

$R_2Fe_{14}B$ ($R = Ce, Pr, Gd$) 磁晶各向异性 常数 K_1, K_2 随温度的变化

徐文革 刘英烈 季松泉

(中国科学院物理研究所)

初大平 徐 游 杨桂林

(南京大学物理系)

1986 年 2 月 24 日收到

提 要

本文在 1.5—300K 温度范围内测量了 $R_2Fe_{14}B$ ($R = Ce, Pr, Gd$) 各向异性常数 K_1, K_2 和各向异性场 H_A 随温度的变化。同时用单离子模型计算了 Pr^{3+} 离子对 $Pr_2Fe_{14}B$ 磁晶各向异性的贡献,得到与实验值半定量符合的结果。

一、引 言

1983 年第三代稀土永磁材料的出现^[1], 引起了科学上和技术上极大的兴趣。近两年来关于 R-Fe-B 的研究广泛地开展起来,已发表了大量的工作^[2,3]。

Nd-Fe-B 永磁材料的主相是 $Nd_2Fe_{14}B$ 。 $Nd_2Fe_{14}B$ 的结构已被测定^[4], 它是一个新的四方相, 在室温下 $a = 8.80 \text{ \AA}$, $c = 12.19 \text{ \AA}$, 空间群是 $P4_2/mnm$ 。 $Nd_2Fe_{14}B$ 在室温下有很高的饱和磁化强度和单轴磁晶各向异性, 这些构成了 Nd-Fe-B 永磁材料优良永磁特性的基础。Nd-Fe-B 永磁材料的剩磁 B_r 和 $Nd_2Fe_{14}B$ 的饱和磁化强度有关, 内禀矫顽力 H_c 除了和微结构有关外, 与主相 $Nd_2Fe_{14}B$ 的各向异性场 H_A 的大小密切相关。

用其他稀土离子置换或部分置换 $Nd_2Fe_{14}B$ 中的 Nd, 可改变各向异性场 H_A 的大小。例如, 用 Ce 部分置换 $Nd_2Fe_{14}B$ 中的 Nd, 则 H_A 变小, 相应的 (CeNd)-Fe-B 永磁材料的 H_c 也变小。相反, 如用 Tb 部分置换 $Nd_2Fe_{14}B$ 中的 Nd, 则 H_A 变大, 相应的 (TbNd)-Fe-B 永磁材料的 H_c 也变大。为了改善稀土永磁材料的磁特性, 研究各种稀土离子对各向异性的影响是十分必要的。

二、实 验 方 法

合金是用非自耗式的电弧炉熔炼的。熔化好的合金锭放入真空烧结炉中进行均匀化热处理, 真空度为 10^{-4} Torr。热处理的温度随材料不同而略有变化, $Pr_2Fe_{14}B$ 和 $Gd_2Fe_{14}B$ 为 1100°C , $Ce_2Fe_{14}B$ 为 1000°C 。保温时间均为四小时, 热处理后在高纯氩气保护下冷却

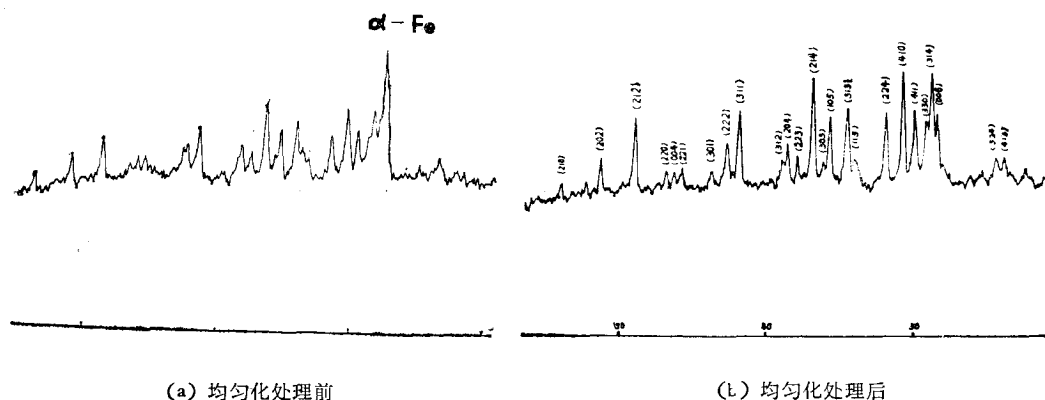


图 1

到室温。这里指出,熔炼后的均匀化热处理是很重要的。图 1 给出 $Pr_{12.5}Fe_{81.5}B_6$ 在均匀化热处理前后的 X 射线衍射谱。由图 1 可以看出,在均匀化热处理前,四方相的峰不很尖锐,且 α -Fe 的峰很高,同时有富 B 相的峰(图中用倒三角标出)。而经过均匀化热处理后, α -Fe 相的峰和富 B 相的峰都消失了,四方相的峰变得尖锐了,得到了理想的结果。

因为用非自耗式电弧炉熔炼合金时各种原材料的耗损量是不同的,故要选择合适的配方成分,使得熔炼后的成分接近 $R_2Fe_{14}B$ 单相。通过多次实验最后我们选定 $Ce_2Fe_{14}B$, $Pr_2Fe_{14}B$, $Gd_2Fe_{14}B$ 的配方成分分别为 $Ce_{13}Fe_{81}B_6$, $Pr_{12.5}Fe_{81.5}B_6$, $Gd_{12.5}Fe_{81.5}B_6$ 。对用上述三种配方成分得到的合金作 X 射线衍射分析,结果指出这些合金非常接近 $R_2Fe_{14}B$ 单相。

为了得到测量所需要的取向样品,将合金粉碎,再将这些小颗粒在磁场中取向成型,磁场强度约为 10 KOe。把取向样品放入真空烧结炉中烧结,烧结温度对 $Ce_{13}Fe_{81}B_6$, $Pr_{12.5}Fe_{81.5}B_6$, $Gd_{12.5}Fe_{81.5}B_6$ 分别为 1000°C, 1050°C, 1100°C, 保温一小时,然后在氩气保护下降到室温。最后分别沿着平行于和垂直于磁场取向方向切割成直径为 3 mm, 长为 6 mm 的圆柱形样品。不同温度下的磁化曲线是用提拉法测量的。

三、测量原理

$Ce_2Fe_{14}B$, $Pr_2Fe_{14}B$, $Gd_2Fe_{14}B$ 在室温下具有单轴磁晶各向异性, c 轴为易磁化轴。因此,在室温下在磁场中取向的样品,各小晶粒的 c 轴沿磁场取向方向排列。对于完全取向的样品,在垂直于 c 轴方向加外磁场 H , 假设磁化强度矢量和磁场 H 的夹角为 α , 则系统的能量密度为

$$E = K_1 \cos^2 \alpha + K_2 \cos^4 \alpha - HM_s \cos \alpha. \quad (1)$$

其中第一、二项为磁晶各向异性能,因在取向样品中各小晶粒 a 轴的取向在垂直于 c 轴的平面中是无规的,故 $K_3 \cos^4 \alpha \cos 4\varphi$ 项对 E 的贡献为零,这里略去了其他高次项。(1) 式中的第三项是塞曼能。由条件 $\frac{\partial E}{\partial \alpha} = 0$, 并注意到磁化强度矢量在磁场方向的分量为

$M = M_s \cos \alpha$, 可得到在垂直于 c 轴方向磁化时的磁化曲线方程为

$$\frac{H}{M} = \frac{2K_1}{M_s^2} + \frac{4K_2}{M_s^4} M^2. \quad (2)$$

这一方程是 Sucksmith 和 Thompson 首先推导出来的^[2].

测量垂直于 c 轴方向的磁化曲线, 画出 $\frac{H}{M} - M^2$ 函数图形, 由截距 $2K_1/M_s^2$ 可求得 K_1 , 由斜率 $4K_2/M_s^4$ 可求得 K_2 . 实际上在磁场中取向成型的样品, 其取向总是不完全的, 即绝大部分小晶粒的 c 轴沿磁场方向整齐排列, 但仍有一小部分晶粒未排列好. 对于这种未完全取向的样品, 测量时要做相应的修正. 为此, 引入取向度参数 α

$$\alpha = \frac{M_r - M_s}{M_s} \quad (3)$$

其中 M_r 是垂直于 c 轴方向磁化时的剩磁 (对于完全取向的样品, $M_r = 0$). 取向度 α 近似地表示在未完全取向的样品中取向部分所占的体积比. 处理数据时, 用 $M_1 = (M - M_r)/\alpha$ 来代替 M , 再做 $\frac{H}{M_1} - M_1^2$ 曲线, 由其截距和斜率可求得 K_1 和 K_2 .

四、实验结果

图 2 给出 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁晶各向异性常数 K_1, K_2 随温度的变化曲线. 实验结果指出, 在 1.5—300K 温度范围内, K_1, K_2 都为正, 这与 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 在此温区内有易磁化轴的事实相一致. 在上述温度范围内, 随着温度的升高, 开始时 K_1 略有增大, 当 $T > 200\text{K}$ 时, K_1 缓慢减小, 而 K_2 的值随着温度的升高单调地减小.

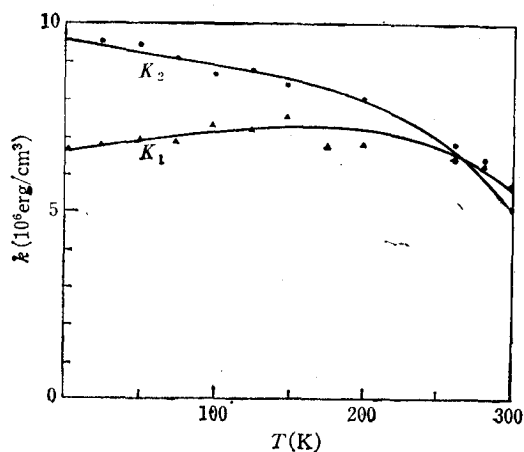


图 2

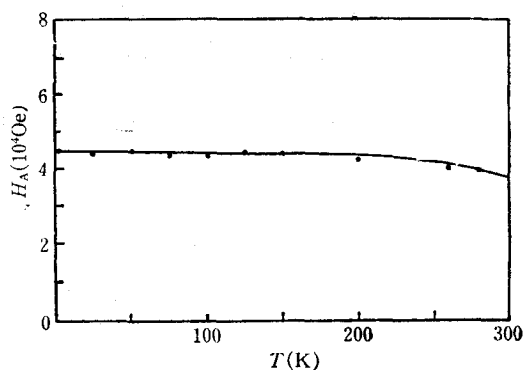


图 3

各向异性场 H_A 是指在垂直于易磁化轴方向磁化到饱和所需要的最小磁场. 由方程 (2) 可得

$$H_A = \frac{2(K_1 + 2K_2)}{M_s} \quad (4)$$

根据测得的 K_1, K_2 数据, 由方程 (4) 可求得 H_A . 图 3 给出 $Ce_2Fe_{14}B$ 各向异性场 H_A 随温度的变化. 由图 3 可以看到, $Ce_2Fe_{14}B$ 的各向异性场 H_A 在 1.5—300K 整个温度范围内几乎是一个常数, $H_A \sim 45kOe$.

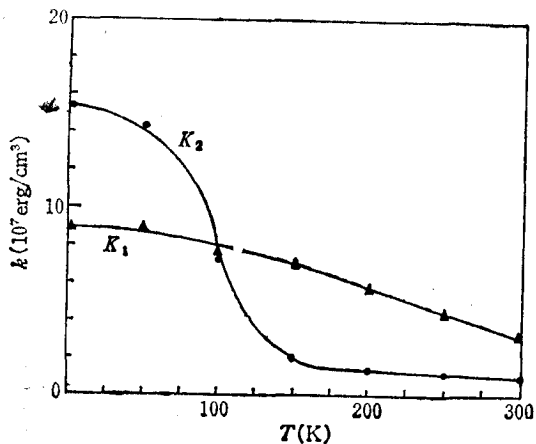


图 4

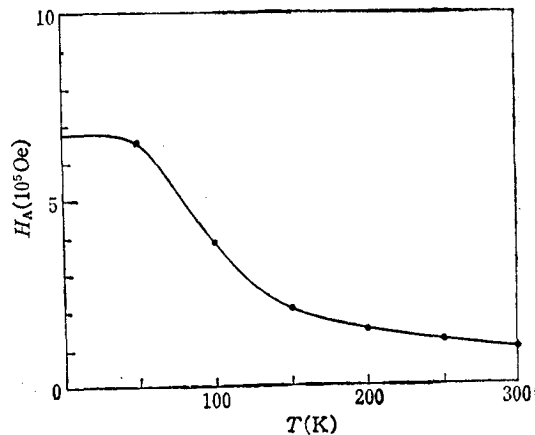


图 5

图 4 给出 $Pr_2Fe_{14}B$ 磁晶各向异性常数 K_1, K_2 随温度的变化. 和 $Ce_2Fe_{14}B$ 一样, 在 1.5—300 K 的整个温度范围内, K_1, K_2 都为正, 这与 $Pr_2Fe_{14}B$ 在这一温区内有易磁化轴的事实是一致的. K_1 随着温度的增加, 大致成线性地减小. K_2 也随温度的增加而减小, 在 100K 附近减小得很快, 而在 170—300K 温度范围减小得很慢, 近似地可看成是一个常数. 在 1.5—100K 温区有 $K_1 < K_2$, 在 100—300K 温区有 $K_1 > K_2$. 和 $Ce_2Fe_{14}B$ 比较, $Pr_2Fe_{14}B$ 的 K_1, K_2 值在整个上述温区都比 $Ce_2Fe_{14}B$ 相应的 K_1, K_2 值要大, 特别是在 1.5—100K 温区内, 要大一个数量级.

图 5 给出 $Pr_2Fe_{14}B$ 的各向异性场 H_A 随温度的变化. 由图 5 可以看到, H_A 随着温度的降低而增加, 在温度低于 150K 以后 H_A 增加得很快, 在 $T < 50K$ 的温区 H_A 达

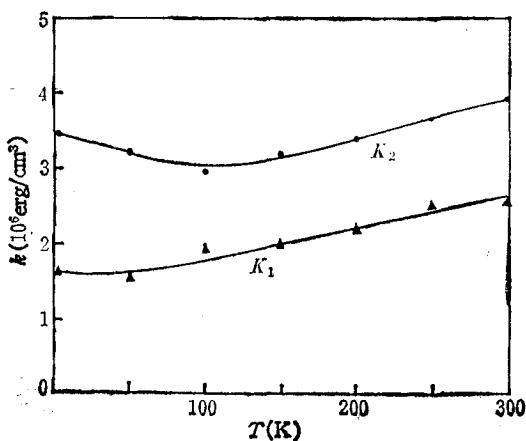


图 6

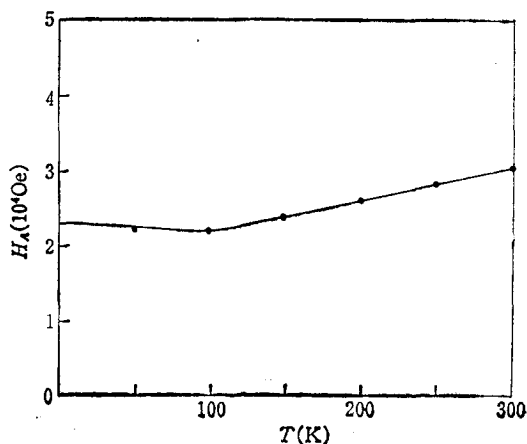


图 7

到相当大的值, $H_A \sim 680\text{kOe}$. 这是在 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物中观测到的最高的各向异性场. 下一节我们将给出 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 各向异性的理论分析.

图 6 给出 $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁晶各向异性常数 K_1, K_2 随温度的变化. 由图 6 可以看到, K_1 随着温度的升高接近线性地增加; K_2 开始时缓慢地减小, 而当温度超过 100K 以后, K_2 也随着温度的升高接近线性地增加. 图 7 给出 $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 各向异性场 H_A 随温度的变化. 实验结果指出, $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的磁晶各向异性是很小的. 在 $T < 100\text{K}$ 温区, H_A 近似是一常数, 当 $T > 100\text{K}$ 时, H_A 随温度的升高成线性地增加.

关于 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{12}\text{B}$ 和 $\text{Gd}_2\text{Fe}_{12}\text{B}$ 的各向异性, 我们准备进行微观的理论分析, 结果将另文发表.

五、理论分析

实验表明 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的磁晶各向异性常数比 $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}^{[6]}$ 大一个数量级, 由此可知 Pr 对磁晶各向异性常数的贡献比 Fe 大一个数量级. 因此, 我们用单离子模型计算了 Pr^{3+} 对 K_1 与 K_2 的贡献. 取原点位于 Pr^{3+} 离子的局部坐标系, 并令 x 轴沿着晶体的 c 轴, z 轴与晶体的 a 轴夹 45° 角. 于是晶场能可表示为

$$\mathcal{H}_c = (1 - \sigma)\langle r^2 \rangle (B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2) + \langle r^4 \rangle (B_4^0 O_4^0 + B_4^2 O_4^2 + B_4^4 O_4^4) + \langle r^6 \rangle (B_6^0 O_6^0 + B_6^2 O_6^2 + B_6^4 O_6^4 + B_6^6 O_6^6). \quad (5)$$

其中 O_m^n 为 Stevens 等价算符, σ 为屏蔽因子, B_m^n 为晶场系数. 表 1 给出通过计算得到的晶场系数值.

表 1 晶场系数值 (cm^{-1})

晶 座	$B_2^0 \langle r^2 \rangle$	$B_2^2 \langle r^2 \rangle$	$B_4^0 \langle r^4 \rangle$	$B_4^2 \langle r^4 \rangle$	$B_4^4 \langle r^4 \rangle$
4f	28.79	-29.24	3.859×10^{-3}	-5.156×10^{-2}	2.332×10^{-2}
4g	21.29	-51.92	9.674×10^{-3}	-3.122×10^{-2}	6.222×10^{-2}
晶 座	$B_6^0 \langle r^6 \rangle$	$B_6^2 \langle r^6 \rangle$	$B_6^4 \langle r^6 \rangle$	$B_6^6 \langle r^6 \rangle$	
4f	2.355×10^{-5}	4.331×10^{-4}	-1.400×10^{-4}	2.583×10^{-5}	
4g	-1.028×10^{-4}	-2.825×10^{-4}	-3.081×10^{-4}	3.023×10^{-4}	

解久期方程

$$\|\langle J, M | -g\mu_B \mathbf{H}_m \cdot \mathbf{J} + \mathcal{H}_c | J, M' \rangle - E \delta_{MM'} \| = 0, \quad (6)$$

即可求得在晶场与交换作用联合作用下 Pr^{3+} 能级的劈裂. 其中 $\mathbf{H}_m$ 为分子场, 并取 $g\mu_B H_m = 130\text{K}^{[7,8]}$. 用 (ϑ, φ) 表示 $\mathbf{H}_m$ 的方向 (即磁化强度矢量的方向), ϑ 为 $\mathbf{H}_m$ 与 x 轴的夹角, φ 则为 $\mathbf{H}_m$ 在 yz 平面上的投影与 z 轴的夹角. 再根据自由能公式

$$F(T, \vartheta, \varphi) = -kT \ln \sum_i \exp[-E_i(\vartheta, \varphi)/kT], \quad (7)$$

算出在不同温度下沿不同方向磁化时 Pr^{3+} 离子的自由能. 由于样品中各晶粒仅 c 轴整齐取向, a 轴的取向在垂直于 c 轴的平面中是随机的, 故我们将自由能对 φ 角求平均以得到 H_m 与 x 轴夹角为 ϑ 时各个温度下的自由能. 这样, 自由能中包含 K_2 的项就不复存在. 由此即可求得各向异性常数 K_1 与 K_2 随温度的变化情况. 将计算得到的 4f 与 4g 两晶座的 K_1, K_2 值相加, 即得到图 8 所示的理论曲线. 将此理论结果与图 4 给出的实验结果比较, 可见计算结果与实验值半定量地符合. 主要的差异是, 理论计算所得的 K_1 值在 150 K 以下明显降低, 而实验值则否. 所取的屏蔽因子 $\sigma = 0.900$, 与文献 [6] 中所用的 0.925 略有差异.

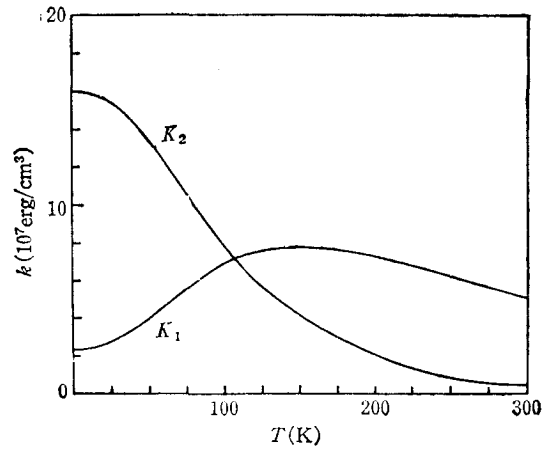


图 8

参 考 文 献

- [1] M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura, *J. Appl. Phys.*, **55**(1984), 2083.
- [2] J. D. Livingston, "Proc. 8th Interl. Workshop Rare-Earth Magnets, May (1985), USA", p. 423.
- [3] M. Sagawa, S. Fujimura, H. Yamamoto, Y. Matsuura, S. Hiroshima, K. Hiraga, "Proc. 8th Interl. Workshop Rare-Earth Magnets, May (1985), USA", p. 587.
- [4] J. F. Herbst, J. J. Croat, F. E. Pinkerton and W. B. Yelon, *Phys. Rev.*, **B29**(1984), 4176.
- [5] W. Sucksmith and J. E. Thomson, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **225**(1954), 362.
- [6] Yang Fu-ming, Zhao Xi-chao, Zhao Ru-wen, Yu Zhi-hong, Zhang Shou-gong, Zhou Xi-jian, Sun Tian-duo, "Proc. 8th Interl. Workshop Rare-Earth Magnets, May (1985), USA", p. 529.
- [7] Lu Xiao-jia, Xu You, Yang Gui-lin, Zhai Hong-ru, Liu Ying-lie, "Proc. 8th Interl. Workshop Rare-Earth Magnets, May (1985), USA", p. 683.
- [8] J. E. Greedan, V. U. S. Rao, *J. Solid State Chem.*, **6**(1973), 387.

TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE ANISOTROPY CONSTANTS K_1 AND K_2 OF $R_2Fe_{14}B$ ($R=Ce, Pr, Gd$)

XU WEN-GE LIU YING-LIE JI SONG-QUAN

(Institute of Physics, Academia Sinica)

CHU DA-PING XU YOU YANG GUI-LIN

(Department of Physics, Nanjing University)

ABSTRACT

The temperature dependence of the anisotropy constants K_1 , K_2 and the anisotropy field H_A of $R_2Fe_{14}B$ ($R=Ce, Pr, Gd$) have been measured in temperature range of 1.5 K to 300 K. And the contribution of Pr^{3+} ions to the magnetocrystalline anisotropy of $Pr_2Fe_{14}B$ compound was calculated by the single ion theory. The result is semiquantitatively consistent with the experiment.