第 40 卷 第 7 期　　物 理 学 报　　Vol. 40 No. 7
1991 年 7 月　　ACTA PHYSICA SINICA　　July, 1991

$Nd_2Fe_{14}B$ 化合物磁晶各向异性起源的理论研究*

李 华　姜寿亭　梅良模　高汝伟
山东大学物理系，济南，250100

1990 年 9 月 22 日收到

本文根据 $Nd_2Fe_{14}B$ 化合物中存有少量巡游电子的基本实验事实，提出了在 $Nd_2Fe_{14}B$ 中配位子所产生的晶场和巡游电子所产生的电场共同造成了 Nd 离子磁晶各向异性的理论模型．提出并解决了计算巡游电子同中心 Nd 离子相互作用的理论方法．在同时考虑 Nd 离子所受配位子的晶场和巡游电子的电场的作用情况下，用单离子模型计算了 $Nd_2Fe_{14}B$ 中 Nd 离子所产生的磁晶各向异性及其随温度的变化．所得的 K_1-T，K_2-T 关系与实验符合得很好．这一结果还同时解释了这种材料在低温下所存在的自旋重取向现象．因此可以认为，这一模型基本上揭示了 $Nd_2Fe_{14}B$ 中 Nd 离子磁晶各向异性的起源．

PACC: 7510; 7510D

一、引　言

Nd-Fe-B 永磁合金是目前室温下具有最好磁性能的一种永磁材料．其高的矫顽力和高的磁能积来自主相 $Nd_2Fe_{14}B$ 所具有的高的磁晶各向异性．实验研究表明[1]，$Nd_2Fe_{14}B$ 相属四方结构，空间对称群为 $P4_2/mnm$（见文献[1]图 1）；在室温下，有很强的单轴各向异性（$K_1, K_2 \sim 10^7 erg/cm^3$），易磁化轴平行于晶体的 c 轴．当温度低于 135K 时，易磁化轴开始在(110)面内向[110]方向倾斜，4.2K 时与 c 轴的倾斜角约为 30°．为研究 $Nd_2Fe_{14}B$ 磁晶各向异性的起源，人们曾做了大量的工作．这些工作既包括对单晶体 $Nd_2Fe_{14}B$ 和取向烧结多晶体 $Nd_2Fe_{14}B$ 的 K_1，K_2 随温度变化所进行的各种实验测量[2-4]，也包括采用点电荷模型或采用拟合晶场参数的方法对 $Nd_2Fe_{14}B$ 的磁晶各向异性所做的各种理论计算和分析，其中比较有代表性的是：Cadogan 等人采用点电荷模型在仅考虑晶场参数 B_2^0 和 B_4^0 的情况下对 $Nd_2Fe_{14}B$ 中 Nd^{3+} 所产生的磁晶各向异性自由能的计算，其结果比实测值约大2.6倍[5]．Givord 等人采用点电荷模型在仅考虑 Nd^{3+} 作为配位子并仅计入晶场参数 B_2^0, B_2^2 的情况下，对 $Nd_2Fe_{14}B$ 中 Nd^{3+} 所造成的磁晶各向异性的计算，计算结果仅与实验定性相符[6]．特别是，上述结果都未能解释这种材料在低温下的自旋重取向现象．Boltich 等人为了对自旋重取向做出解释，过分强调了晶场四级项 B_4^0 的作用，致使所取的 $|B_4^0/B_2^0|$ 值比点电荷的估算值高 2 至 3 个数量级，这实际上是忽略了 B_2^0 和 B_4^4 的作用[7]．

* 中国科学院物理研究所磁学开放研究实验室基金资助的课题．

陆晓佳等人为了对 $Nd_2Fe_{14}B$ 中的 K_1-T, K_2-T 关系做出半定量的解释，不得不将屏蔽因子 σ_2 过高地取为 0.925[8]. 鉴于以上情况，Boltich 等人认为，点电荷模型最多只能够确定 $Nd_2Fe_{14}B$ 中 Nd 离子的 B_2^0, B_2^2 的符号[7]. 因此，在理论上对 $Nd_2Fe_{14}B$ 的磁晶各向异性的起源做出解释仍然是一个令人感兴趣的问题. 另外，Burzo 等人利用实验首先证明在 $Nd_2Fe_{14}B$ 中存有少量的巡游电子，其数量与 α-Fe 中的巡游电子数量基本相同[15]. 后来，其他作者也在实验上得出了同样的结论[21]. 本文正是基于这一结论，提出并解决了计算巡游电子与中心 Nd 离子作用的理论方法. 并且，将巡游电子模型同晶场理论的点电荷模型相结合，计算了 Nd 离子的磁晶各向异性及其随温度的变化，得到了与实验相符合的结果.

二、理论计算及结果

实验表明，$Nd_2Fe_{14}B$ 的磁晶各向异性主要来自 Nd^{3+} 离子. 计入巡游电子作用后，Nd^{3+} 离子的哈密顿量应为

$$\mathscr{H} = \mathscr{H}_0 + \mathscr{H}_c + \mathscr{H}_1 + \mathscr{H}_{ex} \tag{1}$$

其中 $\mathscr{H}_0$ 为自由 Nd^{3+} 离子的哈密顿量；$\mathscr{H}_c$ 为周围配位子在中心 Nd^{3+} 离子处所产生的晶场能；$\mathscr{H}_1$ 为巡游电子对中心 Nd^{3+} 离子的电场能；$\mathscr{H}_{ex}$ 为中心 Nd^{3+} 离子与周围磁性离子间的交换能. Nd^{3+} 离子的基态项为 $^4I_{9/2}$，第一激发态为 $^4F_{3/2}$，两者间的能量差约为 $10^4 cm^{-1}$[9]，而(1)式中后三项的能量均约为 $10—10^2 cm^{-1}$. 因此，可将后三项作为基态的微扰计算.

对于 $\mathscr{H}_c$，可按晶场理论计算

$$\mathscr{H}_c = \sum_i \sum_l (1-\sigma_l)\langle r^l\rangle(-e)\sum_{m=-l}^{l} A_{lm} Y_{lm}(\theta_i,\varphi_i). \tag{2}$$

其中 $\sum_i$ 表示对 Nd^{3+} 中所有的 4f 电子求和；A_{lm} 为晶场系数，它可由对周围的配位子采用点电荷模型求出；σ_l 为屏蔽因子，它来源于 5s，5p 壳层中电子对于 4f 电子所受晶场的屏蔽效应.

为计算 $\mathscr{H}_1$，我们对 Fe离子中的磁性电子建立了如下的理论模型：(1)依照 Stearns 在研究 α-Fe 的铁磁性时所用的方法[10]，将 Fe 离子的 3d 电子分为局域的 (d_1) 和巡游的 (d_i)两部分，两者的数量可由计算的能带结构确定；(2)巡游电子与传导电子不同，传导电子(如 Nd 原子的 6s 和 5d 电子，Fe 原子的 4s 电子，B 原子的 2s 和 2p 电子)均匀地分布在整个晶体中，对磁晶各向异性无贡献；巡游电子是沿各个 Fe 原子的 d 轨道依次游移的，因此主要分布于 Fe 原子比较集中的局部空间. 对于 $Nd_2Fe_{14}B$，可以近似地认为它们仅仅分布在由 Fe 原子组成的、垂直于 c 轴的各个基平面上，对中心 Nd^{3+} 离子呈二度对称. 为计算巡游电子的电荷对中心 Nd^{3+} 离子的作用，我们仿照计算晶场的方法，采用球谐函数展开技术，在略去高阶电矩的影响后，导出

$$\mathscr{H}_1 = \sum_i \sum_l (1-\sigma_l)\langle r^l\rangle(-e)\sum_{m=-l}^{l} A'_{lm} Y(\theta_i,\varphi_i). \tag{3}$$

其中

$$A'_{lm}=\frac{4\pi}{2l+1}\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\theta_0}d\theta\,\frac{\rho}{h^{l-1}}Y^*_{lm}(\theta,\varphi)[\cos\theta]^{l-2}\sin\theta, \tag{4}$$

ρ 为巡游电子的电荷面密度；h 为巡游电子所在基平面与中心 Nd^{3+} 离子间的距离；(θ,φ) 为巡游电子的面电荷元对中心 Nd^{3+} 离子的空间角.

中心 Nd^{3+} 离子与周围磁性离子间的交换作用有两种：Fe-Nd 间，Nd-Nd 间. 其中 Nd-Nd 间的交换作用为 RKKY 型，是通过传导电子的极化而产生的，远小于前者，因而可略去不计. 所以，Nd^{3+} 离子所受的交换作用主要来自周围的 Fe 离子. 在此，取分子场近似

$$\mathscr{H}_{ex}=g\mu_B\boldsymbol{H}_m\cdot\boldsymbol{J}. \tag{5}$$

分子场 H_m 的大小主要由 Fe 次晶格的磁化强度所决定.

解久期方程

$$\|\langle J,M'_J|\mathscr{H}_c+\mathscr{H}_1+\mathscr{H}_{ex}|J,M_J\rangle-E\delta_{M_J,M'_J}\|=0, \tag{6}$$

可求得 Nd^{3+} 离子磁矩沿不同方向 (θ,φ) 时的能级 $E_i(\theta,\varphi)$，其中 θ 为磁矩方向与 c 轴间的夹角；φ 为磁矩在垂直于 c 轴的平面内的分量与该基面对角线间的夹角. 考虑到 $Nd_2Fe_{14}B$ 中的 Nd^{3+} 离子有两种晶位(4g 和 4f)，自由能应表示为

$$F(\theta,\varphi,T)=-kT\sum_i n_i\ln\left(\sum_j e^{-E_j(\theta_i,\varphi_i)/kT}\right). \tag{7}$$

其中 i 表示两种不同的晶位；n_i 表示单位体积内 i 晶位上 Nd^{3+} 离子的数目. 实验证明，$Nd_2Fe_{14}B$ 的磁各向异性基本与 φ 角无关，因而可将 $F(\theta,\varphi,T)$ 对 φ 平均，求得在不同温度下沿不同 θ 角的平均自由能 $F(\theta,T)$.

另一方面，单轴对称晶体的宏观磁晶各向异性能为

$$F_K(\theta,T)=K_0(T)+K_1(T)\sin^2\theta+K_2(T)\sin^4\theta+\cdots \tag{8}$$

由(7)和(8)式可拟合出不同温度下的磁晶各向异性常数 $K_i(T)$. 但遗憾的是，(8)式中的各项并非是正交的，因而当所取的项数不同时，拟合出的 $K_i(T)$ 也不同. 为了避免这样造成的误差，我们将自由能 $F(\theta,T)$ 改用球谐函数展开

$$F(\theta,T)=\sum_{l\neq0}k_l(T)Y_{l,0}(\theta). \tag{9}$$

其中

$$k_l(T)=2\pi\int_0^{\pi}F(\theta,T)Y_{l,0}(\theta)\sin\theta d\theta \tag{10}$$

为各向异性系数；k_l 与 K_i 的关系已由 Birss 给出[11]：

$$K_1=-\frac{3\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}}k_2-\frac{15}{2\sqrt{\pi}}k_4-\frac{21\sqrt{13}}{4\sqrt{\pi}}k_6-\frac{9\sqrt{17}}{\sqrt{\pi}}k_8$$
$$-\frac{55\sqrt{21}}{4\sqrt{\pi}}k_{10}-\frac{185}{2\sqrt{\pi}}k_{12},$$
$$K_2=\frac{105}{16\sqrt{\pi}}k_4+\frac{189}{16\sqrt{\pi}}k_6+\frac{297\sqrt{17}}{8\sqrt{\pi}}k_8+\frac{715\sqrt{21}}{8\sqrt{\pi}}k_{10}+\frac{14625}{16\sqrt{\pi}}k_{12}.$$

以上是主要的计算过程. 在计算中,我们取 Givord 等人给出的晶格参数测量值[12]: $a=0.8792$ Å, $c=12.190$ Å; 取 Freeman 等人给出的 4f 电子的 $\langle r^n\rangle$ 计算值[13]: $\langle r^2\rangle = 0.2803$ Å^2, $\langle r^4\rangle = 0.1883$ Å^4, $\langle r^6\rangle = 0.2772$ Å^6; 取 Sengupta 等人给出的屏蔽因子 σ 的理论值[14]: $\sigma_2 = 0.79$, $\sigma_4 = 0.14$, $\sigma_6 = -0.11$. 对 4g 晶位, 取近邻的 9 个 Nd 离子、7 个 B 离子、30 个 Fe 离子作为配位子;对 4f 晶位,取近邻的 10 个 Nd 离子、4 个 B 离子、32 个 Fe 离子作为配位子. 关于 Nd 离子和 B 离子的电荷, 沿用 Cadogan 等人在计算同一问题时的取值[5]: $Z_{Nd} = +3$, $Z_B = +3$. 关于 Fe 离子的电荷, 我们根据在 $Nd_2Fe_{14}B$ 中和在 α-Fe 中有大体相同数量巡游电子的实验事实[15], 采用 Duff 等人对 α-Fe 的能带结构的计算结果[16]: 即平均每个 Fe 原子有 1 个 4s 电子和 7 个 3d 电子, 在 7 个 3d 电子中大约有 0.35 个为巡游电子,有 6.65 个为局域电子; 同时也考虑到 Gold 等人关于巡游电子数实际上更少一些的实验结果[17],我们取每个 Fe 原子有 0.33 个巡游电子,6.67 个局域电子. 由此算出的巡游电子的面密度 $\rho \approx 0.06$ 电子/Å^2. 根据上面的考虑,Fe 离子的电荷应取为 $Z_{Fe} = +1.33$. 由晶格结构可求得, 巡游电子所在平面与中心 Nd^{3+} 离子间的距离 h 为 2.0607 Å.(4)式中 θ 角的积分上限 θ_0 为 45.74°. 按以上参数所计算的 4g, 4f 两种晶位的晶场参数 B_{lm} 及由巡游电子所产生的等效晶场参数 B'_{lm} 如表 1 所示.

表 1

(a) 按点电荷模型计算的两种晶位的晶场参数 B_{lm} (取邻近的 46 个离子为配位子)

晶位	B_{20}	B_{22}	B_{40}	B_{42}	B_{44}	B_{60}	B_{62}	B_{64}	B_{66}
4g	10.7909	2.6833	7.9166×10^{-3}	-2.8052×10^{-3}	6.3215×10^{-3}	1.4961×10^{-4}	1.6659×10^{-4}	-2.0355×10^{-4}	1.6583×10^{-4}
4f	7.9597	−2.9834	1.4684×10^{-3}	-18.3540×10^{-3}	-0.9348×10^{-3}	-0.2659×10^{-4}	-5.4331×10^{-4}	-1.8622×10^{-4}	1.4099×10^{-4}

(单位: cm^{-1})

(b) 巡游电子所产生的两种晶位的等效晶场参数 B'_{lm}

晶位	B'_{20}	B'_{22}	B'_{40}	B'_{42}	B'_{44}	B'_{60}	B'_{62}	B'_{64}	B'_{66}
4g	−7.9163	0	-1.4883×10^{-3}	0	0	0.0535×10^{-4}	0	0	0
4f	−7.9163	0	-1.4883×10^{-3}	0	0	0.0535×10^{-4}	0	0	0

(单位: cm^{-1})

在计算中, 我们近似地认为作用于 4g 晶位和 4f 晶位的分子场 H_m 相同, 根据文献[18],取 0K 时的 $H_m = 130K$,并将 H_m 随温度的变化取为文献[19]所用的方式. 在计算 $F(\theta,T)$ 的过程中, 对于确定的 θ 和给定的 T, 我们分别取 $\varphi = 0, 22.5°, 45°, 67.5°$ 和 90°,然后进行平均. 考虑到在基态中进行微扰计算, 奇宇称对计算结果无贡献, 因此对 $F(\theta,T)$的计算是在 $0 \leqslant \theta \leqslant 90°$ 范围内进行的. 计算中取 $\Delta\theta$ 的间隔为 1°.

经计算机计算,最后得出 Nd^{3+} 离子所产生的 K_1, K_2 及其同温度的关系. 为了和实验比较, 图 1 所示的计算结果已经加进了 Fe 次晶格对 $K_1(T)$ 的贡献, 后者取自 $Y_2Fe_{14}B$ 的实验结果.

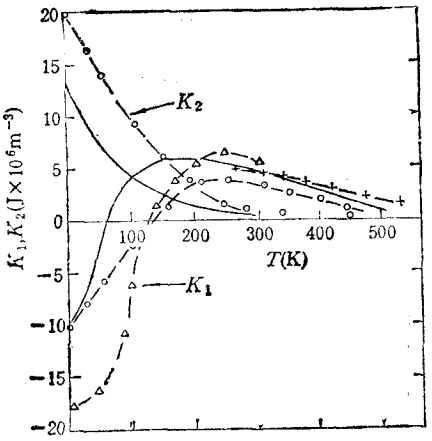

图 1　$Nd_2Fe_{14}B$ 的 K_1-T，K_2-T 理论计算结果与实验结果的比较

实线——K_1，K_2 的理论计算结果；
虚线——K_1，K_2 的实验结果，其中
○(K_1)，●(K_2) 取自文献[2]，
+(K_1) 取自文献[3]，
△(K_1) 取自文献[4]

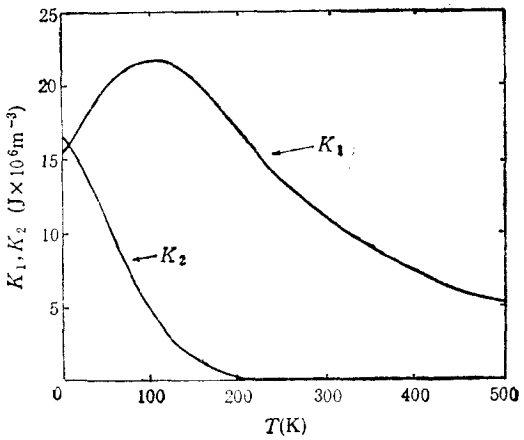

图 2　未考虑巡游电子作用时的理论计算结果

三、讨论与结论

1. 由图 1 可知，理论结果与实验结果除了在低温区有某些偏离外，在其他温度范围都符合得很好. 从而基本上解释了 $Nd_2Fe_{14}B$ 中 Nd^{3+} 离子的磁晶各向异性的起源. 此外，这一理论结果还同时解释了这种材料在低温区的自旋重取向现象. 计算给出的自旋重取向温度约为 80K，比实测值(135K)低；给出的 0K 时的自旋重取向角约为 37°，比实测值(30°)略大. 关于这种不一致的原因将在下面讨论.

2. 我们认为理论结果与实验结果在低温区的偏离以及由此所产生的关于自旋重取向的理论值与实验值的不一致可能是由于没有考虑双离子各向异性（磁偶极各向异性和各向异性交换作用)所致. 为了说明这个问题，我们将 $Y_2Fe_{14}B$（Y^{3+} 为非磁性离子，对单离子和双离子各向异性均无贡献)和 $Gd_2Fe_{14}B$（Gd 为轨道矩为零的磁性离子，对单离子各向异性无贡献，但对双离子各向异性有贡献)的 $K_1(T)$ 的实测值进行了比较，发现在具有单轴磁各向异性的 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物中双离子各向异性所产生的 $K_1(T)$ 为负值，且由于双离子各向异性主要与 R^{3+} 离子磁矩的取向度有关，因而随着温度的升高而很快减弱，所以说通过考虑双离子各向异性有可能改善在低温区的理论计算结果，同时也改善了自旋重取向的计算.

3. 关于在 $Nd_2Fe_{14}B$ 中存有巡游电子的结论是由 Burzo 等人首先给出的[15]. 他们通过对单相多晶 $Nd_2Fe_{14}B$ 高温顺磁特性的测量，由所得的居里-外斯常数导出了每个 Fe 原子的有效磁载子数 $q_c = 2s = 3.04$，而由低温自发磁化强度测量所得的每个 Fe 原子的实际磁载子数 $q_s = 2.18$，两者比 $r = q_c/q_s \doteq 1.40$. 根据 Phodes 等人所提出的判据[20]，

Burzo 等人得出如下的结论：在 $Nd_2Fe_{14}B$ 中存在着少量巡游电子，其数量与 Stearns 在解释 α-Fe 的磁性时所给出的数量相同。刘宜华等人通过测量 $Nd_2Fe_{14}B$ 单晶体在高温下的居里-外斯常数得到了完全相同的结论[21]. 此外，这一结论还可以从在 $Nd_2Fe_{14}B$ 中和 α-Fe 中 Fe 离子具有大体相同的磁矩得到间接证明. 我们的工作是在上述结论的基础上提出了处理 $Nd_2Fe_{14}B$ 中巡游电子与中心 Nd^{3+} 离子作用的理论模型，并将这一模型同晶场理论的点电荷模型相结合，计算了 Nd^{3+} 离子的磁晶各向异性及其随温度的变化. 计算结果表明，巡游电子对于 Nd^{3+} 离子磁晶各向异性的影响是非常明显的. 为了说明这个问题，我们采用完全相同的参数在不考虑巡游电子作用的情况下同样计算了 $Nd_2Fe_{14}B$ 的 K_1-T, K_2-T 关系(如图 2 所示). 由图 2 可见，这一计算结果完全不符合实验事实. 因此，在计算 $Nd_2Fe_{14}B$ 的磁晶各向异性及其他有关性质时，必须考虑到巡游电子的作用.

[1] J. F. Herbst, J. J. Croat and F. E. Pinkerton, *Phys. Rev.*, **B29**(1984), 4176.

[2] F. M. Yang, X. C. Zhao, R. W. Zhao, Z. H. Yu and S. G. Zhang, Proceedings of the 4th International symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth-Transition Metal Alloys ed Strnat, K. (Dayton Univ. Press, Dayton, 1985) p. 529 ff.

[3] M. Sagawa, S. Fujimura, H. Yamamoto, Y. Matsuura and S. Hirosawa, *J. Appl. Phys.*, **57**(1985), 4094.

[4] O. Yamada, H. Tokuhara, F. Ono, M. Sagawa and Y. Matsuura, *J. Magn. Magn. Mat.*, **54—57**(1986), 585.

[5] J. M. Cadogan and J. M. Coey, *Phys. Rev.*, **B30**(1984), 7326.

[6] D. Givord, *et al.*, *Solid state Commun.*, **51**(1984), 857.

[7] E. B. Boltich and W. E. Wallace, *Solid State Commun.*, **55**(1985), 529.

[8] LU Xiao-jia, XU Yue, YANG Gui-lin, ZHAI Hong-ru and LIU Ying-lie, *Chinese Phys. Lett.*, **2**(1985), 109.

[9] I. Richman and E. Y. Wang, *J. Chem. Phys.*, **37**(1962), 2270.

[10] M. B. Stearns, *Physica*, **91 B+C**(1977), 37.

[11] R. R. Birss and G. J. Keeler, *Phys. Stat. Sol.*, (b) **64**(1974), 357.

[12] D. Givord, H. S. Li and J. M. Moreau, *Solid State Commun.*, **50**(1984), 497.

[13] A. J. Freeman and R. E. Watson, *Phys. Rev.*, **127**(1962), 2058.

[14] D. Sengupta and J. O. Artman, *Phys. Rev.*, **B1**(1970), 2986.

[15] E. Burzo, E. Oswald, M. Q. Huang, E. Boltich and W. E. Wallace, *J. Appl. Phys.*, **57**(1985), 4109.

[16] K. J. Duff and T. P. Das, *Phys. Rev.*, **B3**(1971), 192 and 2294;
S. Wakoh and J. Yamashita, *J. Phys. Soc. Japan*, **21**(1966), 1712;
R. A. Tawil and J. Callaway, *Phys. Rev.*, **B7**(1973), 4242.

[17] A. V. Gold, L. Hodges, P. T. Panousis and D. R. Stone, *Int. J. Magn.*, **2**(1971), 357; D. R. Baraff, *Phys. Rev.*, **8**(1973), 3439.

[18] K. H. J. Buschow *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **41**(1970), 4066.

[19] H. Oesterreicher and F. T. Parker, *Phys. Stat. Sol.*, (a) **58**(1980), 585.

[20] P. Phodes and E. P. Wohlfarth, *Proc. Roy. Soc.*, **A273**(1963), 247.

[21] 刘宜华等，科学通报，**33**(1988)，1065.

RESEARCH ON THE ORIGIN OF MAGNETO-CRYSTALLINE ANISOTROPY IN COMPOUND $Nd_2Fe_{14}B$

LI HUA　JIANG SHOU-TING　MEI LIANG-MO　GAO RU-WEI

Department of Physics, Shandong University, Jinan, 250100

(Received 22 September 1990)

ABSTRACT

Based on the fact of the existance of a small amount itinerant electrons, a new theoretical model giving rise to magneto-crystalline anisotropy in compound $Nd_2Fe_{14}B$ is presented in this paper. It is proposed that a combined effect on Nd-ion coming from both the crystal field of ligands and the electric field of itinerant electrons results in the anisotropy in the compound. An approach of calculating the interaction between itinerant electrons and central Nd-ion is given. The magneto-crystalline anisotropy of Nd-ion and its temperature dependences are calculated based on the model. The results are in good agreement with the experiments, and also give explanation to the spin reorientation phenomenon in the compound.

PACC: 7510; 7510D