $F$ , mellan Wigner-Seitz radien och jonradien. Detta förhållande återges i Fig 9 som funktion av  $Z$  (= atomtalet).



Figur 9. Förhållandet,  $F$ , mellan Wigner-Seitz radien och jonradien som funktion av atomtalet.

Av denna figur framgår mera klart att vi vid en kompression av ett element egenskapsmässigt "går från ett tyngre element mot ett lättare". Ytterligare konsekvenser av detta behandlas i nästa avsnitt.

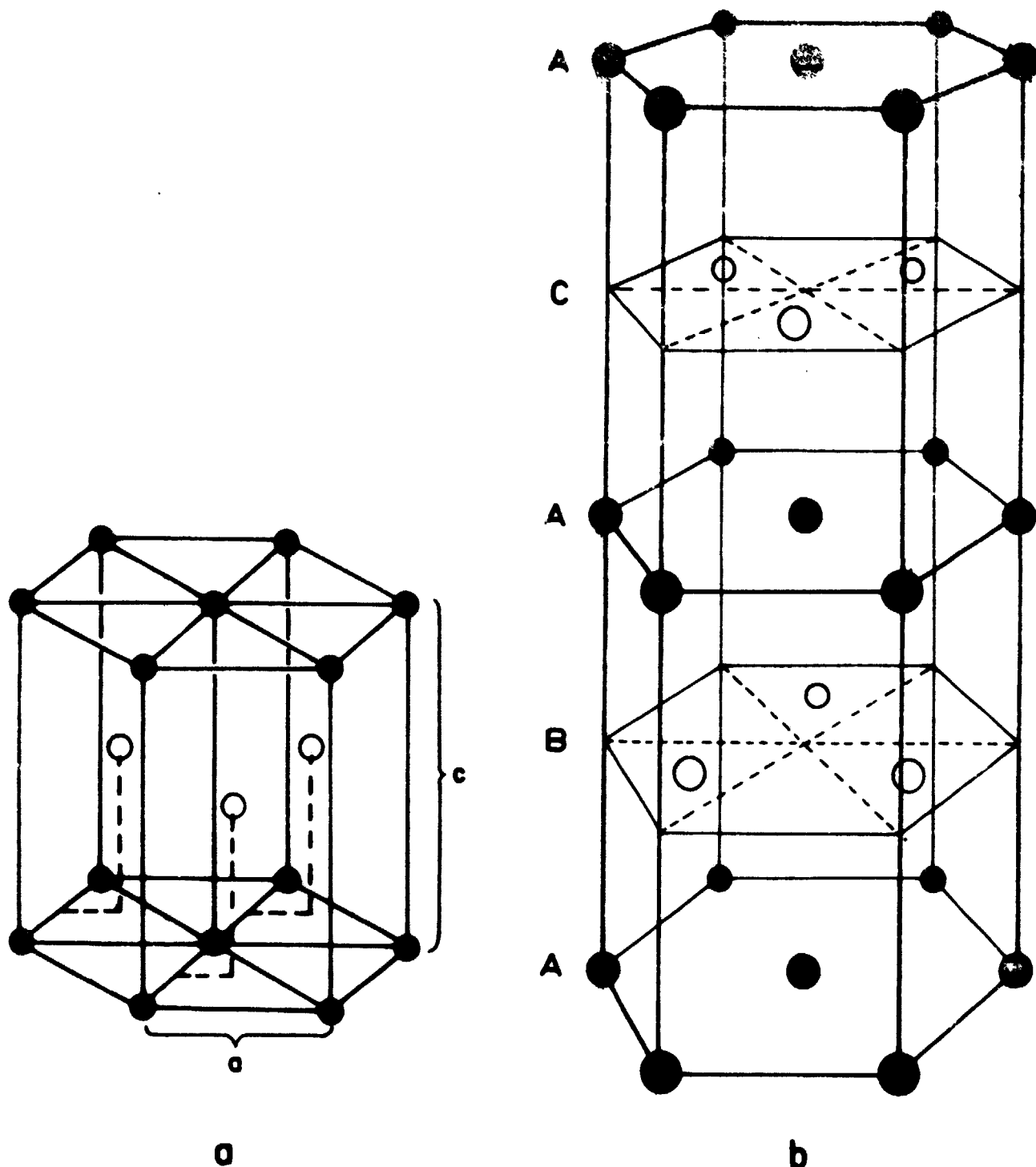
## 2. Kristallstruktur

Som vi inledningsvis nämnde, visar de trivalenta elementer i lantanidserien upp en sådan regelbundenhet i sina gitterstrukturer, att vi empiriskt kan konstruera ett enda sammanhängande fasdiagram. (I detta diagram kommer av tidigare angivna skäl Ce, Pm, Eu och Yb inte att kunna medtagas).

De lätta lantaniderna kristalliserar vid rumstemperatur i en dubbel-hexagonal struktur, dhcp, medan de tyngre under samma förhållanden intar en enkel hexagonal struktur, hcp (Fig 10). Samarium utgör ett undantag och kristalliserar i en något mera komplicerad form, som brukar benämnas efter detta ämne (samariumtyp). Alla dessa strukturer kan beskrivas som en lagring av tre olika fundamentala, hexagonala gitterplan, A, B och C. Av figur 10a framgår att lagringsföljden för en hcp-struktur är ABAB\_ \_ \_ medan figur 10b visar, att följderna för en dhcp-struktur är ABAC\_ \_ \_ . Samariumstrukturerna beskrives på detta sätt som ABABCBCAC\_ \_ \_ . Detta betyder att denna gitterstruktur upprepar sig först efter det vi passerat nio hexagonala plan. Det mera detaljerade utseendet för de hexagonala gitterstrukturerna brukar för varje ämne anges med ett tal  $c/a$ , som är kvoten mellan avståndet mellan gitterplan i ekvivalenta positioner ( $c$ ) och avståndet mellan närmsta grannar ( $a$ ), jmf Fig 10a.

Vidare gäller för de flesta trivalenta lantaniderna att dessa övergår i en kubisk fas, bcc, innan de smälter. Undantagen från detta uppförande är endast de tyngsta elementen Er, Tm och Lu.





Figur 10. a) hexagonal gitterstruktur  
b) dubbel hexagonal gitterstruktur.

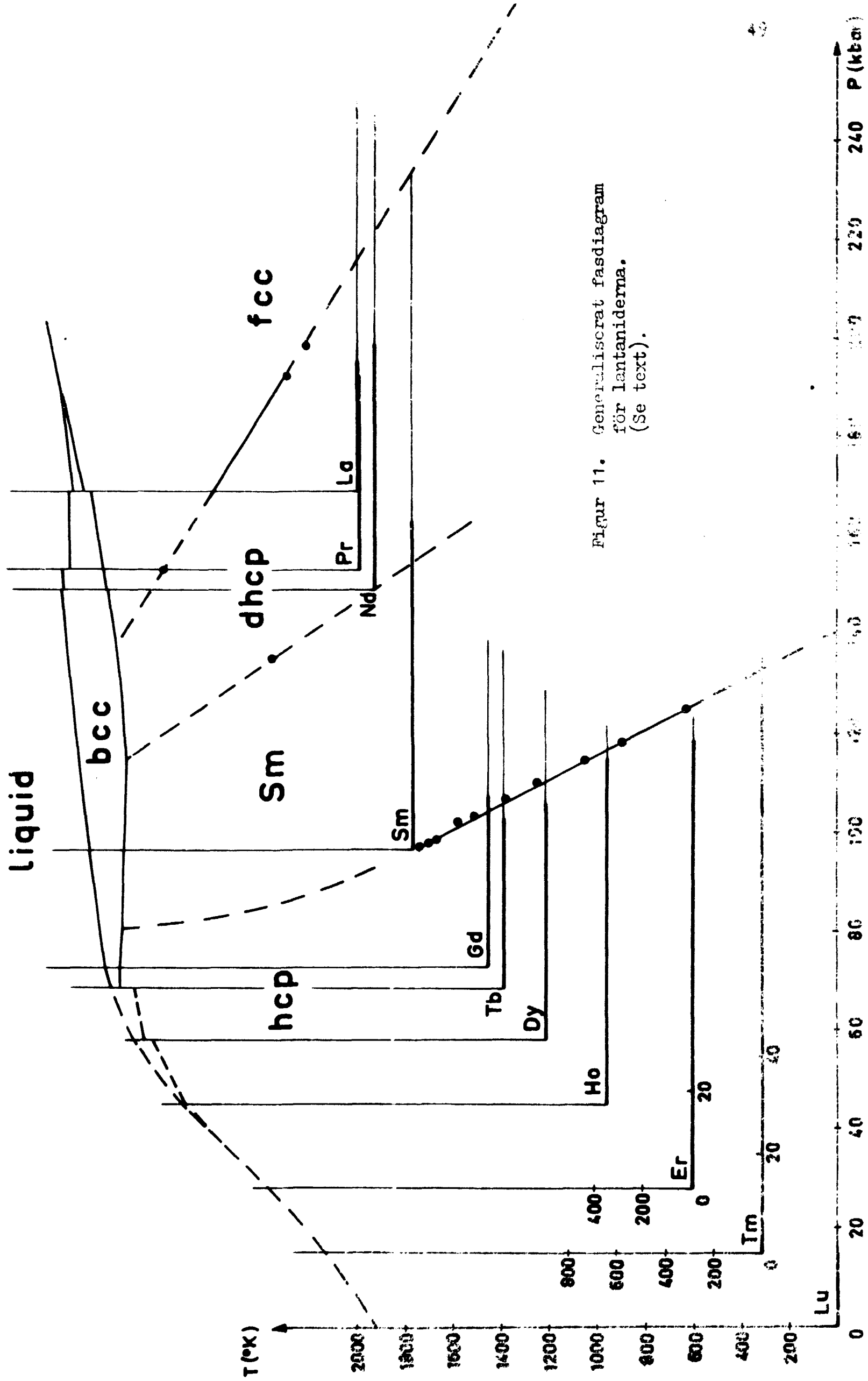
Av de högtrycksexperiment som gjorts på lantaniderna har man kunnat konstatera att med ökat tryck kristallstrukturen går igenom en sekvens hcp  $\rightarrow$  Sm-typ  $\rightarrow$  dhcp  $\rightarrow$  fcc. Så går t ex Gd över från hcp-struktur till samariumstruktur vid cirka 250 °K och 25 kbar. Samarium går över i dhcp-struktur vid ungefärligen 300 °C och 40 kbar, medan en dhcp  $\rightarrow$  fcc övergång för

praseodym noterats vid rumstemperatur för ett tryck på ca 40 kbar. Den nämnda strukturekvensen föreslogs redan 1963 av Jayaraman.

Den tidigare nämnda högtemperaturfasen bcc, påverkas också av tryck. Det temperaturintervall, för vilket den existerar, ökar med trycket för de tunga lantaniderna, medan det omvända förhållandet gäller för de lätta lantaniderna.

Utgående från dessa experimentellt dokumenterade trender försökte vi empiriskt konstruera ett enda fasdiagram för dessa trivalenta element, ett generaliserat fasdiagram (Fig 11). Vi började med att rita upp de enskilda ämnernas fasdiagram på var sitt transparent papper, för att sedan på ett "enkelt" sätt kunna lägga pussel. Vi valde att utgå från elementet tuliums fasdiagram. Ovanpå detta lade vi sedan fasdiagrammen för erbium och holmium. Dessa diagrams lägen i förhållande till tuliumdiagrammet, anpassades i temperatur- och tryckled, så att smältkurvan i skarven mellan ämnena blev någorlunda kontinuerlig, samtidigt som vi såg till att de för dessa ämnen kända övergångarna från hcp till samariumstruktur hamnade utefter en rät linje. Ovanpå dessa tre nu lägesmässigt fixerade diagram lade vi sedan i tur och ordning fasdiagrammen för dysprosium, terbium och gadolinium. Dessa anpassades på samma sätt till de tre fixerade diagrammen, som fallet var för erbiums och holmiums anpassning till tulium. Det verkligt anmärkningsvärda var, att vi kunde få de kända övergångarna från hcp-struktur till samariumstruktur att hamna utefter en rät linje, samtidigt som anpassning av smältkurvorna kunde erhållas.

Efter denna lovande start lade vi till fasdiagrammet för samarium. Dess läge i förhållande till de tidigare inlagda ämnena kunde inte fixeras lika noggrant som för de tidigare elementen, då samariums fasdiagram inte innehåller någon hcp-



Figur 11. Generaliserat fasdiagram för lantaniderna. (Se text).

struktur. Istället erhöill vi läget för samarium i vårt diagram genom att samtidigt anpassa dess smältkurva och dess faslinje för bcc-samariumstrukturövergången till motsvarande faslinjer för gadolinium. Det "verkliga" läget för samarium kan kanske komma att visa sig vara ytterligare ett stycke åt höger i vårt generaliserade diagram. Detta kommer dock inte att leda till någon drastisk försämring i diagrammets allmänna utseende.

Därefter lade vi på diagrammet för neodym. Här gäller återigen samma sak som för fallet samarium. Neodym har inte någon samariumstruktur i sitt fasdiagram, och kan därför inte via en samariumstruktur-dhcp-fasövergång relateras till samarium. Vi fick därför också i detta fall nöja oss med att anpassa bcc-faslinjerna för neodym till motsvarande linjer för samarium, naturligtvis dock på sådant sätt att samariumstrukturen inte kom in i neodymdiagrammet.

Sedan lade vi samtidigt på diagrammen för praseodym och lantan. För både praseodym och neodym kände vi till en övergång från dhcp-struktur till fcc-struktur, vilka övergångar vi anpassade till den kända faslinjen för motsvarande övergång hos lantan. Vi kunde dock inte samtidigt fullgott anpassa bcc-fasens båda faslinjer i övergången mellan neodym och praseodym i diagrammet, utan valde att anpassa den undre fasövergången i dessa ämnen. Vidare gick det inte heller att få en kontinuerlig övergång mellan praseodym och lantan för bcc-fasen.

Sist av allt lade vi på fasdiagrammet för lutetium. För detta element är ingen fasövergång från hcp-struktur till samariumstruktur ännu känd, utan dess diagram kunde endast avstämmas till de övriga diagrammen på så sätt, att dess smältkurva anpassades till tuliums smältkurva. Det "sanna" läget för lutetiums fasdiagram i förhållande till de övriga kan kanske därför komma att hamna ytterligare ett stycke åt vänster. Ur diagrammet

förväntar vi oss att lutetium övergår i en samariumstruktur för ett tryck högre än 130 kbar.

Om diagrammets konstruktion skall vidare sägas, att faslinjerna för bcc-fasen för ett ämne gäller från dess temperaturaxel fram till det, att dessa skär temperaturaxeln för nästkommande ämne i diagrammet. Den tjocka ifyllningen på tryckaxeln för ett ämne anger det högsta tryck, vid vilket en känd fasövergång hos ämnet har utnyttjats för diagrammets konstruktion. Så anger t ex den tjocka ifyllningen på neodyms axel att punkten, som befinner sig längst till höger i diagrammet och anger en dhcp-fcc-övergång, hör till detta ämne.

Efter uppritandet av det generaliserade diagrammet fick vi vetenskap om ännu en övergång från dhcp-struktur till fcc-struktur hos praseodym. Denna inprickades i diagrammet och hamnade därvid "exakt" på den tidigare konstruerade räta faslinjen för denna övergång.

Vidare har det påvisats att även neodym har en fcc-struktur innan det övergår i sin bcc-fas. Här har man dock ännu inte lyckats temperaturbestämma själva övergången (som är mycket långsam), men ur vårt fasdiagram skulle vi förvänta oss att denna äger rum vid ca 960 °K.

Ur diagrammet framgår den tidigare nämnda struktursekvensen hcp → samariumtyp → dhcp → fcc. För att mera direkt kunna jämföra en dhcp-struktur och en samariumstruktur med en enkel hcp-struktur, brukar man som värde på den inledningsvis nämnda kvoten  $c/a$  för dhcp-strukturen i stället ange  $c/2a$  och för samariumstrukturen  $c/4,5a$ . Om man nu undersöker den på detta sätt justerade kvoten för lantanidserien, finner man, att denna har huvudsakligen samma värde för ämnena lantan to m neodym (1,61), medan sedan ett abrupt hopp sker via samarium (1,60) till gadolinium och de andra tyngre lantaniderna. För dessa antar kvoten värden mellan 1,59 och 1,57.

Det har visat sig, att den nu nämnda struktursekvensen också kan erhållas genom att t ex legera en lantanid med hcp-struktur med allt större mängder av en lantanid med dhcp-struktur. Vad intressant är, är att man kunnat relatera förekomsten av en viss struktur hos en sådan legering med dess c/a-värde. Grovt gäller, att ett värde  $c/a \approx 1.61$  alltid tycks ge en dhcp-struktur, att ett  $c/a \approx 1.60$  på samma sätt ger en samariumstruktur, medan ett  $c/a \leq 1.59$  medför en vanlig hcp-struktur. Liksom fallet är för legeringar, har man för högtrycksfaser försökt relatera deras uppkomst till vissa kritiska värden på c/a. Åsikterna om möjligheterna att så förfara är delade. Till en början trodde man, att värdet på c/a för de tunga lantaniderna växte med ökat tryck mot det sk ideala värdet 1,633 (dvs det värde som erhålls, då kristallgittret är som mest tätpackat). Vissa experiment om vilka uttolkningen går isär, tycks dock indikera att kvoten c/a är relativt okänslig för höga tryck.

Man kan spekulera litet över de ämnen, som inte tagits med i det gemensamma fasdiagrammet. För de båda divalenta ämnena, europium och ytterbium, kan man tänka sig att dessa vid höga tryck antar valensen tre och på så sätt "trycks in" i diagrammet. För det "anomala" cerium är förhållandet omvänt. Ett högt tryck kommer att öka dess valens till fyra och cerium skulle därmed så att säga "tryckas ut" ur diagrammet. Eftersom denna valens-fasövergång vid rumstemperatur äger rum redan vid 7 kbar kan dock inte ens lågtrycksdelen av ceriums fasdiagram placeras in i vårt generaliserade diagram.

Vad beträffar det instabila prometeum, är alltför litet känt om dess struktur, för att vi skall kunna avgöra "exakt" var någonstans mellan neodym och samarium det skall placeras. Vid rumstemperatur anges dock att prometeum antar dhcp-struktur.

### 3. Den indirekta utbytesväxelverkan

I Fig 7 angav vi en förenklad modell för lantanidmetallerna. De +3-värda jonerna är samtidigt bärare av lokaliserade magnetiska moment (dock ej lantan som har tomt f-skala och inte heller lutetium som har helfyllt f-skala). De magnetiska strukturer man observerar vid låga temperaturer är således ett uttryck för att de lokaliserade momentens riktningar har börjat ordna sig relativt varandra. Det stora antalet variationer av ordnade magnetiska strukturer man observerat måste bero på en ovanligt innehållsrik utbytesväxelverkan. Denna är nämligen kapabel att inducera såväl ferromagnetism, antiferrromagnetism och olika typer av sk helix-strukturer i ett och samma system. Med vår angivna enkla modell måste denna växelverkan således förmedlas via elektrongasen i vilken jonerna ligger inbäddade.

Effekten av en enda jon, med elektronspin  $\underline{S}_i$ , på ledningselektronerna sker via en utbytesväxelverkan av form

$$\mathcal{H} = - \Gamma \underline{S}_i \cdot \underline{s} , \quad (3.1)$$

där  $\Gamma$  är utbytesenergin och  $\underline{s}$  ledningselektronspinnets. Denna spridning kommer att leda till en spinpolarisation av ledningselektronerna runt omkring jonen. I den allra enklaste matematiska behandlingen fås att den inducerade polarisationen är av formen;

$$p_i(\mathbf{r}) \sim S_i \cdot F(2k_F r), \quad (3.2)$$

där  $k_F$  är vågvektorn hos elektronerna vid Fermiytan och  $F(x) = (\sin x - x \cos x)/x^4$ . Denna polarisation är således oscillerande i rummet. Det är denna egenskap hos elektrongasen som åtminstone kvalitativt är upphovet till de stora variationerna av det magnetiska uppförandet hos lantanidmetallerna. Formen av magnetism kommer nämligen att vara beroende av den inducerade spin-

polarisationens riktning vid avståndet för de närmast liggande magnetiska momenten. Denna riktning kommer att bestämma utbytestermens tecken, vars betydelse vi flera gånger tidigare berört.

Den effektiva växelverkan mellan momenten vid  $i$  och  $j$  kan då skrivas på formen

$$V_{ij}^{\text{eff}} = - J_{ij} \underline{S}_i \cdot \underline{S}_j \quad (3.3)$$

där då matriselementet  $J_{ij} \propto F(2k_F r_{ij})$ .

Lantanidjonerna är emellertid sådana att de specificeras genom sitt totala impulsmoment  $J$ . I formlerna ovan ingick däremot endast elektronspinnets  $S$ . Genom att använda projektionen av  $S$  på  $J$  kan slutligen Curietemperaturen beräknas till (jmf diskussionen efter ekvation I (3.12));

$$kT_c \propto (g-1)^2 J(J+1) \sum_{j \neq i} F(2k_F r_{ij}), \quad (3.4)$$

där  $g$  är  $g$ -faktorn. (Summationen svarar mot vårt tidigare  $v(0)$ , jmf ekv I(3.7)). Det intressanta med detta resultat är att det ger en förbluffande bra överensstämmelse med Curietemperaturens uppförande hos de tyngre lantaniderna (från och med Gd). Detta i synnerhet om man betänker de relativt enkla antaganden som ligger till grund för detta uttryck.

Dessvärre kompliceras denna enkla bild för magnetism hos lantaniderna genom närvaron av starka anisotropa effekter orsakade av kristallfältet. De +3värda jonerna ser nämligen ett kristallelektriskt fält från de närliggande jonerna. (Dock är detta fält delvis avskärmat genom ledningselektronerna, vilket reducerar effekterna). Det totala joniska magnetiska momentet för lantanider innehåller en stor banimpulsdel, som genom den



starka spin-bankopplingen kopplas starkt till spin-delen hos momentet. Denna banimpulsdel är emellertid känslig för kristallfältet. Därför kommer gitterstörningar att via banimpulsdelen att direkt ge utslag hos det totala joniska momentet. Det är således sådana effekter som ger upphov till de starkt anisotropa egenskaperna hos sällsynta-jordartsmetallerna (ex vis "lätta magnetiseringsriktningen"). En viss kontrovers angående deras fundamentala betydelse för själva magnetiseringsprocessen föreligger dock. En del menar att de är av underordnad betydelse för själva mekanismen för magnetiseringen, men dock i viss grad utslagsgivande beträffande riktning. Andra anser att anisotropieffekterna är av lika stor vikt som utbytesväxelvekan även för själva magnetiseringen. För jämförelse bör vi kanske passa på att nämna att för 3d övergångselementen finns inte alls denna starka typ av kristallfältskoppling. För dessa byggs nämligen de magnetiska momenten upp nästan enbart av spin, varför vi här inte får den starka kopplingen mellan de magnetiska momenten och kristallfältet.

#### 4. De magnetiska strukturerna hos lantaniderna

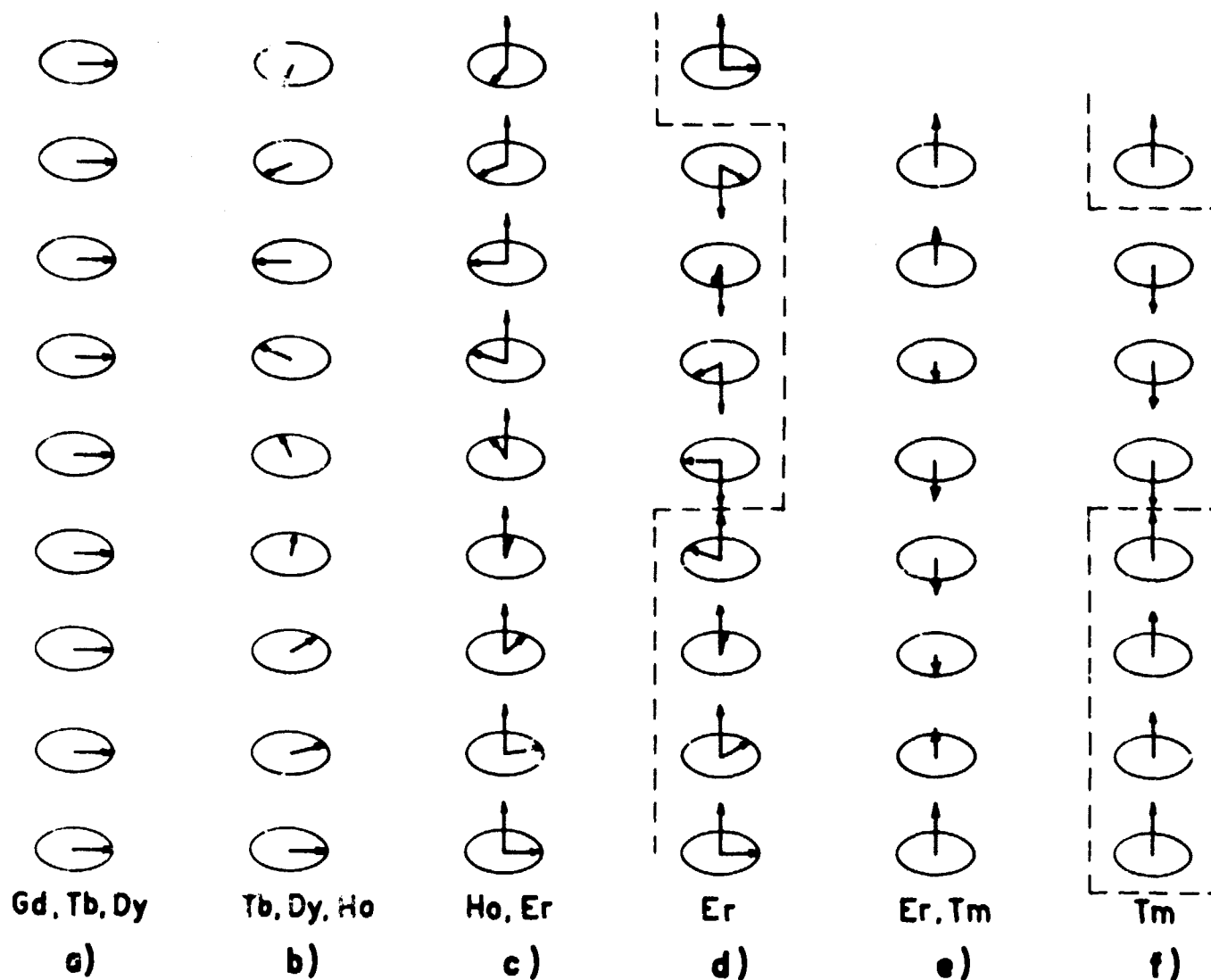
Först skall vi nämna att för de lättare (< Gd) lantaniderna är de olika strukturerna inte lika väl experimentellt fastställda som för de tyngre. Detta beror delvis på att för dessa element är det svårare att få önskvärd renhet plus en del andra faktorer (exempelvis mera komplicerade gitterstrukturer och svårigheter att framställa enkristaller). Dessutom har prometium ingen stabil isotop, varför endast mycket sparsamma (och otillförlitliga) data föreligger om detta element. Därför koncentrerar vi oss till en början till de tyngre elementen.

Som tidigare nämnts är det alltså genom utvecklingen av neutron-diffraktionsexperiment som de olika magnetiska strukturerna kunnat kartläggas. Det gemensamma för alla de strukturer vi kommer att möta är emellertid att deras magnetiska momentkomponent i det hexagonala planet alla är parallella (för såvitt de inte är noll). De variationer som sker äger således rum längs c-axeln.

För alla utom för gadolinium föreligger minst två olika magnetiska ordningstemperaturer. Gadolinium är den i särklass enklaste som vid rumstemperatur blir ferromagnetisk och förblir så till  $0^{\circ}\text{K}$ . Alla de övriga blir även dom förr eller senare ferromagneter, men innan detta inträffar, antar de varierande antiferromagnetiska strukturer. Ett undantag är dock antagligen tulium som i varje fall vid de hittills lägsta undersökta temperaturerna är ferrimagnetisk (och som vi tidigare nämnt därigenom det enda kända elementet i periodiska systemet som har den egenskapen). För att kunna ge en någorlunda överskådlig framställning av de magnetiska strukturer de olika elementen formar, kommer vi först att grafiskt återge de olika typer som förekommer. Sedan söker vi placera in dessa i ett gemensamt diagram (något enklare och mindre utrymmeskrävande framställningssätt tycks inte finnas).

Som vi nämnde ligger alla de magnetiska momenten parallellt inom varje basplan. För de rent ferromagnetiska strukturerna (Gd, Tb och Dy) får de magnetiska momentriktningarna för varje parallellt ekvivalent plan vinkelrätt mot axeln (dvs det s k hexagonala planet) utseendet givet i Fig 12a. För Dy pekar momenten mot närmaste granne, medan för Tb momenten pekar mot mittpunkten mellan två närmsta grannar. Dessa tre nämnda "rent" ferromagnetiska ämnen blir vid  $T = 0$  fullständigt ferromagnetiska (dvs alla momenten pekar med "hela sin längd" i samma riktning). Detta till skillnad från de övriga ferromagnetiska ämnena som även har momentkomponenter vinkelrätt mot magnetiseringsriktningen, men vilka för hela materialet medlas ut till en nollkomponent.

För Tb, Dy och Ho finns ett högttemperaturområde där momenten i de olika hexagonala planen vrider sig i förhållande till varandra, Fig 12b. Detta är en s k spiralstruktur eller helixstruktur.



Figur 12. Olika typer av förekommande magnetiska strukturer hos lantaniderna. De magnetiska momentriktningarna i de successiva hexagonala planen längs c-axeln har här åskådliggjorts.

Vridningsvinkeln,  $\varphi$ , visar sig dessutom vara temperaturberoende. Om  $\varphi$  gick kontinuerligt mot noll när temperaturen sänks till Curietemperaturen, skulle spiralstrukturen övergå i det ferromagnetiska tillståndet som en andra ordnings fasövergång. Så är emellertid ej fallet, utan vridningsvinkeln uppvisar ett språng vid övergången (detta för Dy och Tb, angående Ho se nedan). Därför är fasövergången mellan den antiferromagnetiska helixstrukturen och den ferromagnetiska av typ första ordningen och karakteristiska termiska hysteresisförlopp observeras vid fasövergången. Både för Dy och Tb sker samtidigt en avsevärd gitterdistortion.

Vad beträffar Ho, bibehåller momenten i hexagonalplanen sin helixstruktur till de lägsta temperaturer man studerat. Under  $20^{\circ}\text{K}$ , uppträder dessutom en liten ferromagnetisk komponent längs c-axeln. I Fig 12c visar vi de hexagonala och axiala komponenterna separat. Det totala momentet ligger således på ytan av en kon. Eftersom den axiala komponenten är liten är konens öppningsvinkel stor.

Även Er visar samma struktur som Ho, Fig 12c, men här är den axiala komponenten stor varför öppningsvinkeln på konen är liten. Detta gäller för temperaturer under  $20^{\circ}\text{K}$ . Både Ho och Er är således ferromagneter, men ej av enkel typ. Båda uppvisar nämligen ytterligare en magnetisk understruktur. Det normala från våra tidigare diskussioner av magnetism var att detta skulle vara av typ ferrimagnet. Det nya är emellertid här att den magnetiska understrukturen av sig själv medlas till noll och därför inte påverkar det magnetiska momentet i magnetiseringsriktningen. Därför brukar inte dessa element hänföras till kategorin ferrimagneter utan kallas ferromagneter. Dock är de inte av den enkla typen eftersom de inte ordnar sig fullständigt (med "hela sin längd" i magnetiseringsriktningen).

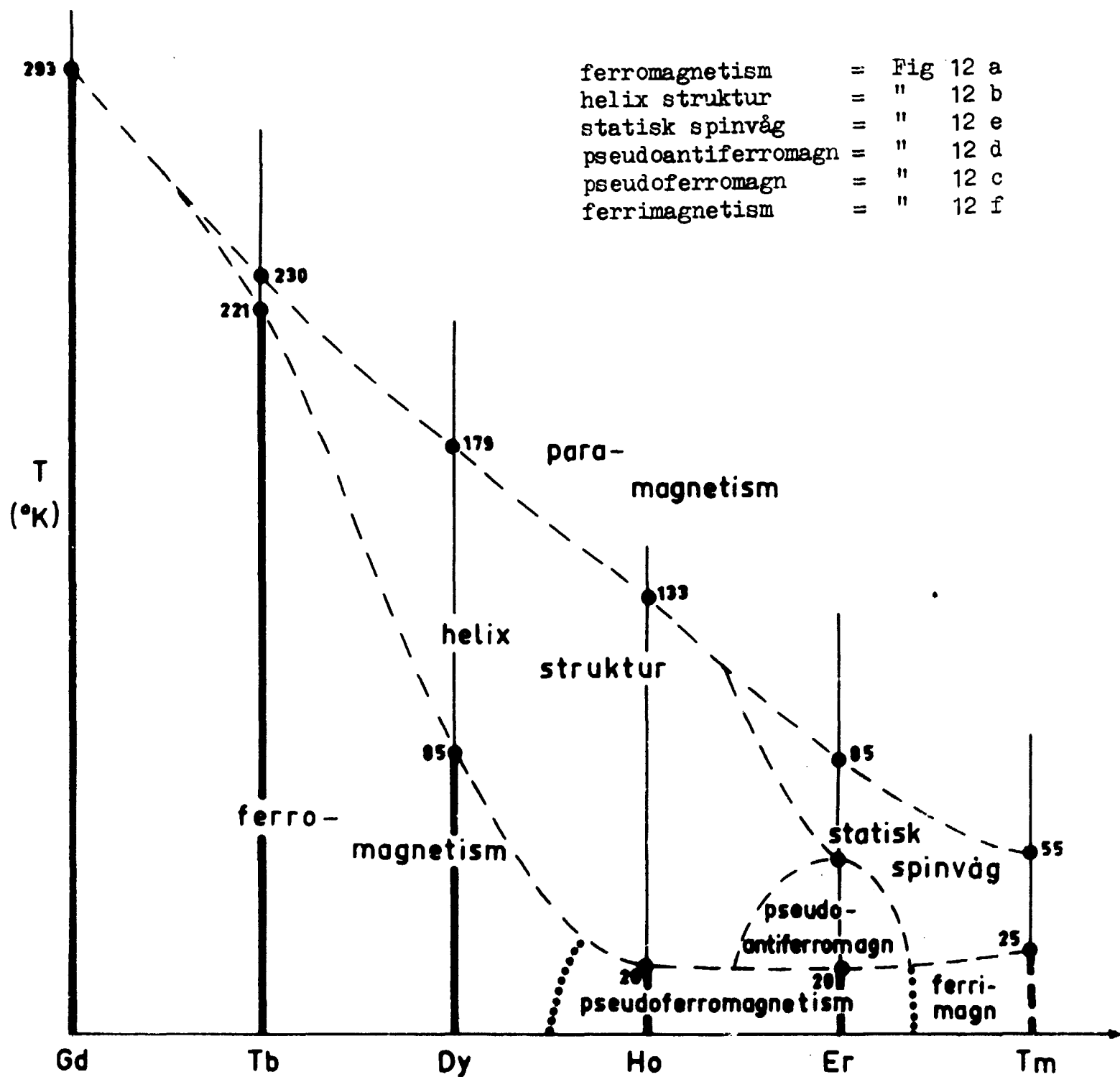
Mellan  $20^{\circ}\text{K}$  och  $53^{\circ}\text{K}$  antar Er en magnetisk struktur som visas i Fig 12d. Någon resulterande magnetisering har inte denna form utan uppvisar en tämligen komplicerad form av antiferromagnetisk struktur.

Ovanför  $53^{\circ}\text{K}$  övergår Er i en form som brukar kallas för statisk spin-vågstyp. Här saknar vi en magnetisk ordning i det hexagonala planet, Fig 12e, utan har endast en komponent längs c-axeln. Denna axiala komponents längd varierar mellan de olika hexagonala planen. Naturligtvis har alla magnetiska momenten

samma längd även i denna fas, men deras hexagonala komponenter är inte ordnade. Även  $T_m$  uppvisar denna struktur mellan  $25^\circ\text{K}$  och  $56^\circ\text{K}$ .

Slutligen kommer vi till den tidigare omnämnda ferrimagnetiska strukturen hos  $T_m$ . Denna inträder under ungefär  $25^\circ\text{K}$ , och dess struktur visas i Fig 12f. Vi har således 4 hexagonala lager med axialt moment i en riktning följt av 3 hexagonala lager med axialt moment i motsatt riktning. Här har vi således två ferromagnetiska understrukturer med skilda antal av magnetiska moment i motsatta riktningar. Detta är vad vi tidigare refererat till som en ordinär ferrimagnet. Man skulle kunna tänka sig att det är något extraordinärt med tulium, eftersom det är det enda rena element som är ferrimagnetiskt. Men efter att ha sett alla de övriga arrangemangen av magnetiska moment (Fig 12) förväntar vi oss knappast några större egenheter hos tulium. En ringa skillnad hos kristallfältet gentemot de övriga kan vara en fullt tillräcklig orsak som gör just tulium till en ferrimagnet.

Efter denna långa uppräknings av magnetiska strukturer försöker vi att åskådliggöra uppträdandet av de olika strukturerna i ett och samma diagram. Detta har gjorts i Fig 13, som förhoppningsvis är i det närmaste självförklarande. Utifrån denna figur kan man genast föreslå vissa intressanta experiment. Eftersom alla lantanidjonerna är så fantastiskt lika varandra föreligger inga som helst legeringssvårigheter. Av intresse vore då att undersöka exempelvis hur en Gd-Tb legerings magnetiska uppförande är beroende på sammansättning, med speciellt beaktande av hur och var det antiferromagnetiska området försvinner vid höga Gd-halter. Denna typ av experiment har till viss del utförts och man finner mycket riktigt den typ av uppförande som vi indikerat i Fig 13 för områdena mellan de rena elementen.

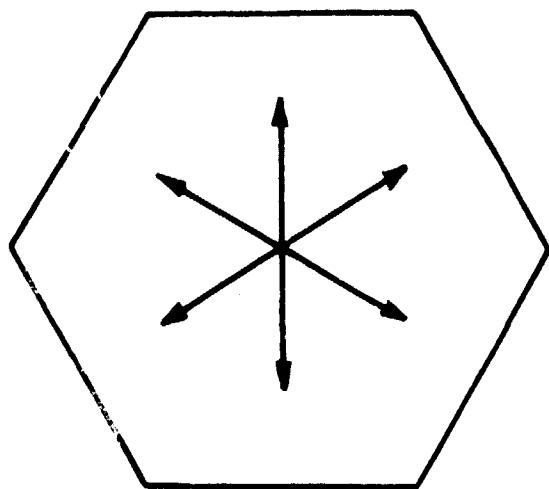


Figur 13. De olika magnetiska strukturerna för de tunga lantaniderna åskådliggjorda i ett och samma diagram (jmf Fig 12). De streckade linjerna anger endast schematiskt den förväntade magnetiseringsformen för legeringar elementen emellan.

Intressant är också att Curietemperaturerna för legeringarna följer formeln i ekv (3.4), där man då ersatt banimpulsmomenten med medelvärden (exempel;  $J = x J_{Gd} + (1-x) J_{Tb}$ , där  $x$  är legeringshalten).

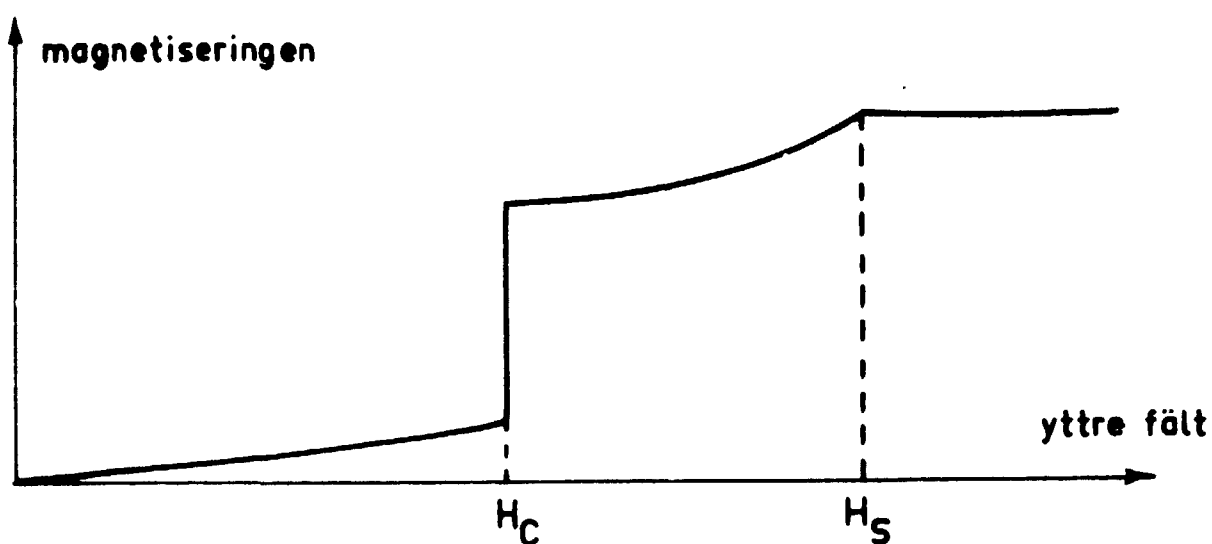
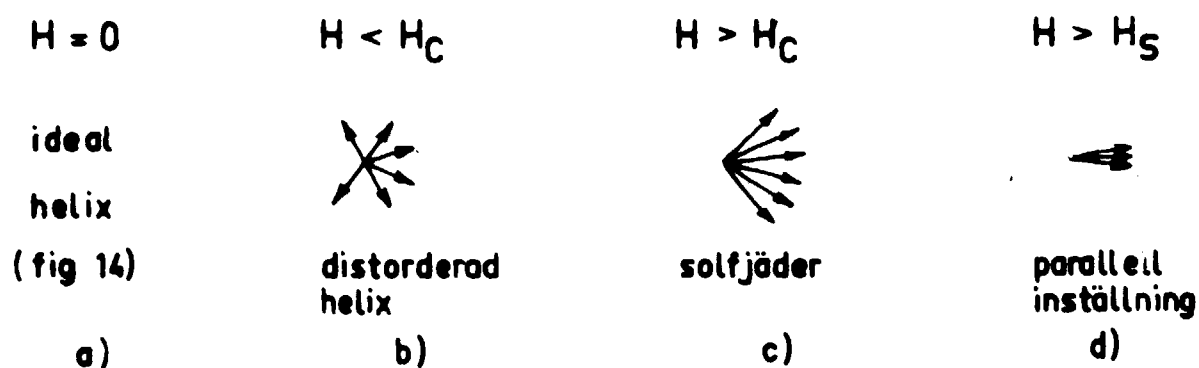
Det bör kanske anmärkas att de angivna experimentella övergångstemperaturerna i vissa fall verkar osäkra och ändras allt eftersom nya experiment utförs. Viss osäkerhet föreligger också vad det beträffar angivandet av de magnetiska strukturernas utseende. I stort verkar dock den ovan angivna bilden av faserna vara säkerställd. Inga tvivel råder om att de tyngre lantaniderna rymmer en mängd magnetiska strukturer av tidigare helt okänd art. Huvudanledningen till detta torde helt och hållet kunna tillskrivas den oscillerande formen hos den indirekta utbytesväxelverkan. (Rent parentetiskt vill vi påpeka att vid studiet av de magnetiska fasernas tryckberoende måste man beakta att denna växelverkan är volymberoende).

I Fig 12b angav vi formen för den s k heliska spinkonfigurationen. Om vi betraktar moment-riktningarnas variation längs c-axeln kan dessa representeras som i Fig 14.



Figur 14. Magnetiska moment-riktningar sedda längs c-axeln i den hexagonala strukturen.

Genom att applicera ett yttre magnetfält längs det hexagonala planet kommer helixstrukturen att distorderas i och med att en magnetisering induceras. För relativt måttliga yttre fält kan distortionen ta formen angiven i Fig 15b. Om fältstyrkan ökas når vi först ett kritiskt fält ovanför vilket momenten ligger huvudsakligen längs det yttre fältets riktning, solfjäderstruktur, Fig 15c. Ökas fältstyrkan ytterligare nås ännu en kritisk styrka ovanför vilken samtliga moment inriktar sig parallellt, Fig 15d.



Figur 15. Den inducerade magnetiseringen beroende av ett yttre fält i det hexagonala planet.

Vad det beträffar de lättare lantaniderna ( $< Gd$ ) är de magnetiska formerna mycket mindre kända och klarlagda. Allmänt torde vi dock kunna säga att för dessa element spelar kristallfältet en långt större roll vad beträffar magnetiseringen som sådan än för de tyngre elementen. Orsaken till detta bör vara att för dessa element är 4f-radien "stor". Först för de tyngre elementen är elektronskal-kontraktionen tillräckligt kraftig för att reducera kristallfältets betydelse så att själva magnetiseringen här i huvudsak induceras genom den indirekta utbytesväxelverkan. För de lättare lantaniderna är emellertid 4f-radien så stor att kristallfältet kan ge sig kraftigt tillkänna via dess inverkan på orbitalen, som i sin tur genom den starka spin-



bankoppling påverkar de magnetiska momenten. Den teoretiska behandlingen kompliceras härigenom avsevärt.

Lantan blir på grund av frånvaron av magnetiskt moment inte magnetiskt ordnat. Tvärtom finner man att lantan blir supraledande under  $6^{\circ}\text{K}$ . Tidigare menade man att närvaron av lågt liggande f-nivåer var av avgörande betydelse för uppkomsten av dess supraledande egenskaper. Helt nyligen har dock tunnel-experimentet visat att även här är fonon-mekanismen helt dominerande för uppkomsten av den supraledande fasen. Den möjliga inverkan av f-elektroner kan tydligen i så fall endast ske indirekt.

Vad beträffar cerium så uppvisar denna metall en mängd extra komplikationer som vi inte kan gå närmare in på här. I korthet tycks dessa kunna hänföras till att cerium kan uppträda både som +3 och +4-värd. Den +3-värda jonen har magnetiskt moment och bör uppvisa magnetiska former, medan den +4-värda jonen saknar lokaliserade magnetiska moment och därför uppför sig den tillsvarende fasen som en vanlig metallisk paramagnet. Vid låga temperaturer är den +4-värda fasen stabil (fcc struktur) och vid rumtemperatur den +3-värda (som antar dubbel hexagonal form). Emellertid, om cerium nedkyles bibehålls den hexagonala fasen i dominerande utsträckning i underkyld form varför det föreligger problem redan i att säkerställa vilken fas'egenskaper de experimentella resultaten skall hänföras till. Det tycks emellertid vara så att den +4-värda fasen aldrig blir magnetisk, medan den underkylda +3-värda dhcp fasen övergår i en antiferromagnetisk fas under  $12^{\circ}\text{K}$ .

De båda nästföljande elementen Pr och Nd är även de komplicerade. Det tycks vara så att i en-kristallin form blir ingen av dessa båda magnetisk. Däremot övergår åtminstone neodmium i polykristallin form i en antiferromagnetisk

struktur under  $7^{\circ}\text{K}$ . Dessa något förbryllande resultat pekar i varje fall hän mot att kristallfälten för dessa båda element har stor betydelse för de eventuella magnetiska formerna. Till detta kommer att för både Pr och Nd har man lyckats underkyla deras högtemperatur fcc-fas och funnit att för denna struktur blir både Pr och Nd ferromagnetiska vid låga temperaturer. Det torde stå klart att den teoretiska behandlingen för dessa båda element kommer att avsevärt försvåras i och med att vi har två mekanismer (kristallfält och indirekt utbytesväxelverkan) som verkar åt var sitt håll. Med utgångspunkt från de experimentella resultaten tycks de dessutom vara av samma storleksordning. Även för samarium bör samma problematik föreligga. Detta element har rapporterats övergå i en antiferromagnetisk fas vid  $106^{\circ}\text{K}$ .

När det gäller de +2-värda lantaniderna, europium och ytterbium, har endast europium hittills befunnits ha en magnetisk struktur. Denna är antiferromagnetisk med en övergångstemperatur  $90^{\circ}\text{K}$ . Ytterbium tycks dock inte ordna sig magnetiskt. Däremot föreligger en intressant övergång från väsentligen ett paramagnetiskt uppförande till ett diamagnetiskt i samband med den martensitiska övergången fcc  $\rightarrow$  hcp.

Av avgörande betydelse för de magnetiska tillstånden hos lantaniderna är att 4f-elektronerna, som bygger upp det magnetiska momentet ligger väl skyddade inuti själva jonskalet. På samma sätt befinner sig 5f-elektronerna hos aktinidelementen någorlunda väl lokaliserade innanför jonradien. För de relativt små jonavstånd som råder för de lättare aktinidmetallerna (Ac, Th, Pa, U, Np, Pu) är dock inte denna lokalisering fullständig utan 5f-elektronerna kan lämna sin ursprungliga jon och röra sig genom hela kristallen och utgör således ledningselektroner. Härigenom förloras det magnetiska momentet hos jonen och de lättare aktinidernas uppförande blir därför helt annorlunda än lan-

tanidernas. Först från och med element nummer 95, Am, har 5f-elektronerna bundits tillräckligt starkt till jonen så att de förblir hos denna och därigenom ger upphov till ett lokaliserat magnetiskt moment. Det är således först från och med elementet americium som aktinidelementen börjar bli analoga med de sällsynta jordartsmetallerna. I lämpliga föreningar med andra element kan dock även de lättare aktinidernas 5f-elektroner vara lokaliserade och således forma magnetiska moment som sedan ger upphov till varierande magnetiska strukturer. Som vi i nästa kapitel skall se, har vissa lantanidföreningar med 3d-övergångselement uppvisat magnetiska egenskaper som drastiskt ändrat tidigare kända materialgränser. Därvidlag kan man spekulera över huruvida även aktinidbaserade legeringar kommer att uppvisa motsvarande förbättrade materialuppförande. Allteftersom aktinidelementen blir tillgängliga i tillräckligt ren form kan vi förvänta oss att en djupare kartläggning av aktinidlegeringars magnetiska uppförande kommer att företas. De erfarenheter man därigenom erhåller kommer att ge ytterligare förståelse och kunskap om de bakomliggande atomära parametrar som ger upphov till de ovannämnda förbättrade materialegenskaperna.

### III. NÅGOT OM LANTANIDERNAS TEKNOLOGISKA TILLÄMPNINGAR

De första lantaniderna upptäcktes 1839 (lantan och cerium). Alla de återstående elementen, med undantag av prometium, isolerades redan under slutet av 1800-talet. Under denna tidsperiod fick lantaniderna flera tekniska tillämpningar, t ex i Welsbachmanteln\*), och som färgämnen för glas och porslin. Det var emellertid först på 1900-talet, i och med upptäckten av de ferromagnetiska egenskaperna hos gadolinium, som utvecklingen på lantanidteknologins område tog egentlig fart, en utveckling, som accelererades ytterligare på 50-talet. Det var nämligen först då, som elementen började bli tillgängliga i någorlunda ren form.

Den mest iögonenfallande egenskapen hos lantanidmetallerna är deras rika variation av magnetiska strukturer. På grund av de starkt lokaliserade f-elektronerna besitter jonerna magnetiska moment och det är som vi tidigare framhållit de specifika arrangemangen av dessa som ytterst är upphovet till de olika magnetiska formerna. För de tyngre elementen är de magnetiska momentens växelverkan med det omgivande kristallfältet relativt måttlig. Däremot har kristallfältet för de lättare lantaniderna ett mera dominerande inflytande över de magnetiska strukturerna. Detta betyder således att de lättare lantaniderna är starkt anisotropa, d v s magnetiseringen är starkt bunden till kristallriktningarna. Om man nu önskar sig permanentmagneter med hög s k inre koercivkraft [inre koercivkraft är det yttre pålagda fält,  $H_{ci}$ , som reducerar magnetiseringen  $M$  till noll] vore det lämpligt att använda sig av material som besitter en hög anisotropi. Detta beroende på att man för att åstadkomma en demagnetisering bör pålägga ett fält tillräckligt starkt för att kunna rubba magnetiseringsriktningen, d v s i vårt fall ett yttre fält som överstiger anisotropifältet. Utgående från detta borde således de lättare lantanidelementen vara lämpliga material. Av föregående kapitel framgick dock att deras Curie-temperaturer är alldeles för låga för att elementen praktiskt skall kunna användas. Dessutom ordnar de sig oftast antiferromagnetiskt medan vi önskar oss ett ferromagnetiskt material.

---

\* Användes förr i s k gasglödljus. När manteln träds över en gaslåga utsänder den en intensiv, vit strålning.

För teknologiskt användbara material med höga inre koercivkrafter är således de rena lantanidelementen inte lämpliga utan man nödgas i stället söka bland legeringar. Dock bör vi ta fasta på att den rumsliga utbredningen av de lokaliserade f-elektronerna hos de lättare lantaniderna tycks vara mycket lämpligt avpassad. Den är nämligen tillräckligt liten för att ge lokaliserade magnetiska moment men samtidigt tillräckligt stor för att kopplas till det omgivande kristallfältet, detta dock utan att de magnetiska momenten nämnvärt störs. Med denna insikt har man sökt legera lättare lantanidelement med 3d-övergångselement (exempelvis Fe, Co, Ni) med förhoppningen att erhålla material med stark anisotropi. Härvid fann man att föreningen  $\text{Co}_5\text{Sm}$  i detta avseende har utmärkta egenskaper. Storleksordningen på dess anisotropifält är  $10^5$  Oe. Från vårt tidigare resonemang skulle vi således förvänta oss en mycket stor inre koercivkraft. Det visar sig emellertid att demagnetiseringen inte riktigt sker på ett sådant sätt som vi tänkte oss ovan, nämligen att hela Weissdomänen tvingas ur sin ursprungliga magnetiseringsriktning. I stället sker demagnetiseringen etappvis på ett sådant sätt att endast mindre delar av den ursprungliga Weissdomänen byter magnetiseringsriktning. Det fält som åtgår för dessa processer är tyvärr avsevärt mycket mindre än anisotropifältet. Trots detta uppvisar den nya klassen av magneter inre koercivkrafter som är 20-50 ggr större än de för konventionella permanentmagneter. En annan storhet som används för att karakterisera permanentmagneter är den så kallade maximala energiprodukten,  $|\text{BH}|_{\text{max}}$  (dvs det maximala värdet av absolutbeloppet av produkten mellan det yttre pålagda fältet H och den totala magnetiska flödestätheten B, för det fall B och H-fälten är motsatt riktade). Även denna storhet har förnämliga värden för de nya magneterna och för  $\text{Co}_5\text{Sm}$  antar den ett värde som är 3 ggr större än det för alnico-magneten.

Under senare tid har intresset riktats mot  $\text{R}_2\text{Co}_{17}$  föreningar (där R står för någon lätt lantanid) som har högre Curie-temperatur än  $\text{RCO}_5$  föreningarna. Vidare har man även börjat studera ternära föreningar där kobolt delvis ersatts av något annat 3d-övergångselement.

I alla tillämpningar där starka permanentmagneter är väsentliga och där kostnadsaspekten har mindre betydelse kan man således förvänta sig en betydande utveckling. För att något exemplifiera möjliga användningsområden kan vi nämna permanentmagnetmotorer, mikrovågsförstärkare och precisionsinstrument. I de senare används så gott som friktionslösa upphängningsanordningar. Även inom medicinsk diagnostik och terapi kan de nya magneterna finna tillämpning.

Ett annat område som under de senare åren tilldragit sig en avsevärd uppmärksamhet är de s k "magnetiska bubblorna" och deras tilltänkta användning som minnesenheter i datorer. Vad som är mest attraktivt i detta sammanhang är den stora informationstäthet ( $10^6$  bitar/mm<sup>2</sup>) som dessa magnetiska bubbelminnen skulle kunna tillåta och detta kombinerat med stor tillförlitlighet. Vad man använder sig av är tunna filmer av lämpligt magnetiskt material. I frånvaro av ett yttre pålagt magnetfält kan vi tänka oss att vi har ungefär lika många domäner med magnetiseringsriktning upp från filmen som domäner magnetiserade i motsatt riktning. Genom att pålägga ett yttre magnetfält vinkelrätt mot filmen kommer de domäner som har en med detta fält parallell magnetisering att växa i omfång på de "felinriktade" domänernas bekostnad. Ökas det pålagda fältets styrka når man så småningom det fall när vi endast har ett fåtal tämligen små felinriktade domäner kvar och dessas genomskärning i filmplanet har väsentligen en cirkulär form, härav namnet "bubblor". Genom att i filmen placera in små strömförande slingor kan bubblorna styras genom att exempelvis låta strömstyrkan pulsera. Närvaron av en bubbla inom strömslingan kan då få betyda en etta i den binära koden och frånvaron en nolla. För att denna teknik skall kunna fungera tillfredsställande tycks krävas en avsevärd anisotropi hos det magnetiska materialet och denna bör dessutom vara vinkelrätt riktad mot filmplanet. På grund av anisotropikravet kommer återigen lantaniderna i blickpunkten vad beträffar materialvalet. Först undersökte man ortoferriter,  $RFeO_3$  (R = någon lantanid), men dessa verkar dock inte helt tillfredsställande uppfylla alla

de krav som ställs på ett datorminne (exempelvis snabbhet). Däremot har vissa granater,  $R_3Fe_5O_{12}$ , mera lämpliga egenskaper. Närvaro av defekter i kristallen kan dock lätt spoliera hela funktionsmekanismen hos bubblorna, varför avsevärda svårigheter föreligger att framställa tillräckligt perfekta kristaller. Dessa räknar man dock med att relativt snabbt övervinna och inom de allra närmaste åren kunna erbjuda fungerande magnetiska bubbelatorminnen.

Helt nyligen har det emellertid vid IBM påvisats att man i stället för perfekta kristaller kan använda amorfa filmer som bubbelminnen. Ursprungligen hade man där sökt framställa goda kristaller utifrån Gd-Co och Gd-Fe legeringar men utan att nå tillnärmelsevis önskvärda resultat. På ett lämpligt substratmaterial framställde man därför i stället filmen i amorf form, och fann något överraskande att denna kunde fungera som bubbelminne. Trots den amorfa formen hade tydligen tillräckligt många domäner sin magnetisering vinkelrät mot filmen för att kunna ge upphov till stabila magnetiska bubblor. Denna möjlighet att använda sig av amorfa filmer betyder att framställningen av bubbelminnen drastiskt förändras till en ganska konventionell metod (sputtering).

De speciella excitationnivåerna hos lantanidjonerna kan användas för att ge olika typer av lasrar och kan också utnyttjas i andra optiska tillämpningar. Neodymjonen har ett fluorescensspektrum som är koncentrerat i en enda intensiv och smal linje medan dess absorptionsspektrum är förhållandevis brett och intensivt. Denna jon jämte praseodym kan med fördel inplanteras i olika kristaller och glas för att erhålla goda s k "fasta" lasrar. I den först konstruerade ytlasern utgjorde praseodymjonen den aktiva komponenten. Eftersom ytlasrarnas aktiva yta är av storleksordning  $\mu m^2$  borde man kunna uppnå en packningstäthet av ca  $10^6$  oberoende lasrar per  $cm^2$ , varför de skulle kunna finna användning inom avbildningsteknologin. Inom färgtelevisionstekniken används cerium- och europiumjonernas fosforescensegenskaper

för att ge gult respektive rött ljus. Vidare erhålls olika fotokromiska material om kalciumfluorid dopas med vissa lantanider. På längre sikt torde dessa kunna utvecklas till datorminnesenheter med hög informationslagringskapacitet, ( $10^6$  bitar/mm<sup>2</sup>).

Eftersom det fortfarande är en tämligen kostnadskrävande procedur att särskilja de olika lantanidelementen har man i stället för de rena elementen ofta sökt använda sig av s k mischmetall (en naturligt förekommande blandning av de sällsynta jordartselementen) för att därigenom förbilliga materialkostnaden. Ett välkänt exempel är "flintstenen" i cigarrettändare. Ett annat område där mischmetallen kommit till användning är i artilleriprojektiler. Även i samband med starka permanentmagneter har denna materialförbilligande lösning prövats men hittills endast med begränsad framgång.

Inom stålindustrin tilldrar sig lantaniderna också ett visst intresse. Stålets egenskaper kan förbättras genom en tillsats av en mindre mängd lantanidmetall. De underliggande fysikaliska orsakerna till detta är emellertid tämligen outredda. I allmänhet tycks dock tillsatserna förbättra de plastiska och mekaniska egenskaperna genom deoxidation och reduktion av svavel i låglegerat stål. Det bör dock nämnas att egenskapsförbättringarna är starkt avhängiga av tillvägagångssättet vid lantanid-tillsättningen och även av den fortsatta varmbearbetningen av produkten.

Slutligen vill vi nämna ytterligare ett par speciella områden där lantaniderna kan komma till användning. Det ena gäller ett utnyttjande av  $\text{LaNi}_5$ - och  $\text{SmCo}_5$ -föreningarnas höga förmåga att absorbera vätgas. Visserligen besitter en mängd andra material också denna egenskap men inget av dessa kan vid rumstemperatur lika enkelt desorbera sitt väteinnehåll som nickel-lantanföreningen. Därför skulle denna förening kunna användas som vätgasackumulator vilket ur säkerhetssynpunkt skulle erbjuda stora fördelar gentemot konventionella lagringsmetoder. Det andra tillämpningsområdet avser att utnyttja föreningen  $\text{RCO}_3$  (R = La, Pr eller Nd) som katalysator för oxidation av koloxid varför den kan komma till användning vid avgasrening.



REFERENSER

## KAP. I. MAGNETISM

P.W. Andersson, "Concepts in Solids", (Benjamin, New York), (1963).

I.G. Austin and D. Elwell, "Magnetic Semiconductors", Contemp. Phys., 11, 455 (1970).

A. Elandin, "Band Magnetism", International Course on the Theory of Condensed Matter, 1967, International Centre for Theoretical Physics, Trieste.

R. Brout, "Phase Transitions", (W.A. Benjamin Inc., New York), (1965).

F. Keffer, Handbuch der Physik (Ferromagnetismus), XVIII, nr. 2, p. 1 (1966).

D.H. Martin, "Magnetism in Solids", (London Iliffe Books Ltd), (1967).

D.C. Mattis, "The Theory of Magnetism", (Harper and Row, New York), (1965).

T.G. Phillips and H.M. Rosenberg, Reports on Progress in Physics, XXIX, 285 (1966).

J.S. Smart, "Effective Field Theories of Magnetism", (Saunders, Philadelphia), (1966).

"Magnetism", I-IV, eds. Rado and Suhl, (Academic Press, New York and London), (1966).

H.N.V. Temperley, "Changes of States", (Cleaver-Hume Press Ltd), (1956).

Twelfth Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Journal of Appl. Physics, 38, 1 March 1967.

Proceedings of the International Congress on Magnetism I-II,  
Journal of Appl. Phys. 39, 1 February 1968.

Sixteenth Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials,  
Journal of Appl. Phys. 42, 15 March 1971.

#### KAP. II. LANTANIDERNA

Advances in High Pressure Research, ed. Bradley, (Academic  
Press, New York), (1969).

B.R. Cooper, Solid State Physics, 21, 393 (1968).

B.R. Cooper, Critical Reviews in Solid State Sciences, 3,  
83 (1972).

R.J. Elliott and R.V. Lange, Phys. Rev. 152, 235 (1966).

A.J. Freeman, "Energy Band Structure, Indirect Exchange Inter-  
actions and Magnetic Ordering" (preprint, 1973).

P.G. de Gennes, J. Phys. Radium 23, 510 (1962).

K. Gschneider, "Rare Earth Alloys", (van Nostrand, New York),  
(1961).

A. Jayaraman and R.C. Sherwood, Phys. Rev. 134, A691 (1964).

A. Jayaraman, Phys. Rev. 139, A690 (1965).

D.B. McWhan and A.L. Stevens, Phys. Rev. 139, A682, (1965).

D.B. McWhan and A.L. Stevens, Phys. Rev. 154, 438 (1967).

K.N.R. Taylor, Contemp. Phys. 11, 423 (1970).

"Physics of Solids at High Pressures", eds. Tomizuka and Em-  
rick, (Academic Press, New York), (1965).

## KAP. III. NÅGOT OM LANTANIDERNAS TEKNOLOGISKA TILLÄMPNINGAR

Becker, J.J., "Permanent magnets", Sc. Am., Dec 1970.

Nesbitt, E.A. et al., "New permanent magnet materials", Appl. Phys. Lett. 12, 361 (1968).

Schaller, H.J., Craig, R.S. och Wallace, W.E., "Magnetic characteristics of some binary and ternary 2-17 compounds", J. Appl. Phys. 43, 3161 (1972).

Bobbeck, A.H. and Scovil, H.E.D., "Magnetic bubbles", Sc. Am. 78, June 1971.

Thomsen, D.E., "The magnetic world of bubble domains", Science News, 99, 318 (1971).

Strauss, W., "Detection of cylindrical magnetic domains", J. Appl. Phys. 42, 1251 (1971).

"Hard and soft bubbles", Nature 240, 184 (1972).

Cape, J.A., "Dynamics of bubble domains", J. Appl. Phys. 43, 3551 (1972).

Thornton, J.R. et al., "Properties of neodymium laser materials", Appl. Opt. 8, 1087 (1969).

Varsanyi, F., "Surface lasers", Appl. Phys. Lett. 19, 169 (1971).

Heller, A., "Laser action in liquids", Physics Today, November, 34 (1967).

Batyaev, I.M., Russ. Chem. Rev. 40, 622 (1972).

Kiss, Z.J., "Photochromics", Physics Today, January, 42 (1970).

Libby, W.F., "Promising catalyst for auto exhaust", Science 171, 499 (1971).

