

率对温度的依赖关系^[73]. 图 36.24 示出的是金属锰和铬的质量磁化率^[74]. 图 36.25 示出的是 MnF_2 和 MnO 的比热与温度的关系^[75]. 图 36.26 示出的是几个氧化物的热膨胀系数^[76]. 图 36.27 示出的是锰的电阻率与温度的关系^[77].

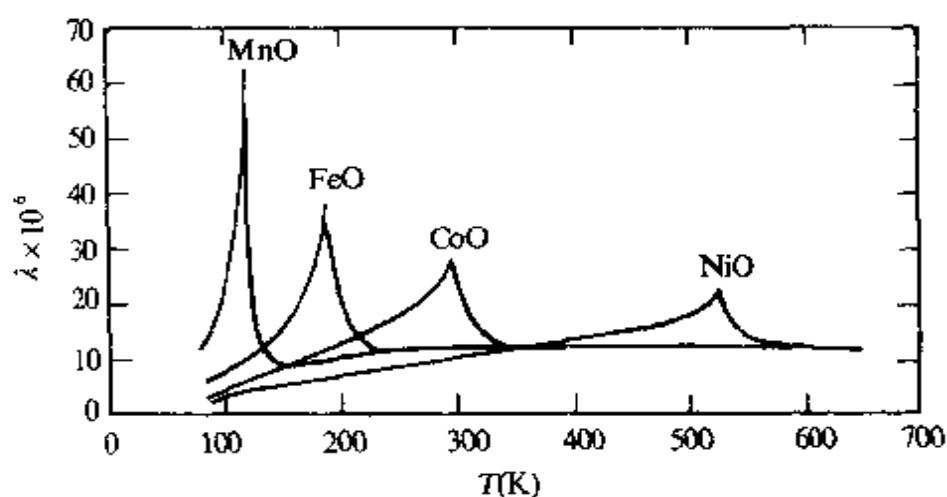


图 36.26 几个氧化物的热膨胀系数.

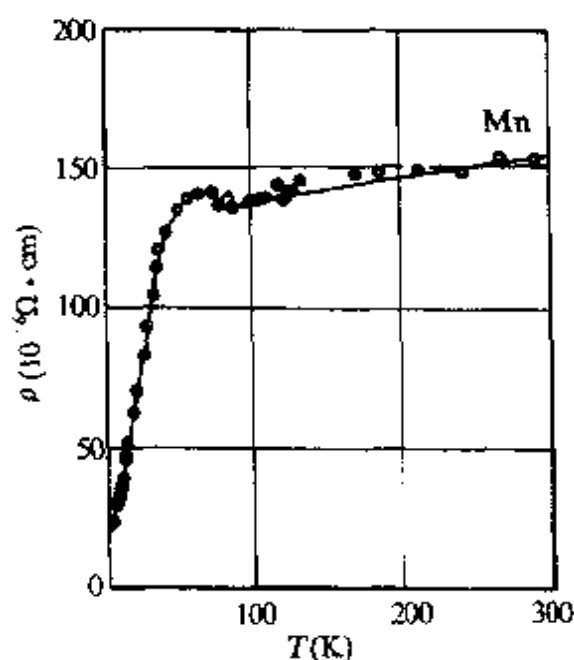


图 36.27 锰的电阻率与温度的关系.

反铁磁性大体出现在三类物质中:(i)过渡金属离子化合物;(ii)过渡金属和合金;(iii)稀土金属.

表 36.10 列出一些具有代表性的反铁磁体及其数据, 包括(i)及(ii)类, 稀土金属大多具有复杂的反铁磁磁矩结构, 将在下面专门讨论.

反铁磁体的磁化率在奈耳点以下常表现出微弱的磁场依赖性. 当磁场沿反铁磁体自发磁化轴向且足够大时, 磁化强度会突然跳跃式的升高, 称为自旋突转 (spin flopping). 这时自旋排列方向突然旋转大的角度. 图 36.28 示出的是 MnF_2 单晶的磁化曲线^[78], 磁场方向与自发反铁磁排列方向夹角分别为 2.5° 及 7.5° . 有的反铁磁体还有磁滞现象.

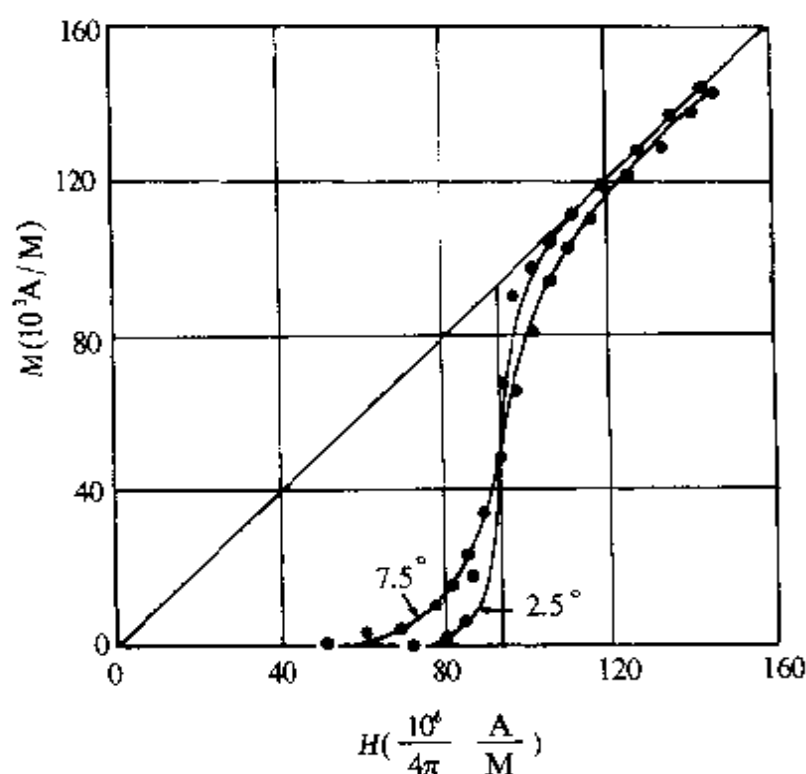


图 36.28 MnF_2 单晶的磁化曲线.

亚铁磁体可看作是磁矩未抵消的反铁磁体. 在磁有序转变点 T_c 以下的温区, 磁结构呈反铁性排列, 但磁矩只部分抵消, 故具有不等于零的自发磁化强度 M_s . 如不考虑微观结构及其影响, 其宏观磁性常与铁磁体相似, 如磁化率高, 易饱和, 有磁滞等. 亚铁磁体属强磁性物质, 获得广泛的应用. 铁氧体为亚铁磁体中的一大类, 重稀土-过渡金属合金亦属此类.

表 36.10 一些反铁磁体及其数据^[8,18,29]

物 质	奈耳点 T_N (K)	顺磁居里点 θ_p (K)	θ_p/T_N	$\chi(0)/\chi(T_N)$	顺磁离子的晶格
MnO	122	-610	5.0	2/3	面心立方
MnS	165	-528	3.2	0.82	面心立方
MnSe	247	-748	~3		面心立方
MnTe	307				六角层
MnF ₂	72	-113	1.57	0.76	体心立方
FeF ₂	79	117	1.48	0.72	体心立方
FeCl ₂	23.5	48	2.0	<0.2	六角层
FeO	198	-570	2.9	0.8	面心立方
CoCl ₂	24.9	38.1	1.53	~0.6	六角层
CoO	291	-280			面心立方
NiO	523-647	-2470	~5	0.67	面心立方
NiCl ₂	49.6	68.2	1.37		六角层
CrSb	725	~1000	1.4	~ $\frac{1}{4}$	六角层
Cr ₂ O ₃	310	485	1.6	0.76	六角
CrCl ₂	~40	-14.9			
VCl ₃	30	-30.1			
TiCl ₂	~100				
CuCl ₂	~70	-109			
α -Fe ₂ O ₃	950	-2000			六角
α -Mn	95				复杂
γ -Mn	~390				面心四方
Cr	312				体心立方, 单晶
Cr	~500				体心立方, 粉末
γ -Fe	~40 (~8)				面心立方
MnAu ₂	363				
Pt ₃ Fe	~100				

由于原子磁矩呈反铁磁排列与耦合,亚铁磁体的某些宏观磁性与铁磁体有差别.如在 T_c 以上,磁化率明显地不遵守居里-外斯律;在 T_c 以下,自发磁化与温度的关系也常与铁磁体不同.图 36.29 示出的是锰铁氧体 MnFe_2O_4 在居里点以上的 $\frac{1}{\chi}$ 与温度的关系.只有很高温时才为直线.图 36.30 示出的是为钆-铁合金的自发磁化强度与温度的关系的示意图. M_s 随温度上升而下降很快,在约 290K 附近, $M_s = 0$. 此温度并非居里点,称为抵消点 T_d . 这时磁矩仍呈有序排列. 只是 Fe 及 Gd 的原子磁矩反平行,且大小相等,因而恰好完全抵消,使 $M_s = 0$. 在 $T > T_d$ 时, M_s 随 T 上升而又增大,然后降低,直至 T_c 才转变为顺磁状态. 图中还示出,在 T_d 处矫顽力 H_c 呈现极大值,将在以后讨论.

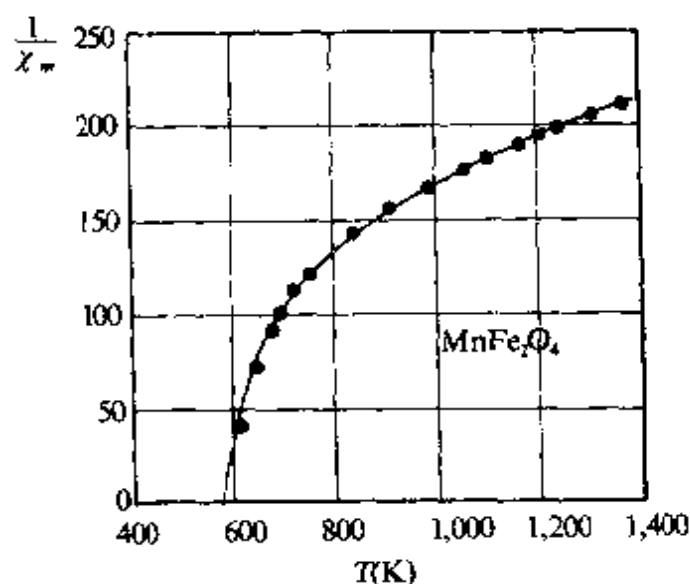


图 36.29 MnFe_2O_4 的 $\frac{1}{\chi}$ - T 关系.

(b)局域磁矩反铁磁性 在过渡族金属中,正的交换作用或分子场导致了铁、钴、镍铁磁性出现的概念,这样很自然地使人们提出,负的交流作用及分子场是否可能使某些过渡族金属呈现反铁磁性.奈耳早在 30 年代就提出原子磁矩呈反平行排列的反铁磁性以及目前称为奈耳点的反铁磁相变温度^[80].但首先在实验上被证实,以后被系统研究的反铁磁体是大量的过渡金属离子化合物,如

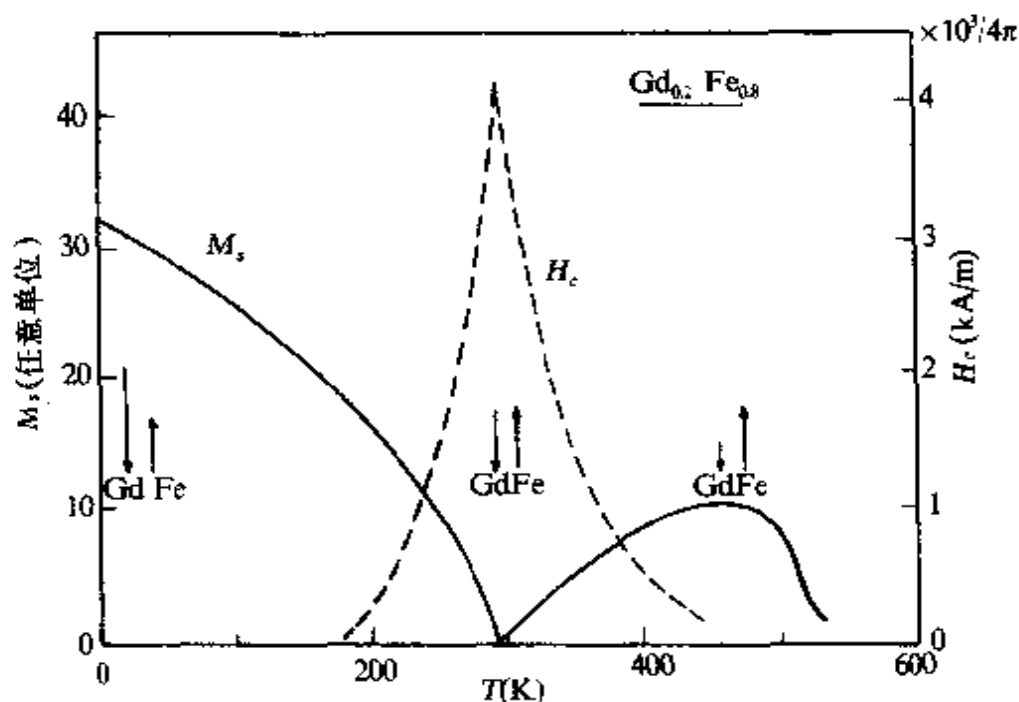


图 36.30 $\text{Gd}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}$ 合金的 M 和 H_c 与温度的关系示意图。

表 36.10 所列. 它们都属于局域磁矩反铁磁性, 且原子磁矩多为共线(colinear). 对于这种情况, 常可按磁矩排列的特征将晶格分成两个以上相互贯穿的次晶格(sublattice), 将外斯铁磁性分子场理论推广到次晶格中, 形成反铁磁体的分子场理论. 这个理论适用于离子化合物, 但对于金属在某些场合下亦可借鉴.

反铁磁体中的次晶格是根据在奈耳点以下的反铁磁有序排列显示出来的原子间交换作用的特点来划分的. 一般地说, 同一次晶格内的原子磁矩在 T_N 以下相互平行, 有似于铁磁性的自发磁化. 不同次晶格间各有不同性质的交换耦合和分子场. 作为普遍的理论模型, 设共有 j 个次晶格. 其中第 i 个的次晶格中的原子磁矩受到的等效场为外磁场 H 与分子场 H_i 之和, $i \neq j$ 时, H_i 为其他次晶格 j 对次晶格 i 产生的分子场, $i = j$ 时, H_i 为 i 次晶格中其他原子磁矩产生的分子场. 分子场取 $-\lambda_j M_j$ 的形式.

$$H_i = H - \sum_j \lambda_j M_j, \quad (36.30)$$

λ_j 为分子场常数, 式中的负号使反铁磁耦合相应于 $\lambda_j > 0$, 铁磁耦合相应于 $\lambda_j < 0$. 与式(36.3)的推导相似. 每个次晶格的磁化强度

M_i 为

$$M_i = M_{i0} B_{J_i}(\alpha_i), \quad (36.31)$$

其中 $M_{i0} = n_i g_i J_i \mu_B$ 为次晶格的饱和磁化强度.

$$\begin{aligned} H &= \sum_j \lambda_{ij} M_j \\ \alpha_i &= g_i J_i \mu_B \frac{H - \sum_j \lambda_{ij} M_j}{kT}, \end{aligned} \quad (36.32)$$

式中 n_i, g_i, J_i 为次晶格 i 中的单位体积原子数, 原子的朗德因子和总角动量量子数. 反铁磁体的总磁化强度为

$$\mathbf{M} = \sum_i \mathbf{M}_i. \quad (36.33)$$

温度在 T_N 以上时, $\alpha_i \ll 1$, 式(36.31)可近似为

$$M_i = \frac{n_i g_i^2 J(J+1) \mu_B^2}{3kT} (H - \sum_j \lambda_{ij} M_j), \quad (36.34)$$

共 j 个方程, 解出后利用式(36.33)可求出总磁化强度 \mathbf{M} 及磁化率.

(1) $T > T_N$ 时的磁化率与奈耳点. 以最简单的两次晶格为例.

这时 $i = A, B$. 设组成的原子相同, 且处于同一状态, $n_A = n_B = \frac{n}{2}$, $g_A = g_B = g$, $J_A = J_B = J$. 令 $\lambda_{AA} = \lambda_{BB} = \beta$, $\lambda_{AB} = \lambda_{BA} = \alpha$. 式(36.34)可写为

$$\left. \begin{aligned} M_A &= \frac{C}{2T} (H - \alpha M_B - \beta M_A), \\ M_B &= \frac{C}{2T} (H - \alpha M_A - \beta M_B), \end{aligned} \right\} \quad (36.35)$$

而

$$C = n g^2 J(J+1) \mu_B^2 / 3k.$$

$T > T_N$ 时, 顺磁磁化强度为二次晶格磁化强度的叠加

$$M = M_A + M_B = \frac{C}{2T} (2H - \alpha M - \beta M),$$

解之, 可得反铁磁体的居里-外斯定律

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p}, \quad (36.36)$$

$$\theta_p = -\frac{1}{2}(\alpha + \beta)C. \quad (36.37)$$

当 α 及 β 均为正值, 即原子间均为反铁磁耦合, 或 $\alpha > |\beta|$, 即两次晶格间有强的反铁磁耦合时, 则 $\theta_p < 0$. 这是许多反铁磁体具有的特征, 如表 36.10 所示.

当 $T = T_N$ 时, 各次晶格开始出现自发磁化. 这意味着 $H = 0$ 时式 (36.35) 具有非零解. 注意到这时 M_A 与 M_B 方向相反, 解该式的系数行列式, 可得

$$T = T_N = \frac{1}{2}(\alpha - \beta)C, \quad (36.38)$$

T_N 必须大于零, 故应有 $\alpha > \beta$, 这是二次晶格模型出现反铁磁结构的条件. 根据以上两式可得

$$\frac{|\theta_p|}{T_N} = \frac{\alpha + \beta}{\alpha - \beta}. \quad (36.39)$$

上述简单的分子场理论给出了许多反铁磁离子化合物的共性: 在 T_N 以上, 其顺磁磁化率服从居里-外斯定律, 而 θ_p 为负值. 但两次晶格模型只适用于少数体心晶格的物质. 一些体心及面心结构的化合物的反铁磁体中的磁矩排列及交换作用可用不同类型的四次晶格模型来描述. 它们均可得出相似的结论, 但其 θ_p 及 T_N 的表式与上三式不同. 这些理论指出, 体心结构的反铁磁体的 $|\theta_p|/T_N$ 最大值为 3, 而面心结构为 5, 与表 36.10 中所列出的数据大体相符.

(2) 反铁磁状态下的磁化率. 在 $T < T_N$ 时, 发生自发的反铁磁有序结构, 其磁化率常随温度下降而减小. 对单晶体来说, 磁化率呈现各向异性, 如图 36.31 所示. 在 T_N 以下, 磁场方向平行于 MnF_2 单晶的四方轴, 与垂直时不同. 可用简单的二次晶格模型解释.

在 $T < T_N$ 时, 两次晶格的原子磁矩自发反平行磁化在易磁化方向——[100]轴向上. 当 H 与此轴垂直时, 磁化是通过 M_A 及 M_B 的转动来实现的, 如图 36.32 所示. M_A 和 M_B 均转动了相同的

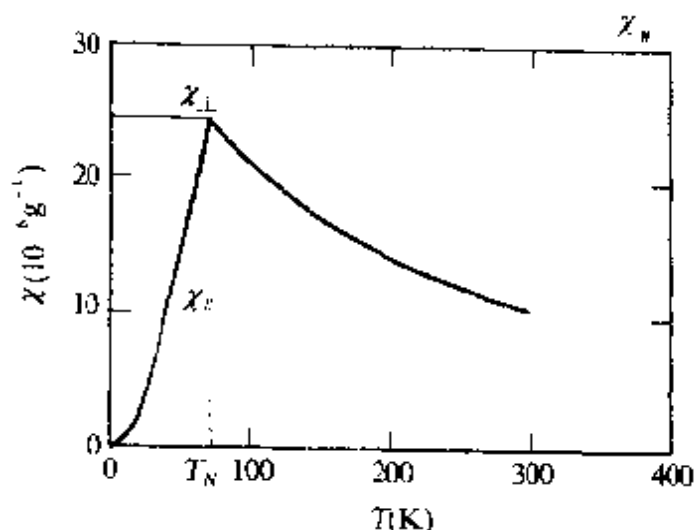


图 36.31 MnF_2 单晶的磁化率.

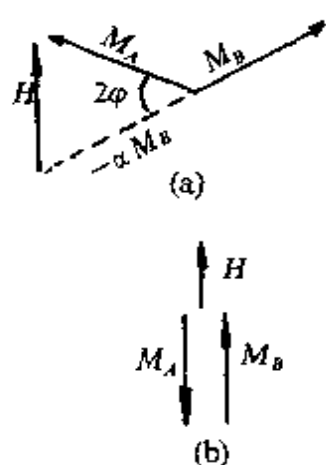


图 36.32 磁化的各向异性
(a) 垂直; (b) 平行.

角度 ϕ . 相互交角为 2ϕ . 按力学平衡的条件, 应有

$$M_A \times (H + H_A) = M_A \times H - M_A \times \alpha M_B = 0$$

$$\text{即} \quad M_A H \cos \phi - \alpha M_A^2 \sin 2\phi = 0,$$

或

$$H = 2\alpha M_A \sin \phi.$$

但

$$M_H = 2M_A \sin \phi = \frac{H}{\alpha},$$

$$\text{故 } \chi_{\perp} = \frac{1}{\alpha}. \quad (36.40)$$

垂直于自发磁化方向的磁化率 χ_{\perp} 与温度无关. 应该指出, 上面推导中的 $M_{A,B}$ 为次晶格的自发磁化强度. 它们随温度上升而减小. 在分子场理论中服从布里渊函数, 见式 (36.31). 当 H 与自发磁化方向平行时, 情况有所不同. 当 $T=0\text{K}$ 时, M_A 和 M_B 均达饱和值. 在磁场作用下, 其数值不变, 且不转动. 故 $\chi_{\parallel}=0$. 当温度从 0K 上升时, 与磁场同向的 M_B 将稍高于 M_A 的数值. 因而, $\chi_{\parallel} \neq 0$. 根据分子场理论计算可得出, χ_{\parallel} 随温度上升而增加, 直至 T_N 时达最大值

$$\chi_{//}(T_N) = \frac{1}{\alpha}.$$

H 沿任意方向, 并与自发磁化方向的夹角为 θ 时,

$$\chi = \chi_{//} \cos^2 \theta + \chi_{\perp} \sin^2 \theta.$$

对多晶体来说, 若无结晶学织构, 取平均

$$\chi = \frac{1}{3} \chi_{//} + \frac{2}{3} \chi_{\perp}.$$

OK 时, $\chi = \frac{2}{3} \chi_{\perp}$. $T = T_N$ 时, $\chi = \frac{1}{\alpha}$, 故

$$\frac{\chi(0)}{\chi(T_N)} = \frac{2}{3}, \quad (36.41)$$

与表 36.10 中所列出的数据相接近.

对于图 36.28 中表出的反铁磁状态下的磁化中的自旋突转, 可借诸图 36.32 作进一步说明. 当 H 与自发磁化方向接近平行, 且足够大时, 有可能将次晶格的磁化 M_j 由原易磁化轴转动约 90° , 从而使磁场与次晶格磁化方向的夹角由近于零度突然变为近于垂直, 即由图 36.32(b) 变到图 36.32(a). 因而使 χ 及 M 发生突变. 发生自旋突转的临界磁场 H_f 依赖于反铁磁体的各向异性. 此外, 有些反铁磁体, 次晶格内为强铁磁耦合, 次晶格间为弱反铁磁耦合. 当外加磁场的强度超过层间的反铁磁交换场时, 反铁磁耦合被破坏, 晶体成为近铁磁排列. 这种现象称为赝铁磁性 (metamagnetism). 经过以上两种突变后的状态常被称为准铁磁状态.

(c) 反铁磁过渡金属与合金 过渡金属及合金中有若干反铁磁体, 如 Mn, Cr, γ -Fe, MnAu_2 , Pt_3Fe 等. 原则上它们应属于巡游电子模型, 受能带结构的影响, 因而性能各异, 其中有些具有简单的磁结构, 且其顺磁磁化率服从居里-外斯定律, 如 Pt_3Fe . 但是 α -Mn 及 Cr 的反铁磁性能有明显的不同. 它们的 χ - T 在 T_N 处的极大非常微弱, 如图 36.24 所示. 图中纵坐标的尺度是很小的, 在 $T > T_N$ 时, Mn 的磁化率随温度上升而减小, 但不服从居里-外斯律. Cr 的 χ - T 关系则相反, 已在表 35.7 中提及, 这些性能与能带结构有关.

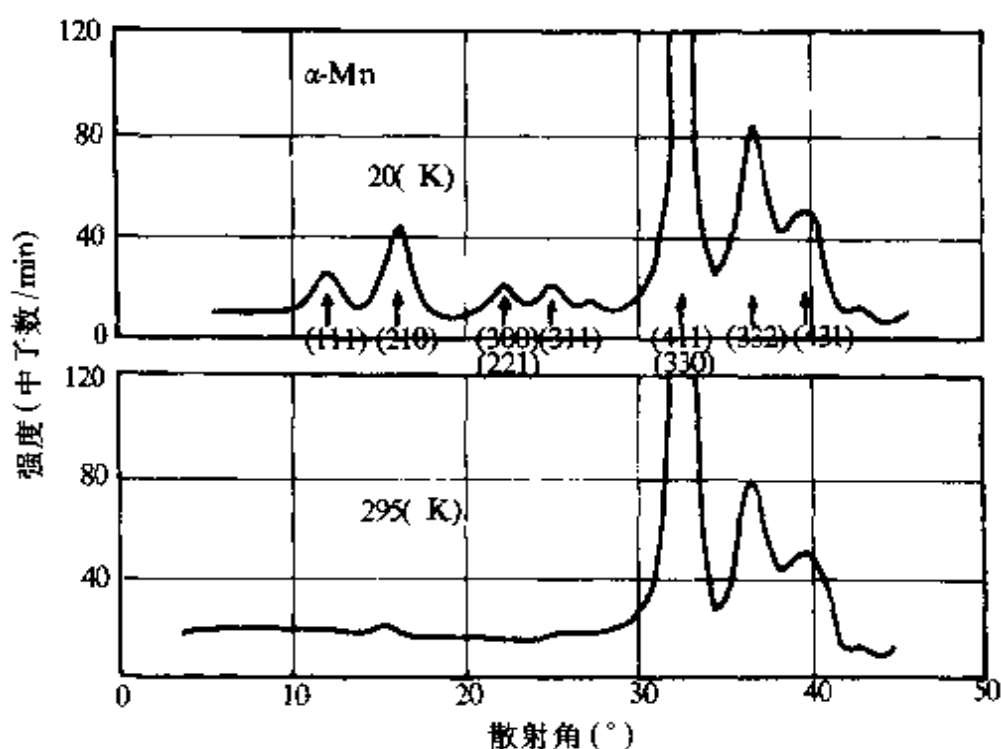


图 36.33 α -Mn 的中子衍射图.

最早,用中子衍射证明了纯铬及 α 锰的反铁磁有序转变^[81]. α 锰的反铁磁性可在图 36.33 的中子衍射图中看到. 在低温下出现的附加衍射峰来自反铁磁排列的磁矩的磁散射. 从附加衍射峰强度随温度的变化可以确定奈耳温度.

锰的晶体结构和磁性均颇复杂. 有四种同素异形结构, $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 相. 在 705℃ 以下的稳定结构为 α -Mn, 是一种复杂的体心立方结构, 每个元胞有 29 个原子. T_N 为 95K, Mn 的原子磁矩在不同晶位分别为 1.90, 1.78, 0.60, 0.25 μ_B , 构成复杂的反铁磁排列^[82]. 高温稳定相, 面心立方的 γ 相及体心立方的 δ 相可通过快冷、合金化及外延生长在低温下出现并呈现反铁磁性. 理论研究还发现有可能出现高自旋的铁磁性 δ -Mn^[83].

铬的磁性对晶体缺陷十分敏感. 曾测得粉末状的铬具有高达 500K 的奈耳温度^[81]. 但单晶铬的 $T_N = 312K$ ^[84]. 其磁矩在晶格中呈现一种波动的分布. 0K 时, 振幅的最大值为 0.59 μ_B .

纯铁在 910℃ 以下为体心立方的 α 相, 为铁磁体. 在 910℃ 以上转变为面心立方的 γ 相, 处于顺磁状态. 对具有 γ -Fe 结构的奥氏体钢的磁化率与温度关系的测量发现在 40K 时出现极大值, 相应于反铁磁相变. 对 Cu-Fe 合金中分解出的 γ -Fe 的中子衍射的测量给出的奈耳点约为 8K, 原子磁矩仅约 $0.7\mu_B$.

MnAu₂ 合金的反铁磁性曾受到相当的重视, 它是第一个被认为是具有螺旋式反铁磁状态的物质. 它是非共线反铁磁结构的一种, 将在稀土金属的反铁磁性中一并讨论.

过渡族金属和合金的一个共性是其原子磁矩小, 金属 Mn, Cr 和 γ -Fe 的平均原子磁矩均远小于离子化合物中 Mn^{2+} , Cr^{2+} 和 Fe^{3+} 的离子磁矩. 后者分别为 5, 4, $5\mu_B$. 这个问题可以在巡游电子模型中得到解答. 将斯托纳关于铁磁性的巡游电子模型及次晶格的概念推广到反铁磁金属可以解释小的平均原子磁矩和 T_N 处磁化率极值微弱等现象^[85].

将金属中的原子分为两个次晶格 A 和 B. 设金属中的 d 电子的巡游活动基本上分别局限在 A 或 B 次晶格中, 且两次晶格中的 d 电子均可具有两种自旋方向. 如任一瞬间, 在 A 次晶格中的状态有某种自旋极化, 例如正自旋的电子较多, 则由于 A 和 B 间的反铁磁交换作用, B 次晶格的状态将出现负自旋的极化, 示于图 36.34, 即 A, B 次晶格的正负自旋次能带均发生交换劈裂, 但方向相反. 令在这四个次能带中的电子浓度为 N_A^+ , N_A^- , N_B^+ 和 N_B^- . 在 A 次带中的 $N_A^+ + N_A^-$ 个电子的交换能为

$$E_{ex} = \frac{N_A^+ \mu_B^2}{2} [-\alpha(N_B^- - N_B^+) + \beta(N_A^+ - N_A^-)] \\ + \frac{N_A^- \mu_B^2}{2} [+ \alpha(N_B^- - N_B^+) - \beta(N_A^+ - N_A^-)],$$

α 及 β 为次晶格间和次晶格内的分子场常数.

因 $N_A^+ = N_B^-$ 及 $N_A^- = N_B^+$,

令

$$\Delta n = N_A^+ - N_A^- = N_B^+ - N_B^-$$

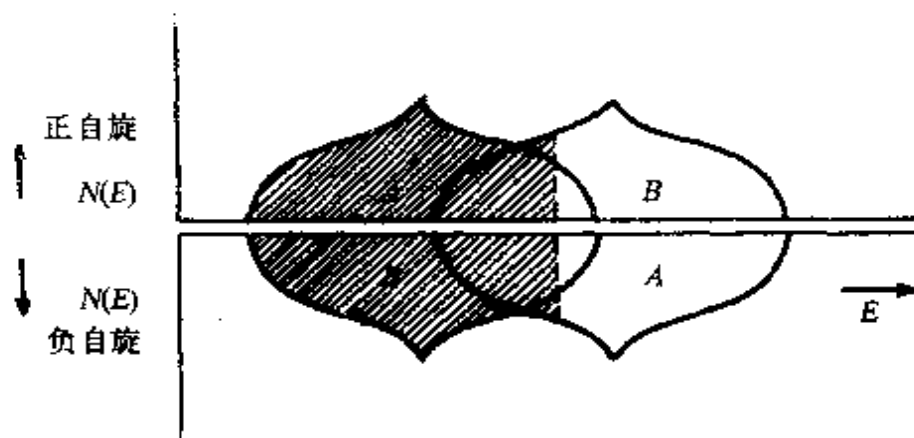


图 36.34 反铁磁金属中的 4 次能带.

可得到

$$E_{ex} = -\frac{\Delta n^2 \mu_B^2}{2} (\alpha - \beta). \quad (36.42)$$

上式可与斯托纳铁磁性的公式(36.12)相比,只是用 $\alpha - \beta$ 代替了 λ ,而 Δn 相应于各次晶格的自发磁化而不是整个铁磁体的磁化.与斯托纳的理论相似,可得到反铁磁性出现的判据

$$2(\alpha - \beta) \mu_B^2 N(E_F) > 1. \quad (36.43)$$

这样的巡游电子模型可以说明反铁磁过渡金属中的某些特点,由于 d 电子在能带中重新分布,且次晶格中的磁有序可以不完全,因而平均原子磁矩远小于局域离子磁矩的数值的事实可从巡游电子模型中很自然地得到理解,但是上述理论还属于分子场唯象模型.

对金属铬反铁磁性的研究导致的自旋密度波(SDW)理论的建立是过渡金属磁性研究中的一个重要进展.分子场的本质为交换作用,而交换作用为近邻电子的一种静电作用,交换作用不仅可导致铁磁性——自旋的长程自发平行,更重要的是短程的平行.Overhauser^[36]提出,斯托纳的铁磁性条件只是在铁磁性及顺磁性间进行比较,实际上具有交换作用的电子气的基态可以是甚至常常是 SDW.由于交换作用,正、负自旋电子的空间分布可以是不均匀的,呈简谐变化而相位相反,使自旋密度为波动分布.铬及其合金以及在多层膜中的 SDW 反铁磁性的形成条件及机理以及在层

间耦合中的效应曾经是并仍然是颇具吸引力的研究课题^[87]。其他反铁磁金属(如锰)迄今仍缺乏深入了解。

(d) 稀土金属中的反铁磁性和复杂的磁有序结构 在 § 36.1 曾论及稀土金属在低温下有多多样性的磁有序转变及磁(矩)结构。它们在高温下为顺磁性。低温下多数有反铁磁转变。重稀土金属, 除 Yb 外, 低温下有铁磁性。其中 Gd, Tb, Dy 为共线铁磁性, 而 Ho, Er, Tm 为非共线铁磁性, 但在 $T > T_c$ 时, 发生铁磁-反铁磁转变。它们的反铁磁结构也常不是简单的共线反平行排列。其中 Er 更为特殊, 有两个奈耳点 T_{N1} 及 T_{N2} , 有两种不同的反铁磁转变。表 36.11 列出各种有磁序转变的稀土金属的磁序结构及其相应的 T_c 及 T_N 。图 36.35 示出的是各种磁序结构的示意图。由于相变温度

表 36.11 稀土金属的磁结构及转变温度^[21, 54]

金属	磁结构和转变温度 T_c 及 T_N (K)
Ce	反铁磁(c 平面内亚铁磁, 面间反平行) $\xrightarrow[12.5]{T_N}$ 顺磁
Pr	反铁磁(与 Nd 相似?) $\xrightarrow[20(?)]{T_N}$ 顺磁
Nd	铁磁或亚铁磁 $\xrightarrow[7.5]{T_c}$ 反铁磁(面内平行, 面间反铁磁) $\xrightarrow[19]{T_N}$ 顺磁
Sm	? $\xrightarrow[14]{?}$ 反铁磁(与 Nd 相似) $\xrightarrow[106(?)]{T_N}$ 顺磁
Eu	反铁磁性(SSS) $\xrightarrow[90]{T_N}$ 顺磁
Gd	铁磁(平行 c 轴, $T > 248\text{K}$ 偏离 c 轴) $\xrightarrow[289]{T_c}$ 顺磁
Tb	铁磁(平行 c 面) $\xrightarrow[218]{T_c}$ 反铁磁(SSS) $\xrightarrow[230]{T_N}$ 顺磁
Dy	铁磁(平行 c 面) $\xrightarrow[90]{T_c}$ 反铁磁(SSS) $\xrightarrow[179]{T_N}$ 顺磁
Ho	铁磁(FS) $\xrightarrow[20]{T_c}$ 反铁磁(SSS) $\xrightarrow[133]{T_N}$ 顺磁
Er	铁磁(FS) $\xrightarrow[20]{T_c}$ 反铁磁(CS) $\xrightarrow[52]{T_{N1}}$ 反铁磁(SLSW) $\xrightarrow[80]{T_{N2}}$ 顺磁
Tm	铁磁(APD) $\xrightarrow[22]{T_c}$ 反铁磁(SLSW) $\xrightarrow[56]{T_N}$ 顺磁

注: 表中的符号分别为 SSS 简单螺旋结构; FS 铁磁螺旋结构或锥面结构; CS 复杂螺旋结构或反相锥面结构; SLSW 静态纵向自旋波结构或简谐调制结构; APD 反相畴或方波调制结构。Tm 的结构是四层原子磁矩向上, 三层向下, 平均净磁矩为 $1\mu_B$ /原子。

多在低温且结构复杂,有些金属(如轻稀)尚未完全研究清楚. 稀土金属的晶体结构除 Ce, Sm, Eu, Yb 外均为六角.

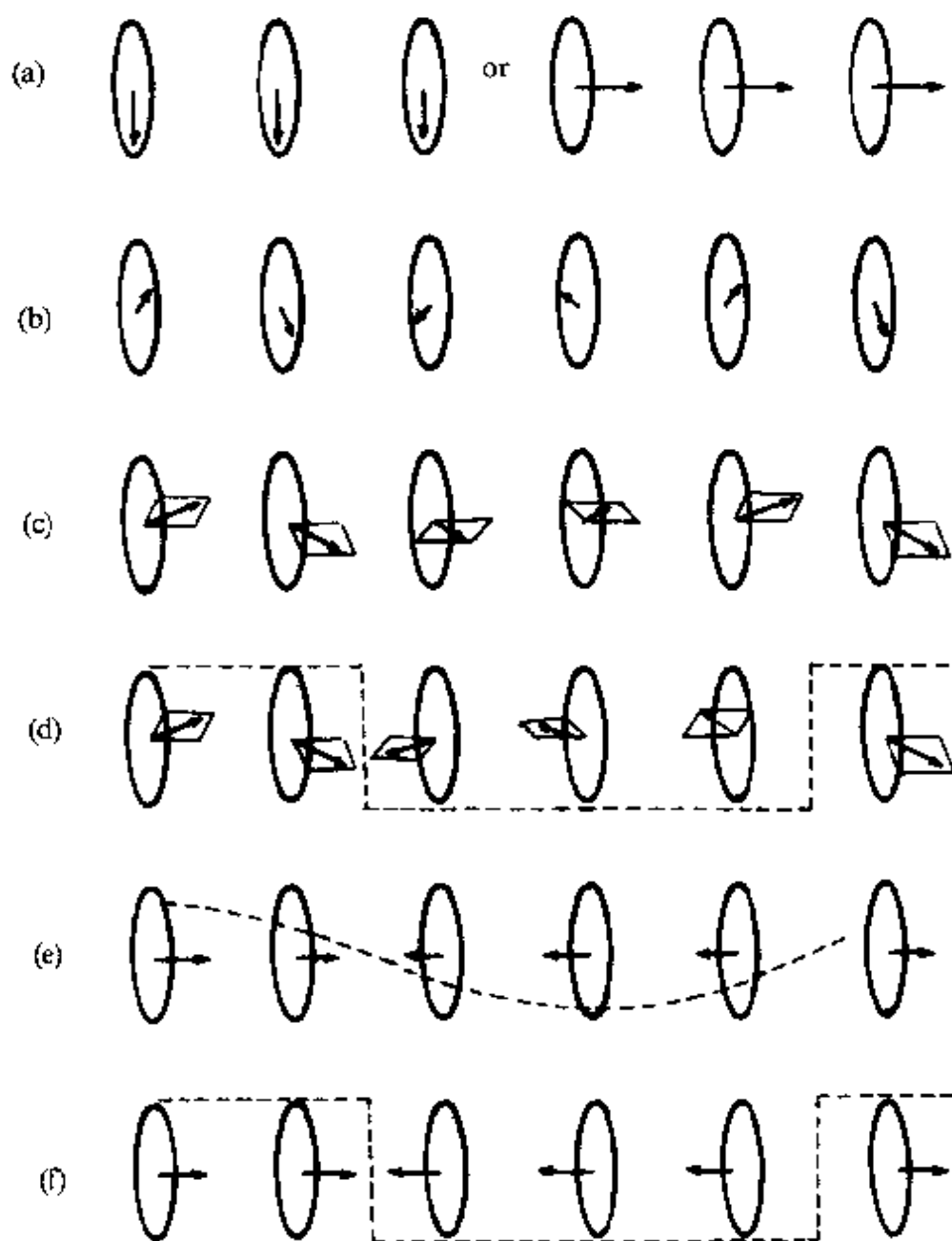


图 36.35 各种复杂的磁结构示意图.

(a) 简单铁磁结构; Gd, Tb, Dy; (b) SSS; Tb, Dy, Ho, Eu 为反铁磁, MnAu₂ 亦属之;
(c) FS; Ho, Er (铁磁性或称亚铁磁性); (d) CS; Er (反铁磁性); (e) SLSW; Er, Tm (反铁磁性); (f) APD; Tm (铁磁性或称亚铁磁性).

其中 (c) 相当于 (a) + (b); (d) 相当于 (b) + (e); (a), (c), (f) 为共线结构, 其他为非共线结构.

多种多样的磁结构反映了固体内复杂的相互作用,引起人们的很大兴趣,提出了不同方法不同层次的理论解释^[88].下面只简单介绍螺旋磁结构的分子场理论,以说明较为长程的交换作用或分子场可以导致不同类型的磁结构^[15].

考虑一个单轴对称的晶体,如六角晶格.磁性原子处于与单轴垂直的各原子层中.设由于各向异性及交换作用,原子磁矩的方向总是垂直于单轴,且在同一原子层中自发平行磁化在某一方向,相邻层的磁化方向相差一角度 θ ,从而构成简单螺旋结构.若代表交换作用的分子场较为长程,即作用在某层原子磁矩上的分子场为来自同层(0)原子磁矩的分子场与来自最近邻层(1),次近邻层(2),再次近邻层(3)……分子场的总和.即

$$H_{ex} = \lambda_0 M_0 + 2\lambda_1 M_1 \cos\theta_1 + 2\lambda_2 M_2 \cos\theta_2 + \dots, \quad (36.44)$$

第一项代表本层中其他原子产生的分子场,设 λ_0 为正,有利于本层内的磁矩自发平行, M_0 为本层的自发磁化强度;第二项代表两个最近邻层对零层原子磁矩的相互作用;第三项为两个次近邻层产生的分子场, $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ 为相应的分子场常数, $\theta_1, \theta_2, \dots$ 为各邻层的磁化强度 M_1, M_2, \dots 与 M_0 的夹角.在简单螺旋反铁磁结构中,原子及晶座均等同,故

$$M_0 = M_1 = M_2 = \dots = M_s,$$

$$\theta_1 = \theta, \theta_2 = 2\theta, \theta_3 = 3\theta, \dots,$$

故

$$\begin{aligned} H_{ex} &= M_s (\lambda_0 + 2\lambda_1 \cos\theta + 2\lambda_2 \cos 2\theta + 2\lambda_3 \cos 3\theta + \dots) \\ &= M_s \lambda(\theta), \end{aligned} \quad (36.45)$$

而

$$\lambda(\theta) = \lambda_0 + 2\lambda_1 \cos\theta + 2\lambda_2 \cos 2\theta + \dots.$$

每层的交换作用能为分子场中的自能

$$E_{ex} = - \int_0^{M_s} H_{ex} dM = - \frac{1}{2} \lambda(\theta) M_s^2. \quad (36.46)$$

如 $\lambda(\theta)$ 为正值, 0K 时层内原子磁矩平行排列, M_s 达最大值. θ 的数值由能量极小决定

$$\frac{\partial E_{ex}}{\partial \theta} = 0, \quad (36.47)$$

即平衡条件下的 θ_0 使 $\lambda(\theta_0)$ 为极大值, 一般, θ_0 不是 0 或 π , 故得到简单螺旋结构.

可以想像, 螺旋结构出现的必要条件是有的分子场常数 λ 为负, 有的为正. 如若所有分子场常数 λ_i 均为正, $\lambda(\theta)$ 的极大值要求 $\theta_0 = 0$, 即为局域磁矩理论中的铁磁性. 如 λ_1 为负, 而其他 λ 系数均为零, 式(36.47)要求 $\theta_0 = \pi$, 即为已讨论过的共线反铁磁性. 当 λ_2 以正的分子场常数为零, 可得到螺旋结构, 而

$$\cos \theta_0 = -\lambda_1 / 4\lambda_2$$

以上是 $T = 0K$ 的情况. 按与外斯分子场相似的方法, 可以求得各层 M_i 随温度上升而下降的关系及 $M_i \rightarrow 0$ 时的温度为

$$T_N = \frac{J(J+1)}{3k} \lambda(\theta_0) N g^2 \mu_B^2, \quad (36.48)$$

这里 N 为每层中单位面积的原子数, g, J 为原子的有关常数.

若单轴各向异性使原子磁矩的方向均沿单易磁化轴而不是在垂直的平面内, 相似的分子场理论可以得到纵向简谐调制结构. 由于各层的原子磁矩及磁化强度均沿单轴方向, 相应的分子场分量及总和亦沿单轴方向. 分子场的作用不会导致各层磁化方向在垂直平面中旋转, 但可以使其数值随层次而变化.

较长程的交换作用的来源将在下章讨论.

(e) 亚铁磁性 亚铁磁体在 T_c 以下的温区具有不为零的自发磁化, 但其原子磁矩呈反铁磁排列, 其宏观磁化强度为原子磁矩相互抵消后的剩余部分, 故数值常较小, 现在按照奈耳针对铁氧体的亚铁磁性提出的分子场理论对最简单的两次晶格的情况作扼要的介绍^[89].

设亚铁磁体中包含两类不同的磁性原子 A 和 B , 分别属于两个次晶格 A 和 B . 它们的原子浓度分别为 χ_A 和 χ_B , 而 $\chi_A + \chi_B = 1$. 在给定温度下, 各次晶格的克原子磁化强度为 M_A 和 M_B , 则此物质的摩尔磁化强度为

$$\mathbf{M} = \chi_A \mathbf{M}_A + \chi_B \mathbf{M}_B. \quad (36.49)$$

与两次晶格的反铁磁性分子场理论相似,作用在 A, B 次晶格上的分子场 H_A 和 H_B 分别为

$$\left. \begin{aligned} H_A &= H_{AA} + H_{AB} = -\lambda_{AA}\chi_A\mathbf{M}_A - \lambda_{AB}\chi_B\mathbf{M}_B, \\ H_B &= H_{AB} + H_{BB} = -\lambda_{AB}\chi_A\mathbf{M}_A - \lambda_{BB}\chi_B\mathbf{M}_B. \end{aligned} \right\} \quad (36.50)$$

根据反铁磁排列的假设,应有 $\lambda_{AB} > 0$, 且 $\lambda_{AB} \gg |\lambda_{AA}|$ 及 $\lambda_{AB} \gg |\lambda_{BB}|$.

令 $\lambda_{AB} = \lambda$, $\lambda_{AA} = -\alpha\lambda$, $\lambda_{BB} = -\beta\lambda$, $|\alpha| < 1$ 及 $|\beta| < 1$, 则上式可写为

$$\left. \begin{aligned} H_A &= \lambda(\alpha\chi_A\mathbf{M}_A - \chi_B\mathbf{M}_B), \\ H_B &= \lambda(-\chi_A\mathbf{M}_A + \beta\chi_B\mathbf{M}_B). \end{aligned} \right\} \quad (36.51)$$

(1) $T < T_c$, 亚铁磁状态. $H = 0$ 时, A, B 次晶格均自发磁化, 其磁化强度为

$$\left. \begin{aligned} M_A &= M_{AO} B_J(\alpha_A), \\ M_B &= M_{BO} B_J(\alpha_B), \end{aligned} \right\} \quad (36.52)$$

式中 $M_{AO} = N g_A J_A \mu_B$, $M_{BO} = N g_B J_B \mu_B$, N 为阿伏伽德罗常量, $\alpha_A = g_A J_A \mu_B H_A / kT$, $\alpha_B = g_B J_B \mu_B / kT$. 由于二次晶格的自发磁化相互反平行, 故总自发磁化为二者之差

$$M_s = |\chi_A M_A - \chi_B M_B|. \quad (36.53)$$

奈耳对于更简单的情况, A, B 为同类原子, 但所处晶座不等同, $\chi_A \neq \chi_B$, 进行了分析与讨论, 得到图 36.36 所示出的各种自发磁化与温度的关系曲线.

总自发磁化强度为二次晶格之差. 当 $\alpha, \beta, \chi_A, \chi_B$ 甚至两次晶格的原子不同时, 各次晶格的自发磁化强度及其温度依赖关系各不相同, 因而出现了种种不同的总磁化强度与温度关系的曲线. 其中 M, V, R 型在 $0K$ 时的斜率不等零, 在物理上不合理. Q 型与通常的铁磁性相似, N 型较为特殊, 在 T_c 以下出现了使 M_s 等于零的抵消点 T_d . 在铁氧体及重稀土-过渡族合金中已多次出现. P 型亦曾发现, 两次晶格的自发磁化强度的温度依赖性不同导致这种特别的 M_s-T 的原理示意于图 36.37. Fe-Gd 合金的有抵消点的 M_s-T 曲线已示于图 36.30 中. 当两次晶格中的原子及含量完全相

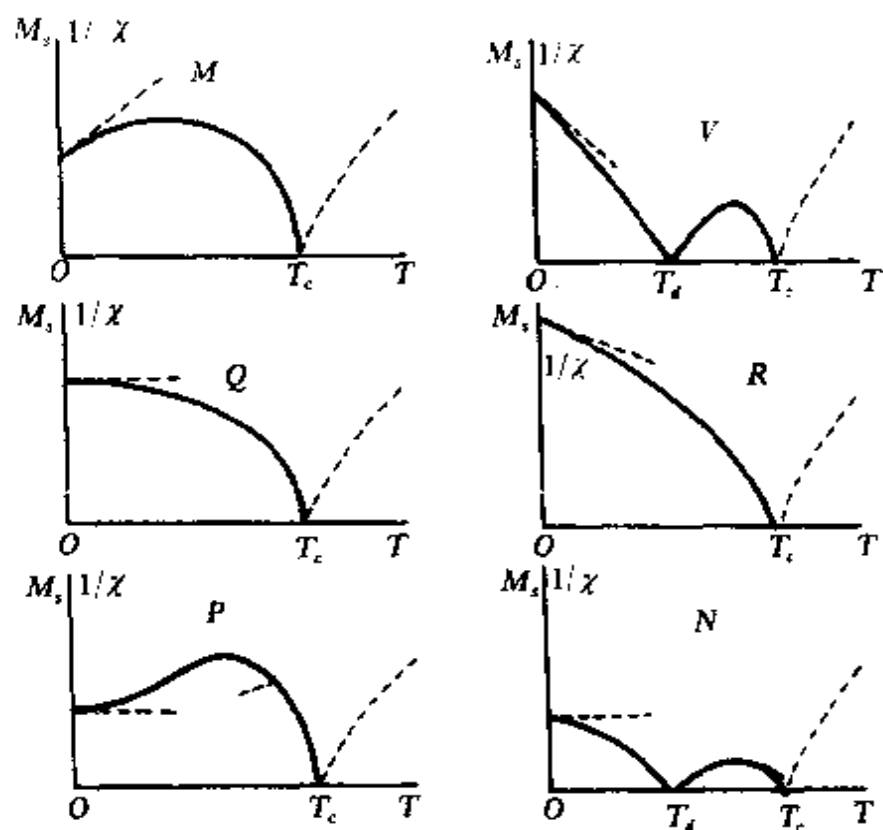


图 36.36 亚铁磁体的几种 M_s - T 关系.

同时,可能出现两次晶格的自发磁化及其温度依赖关系完全相同的情况,在 $T < T_c$ 的温区中相互抵消,使 $M_s = 0$,即为反铁磁性.

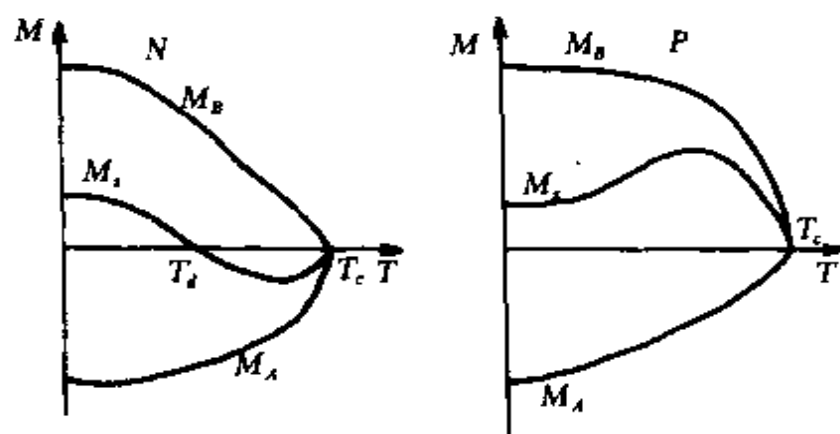


图 36.37 N 及 P 型 M_s - T 的原理.

(2) T_c 以上的磁化率和居里温度. 当 $T > T_c$ 时, 只有当外磁场 $H \neq 0$ 的条件下, M_A 和 M_B 才不等于零, 为顺磁态. 将

$$\left. \begin{aligned} H_{\text{eff}A} &= H + H_A, \\ H_{\text{eff}B} &= H + H_B, \end{aligned} \right\} \quad (36.54)$$

代替式(36.52)中 α_A 和 α_B 中的 H_A 和 H_B , 并考虑到 $\alpha_A, \alpha_B \ll 1$, 可得到

$$\left. \begin{aligned} M_A &= \frac{C_{mA}}{T} (H + H_A), \\ M_B &= \frac{C_{mB}}{T} (H + H_B). \end{aligned} \right\} \quad (36.55)$$

当 A, B 原子相同时

$$C_{mA} = C_{mB} = C_m = \frac{Ng^2 J(J+1) \mu_B^2}{3k}.$$

总磁化强度为

$$M = \chi_A M_A + \chi_B M_B.$$

联立解式(36.51)、式(36.54)和式(36.55), 可得摩尔顺磁磁化率与温度的关系为

$$\frac{1}{\chi_m} = \frac{T}{C_m} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\sigma}{T - \theta}, \quad (36.56)$$

式中

$$\frac{1}{\chi_0} = \lambda(2\chi_A\chi_B - \chi_A^2\alpha - \chi_B^2\beta),$$

$$\sigma = \lambda^2 C_m \chi_A \chi_B [\chi_A(1+\alpha) - \chi_B(1+\beta)]^2,$$

$$\theta = \lambda C_m \chi_A \chi_B (2 + \alpha + \beta).$$

式(36.56)与外斯定律不同之处在于多一项 $\frac{\sigma}{T-\theta}$, 使 $\frac{1}{\chi_m} - T$ 不是直线而是双曲线性的. 在高温时, 略去最后一项, 式(36.56)变为其渐近线

$$\frac{1}{\chi_m} = \frac{T}{C_m} + \frac{1}{\chi_0} = \frac{T - \theta_p}{C_m},$$

$\theta_p = -\frac{C_m}{\chi_0}$ 称为虚居里温度, 如图 36.38 所示.

式(36.56)中使 $\frac{1}{\chi_m} = 0$ 的温度即为亚铁磁体的磁序转变温度

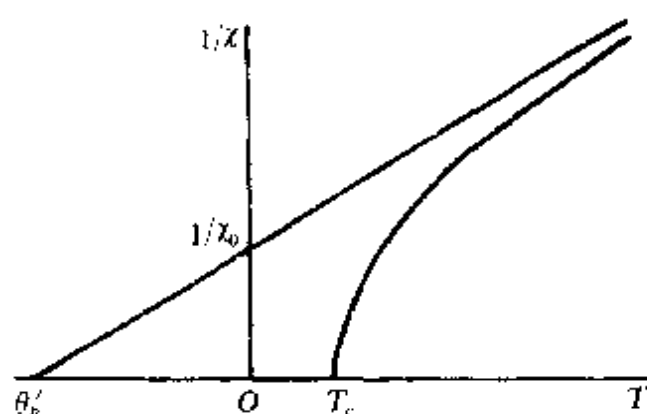


图 36.38 亚铁磁体的 $\frac{1}{\chi}$ - T 关系.

T_c 解之可得

$$T_c = \frac{\lambda C_m}{2} \left[\alpha \chi_A + \beta \chi_B - \sqrt{(\alpha \chi_A - \beta \chi_B)^2 + 4 \chi_A \chi_B} \right]. \quad (36.57)$$

上述最简单的两次晶格共线亚铁磁性理论可以定性解释许多亚铁磁体的磁性. 在亚铁磁体中也发现一些非共线磁结构, 如三角形结构. 这时需要用三次晶格或四次晶格理论来解释. 其磁序结构是 A 次晶格原子磁矩自发平行, B 次晶格分为 B_1 和 B_2 次晶格. 它们的自发磁化互成一角度, 而合成的磁矩与 A 反平行. 这种三角形结构在 CuCr_2O_4 及 Mn_3O_4 中被中子衍射证实.

一些反铁磁体在 T_N 以下表现出微弱的自发磁化. 例如 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, MnCO_3 , CoCO_3 , CrF_3 等. 其原因是呈反铁磁排列的次晶格原子磁矩并非完全反平行, 而与 180° 偏离一很小的角度, 从而合成一个微弱的自发磁化, 被称为寄生铁磁性 (parasitic ferromagnetism) 或倾斜磁性 (cant magnetism).

(f) 自旋玻璃和混磁性 在磁性金属固溶在非金属而形成的稀释合金中, 当磁性元素含量低于某临界值时, 低场下, 其磁化率与温度的曲线上出现尖锐的峰. 当外加磁场加大时, 峰的尖锐程度下降. 不同磁场下测得的 Fe-Au 合金的磁化率与温度的关系示于图 36.39. 峰出现的温度称为冻结温度 T_f . T_f 的数值依赖于合金的成分. 在 $T \leq T_f$ 时, 并不出现反铁磁相变. 交换作用还不足以使稀释合金中的原子磁矩有序化. 但由于较长程的交换作用, 在 T

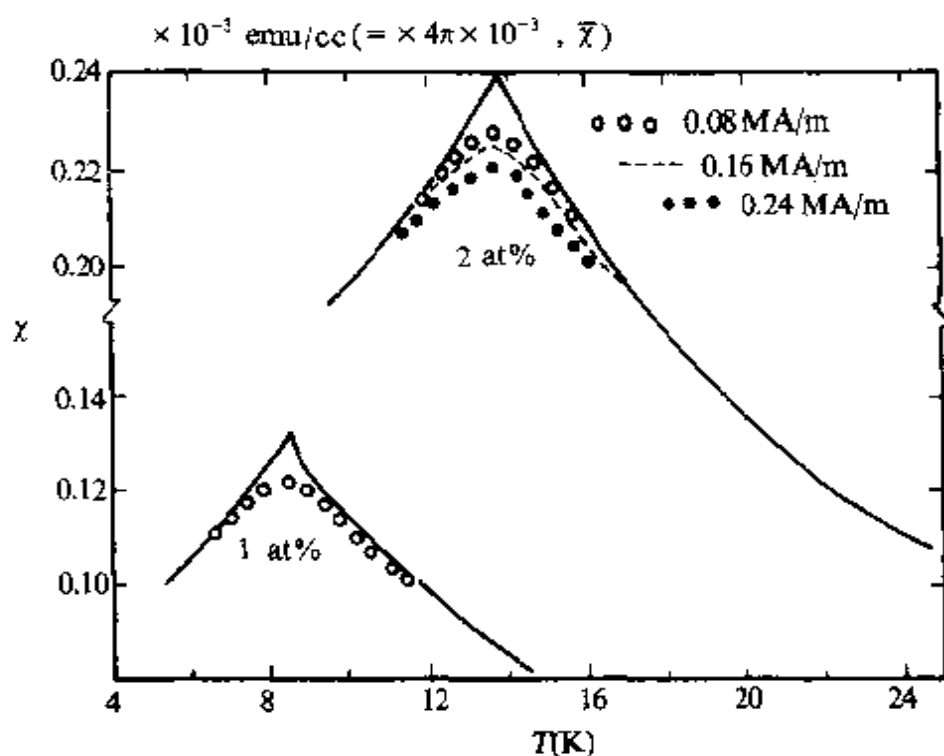


图 36.39 Fe-Au 合金的 χ - T 关系。

$<T_f$ 时自旋被固定——冻结在某个方向,且在不同空间位置自旋取向为无规的,因而被称为自旋玻璃(spin glass). 可以用无规分子场理论给予解释. 自旋玻璃现象往往发生在一定的成分范围中,当磁性元素含量过少时,磁性原子距离太远,交换作用不能及,不足以形成自旋玻璃. 但由于磁散射,电阻率在某个温度出现极小值,即近藤效应(Kondo effect)^[90]. 当磁性元素含量超过某一上限时,则出现磁有序转变或混磁性(mictomagnetism)转变,自旋玻璃现象不仅发生在磁性金属与非磁性金属形成的合金中,如 Fe-Au, Mn-Cu, 亦出现在过渡金属合金中,如 Mo-Mn, Rh-Mn, La-Ga, Fe-Cr; 不仅出现在晶态合金中,同时也出现在非晶合金中,以及过渡金属氧化物及硫属化合物之中. 详细介绍可参阅文献[91].

在一些合金中还发现另一种特别的现象,不只一种性质的交换作用同时出现在一个合金系统中,因而在低温下出现铁磁、反铁磁以至亚铁磁有序同时出现,混合在一起. 这种现象称为混磁性^[92]. 在若干磁性金属-非磁金属形成的合金及过渡金属合金中

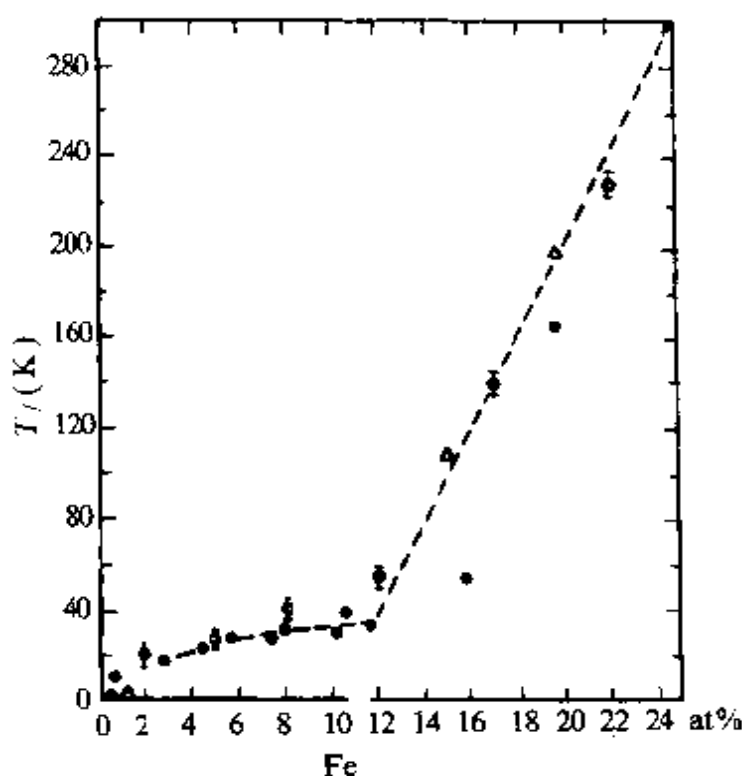


图 36.40 Fe-Au 合金的 T_f .

均观察到混磁性. 常见的一种混磁性是铁磁性原子簇出现在反铁磁基体中. 在混磁性的冻结温度 T_f 以下, 铁磁原子簇的磁化方向冻结在某些方向, 与自旋玻璃相似. 只是混磁性的冻结是指原子簇的磁化, 而自旋玻璃为单个原子磁矩取向的冻结. 混磁性出现的合金成分常含有较多的磁性元素. 图 36.40 示出 Fe-Au 合金的冻结温度 T_f 与成分的依赖关系曲线. 自旋玻璃的

成分范围为 0.01—0.12 的 Fe, 超过 0.12 后开始出现混磁性, 最后出现长程铁磁性.

对成分范围广阔的合金系, 依次研究近藤效应、自旋玻璃、混磁性及磁有序有助于对交换作用及磁有序起源的了解.

第三十七章 强磁金属的内禀磁性

从本章起将对获得广泛应用的金属强磁性进行较为深入的讨论. 本章讨论的内禀磁性包括交换作用、居里温度、饱和磁化强度及其对温度的依赖关系.

§ 37.1 交换作用

交换作用是分子场的来源和本质. 在局域模型中, 它引起磁矩的铁磁或反铁磁耦合, 在巡游模型中, 它引起次能带的劈裂, 稀土金属中的种种复杂的磁结构与较长程的交换作用相关.

尽管分子场是以磁场的形式出现的, 但分子场的本质不是磁的相互作用. 原子间磁的相互作用的数量级为 $\frac{\mu_B}{a^3} \sim 10^5 \text{ A/m}$, 不可能解释在表 36.2 中给出的高达 10^9 A/m 的分子场. 分子场的本质是静电相互作用的量子力学效应, 这个概念是在量子力学出现以后于 1928 年建立的^[6]. 本节将对交换作用的物理图象和不同类型的交换作用逐一介绍.

(a) 交换作用的物理图象. 海森伯直接交换作用 经典的静电性相互作用不影响磁矩的取向. 但量子力学证明, 静电性的交换作用与电子自旋的取向相关. 这首先在氢分子中被发现^[93]. 海森伯将其用于解释铁磁性的来源. 因它来自相邻原子间的直接相互作用, 故称为海森伯直接交换作用.

(1) 氢分子中的直接交换作用. 图 37.1 示出由两个氢原子核 a, b 和两个电子 1, 2 组成的氢分子和它们之间的距离的示意图. 设 $\Psi_a(r_1)$ 为孤立的氢原子 a 上电子 1 的空间波函数, $\alpha(1)$ 和 $\beta(1)$ 代表电子 1 处于正自旋和负自旋的自旋波函数, 余类推. 按局域电子模型, 把氢分子看作是两个距离较近的氢原子, 讨论其中的相互

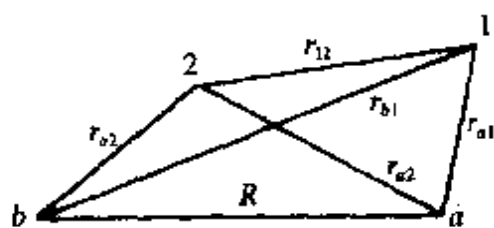


图 37.1 氢分子中电子与原子核间的距离. 组:

$$\Psi_s = N_s [\Psi_a(r_1)\Psi_b(r_2) + \Psi_a(r_2)\Psi_b(r_1)] [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)], \quad (37.1)$$

$$\Psi_t = N_t [\Psi_a(r_1)\Psi_b(r_2) - \Psi_a(r_2)\Psi_b(r_1)] \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2), \\ \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2), \\ \beta(1)\beta(2), \end{cases} \quad (37.2)$$

式中 N_s 和 N_t 为归一化因子. 泡利原理要求电子系统的波函数必须是反对称的, 即两个电子不能同处于一个状态. 上面两组波函数中, Ψ_s 的自旋波函数为反对称, 自旋角动量 $S=0$, 而空间波函数为对称的, 为自旋单重态; Ψ_t 的自旋波函数为对称, 自旋角动量 $S=1$, 而空间波函数为反对称, 为自旋三重态. 因此泡利原理的直接结果是, 两个电子的自旋状态与空间波函数发生相关. 当它们的自旋平行时, 空间波函数必须是反对称的; 自旋反平行时, 空间波函数必须对称, 而对称与反对称的空间波函数的电子云分布是不同的. 将式(37.1)和式(37.2)两式平方, 即得到与 Ψ_s 和 Ψ_t 相应的电子云分布概率. 令组成上两式的氢原子波函数取 $1s$ 态的函数, Ψ_s 和 Ψ_t 相应的电子云空间分布示于图 37.2. 当二电子自旋平行时图 37.2(b), 电子云的空间分布向两侧扩展. 两个原子间的电子云概率较低, 其中分线上概率为零, 而两侧的概率相对增加. 与自旋反平行的状态〔图 37.2(a)〕相比, 自旋平行的两个电子的空间运动表现出相互躲避与排斥的现象. 称为泡利排斥或交换相关. 按泡利原理, 两个电子自旋平行时不能处于同一坐标, 相当于相互排斥. 两电子系的波函数表为原子波函数的对称性组合意味着电子

经历着不断的交换,使两电子的空间分布密度增加了一项交换电子云分布,导致了图 37.2(a,b)的不同分布. 应该强调,泡利排斥与电子间的库仑排斥作用无关,库仑排斥也使一个电子的空间位置影响另一电子的空间位置,但与两电子的自旋态无关,称为库仑相关.

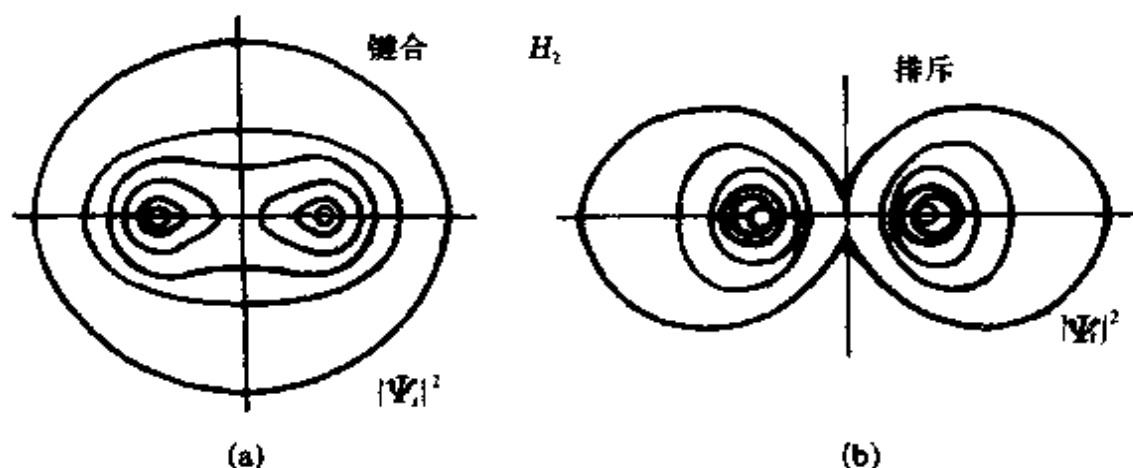


图 37.2 氢分子的两电子云分布.

交换相关使两电子的自旋态不同时,电子云的空间分布不同,因而也使自旋态不同时电子间及电子与原子核间的静电相互作用能不同. 其差别就是交换作用能.

氢分子中两电子系的哈密顿量为

$$\mathcal{H} = \frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{12}}, \quad (37.3)$$

式中前二项相应于二电子的动能,后五项相应于电子与原子核及电子间的静电相互作用势能. 相应于式(37.1)和式(37.2)的两种状态,可求出两电子系的一级近似能量的两种表式

$$E_s = 2E_0 + 2N_i^2(C+J), \quad (37.4)$$

$$E_t = 2E_0 + 2N_i^2(C-J), \quad (37.5)$$

式中

$$2E_0 = \int |\Psi_a(r_1)|^2 \left[-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} \right] \times |\Psi_b(r_2)|^2 d\tau_1 d\tau_2, \quad (37.6)$$

$$C = \int |\Psi_a(r_1)|^2 \left[-\frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{12}} \right] |\Psi_b(r_2)|^2 d\tau_1 d\tau_2, \quad (37.7)$$

$$J = \int \Psi_a(r_1) \Psi_b(r_2) \left[-\frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{12}} \right] \Psi_a^*(r_2) \Psi_b^*(r_1) d\tau_1 d\tau_2, \quad (37.8)$$

E_0 为孤立氢原子的能量, C 为二原子的库仑作用能, 相应于氢原子间的吸引, 第三项 J 则是经典理论中没有的, 是一项量子力学的附加交叉项, 是波函数中存在着电子交换而引起的能量. J 称为交换积分.

从式(37.4)及式(37.5)两式中可看出, 系统的基态是自旋平行还是反平行决定于交换积分是正还是负.

若 $J > 0$, 则式(37.5)表示的能量低, 基态的自旋平行, $S=1$. $J > 0$ 为铁磁性的必要条件.

若 $J < 0$, 则式(37.4)表示的能量低, 基态的自旋反平行, $S=0$. $J < 0$ 为反铁磁性的必要条件.

因此, 静电性的交换作用可以使电子自旋平行或反平行, 导致自发磁化. 氢分子的 $J < 0$, 两个自旋反平行成对, 形成化学键.

交换积分的数量级相当于 $\frac{e^2}{a}$ 乘以一由波函数叠交决定的分数, 约 $10^{-19} \sim 10^{-20} \text{J}$, 与分子场作用能 $\mu_B H_m \sim 10^{-20} \text{J}$ 相当. 可见, 从数量级上看, 交换能可以解释强大分子场的来源.

上述交换积分为直接交换作用能. 它是当两原子靠近, 电子云有叠交时才出现的. 从式(37.8)可见, 只有在波函数 $\Psi_a(r)$ 和 $\Psi_b(r)$ 均不为零, 即当电子云 a 和 b 相重叠时才有不等于零的交换积分 J . 因此, 直接交换作用是非常近程的相互作用. 一般只能发生在固体中的最近邻之间.

(2) 交换哈密顿量. 在处理因体中的磁有序问题时, 常将式(37.4)和式(37.5)中的 $2E_0$ 和 C 作为常数而省略, 只保留与自旋态有关的交换积分项

$$E_{ex} = \pm J, \quad (37.9)$$

+, -号相应于自旋单态与三重态. 更进一步时可将不同自旋态时的交换能统一在一个表式中, 使交换能与自旋态直接联系起来, 即交换哈密顿量. 由狄拉克首先给出.

$$\mathcal{H}_{ex} = -2J \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2, \quad (37.10)$$

\mathbf{s}_1 和 \mathbf{s}_2 为两相邻原子中单电子的自旋算符. 上式的关系证明如下: 两电子的自旋算符与总自旋 \mathbf{S} 的关系为

$$\mathbf{S}^2 = \mathbf{s}_1^2 + \mathbf{s}_2^2 + 2\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2. \quad (37.11)$$

\mathbf{s}_1^2 和 \mathbf{s}_2^2 的本征值均为 $\frac{4}{3}$, 而 \mathbf{S} 的本征值可为

$$S(S+1) = \begin{cases} 0 & \text{当 } S=0, \\ 2 & \text{当 } S=1, \end{cases} \quad (37.12a)$$

故 $2\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2$ 的本征值可为

$$|2\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2| = S(S+1) - \mathbf{s}_1^2 - \mathbf{s}_2^2 = \begin{cases} -\frac{3}{2} & \text{当 } S=0, \\ \frac{1}{2} & \text{当 } S=1. \end{cases} \quad (37.12b)$$

如将能量写为算符形式

$$\mathcal{H}_{ex} = -\frac{J}{2} - 2J \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2. \quad (37.13a)$$

则根据式(37.12)的关系, 上式与式(37.9)等同. 再将常数项 $\frac{J}{2}$ 省略, 便得到交换哈密顿量, 即式(37.10). 将该式推广到固体中. 若固体中的两个单电子原子为 i 和 j , 它们之间的交换作用为

$$\mathcal{H}_{ex} = -2J_{ij} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j. \quad (37.13b)$$

如每个原子有多个电子, 不考虑原子内交换作用, 且设所有电子间交换积分均相同, 则有

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ex} &= -2J_{ij} \sum_{i,j} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j \\ &= -2J_{ij} \sum_i \mathbf{s}_i \cdot \sum_j \mathbf{s}_j \\ &= -2J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \end{aligned} \quad (37.13c)$$

\mathbf{S}_i 和 \mathbf{S}_j 为 i, j 原子的总自旋算符. 可见, 若两原子中的一个原子 (如 i 原子) 含有满壳层的电子, 其 $\mathbf{S}_{i,j} = 0$, 则交换作用能为零. 由于直接交换作用为短程作用, 在固体中, 设除最近邻原子外, 其他原子间的交换作用均可略去, 且交换积分均相同, $J_{ij} = J$, 固体的

总交换哈密顿量为

$$\mathcal{H}_{ex} = -2J \sum_i \sum_j' \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (37.14)$$

式中 j 只对 i 原子的最近邻求和, i 对所有原子求和, \sum' 表示不重复求和. 上式为交换哈密顿量的普遍公式. 常推广应用于各种类型的交换作用. 这时 J 为等效交换积分, 不限于直接交换作用. 对于不同物质, J 可由不同机制及模型给出. 设 Z 轴为量子化方向, 略去 X 和 Y 方向的乘积, 即 $S_x S_{xj} + S_y S_{yj}$, 式 (37.14) 可近似为

$$\mathcal{H}_{ex} = -2J \sum_{i,j} \mathbf{S}_{xi} \mathbf{S}_{xj} \quad (37.15)$$

称为 Ising 模型.

式 (37.14) 常被称为双线性 (bilinear) 交换哈密顿量. 实验发现, 在一些物质和多层膜中, 存在一种双平方交换作用 (biquadratic)

$$\mathcal{H}_{ex} = 2J_b (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)^2. \quad (37.16)$$

当只有此项, 且 $J_b > 0$ 时, 两原子的自旋为 90° 时为基态.

(3) 交换作用与分子场和居里温度的关系.

利用式 (37.15), 可以得到分子场常数与交换积分的关系. 设固体中原子只有一种, $S_x = S_{xj} = S_z$, 近邻数为 Z , 交换能可表为

$$E_{ex} = -2JZS_z \frac{N}{2} S_z.$$

局域模型的分子场及饱和磁化强度分别为 $H_m = \lambda M_0$, $M_0 = NgS_z\mu_B$. 分子场能量为 $E_m = -\frac{1}{2}\lambda M_0^2$, 可有

$$E_{ex} = -\frac{1}{2}\lambda N^2 g^2 S_z^2 \mu_B^2,$$

故

$$\lambda = \frac{2ZJ}{Ng^2\mu_B^2}. \quad (37.17)$$

局域模型中的居里温度 $T_c = \lambda \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{3k}$, 故

$$T_c = \frac{2ZS_z(S_z+1)J}{3k} = \frac{2ZS(S+1)J}{3k}, \quad (37.18)$$

分子场系数和居里温度与交换积分成正比。

这里还要指出一点,交换作用只与自旋取向相关,而不能直接影响轨道磁矩的取向,只有通过自旋-轨道耦合,交换作用才能间接地影响轨道磁矩的取向以及以 J 代表的总磁矩的取向. 式 (37.17) 和式 (37.18) 只限于轨道基本淬灭的情况。

虽然直接交换作用在基本原理上解决了分子场的本质和磁有序的来源问题. 但联系到实际物质时,人们日益发现,对绝大多数磁有序物质,用直接交换作用的模型来解释都有很大的困难. 计算得出, Fe, Co, Ni 金属中的 d 电子间的直接交换积分的理论值远小于实验的要求,无法说明它们的铁磁性来源^[94],而且目前已公认, Fe, Co, Ni 的 $3d$ 电子具有巡游性,局域型直接交换作用是不适用的. 稀土金属的 $4f$ 电子虽局域于离子,但其轨道半径远小于半原子间距,叠交很小,直接交换作用也很小. 对稀土金属的磁有序起主导作用的是下面要介绍的 RKKY 间接交换作用. 在许多化合物中,磁性离子的最近邻常为满壳层的非磁性离子,直接交换作用也不适用。

然而,早在 30 年代由贝特^[95]和斯莱特^[96]提出的直接交换作用与原子间距的关系不断与有关居里温度的实验事实定性吻合,似乎是一个很有用处的设想. 因此将此关系引入在图 37.3 中,此图是基于对直接交换作用的分析而提出的. 从式 (37.8) 可以看到, J 的数值由三项之和决定. 其中含 $\frac{e^2}{r_{12}}$ 的项常为正值. 含 $-\frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}}$

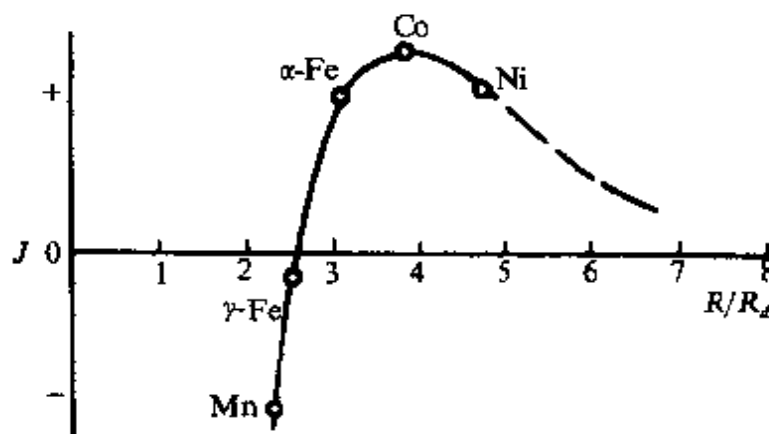


图 37.3 贝特-斯莱特关系曲线。

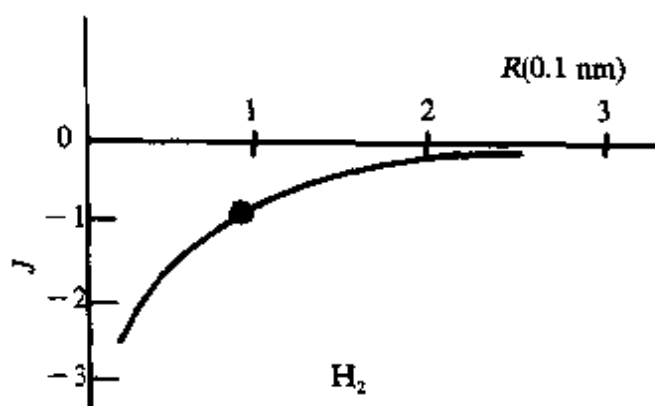


图 37.4 氢分子的交换积分与原子间距的关系。

的积分常为负值. 它们随波函数和原子间距而变. 计算发现, 氢分子的 A 恒为负值, 只是其绝对值随原子间距而迅速减小, 如图 37.4 所示. 但贝特的分析提出, 当原子的未充满壳层电子的角量子数 l 较大时, J 的数值可负可正, 且随原子间距 R 与磁性电子轨道半径 R_d

之比而变. 图 37.3 中, Fe, Co, Ni 具有最佳的 $\frac{R}{R_d}$ 比值, γ -Fe, Mn 和 Cr 的 R/R_d 比过小, $J < 0$. 若通过加压力或合金化使 Fe 的原子间距增大或 Ni 的原子间距减小, 均有利于提高交换积分. 这已为一些实验所证实, 考虑到金属中 d 电子的巡游性, 贝特的曲线需要新的理论给予论证.

(b) 过渡族化合物中的间接交换作用. 许多过渡族化合物为反铁磁体或亚铁磁体, 曾在第三十六章中讨论过. 这些磁有序物质有一个共同的特点, 即磁性阳离子间的距离较大, 且处于基态为非磁性的阴离子 (如 O^{2-} 或 S^{2-} 等) 包围中, 磁性离子间的直接交换作用很小. 而与阳离子的 d 电子云有叠交的阴离子中的电子为满壳层, 如 O^{2-} 为 $2p^6$. 按式 (37.13c), 它们之间的直接交换作用为零. 因此, 不能用直接交换作用来解释这类物质的磁有序. 克喇末^[97] 提出了超交换作用模型, 后来安德森进行了完善^[98]. 超交换作用是一种间接交换作用. 相邻的阳离子通过与中间的阴离子相互作用, 形成共价键或电子的非局域化, 而实现间接交换作用及电子自旋的关联. 这个模型虽然是针对化合物中的局域磁矩提出的, 但其机制对金属亦有启发及某些应用, 如在高温超导材料中及在金属中的虚束缚态间的相互作用中. 这里对其原理作简单介绍.

以 MnO 为例, 其磁性离子 Mn^{2+} 与阴离子 O^{2-} 分别排成面心

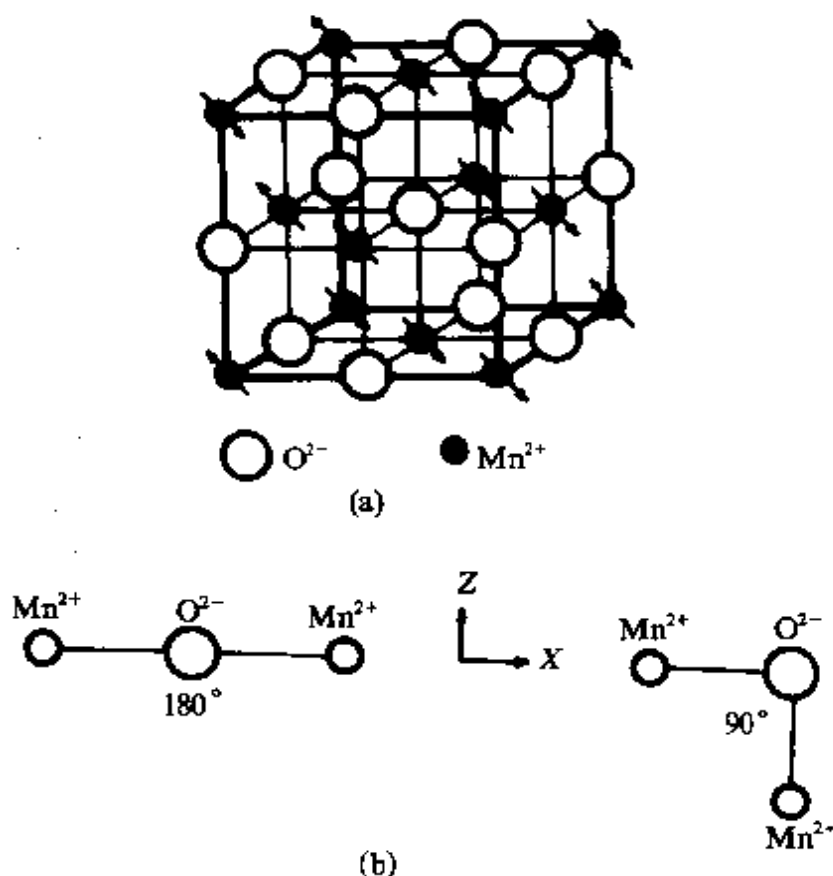


图 37.5 MnO 的结构与磁结构.

立方结构而相互贯穿,如图 37.5 所示.在 T_N 以下, Mn^{2+} 的自旋是这样排列的: Mn^{2+} — O^{2-} — Mn^{2+} 成 180° 排列的两个 Mn^{2+} 离子的磁矩总是反平行的;而成 90° 排列的两个 Mn^{2+} 离子的磁矩取向则不确定,一半平行,一半反平行.说明成 180° 排列的位于 O^{2-} 两侧的 Mn^{2+} 离子间存在着强烈的反铁磁耦合.但是若锰及氧离子均完全处于 Mn^{2+} 和 O^{2-} 的状态,与 Mn 的磁矩相关的交换作用不可能出现.超交换作用的基本概念是这样的:由于离子间电子云的叠交与相互作用,离子状态受到微扰而发生不大的,但能导致间接交换作用的变化.根据微扰理论,这种状态的变化是未微扰系统的激发态混入的结果.若未微扰的基态空间波函数为 u_g ,而 u_i 为第 i 个激发态,则受到微扰发生变化后的新基态波函数可写为

$$u = Au_g + B \sum_i u_i.$$

下面我们将不进入计算,而对微扰过程的图像进行分析.为简单

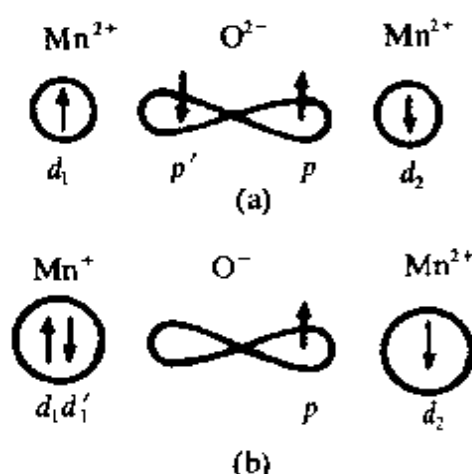


图 37.6 MnO 中的四电子系统.

计,考虑一个由两个锰离子中的各一个 $3d$ 电子, d_1 和 d_2 , 及中间的氧离子的一对 $2p$ 电子, p' 和 p , 组成的四电子系统. 图 37.6(a) 为未微扰前的基态. 两个锰离子间的交换能为零, 锰离子 Mn^{2+} 的自旋没有关联, 自旋单态或三重态的能量简并. (b) 为一个可能的激发态. 氧离子中的一个 p 电子 p' 跃迁到相邻的锰离子中成为 d' , 3 个离子的构型成为 $Mn^{2+}-O-Mn^{2+}$. 在这个激发态中, d_1 和 d' 同处于一个锰离子中, 它们的自旋取向受原子内交换作用的控制并遵守泡利原理, 在一个原子内的交换积分中排斥能 $\frac{e^2}{r_{12}}$ 占主导地位, 因而原子内交换积分为正. 这就是洪德法则第一条, S 最大的来源. 对于 Mn^{2+} 离子, 已有 5 个 $3d$ 电子, 故新进入的电子 d' 与原有电子 d_1 的自旋反平行时能量低. 如图 37.6(b) 所示. 于是氧离子 O^{2-} 中剩余的一个 p 电子的自旋为向上. 这个自旋向上的不对 p 电子与另一侧的 Mn^{2+} 中的电子 d_2 发生直接交换作用. 其交换积分常为负值, 故电子 p 和 d_2 的自旋反平行时能量低. 总的效果是, 在这个激发态中, Mn^{2+} 离子通过相邻的 O^{2-} 离子与另侧的 Mn^{2+} 的自旋相互关联. 最终使新的基态发生反铁磁交换耦合. 根据二级微扰理论计算, 可得到超交换作用的等效交换哈密顿量

$$E_{ex} = -2J_i S_i \cdot S_j, \quad (37.19)$$

式中 J_i 为超交换作用的等效的交换积分

$$J_i = \frac{1}{2} \rho^2 J_d \left[\frac{1}{(\Delta E_1)^2} - \frac{1}{(\Delta E_3)^3} \right], \quad (37.20)$$

ρ 为 p 电子激发为 d 电子的跃迁积分. J_d 为 O^{2-} 中剩余的 p 电子与另侧 Mn^{2+} 中的 d 电子间的直接交换积分. ΔE_3 为电子 p' 跃迁为 d' 态而其自旋与 d_1 平行(三重态)时的能量增加, ΔE_1 为反平行(单态)时的能量增加. 对于 Mn^{2+} 离子, $\Delta E_3 > \Delta E_1$. 如阳离子中

的 d 电子数小于 5 时, $\Delta E_3 < \Delta E_1$.

超交换作用给出以下与实验符合的规律.

(1) 参加超交换作用的二阳离子应均为不满壳层, $S \neq 0$.

(2) 等效超交换积分 $J_i > 0$ 时为铁磁耦合, $J_i < 0$ 时为反铁磁耦合. 由于通常 $J_d < 0$, 故当磁性离子中的 d 电子数 < 5 时为铁磁耦合, ≥ 5 时为反铁磁耦合.

(3) J_i 的绝对值的大小与 ρ 有关. 当阴离子的负电离性变弱或阳离子的低价倾向强时, 有利于 ρ 及 $|J_i|$ 增大. 如 MnO , MnS , MnSe , MnTe 和 MnO , FeO , CoO , NiO 两个系列的 T_N 依次升高.

有一类氧化物, 如 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, 呈现铁磁性及金属导电来源于双交换作用^[99]. 其中 Mn^{3+} 中的一个 d 电子通过相邻的 O^{2-} 转移至相邻的 Mn^{4+} 中, 使两种离子的位置互换而总能量几乎不变化.

(c) 金属中的间接交换作用, RKKY 交换作用 磁有序金属主要有过渡金属, 稀土金属和它们的合金, 前已指出, $d-d$ 电子及 $f-f$ 电子间的直接交换积分很小, 不能解释金属中的磁有序现象. 因而人们提出并发展了另一种交换作用的机制. 金属中的传导电子作为中间媒介, 使局域磁矩间发生间接交换作用^[99]. 这个理论是由茹德曼 (Ruderman) 和基特尔 (Kittel)^[99], 糟谷 (Kasuya) 和芳田 (Yosida)^[100] 先后针对 Ag 和 Mn-Cu 合金的核磁共振线宽和超精细结构发展成型的. 前者是传导电子被核自旋交换极化, 导致核自旋间的间接交换作用; 后者是传导电子被 Mn 的 d 电子交换极化, 导致 d 电子间的间接交换作用. 金属中的这种间接交换作用称为 RKKY 交换作用. 目前, 稀土金属被认为是 RKKY 模型最为适用的物质. 稀土金属中的 $4f$ 电子是十分局域的, 相互叠交很小, 处于 s, p 电子形成的传导电子的包围中.

为了对传导电子极化导致的间接交换作用有一个明白的物理图象, 将式 (37.13) 表示的交换哈密顿量引用到包含了局域磁矩和电子气的系统中. 设离子用 i, j 标记, 其自旋矩表为 S , 传导电子用 m, n 标记, 其自旋矩用 s 表示, 系统的交换哈密顿量可写为

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - 2 \sum_{im} J_{im} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_m - 2 \sum_{mn} J_{mn} \mathbf{s}_m \cdot \mathbf{s}_n, \quad (37.21)$$

J_{ij} , J_{im} 及 J_{mn} 为离子间、离子与传导电子间和传导电子间三种相互作用相应的“交换”常数. 传导电子为非局域的, 其电荷密度分布于整个晶体中, 狄拉克交换哈密顿用于传导电子主要为了给出物理图象. 与上式相应的能量为

$$E = -2 \sum_{ij} J_{ij} \langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle - 2 \sum_{im} J_{im} \langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_m \rangle - 2 \sum_{mn} J_{mn} \langle \mathbf{s}_m \cdot \mathbf{s}_n \rangle.$$

用离子及传导电子的自旋矩的 z 向分量的平均值, 代入上式, 可得

$$E = -zNVJ_{ij}\bar{S}_z^2 - 2NnV^2J_{im}\bar{S}_z\bar{s}_z - n^2V^2J_{mn}\bar{s}_z^2, \quad (37.22)$$

V 为系统的体积, 其中有 NV 个离子和 nV 个传导电子, z 为离子的近邻数. 相对于 \bar{S}_z 求能量极小可确定平衡时传导电子在两种交换作用影响下的自旋极化平均值

$$\frac{\partial E}{\partial \bar{s}_z} = -2NnJ_{im}\bar{S}_z - 2n^2J_{mn}\bar{s}_z = 0,$$

即

$$\bar{s}_z = -\frac{J_{im}}{J_{mn}}N\bar{S}_z. \quad (37.23)$$

代入式(37.22), 可得

$$E = -zNVJ_{ij}\bar{S}_z^2 + N^2V^2\frac{J_{im}^2}{J_{mn}}\bar{S}_z^2. \quad (37.24)$$

与上式相应, 局域磁矩间等效的耦合哈密顿量为

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = -2 \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + 2 \sum_{kl} \frac{J_{im}^2}{J_{mn}} \mathbf{S}_k \cdot \mathbf{S}_l, \quad (37.25)$$

第一个求和项为离子间的直接交换作用, 只对最近邻求和; 第二项为传导电子极化导致的间接交换耦合, 对所有离子对求和. 因此, 当直接交换作用很小时, 这种间接交换作用可能提供一个有用的补充.

式(37.25)中的间接交换作用项, 局域磁矩间的间接交换可发生在无限距离内, 这是不合理的. 这是由于在上面的推导中有一个

隐含的假设,传导电子的交换极化是均匀的.实际上,电子间的交换作用使相同自旋或相反自旋的电子间发生吸引及排斥的作用,传导电子的自旋极化是不均匀的,可以是以波矢为 q 的平面简谐波的傅里叶级数之和.为得到不均匀的传导电子自旋极化及引起的间接交换作用,需要对局域磁矩与传导电子间的相互作用进行二级微扰计算,以获得微扰后的传导电子波函数.用二次量子化方法计算得到如下的间接交换作用的等效交换哈密顿量,

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{ij} J(R_{ij}) \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (37.26)$$

$$J(R_{ij}) = -\frac{3n}{4\pi E_F} |J_{im}|^2 k_F^3 F(2k_F R_{ij}), \quad (37.27)$$

$$F(2k_F R_{ij}) = \frac{2k_F R_{ij} \cos(2k_F R_{ij}) - \sin(2k_F R_{ij})}{(2k_F R_{ij})^4}, \quad (37.28)$$

式中 i, j 对局域磁矩求和, R_{ij} 为两个局域磁矩的距离; J_{im} 为局域磁矩与传导电子间的交换积分; \mathbf{S}_i 和 \mathbf{S}_j 为两个局域磁矩的自旋矢量; E_F 及 k_F 为传导电子的费米能及波矢.

RKKY 间接交换作用理论给出与狄拉克交换哈密顿相似的哈密顿量,式(37.26).但等效交换常数 $J(R_{ij})$ 既不是直接交换积分又不是像在式(37.25)中,在无穷大范围中保持常数,而是两局域磁矩间距离 R_{ij} 的函数,按 R_{ij}^{-3} 衰减,并按 $2k_F$ 作周期性振荡.随 R_{ij} 改变, $J(R_{ij})$ 的符号发生变化.与此相应,在局域磁矩 \mathbf{S}_i 附近的传导电子也发生衰减振荡型的自旋极化,与 $J(R_{ij})$ 的变化相似.自旋极化为

$$\langle \sigma_z \rangle = C \bar{S}_z F(2k_F R_{im}), \quad (37.29)$$

R_{im} 为传导电子自旋密度与局域磁矩的距离.局域磁矩附近传导电子自旋极化密度的分布示于图 37.7(b).这种衰减振荡型分布的物理图象示于图 37.7(a),局域自旋与传导电子间的交换关联使传导电子的基态发生修正,原在费米面以上的状态混入到未微扰前的基态中形成新的基态,在局域磁矩附近的不均匀自旋密度分布为不同波矢的波函数叠加的结果.在局域磁矩处,它们的相位相同而相加,在一定距离后发生干涉而相消.正自旋和负自旋电子的空间分

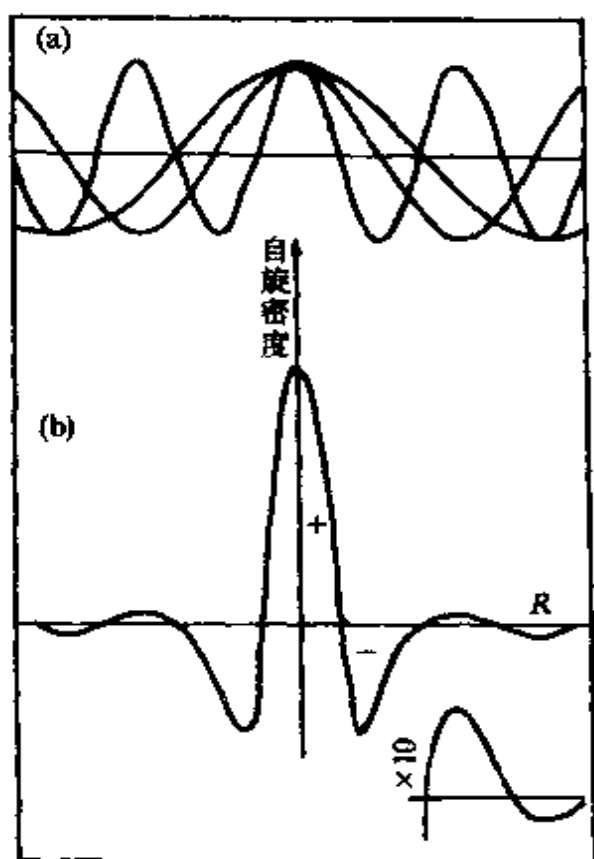


图 37.7 RKKY 交换作用.

(a)局域矩附近传导电子波函数;(b)局域矩附近传导电子自旋极化密度分布.

布相位相反,其结果是自旋密度为衰减振荡型的不均匀分布,而电荷密度保持均匀分布.

RKKY 交换作用的最重要的特点如下:(1)交换耦合为长程的,耦合长度远大于直接交换作用要求的波函数直接叠交的原子间距;(2)原子间距相对于传导电子自旋密度周期分布的微小变化可能使间接交换强度发生大的变化甚至改变符号.

稀土金属的多样性的磁结构,如螺旋型磁结构等为 RKKY 交换作用的重要实验证据.在 § 36.2(d)中曾论及,稀土金属中的螺旋磁性的解释,要求最近邻及次近邻间的

交换作用符号相反而强度合适. RKKY 交换作用提供了理论根据. 稀释磁性合金的自旋玻璃等转变是 RKKY 交换作用的另一有力的实验证据. 在 Mn-Cu 合金中,当含 Mn 量低达 0.01% 原子浓度时,在低温下仍观察到自旋玻璃的转变. 在这样低的浓度的合金中,每个 Mn 原子平均被 10^4 个 Cu 原子包围. 对于 fcc 结构,相当于 2500 个单胞. 交换作用的距离相当于晶格常数的 13 倍. 用 Cu^{63} 核磁共振直接测量出在冻结温度之下 Mn 离子周围不同距离处超精细场及自旋极化密度振荡型的变化. 芳田最早将此理论用于这个合金系^[100]. 后来在 Fe-Cu, Mn-Cu 和 Co-Cu 合金中都观察到 Cu^{63} 核磁共振的附加奈特位移,证明了磁性杂质附近传导电子自旋极化的振荡型分布^[101]. 最近,在稀土多层膜及过渡金属多层膜中观察到一个相当普遍的现象. 几乎所有的过渡族金属及一些正

常金属在多层膜均能传播交换作用,将两侧的铁磁层耦合起来.非铁磁层传播交换作用的距离可以长达 3nm 以上,且随非铁磁层厚度变化交替地出现铁磁及反铁磁耦合,即交换耦合常数呈衰减振荡型变化^[30].在 Fe/Cu 多层膜中用 Cu⁶³核磁共振观察到与铜中传导电子自旋极化相应的附加奈特位移,呈正、负振荡型分布^[102].RKKY 交换作用在层间耦合机制的研究中进一步发展.

(d) 巡游电子交换作用^[18] 过渡金属中有 5 个磁有序金属,即 Fe,Co,Ni,Mn,Cr,还有大量磁性合金.它们最早受到多方面研究,并有极广的应用.它们的磁性起源及交换作用机制最为复杂,迄今仍不能认为已经研究清楚.

对过渡族金属的交换作用的解释,历来有两种不同的出发点及模型,即局域模型和巡游电子模型,*d* 电子参与传导,形成费米面等实验事实及巡游电子理论的发展与成就使巡游模型日益成为主流.

任一多电子系统,由于总波函数的反对称性,都存在着交换作用.两种情况的交换作用可较为严格地进行处理,即完全局域电子和完全自由电子.后者为巡游电子中最为简单的情况.其实,当讨论交换作用时总是在考虑一个多电子系统.交换相关和库仑相关使电子不完全自由,故称为准自由电子为宜.

巡游电子的单电子理论建立在这样的初始模型上.设一个电子在晶格正离子的周期势场 $V(r)$ 中运动,其他电子均匀分布.单电子波函数为如下薛定谔方程的解:

$$\mathcal{H} U(r) = [T + V(r)] U(r) = EU(r), \quad (37.30)$$

T 为电子动能算符,本征能量 E_n 与波函数 $U_n(r)$ 相应. $U(r)$ 的一般形式取布洛赫函数

$$U_k(r) = B_k(r) e^{-2\pi i k \cdot r}, \quad (37.31)$$

指数部分表示以波长为 $\frac{2\pi}{k}$ 的平面波,其振幅为受周期势场的影响呈周期性调制的 $B_k(r)$.以此为出发点,下面对两种极端情况进行讨论.

(1) 准自由电子. 设电子的动能远超过周期势场 $V(\mathbf{r})$, 可将周期势近似为一个均匀分布的正电荷的均匀势. 式(37.31)中的振幅近似为一个常数 $B = \frac{1}{\sqrt{V}}$, V 为系统的体积. 自由电子的单电子波函数为

$$U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = B e^{-2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}. \quad (37.32)$$

本征能量依赖于 \mathbf{k} , 为

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}. \quad (37.33)$$

为了计算自由电子间的交换作用, 必须考虑由自由电子组成的多电子系统. 多电子系统的总波函数为单电子波函数的反对称组合, 可用斯莱特行列式表示. 总波函数为

$$\Psi = N_N \sum_p (-1)^p P_p \Psi_p, \quad (37.34a)$$

$$\Psi_p = \phi_{k_1}(r_1) \phi_{k_2}(r_2) \cdots \phi_{k_i}(r_i) \cdots \phi_{k_N}(r_N),$$

$\phi_{k_i}(r_i)$ 为单电子波函数, N_N 为归一化因子, 电子总数为 N , $\phi_{k_i}(r_i)$ 为空间及自旋波函数的乘积

$$\phi_{k_i}(r_i) = U_{k_i}(r_i) \chi_{\sigma}(s_i). \quad (37.34b)$$

多电子系统的总哈密顿量为式(37.30)中的哈密顿量的总和与电子间相互作用能 $\frac{e^2}{r_{nm}}$ 之和

$$\mathcal{H}_T = \sum_n [T_n + V_n(r_n)] + \frac{e^2}{2} \sum_{nm} \frac{1}{r_{nm}}, \quad (37.35)$$

式中 $r_{nm} = |\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m|$ 为电子 n 及 m 的间距. 系统的总能量为

$$E_T = \int \Psi \mathcal{H}_T \Psi^* d\tau. \quad (37.36a)$$

可以证明, 当单电子波函数为正交函数时

$$E_T = E_0 + C - J, \quad (37.36b)$$

其中 E_0 为单电子能量之和, C 及 J 分别为自由电子气中的库仑作用能及交换能. 它们均可表为处于不同状态下电子对间相互作用能之和^[15]

$$C = \sum_{ij} C_{ij} = \sum_{ij} \int U_{k_i}^*(r_n) U_{k_j}^*(r_m) \frac{e^2}{r_{nm}} U_{k_i}(r_n) U_{k_j}(r_m) d\tau, \quad (37.37)$$

$$J = \sum_{ij} J_{ij} = \sum_{ij} \int U_{k_i}^*(r_n) U_{k_j}^*(r_m) \frac{e^2}{r_{nm}} U_{k_j}(r_n) U_{k_i}(r_m) d\tau, \quad (37.38)$$

式中 $U_{k_i}(r_n)$ 为单电子空间波函数, 式(37.32); $d\tau$ 相应于 $3N$ 空间坐标; C 的表式对所有电子对求和, J 的表式只对自旋相互平行的电子对求和, 故记为 \sum' , 可以证明, 自旋相互反平行的电子对间的交换能 J_{ij} 的总和为零. 将自由电子的单电子空间波函数式(37.32)代入上两式, 得到

$$C_{ij} = \frac{e^2}{V^2} \int \frac{d\tau_n d\tau_m}{r_{nm}},$$

为均匀分布的电荷的自能, 与 k_i 和 k_j 无关. 由于交换能只对自旋同号的电子对求和, 可将电子分为正自旋和负自旋两组, 并设正、负自旋的电子数分别为 N^+ 与 N^- , $N = N^+ + N^-$. $0K$ 时, 它们占据的最高能量及相应的波数分别为 E_F^+ 和 k_F^+ , 则交换能为两组电子交换能之和. 以正自旋电子为例, 则

$$\begin{aligned} J^+ &= \frac{1}{V^2} \sum_{k_i, k_j} \int \frac{e^2}{r_{nm}} (e^{2\pi i k_i \cdot r_n}) (e^{2\pi i k_j \cdot r_m}) (e^{-2\pi i k_j \cdot r_n}) (e^{-2\pi i k_i \cdot r_m}) d\tau \\ &= \frac{1}{V^2} \sum_{k_i, k_j} \int \frac{e^2}{r_{nm}} e^{-2\pi i (k_j - k_i) \cdot r_{nm}} d\tau, \end{aligned}$$

k_i 和 k_j 从 0 变到 k_F^+ . 对于宏观样品, 将 k 值看作连续, 用积分代替求和,

$$J^+ = \frac{1}{V^2} \int \frac{e^2}{r_{nm}} e^{-2\pi i (k_j - k_i) \cdot r_{nm}} N(k_i) N(k_j) dk_i dk_j d\tau_n d\tau_m,$$

式中 $N(k)dk = \frac{2}{\pi^2} V k^2 dk$, 为 dk 范围中的状态数. 经计算得到^[15]

$$J^+ = \frac{V}{4\pi^3} k_F^4.$$

同理

$$J^- = \frac{V}{4\pi^3} k_F^4.$$

将 k_F 与 N^{\pm} 的关系代入, 可得

$$J = J^+ + J^- = -\frac{3^{4/3}}{(4\pi V)^{1/3}} [(N^+)^{4/3} + (N^-)^{4/3}]. \quad (37.39)$$

上式给出的自由电子中的交换能为正值, 其数值依赖于磁化. 无磁化时, $N^+ = N^- = N/2$; 完全磁化时, $N^+ = N, N^- = 0$. 代入上式, 比较完全磁化和无磁化时, 根据式(37.36')算出的能量, 得到了一个显然不合理的结论: 自由电子气呈现铁磁性的条件是极低的自由电子浓度, 说明自由电子模型过于简化.

(2) 紧束缚巡游电子. 过渡金属的 d 电子处于窄能带中, 更近似于紧束缚巡游电子. 由于电子的动能不高, 在巡游过程中有更多的时间或概率陷入到离子的位阱中, 但又不断地穿越位垒进行巡游. 作为近似, 可用原子轨道线性组合(LCAO)方法建立巡游电子的单电子波函数, 亦即束缚电子布洛赫函数

$$U_k(\mathbf{r}) = N^{-1/2} \sum_j e^{-2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j), \quad (37.40)$$

式中对所有晶格格点 j 求和, ϕ 为相同的原子波函数, \mathbf{R}_j 为格点的坐标, \mathbf{r} 为单电子坐标. 指数因子为各个格点上 ϕ 的位相. N 为电子数. 多电子系的总波函数为由式(37.40)表示的单电子空间波函数组成的斯莱特行列式. 按式(37.34)至式(36.36)相似的方法, 可求出多电子系统的总能量 E_T . 计算结果表明, 系统的库仑能 C 及交换能 J 均由下列几种电子对间相互作用能组成:

$$\left. \begin{aligned} I_0 &= \int \frac{e^2}{r_{nm}} |\phi_i(r_n)|^2 |\phi_i(r_m)|^2 d\tau_n d\tau_m, \\ I_1 &= \int \frac{e^2}{r_{nm}} |\phi_i(r_n)|^2 |\phi_j(r_m)|^2 d\tau_n d\tau_m, \\ I_2 &= \int \frac{e^2}{r_{nm}} |\phi_i(r_n)|^2 \phi_i^*(r_m) \phi_j(r_m) d\tau_n d\tau_m, \\ I_3 &= \int \frac{e^2}{r_{nm}} \phi_i^*(r_n) \phi_i(r_n) \phi_j^*(r_m) \phi_j(r_m) d\tau_n d\tau_m, \end{aligned} \right\} \quad (37.41)$$

其中 I_0 为原子内库仑作用能, 相应于两个电子 n 和 m 处于一个原子 i 中时的电子云间的排斥能; I_1 为原子间的库仑作用能; I_2 及 I_3 均与原子 i 和 j 间的函数重叠有关. 对于过渡族金属, d 电子有五个波函数, 均进入斯莱特行列式. 组成多电子系统交换能的还有原子内 d 电子间的库仑能与原子内交换积分, 分别为

$$\left. \begin{aligned} I_{dd'}^C &= \int \frac{e^2}{r_{nm}} \phi_d^*(r_n) \phi_d^*(r_m) \phi_d(r_n) \phi_d(r_m) d\tau_n d\tau_m, \\ I_{dd'}^x &= \int \frac{e^2}{r_{nm}} \phi_d^*(r_n) \phi_d^*(r_m) \phi_d(r_n) \phi_d(r_m) d\tau_n d\tau_m. \end{aligned} \right\} \quad (37.42)$$

后者又称为洪德法则交换积分. 因为正是这项原子内交换积分导致了洪德法则第一条, S 最大的规律.

以上简单的紧束缚巡游电子理论给出的重要结论是, 作为巡游电子集合体的过渡金属中的交换能由多种电子对间的相互作用能组成. 目前公认的主要的组成部分按其强度的大小为顺序, 大体为^[52]

- (i) 原子内库仑作用能, 如上述的 I_0 及 $I_{dd'}^C$.
- (ii) 原子内交换作用能, 如 $I_{dd'}^x$.
- (iii) 原子间库仑作用能, 如 I_1 主要是指最近邻原子.
- (iv) 原子间的交换作用能, 如 I_2 和 I_3 , 主要指近邻原子间.

前已指出, 过渡金属中相邻原子间 $3d$ 电子的直接交换作用很小, 故以前三种相互作用为主, 各种相互作用的贡献为上述积分乘以相应原子状态的权重或概率. 原子内库仑作用及交换作用能均为正值且数值较大, 因此巡游电子模型中的交换作用的强度是可以解释过渡金属中铁磁性的来源.

上面讨论的巡游电子理论是一种简化的物理图象. 其结果远不精确. 首先, 上述模型中没有考虑库仑相关及交换相关对电子态的影响, 因而交换能的估计值偏高. 另一方面, 要得到与实际金属性能可以对比的理论计算结果, 必须有较为精确的对实际金属能带结构的计算, 并根据实际金属的特点寻求得到合适的布洛赫函数的方法. 这两方面是相互联系的, 均在近几十年取得很大进展.

在金属能带计算方面,除紧束缚近似外还有元胞法,丸盒势模型,正交平面波法,缀加平面波法,赝势法,格林函数或 KKR 法等^[103],以及上述方法的适当结合。

在考虑电子间相互作用对电子态的影响方面,哈特利-福克近似将代表电子间相互作用的平均效应的势包括在薛定谔方程中,以自洽的方法寻求合适的波函数,但没有包括电子间相互作用导致的运动相关。

赫巴德对窄能带中电子的相关效应进行了系统的研究^[104],在赫巴德模型中,金属中电子间的相互作用作为多体问题处理,近似地只保留窄能带中强大的原子内相互作用,给出了包含了电子间相互作用的哈密顿量的二次量子化表式,被称为赫巴德哈密顿量。多电子体系的总哈密顿量仍如式(37.35)表示, E_k 和 ψ_k 为能带电子的能量和布洛赫波函数,设为哈特利-福克近似的计算结果,在布洛赫表象中相互作用哈密顿量的二次量子化表示式为

$$\mathcal{H} = \sum_{k\sigma} E_k C_{k\sigma}^\dagger C_{k\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{k_1 k_2 k'_1 k'_2} \sum_{\sigma\sigma'} \langle k_1, k_2 | \frac{e^2}{|r-r'|} | k'_1, k'_2 \rangle C_{k_1\sigma}^\dagger C_{k_2\sigma'}^\dagger C_{k'_1\sigma} C_{k'_2\sigma'} \quad (37.43)$$

$C_{k\sigma}^\dagger$ 和 $C_{k\sigma}$ 代表布洛赫轨道上 σ 自旋电子的产生和湮没算符,而

$$\langle k_1, k_2 | \frac{e^2}{|r-r'|} | k'_1, k'_2 \rangle = e^2 \int \frac{\psi_{k_1}^*(r') \psi_{k_2}^*(r) \psi_{k'_1}(r) \psi_{k'_2}(r')}{|r-r'|}.$$

式(37.43)中第一项为通常的能带电子的能量,第二项为电子相互作用能。哈密顿量中包含了布洛赫函数及相应的互作用能,因而计入了相关效应。用赫巴德模型分析铁磁性出现的条件时,得到比哈特利-福克更合理的结果。

60 年代以来,局域密度泛函理论得到发展^[105],用以处理电子系统中的相互作用特别是电子间的交换与相关效应。70 年代来,基于较为可靠的理论方法上的对于多种金属的能带结构和交换作用的理论计算已出现在文献上。对过渡金属中交换作用的来源和数值亦不断有文献给予评论^[52]。文献[60]给出了基于丸盒势模型和局域密度泛函理论的对 32 个金属元素的能带电子结构包括交

换相关积分的计算结果. 各金属的能态密度和交换积分值示于表 36.5 及图 36.14 中.

以上我们讨论了交换作用的四种机制: 海森伯局域电子直接交换作用, 超交换作用, RKKY 交换作用和巡游电子交换作用. 虽然它们是针对不同情况的不同模型与机制, 但它们之间有联系, 且在适用范围上有重叠. 图 37.8 示出的是四种交换作用的相互关系和适用范围

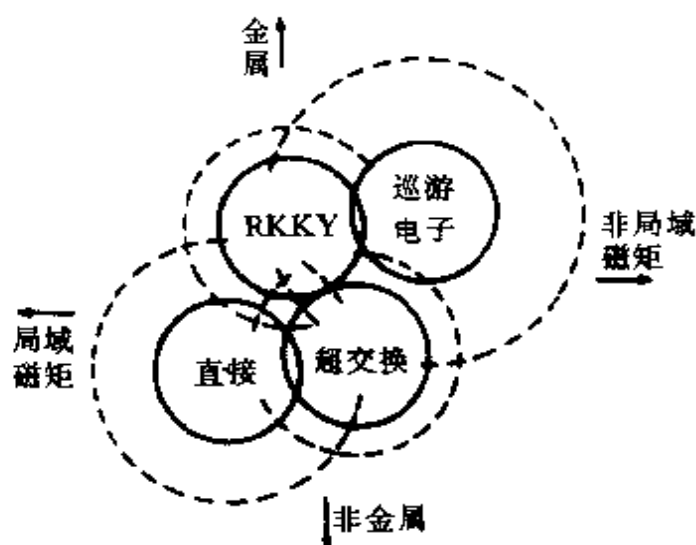


图 37.8 四种交换作用的相互关系.

范围^[21]的示意图. 图中的实线圆表示各种交换作用的主要适用范围, 虚线圆为可能的应用范围. 严格地说, 在实际物质中几种交换作用可能同时存在, 相互叠加. 对于过渡金属, 原则上巡游电子交换作用最为合适. 但在若干场合, RKKY 交换作用对过渡金属及合金颇为成功. 最初, 提出 RKKY 理论的实验根据之一即为含过渡元素的 MnCu 合金的磁性. 最近将 RKKY 交换作用应用于过渡金属多层膜中的层间耦合问题得到了理论与实验颇为一致的结果^[106]. 这意味着在金属或合金中过渡族原子具有局域磁矩. 过渡金属中的局域磁矩是巡游模型提出的一个热门话题. 中子散射的实验虽然可提供过渡金属中的局域自旋密度, 但那只是自旋密度分布概率. 从理论上讲, 紧束缚近似以及一般的布洛赫函数本身就既反映巡游性又反映原子性. 如再精确地考虑到 s - d 交换作用及强的关联效应, 巡游中的 s 及 d 电子总是有很大的概率及时间处于过渡元素的原子核周围. 尽管这些局域在原子核周围的巡游电子不断地巡游与交换, 但从概率的意义上看确实存在着局域磁矩. 赫巴德对此有精辟的论述^[104], 安德森对金属中的局域矩进行了系统的研究^[107].

历史上局域磁矩理论因不适合于过渡金属铁磁性曾进行了不断的改进,如引入电子在原子间跳跃的机制.而在巡游电子模型中又不断引入强烈的相关而使巡游电子理论中包含了更多的局域成分.这是因为过渡金属本身兼有局域及巡游的性质,使过渡金属铁磁性成为难以驾驭的课题.

§ 37.2 饱和磁化强度与居里温度

强磁体的饱和磁化强度 M_s 和居里温度 T_c 为其内禀磁性的两个重要的特征参量,它们由物质的成分和晶体结构决定.一般说,对微结构变化不敏感.室温下的 M_s 值在实用上很重要,但更本征的是绝对零度下的饱和磁化强度 M_0 .表 37.1 列出一些代表性强磁物质的数据(参看表 36.1,表 36.2,表 36.3),在文献[9, 51]中有较详细的数据.

表 37.1 一些强磁物质的饱和磁化强度和居里温度

物 质	M_s (室温) (10^3 A/m)	M_0 (0K) (10^3 A/m)	ρ_s (μ_B /原子或分子)	T_c (K)
Fe	1707	1743	2.216	1043
Co	1400	1447	1.715	1395
Ni	485	521	0.616	631
Gd	--	1980	7.55	293
Dy		2920	10.2	88
MnBi	620	680	3.52	630
Cu_2MnAl	430	(580)	(4.0)	603
CuMnIn	500	(600)	(4.0)	506
MnAs	670	870	3.4	318
MnB	147		--	532
Mn_4N	183		0.24	745
MnSb	710		3.53	587
CrTe	240	--	2.39	336
CrO_2	515	--	2.03	386
EuO		1920	6.8	69
MnFe_2O_4	410		5.0	573
Fe_3O_4	480		4.1	858
$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	130	200	5.0	560

(a) 饱和磁化强度 磁化强度为磁场和温度的函数, $M = M(T, H)$. 实验上精确地测量 M_0 和 p_s 是很重要的, 一般需要通过两次外插. 首先需要得到高场磁化曲线, $M(T, H) - H$, 用外插的方法确定 $H = 0$ 时的饱和磁化强度 $M_s(T, 0)$, $M_s(T, 0)$ 即为该温度下的自发磁化强度〔详见 § 38.4(d)〕. 然后按低温下 $M_s(T) - T$ 的关系外插到 $T \rightarrow 0$, 从而得 M_0 . 按式(36.7)的定义

$$M_0 = N g_s J \mu_B = N p_s \mu_B,$$

$$p_s = \frac{M_0}{N \mu_B} = \frac{M_0}{N_A \mu_B} \frac{A}{\rho} = \frac{M_0}{5587} \frac{A}{\rho}, \quad (37.44)$$

式中 N_A 为阿伏伽德罗常量, A 为原子量, ρ 为密度, 对于金属, 上式代表每原子的平均饱和玻尔磁子数.

关于单元素金属的饱和磁化强度的数值和解释在 § 35.1 中已经给出, 本节将介绍一些合金的情况, 图 37.9 和图 37.10 示出 Ni-Cu 合金的 p_s 和 T_c 与含 Cu 量的关系. 它们均呈线性关系, 当含 Cu 的原子百分比 $x \simeq 0.53$ 时, 合金的 p_s 及 T_c 均趋于零. 这个关系可以用刚带模型解释, Ni-Cu 合金形成无限固溶体. 设合金具有一个共有的基本不随成分改变的 d 电子能带, $x=0$ 时即为纯 Ni 的能带, 其正自旋次带填满, 每原子 5 个电子, 负自旋次带的空穴数即为 Ni 的饱和玻尔磁子数 p_{sNi} . Cu 原子的 $3d+4s$ 电子数比 Ni 的多一个. 设这个电子填入空穴, 则合金的 p_s 值为 $p_s = p_{sNi} - x$, 为线性关系, 这个原理可以推广到其他一些 Ni 合金, 令 v 为溶质原子的价电子数或溶质原子与 Ni 原子的 $3d+4s$ 电子数之差, 则

$$p_s = p_{sNi} - vx. \quad (37.45)$$

Cu 的 $v=1$, Zn, Al, Si, Sn 和 Sb 的 v 值分别为 2, 3, 4, 5, Fe,

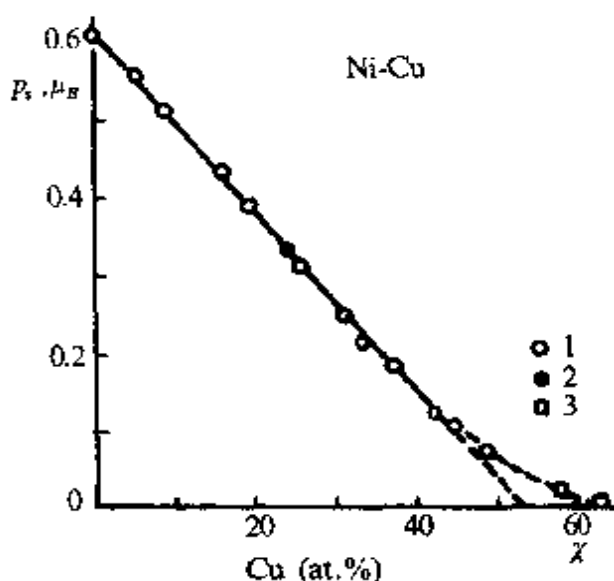


图 37.9 Ni-Cu 合金的 p_s 与成分的关系 (1, 2, 3 为不同来源).

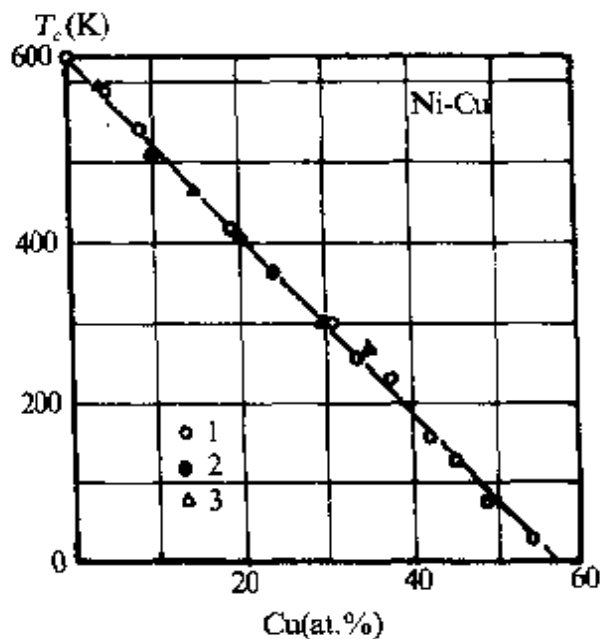


图 37.10 Ni-Cu 合金的 T_c 与成分的关系
(1, 2, 3 为不同来源).

Co, Mn 的 v 为负值. 一些 Ni 合金的 p_s 与成分的关系如图 37.11 所示. 只有合金有刚带模型的特点, 且当 x 不大时才有这种线性关系. Fe 合金则没有如此简单的关系. 中子衍射发现, Ni 的自旋密度分布具有扩展型的特点, 而 Fe 的自旋密度分布具有明显的局域特点.

Fe, Co 和 Ni 之间或与其他 3d 过渡族金属形成的固溶二元合金的平均饱和磁矩常服从斯莱特-泡林曲线^[108]. 图

37.12 和图 37.13 分别相应于

面心立方及体心立方合金^[109]. 图 37.12 中的一个突出的特点是一些合金在相当大的成分范围中的 p_s 与每原子平均 3d+4s 电子数的关系处于一条斜率约为 1 的直线上. 这亦可用刚带模型给予解释. 合金中的两种原子共有能带, 其费米面随每原子平均 3d+4s 电子数而变化. 面心立方的 Ni 和 Co 的正自旋次带均被填满, p_s 决定于负自旋次带中的空穴数. 故合金的 p_s 可以用与式 (37.45) 类似的关系解释. 一些合金, 如 V, Cr, Mn 合金和含 Fe 较高的 Ni-Fe 合金的 p_s 与图中的共同直线偏离. 说明这些溶质原子与基质原子没有形成共同的能带. 溶质原子磁矩具有局域的特征, 与基质原子发生交换相关. 中子衍射证实了一些合金中的局域磁矩特征. 夫里德耳^[110]提出了另一个重要机制. V, Cr 等合金元素在 Fe, Co, Ni 为基质的合金中形成一个束缚态. 其能量与基质的 3d 带分离, 且移动到高于费米面的位置而处于高能态. 这种分离开的杂质束缚态中的电子可运动至基质 3d 带的空穴中, 从而改变了基质及合金的 p_s . 依此思路已形成相当完整的合金磁性理论^[21, 22]. 含 Mn 及 Fe 较多的 Ni-Mn 及 Ni-Fe 合金, 其 p_s 剧烈下降的原因可能是

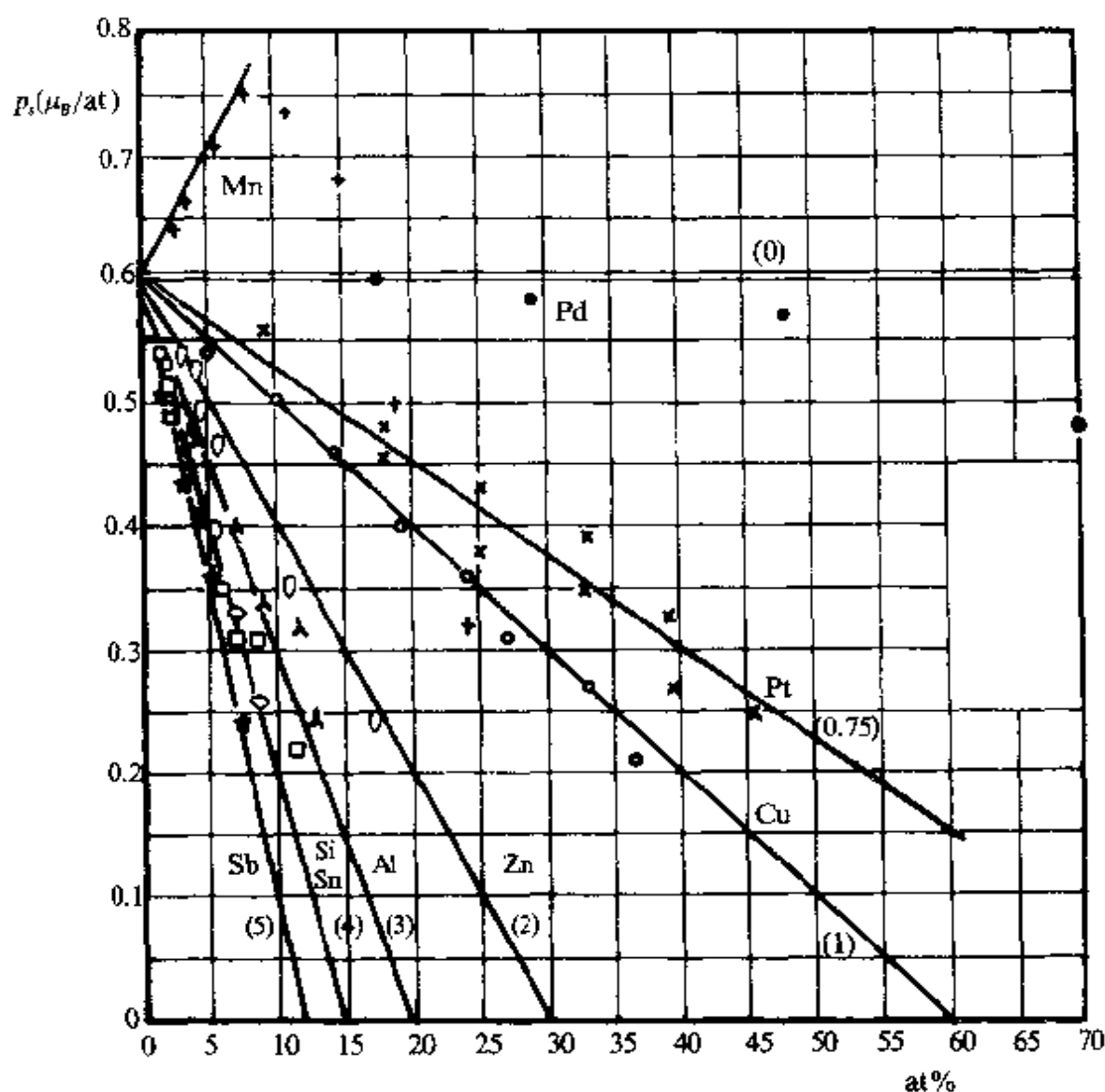


图 37.11 Ni 合金的 p_s 与成分的关系。

由于溶质原子磁矩与基质呈反铁磁耦合所致,前者已被中子衍射证实,图 37.13 示出体心立方合金系的 p_s ,包括高 M_s 的 Fe-Co 合金系,机制较面心立方复杂。

对 Fe,Co,Ni 之间的二元合金的中子衍射的研究证明了合金中局域矩的存在,而且这些原子的局域矩的数值与平均 p_s 有很大差别^[11]。Co-Ni 合金中,Co 和 Ni 离子的磁矩与纯金属中的数值相近,且几乎不随成分变化,但均与合金的平均 p_s 远不相同,Fe-Ni 合金亦相似,Fe-Co 合金则颇为特殊,Co 离子的磁矩与纯 Co 的原子磁矩接近,且不随成分变化,但 Fe 离子磁矩则随合金的含 Co 量

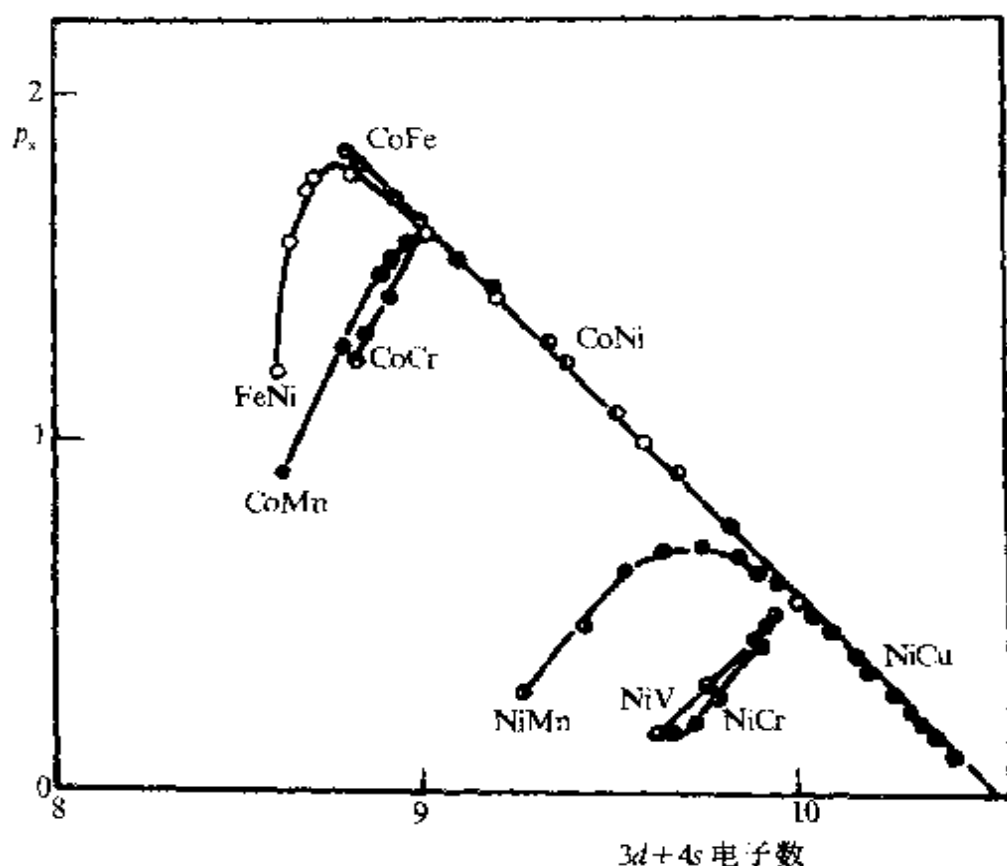


图 37.12 fcc 二元合金的 p_s 与平均 $3d+4s$ 电子数的关系。

增加而增大. 当含 Co 量等于或大于 50% 时, p_{Fe} 增加至 $2.9\mu_B$. 中子衍射的这些结果与电能带理论所得出的结果并不矛盾. 能带模型并不排除金属中巡游电子中的局域磁矩.

过渡金属和稀土金属之间及与其他金属形成多种合金和金属间化合物, 表现出多种磁性, 堪称丰富多采, 引人入胜^[9,51,112]. 近期, 稀土与过渡族和稀土与正常金属的化合物和合金受到特别的重视. 稀土原子共有 14 个 $4f$ 轨道, 原子固有磁矩的可能值比过渡族的大. $4f$ 电子的轨道均未淬灭, 与晶格有较强的耦合, 导致强的磁各向异性. 这两个特点在应用上很有吸引力. 但稀土金属的居里点均较低, 因其 RKKY 交换作用较低. 为提高居里点, 发展有实用价值的材料, 对稀土-过渡金属合金和化合物进行了大量研究, 以利用 $3d$ 族中较强的交换作用提高合金的居里点, 结果是成功的. 一些稀土-过渡族金属间化合物的数据列于表 37.2 中.

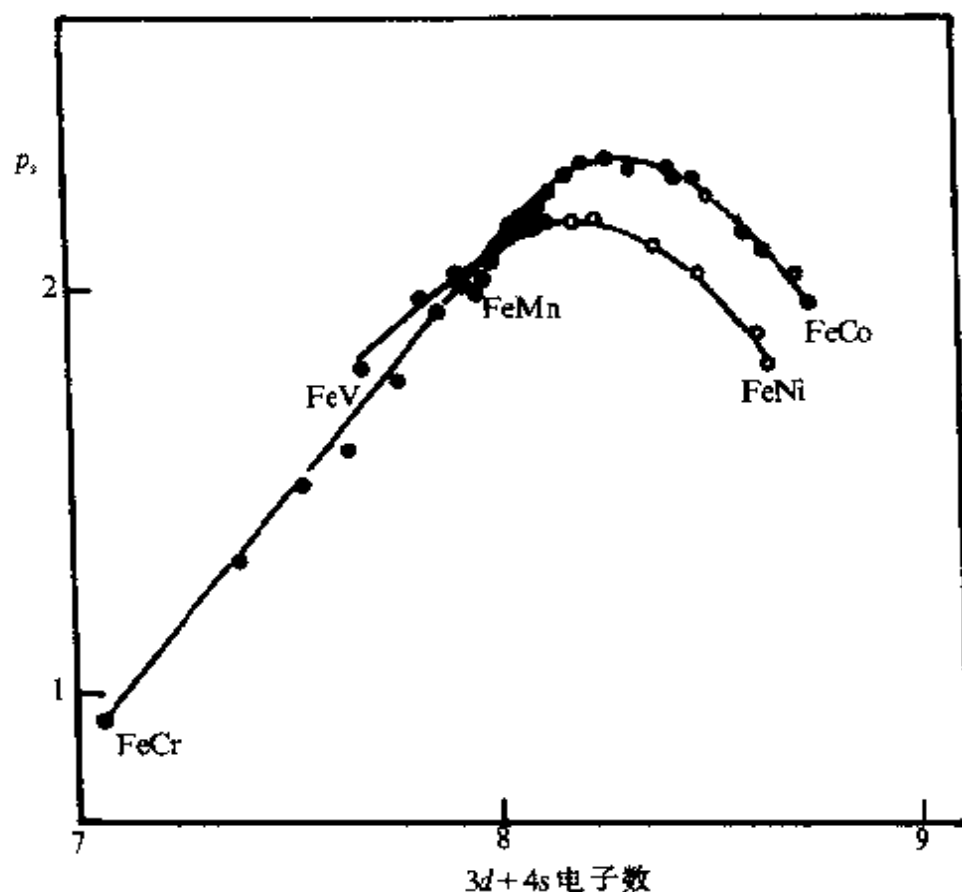


图 37.13 bcc 二元合金的 p_s 与平均 $3d+4s$ 电子数的关系.

表 37.2 一些稀土-过渡族化合物的性能^[54,113,114]

化合物	$T_c(K)$	室温 $M_s(\times 10^{-4}T)$	$p_s(\mu_B/\text{分子})$	晶体结构
CeFe ₂	878		6.97	MgCu ₂
SmCo ₂	203		1.7	MgCu ₂
GdCo ₂	412		4.8	MgCu ₂
SmCo ₅	997	0.965		CaCu ₂
Sm ₂ Co ₁₇	920	1.2		Th ₂ Zn ₁₇
Gd ₂ Co ₁₇	930	0.73		Th ₂ Zn ₁₇
Nd ₂ Fe ₁₄ B	588	1.60	37.6	
NdTiFe ₁₁	570	$\sigma_s = 133(emu/g)$		ThMn ₁₂
NdTiFe ₁₁ N _x	740	$\sigma_s = 145(emu/g)$		ThMn ₁₂
Y ₂ Fe ₁₇	330		2.0/铁原子	Th ₂ Zn ₁₇
Y ₂ Fe ₁₇ N _{2.4}	723		2.2/铁原子	同上
Ho ₂ Fe ₁₇	327			同上
Ho ₂ Fe ₁₇ C _{2.5}	675		17.1	同上

一些重要的稀土-Fe,Co 化合物的室温饱和磁化强度示于图

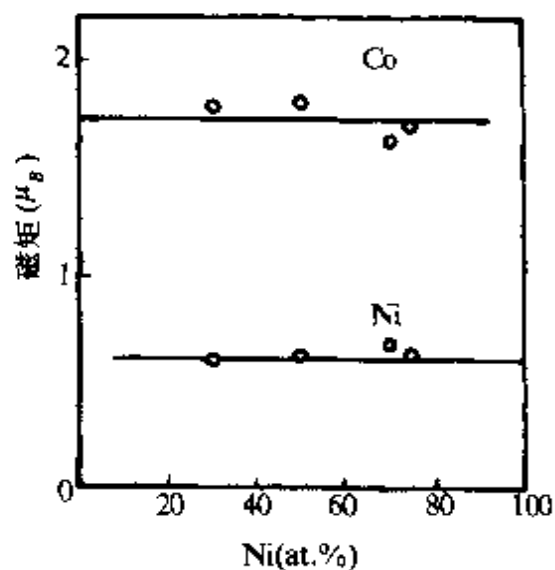


图 37.14 Co-Ni 合金中的 Co 和 Ni 离子磁矩与成分的关系。

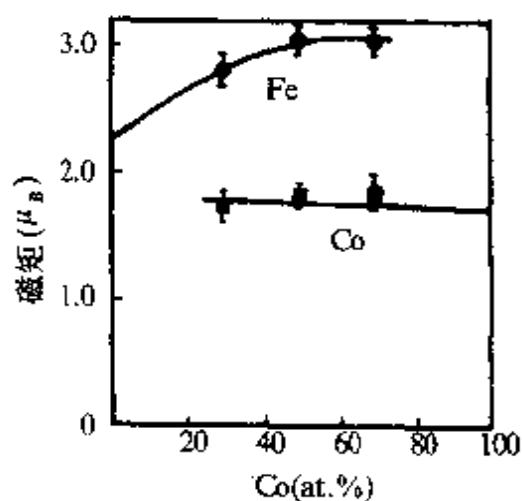


图 37.15 Fe-Co 合金中的 Fe 和 Co 离子磁矩与成分的关系。

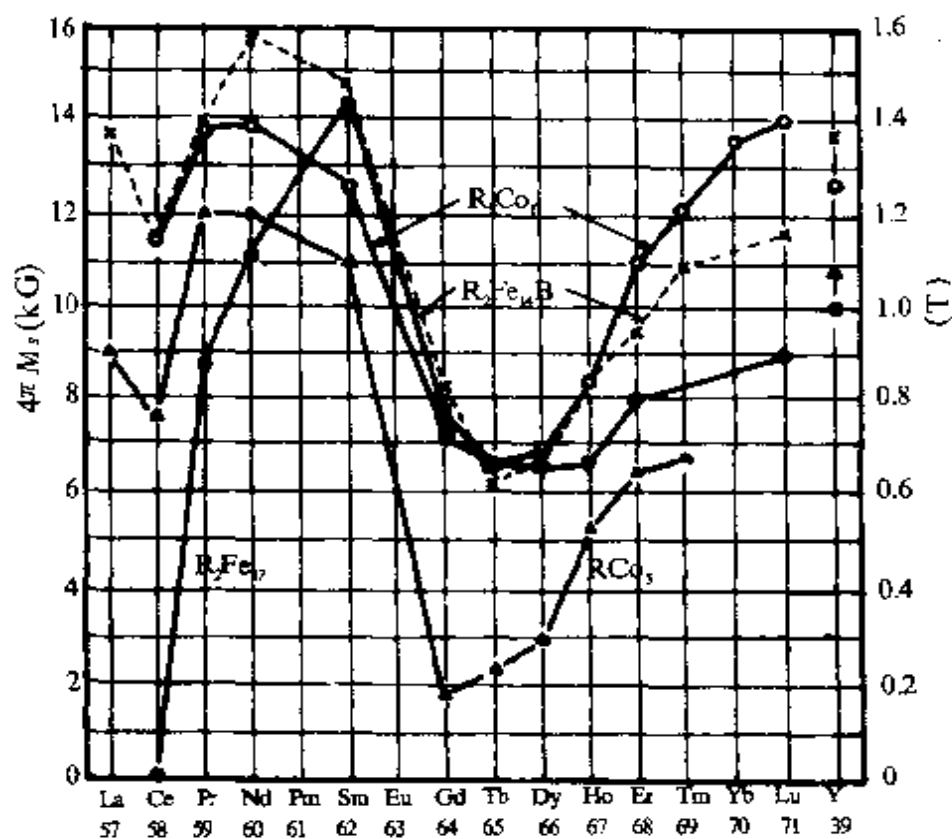


图 37.16 一些稀土-Fe, Co 化合物的室温饱和磁化强度。

37.16^[113]. 由于轻稀土与过渡族金属次晶格的磁矩为平行排列, 而重稀土则为反平行排列, 重稀土化合物的饱和磁化强度明显低于

轻稀土化合物,而重稀土金属本身恰具有高的原子磁矩及次晶格饱和磁化强度.

(b)居里温度 强磁居里温度是一个实际应用上重要的基本物理量.实验上常用磁测量方法来确定居里温度,将居里点附近的 M_s-T 关系外插到 M_s 趋于零,如图 37.17 所示.图中采用单位质量的磁化强度 σ .若合金含有两个强磁相,其 $\sigma-T$ 曲线上显示出两个居里温度 T_{c1} 和 T_{c2} ,如图 37.18 所示.如合金中各种可能的相的 T_c

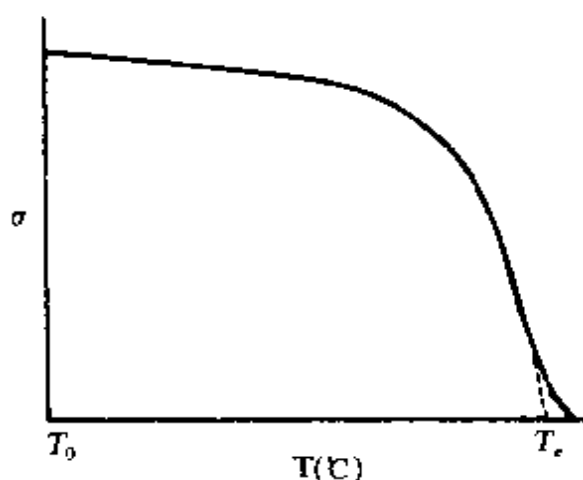


图 37.17 外插法求居里温度.

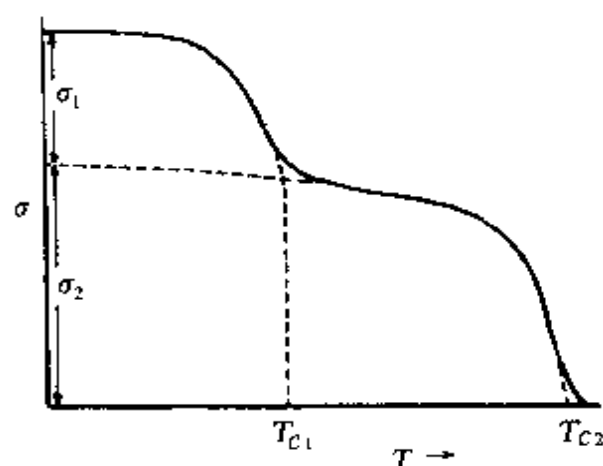


图 37.18 含两个铁磁相的合金的 $\sigma-T$ 曲线.

及 σ_s 已知,则可以在 $\sigma-T$ 曲线上确定 T_{c1} 和 T_{c2} 以及 σ_1 和 σ_2 ,进一步确定合金中的两铁磁相及其相对含量.这是磁法分析的基本方法之一.当一个铁磁相的含量很少时,从 $\sigma-T$ 曲线上难以确定其 T_c .但在 $\frac{d\sigma}{dH}-T$ 曲线上,居里点处出现极大值,有较高的灵敏度,如图 37.19 所示.选择测量时的磁场强度,可使 $\frac{d\sigma}{dH}$ 的峰最为明显.此外,

利用居里点处其他物性的突变亦可测定居里温度,如比热、穆斯保尔谱的超精细场、中子衍射峰的相度,电阻或磁电阻,磁卡效应等.

在局域模型中, T_c 正比于分子场常数和交换积分,有式 (36.8) 和式 (37.18) 那样的简单关系.巡游电子模型的情况较为复杂.斯托纳理论虽不能给出正确的 T_c 值,从图 36.20 和式 (36.28)

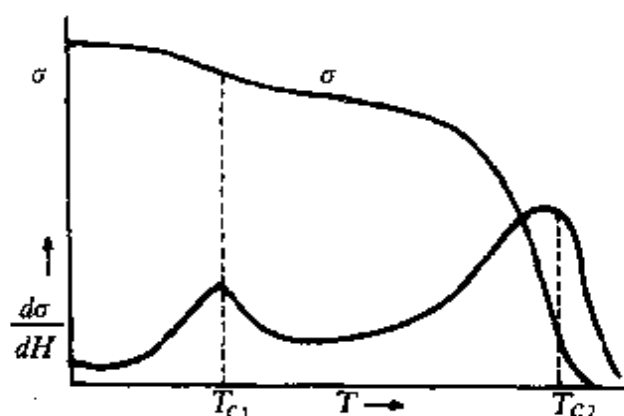


图 37.19 两相合金的 σ - T 和 $\frac{d\sigma}{dH}$ - T 曲线.

可以看出, T_c 与分子场常数(即交换常数)和费米面能态密度相关. 按奈耳理论, 亚铁磁体的居里点为次晶格间及次晶格内交换常数的函数, 如式 (36.57) 所示. 现代磁性理论还不能对物质的居里温度给出预言, 贝特-斯莱特曲线常

作为一个行之有效的设想用于合金中交换作用的分析(见图 37.3).

作为定性分析, 式 (37.18) 亦常推广到金属及合金中, 一个二元合金中的交换作用可用不同近邻原子对间的交换积分 J_{AB} , J_{AA} 和 J_{BB} 的叠加来表示, 得到与式 (37.18) 相似的关系. 对于无晶格序的情况, 按海森伯模型^[21], 有

$$T_c = \frac{Z}{2k} [n^2 J_{AA} + n_B^2 J_{BB} + 2n_A n_B J_{AB}], \quad (37.46)$$

式中 n_i 为合金元素的百分比, Z 为配位数. 上式可以与一些合金系 T_c 与成分的关系拟合得很好, 并用以确定 J_{ij} 的数值. 图 37.20 和图 37.21 为 Fe-Ni 和 Co-Ni 合金系的 T_c 与合金成分的关系. 点为实验数据, 实线为理论拟合的结果. 然而, Ni-Cu 合金系的 T_c 随 Cu 含量增大而线性下降, 与式 (37.46) 的平方关系不同.

按式 (36.57) 和式 (37.46), 亚铁磁体和铁磁合金若服从次晶格

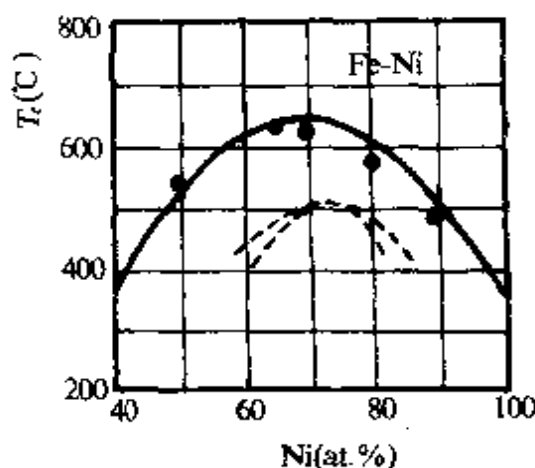


图 37.20 Fe-Ni 合金系的 T_c 与成分的关系.

模型, 它们的居里温度为次晶格间和次晶格内交换常数的函数. 由于 A_{ij} 的强度不等, 其中最强的交换作用自然起主导作用. 以二元或准二元稀土(R)-过渡族金属(TM)合金为例, 其交换常数, 有 J_{RR} , J_{RT} 及 J_{TT} . 大量实验事实证明, J_{TT} 最大, 为正值; J_{RT} 次之, 为负值; J_{RR} 很小, 只有在低温下才起作用, 只有当 J_{TT} 及 J_{RT} 较小时才显示其作用. 因此磁有序时, J_{TT} 使合金中

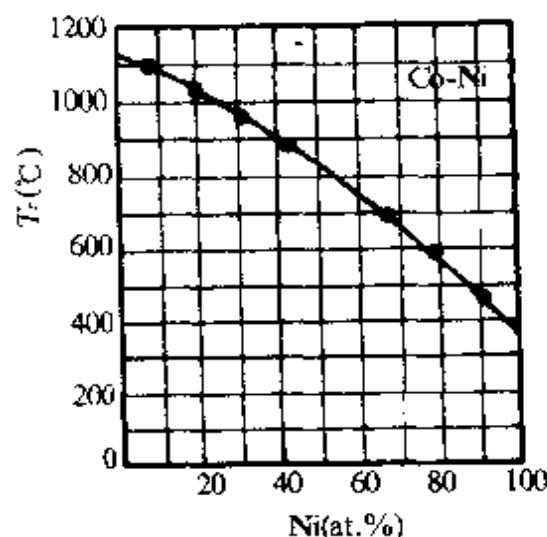


图 37.21 Co-Ni 合金系的 T_c .

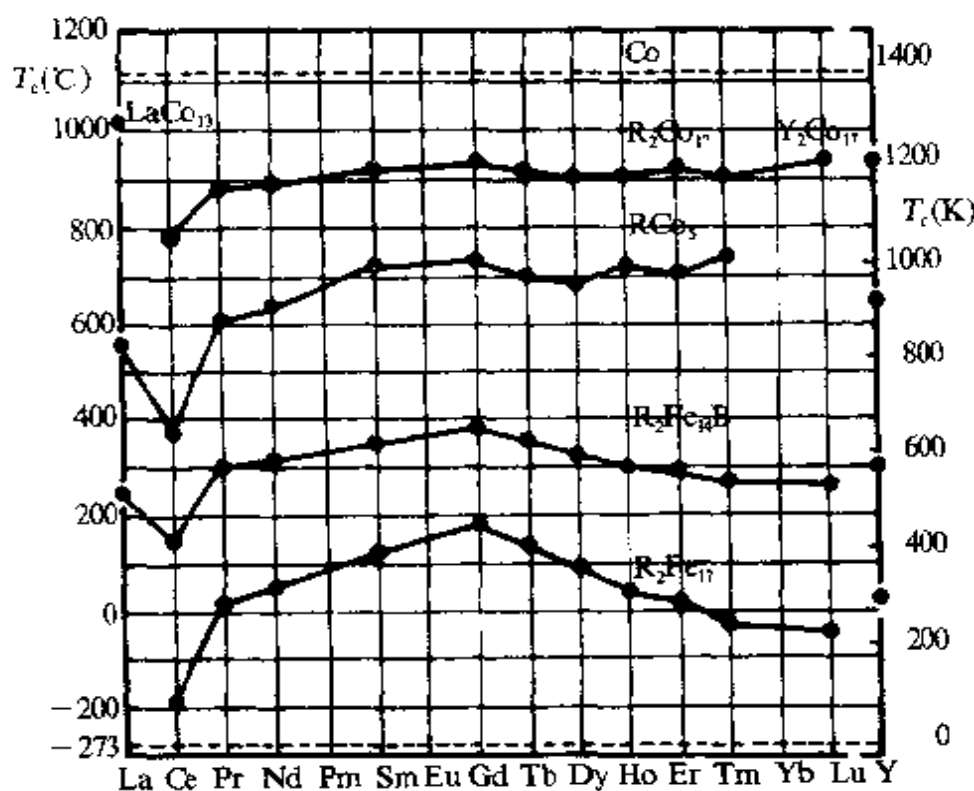


图 37.22 一些稀土合金的居里点^[118].

过渡金属次晶格的磁矩自发磁化在同一方向, J_{RT} 使稀土次晶格的自旋与 TM 次晶格的自旋自发反平行排列. 从两次晶格的自旋排列来看, 合金为亚铁磁体. 但 TM 的轨道基本淬灭, 自旋的方向即磁矩的方向, 而 R 中 $4f$ 轨道矩基本未淬灭, 其原子磁矩决定于总

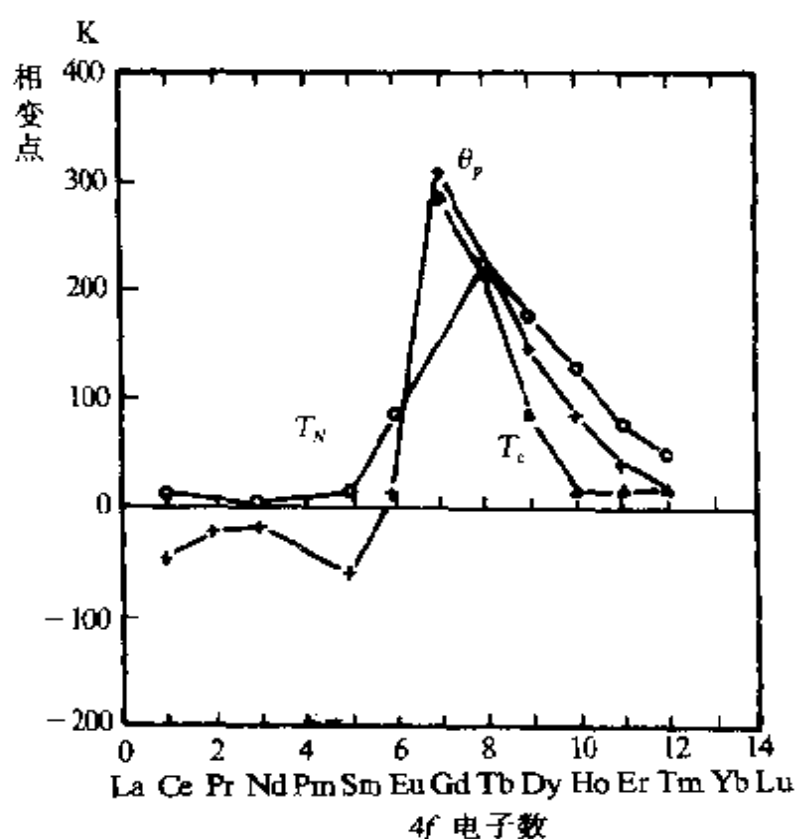


图 37.23 稀土金属的 T_c , T_N 及 θ_p .

角量子数 J . 轻稀土的 $J=L-S$, J 与 S 反平行, 重稀土的 $J=L+S$, J 与 S 平行. 因而, 轻稀土-过渡金属合金中稀土磁矩 μ_R 与过渡金属磁矩 μ_{TM} 平行, 为铁磁耦合. 虽然轻稀土的原子磁矩较重稀土小, 但合金的饱和磁化强度较高, 重稀土-过渡金属合金则为亚铁磁体, 其两次晶格的磁矩相互反平行, 合金 M_s 较低, 且有抵消点. 如图 37.16 及图 36.30 所示. 图 37.22 示出一些重要的稀土过渡族合金的居里温度. 对于高 T_c 的合金系, 如 R_2Co_{17} , 不同 R 元素的合金的 T_c 变化不大, 说明其居里点主要由 J_{Co-Co} 决定. 具有低居里点的 R_2Fe_{17} 的 T_c 表现出明显的对稀土元素的依赖性, 意味着与稀土离子有关的交换作用有不可忽略的影响. 有趣的是, 该合金系的 T_c 对稀土元素的依赖关系与图 37.23 中所示稀土金属的 T_c 的依赖关系有相似之处, 而后者与稀土金属的自旋 S 的依赖关系亦相似. 我们知道, 交换能与 T_c 不仅依赖于交换常数 J , 而且依赖于 S . La 为非磁性离子, La 合金的 T_c 只来源于 A_{Co-Co} . 但图 37.22 中所

有的 Ce 合金的 T_c 都特别低,甚至低于 La 合金的居里点.这是由于 Ce 倾向于 4 价, Ce^{4+} 为非磁性,同时一个电子进入到过渡族的 3d 带的空穴中,使合金的 M_s 及 T_c 均下降. R_2Fe_{17} 系的 T_c 普遍低,但加入非磁性元素 B (B^{3+} 的电子组态为 $1s^2$, 类金属硼为抗磁体) 而形成的合金系 $R_2Fe_{14}B$ 的 T_c 普遍上升 200—300°C, 其中 $Nd_2Fe_{12}B$ 为得到广泛应用的第三代稀土永磁. $R_2Fe_{14}B$ 合金中 Fe 的晶位不只一种, B 的加入使某些铁原子间距增大,从而使其交换常数增大,如贝特-斯莱特曲线所示. 最近, RFe_{12} 及 R_2Fe_{17} 化合物中吸氮或渗碳后居里温度大幅度上升^[114,115], 如表 37.2 所列,使 T_c 过低不适于实用的 R-Fe 化合物成为颇有前途的第四代稀土永磁的候选物,引起人们的重视. N 及 C 原子进入到上述化合物晶格的间隙位置,引起晶格膨胀. Fe-Fe 原子间距增大及 J_{Fe-Fe} 增强导致居里点升高的观点普遍被人们接受.

§ 37.3 饱和磁化强度对温度的依赖关系

铁磁体的饱和磁化强度随温度上升而下降, 亚铁磁体有若干类型的 M_s-T 关系. 分子场理论可进行定性的描述, 但精确地要求, 分子场理论的结果尚嫌不足, 本节集中讨论两个重要的温区 (居里点附近和低温区) 的行为.

(a) 在居里点附近的行为 为了用外插法精确地测量居里温度, 必须了解 T_c 附近的磁性行为.

当 $T \approx T_c$ 时, 自发磁化强度很小, $\frac{M_s(T)}{M_0} \rightarrow 0$. 在分子场理论中, 式(36.5')的 $\alpha_J \ll 1$, 将式(36.9)展为级数, 至第二项, 得到

$$\frac{M_s(T)}{M_0} \cong \frac{J+1}{3J} \alpha_J - \frac{J+1}{3J} \frac{2J^2+2J+1}{30J^2} \alpha_J^3, \quad (37.47)$$

而

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

根据上两式可有

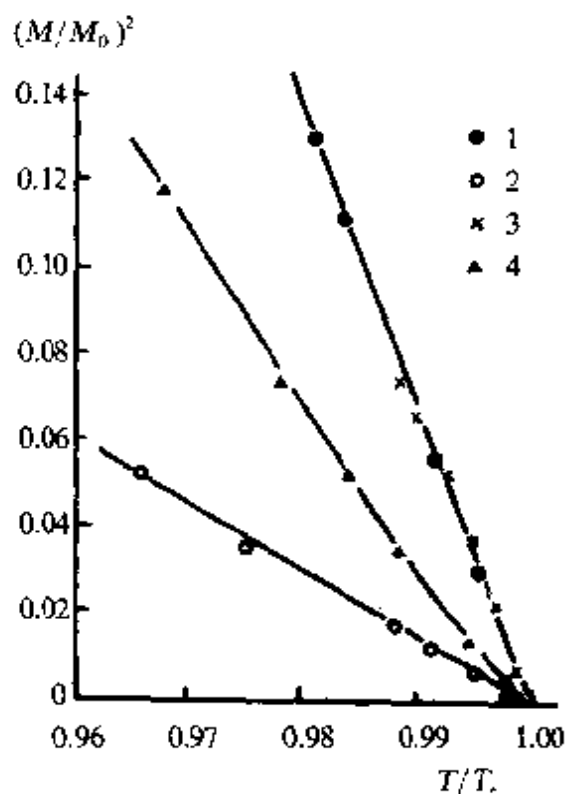


图 37.24 居里点附近的 M_s/M_0 对 T/T_c 的依赖关系.

$$\left[\frac{M_s(T)}{M_0} \right]^2 = \frac{10}{3} \frac{(J+1)^2}{J^2 + (J+1)^2} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right), \quad (37.48)$$

或

$$M_s(T) \sim (T_c - T)^\beta, \beta = 0.5.$$

当 $T \rightarrow T_c$ 时, M_s 连续下降, 而趋于零. $T = T_c$ 时, $M_s - T$ 曲线的斜率为无穷大. 图 37.24 示出的是几个金属的 $[M_s(T)/M_0]^2$ 与 T/T_c 的关系, 呈线性关系, 但斜率各不相同. 图中 1, 2, 3, 4 分别为 Fe, 36Ni-Fe 合金, Ni 和 15Cu-85Ni 合金的数据.

非常靠近相变点时的磁性变化可以用一组临界指数来描述, 如

$$\left. \begin{aligned} T < T_c \text{ 时, 磁化强度 } M &\sim (T_c - T)^\beta, \\ T > T_c \text{ 时, 磁化率 } \chi &\sim (T - T_c)^{-\gamma}, \\ T = T_c \text{ 时, 磁化强度 } M &\sim H^{1/\delta}, \\ T \leq T_c \text{ 时, 比热 } C_H &\sim |T - T_c|^{-\alpha}, \\ T < T_c \text{ 时, 自旋波劲度系数 } D &\sim (T - T_c)^\lambda. \end{aligned} \right\} \quad (37.49)$$

表 37.3 Fe, Co, Ni 的一些临界指数^[52, 21]

指数	Fe	Co	Ni	Gd(薄膜)	MnFe
β	0.38	0.42	0.38	0.5	0.335
γ	1.33	1.21	1.32	1.33	
δ	4.50	3.88	4.47		
α	-0.12	-0.07	-0.094		
λ	0.37	0.39	0.39		

Fe, Co, Ni 的实验值列于表 37.3. δ 由标度律 $\delta = 1 + \gamma/\beta$ 给出. 分子场理论与居里-外斯定律给出的 $\beta = 0.5, \gamma = 1$. 改进的理论见文献[21].

(b) 低温下饱和磁化强度与温度的关系. 自旋波 为了用外插法精确测定 0K 下的饱和磁化强度, 必须了解 0K 附近磁性的行为.

当 $T \rightarrow 0K$ 时, 分子场理论中的 α_J 很大, 式(36.9)中的布里渊函数可展开为

$$\frac{M_s(T)}{M_0} = 1 - \frac{e^{-\alpha_J/J}}{J} - \dots,$$

取至第二项

$$\frac{M_s(T)}{M_0} = 1 - e^{-[3/(J+1)](T/T_c)}. \quad (37.50)$$

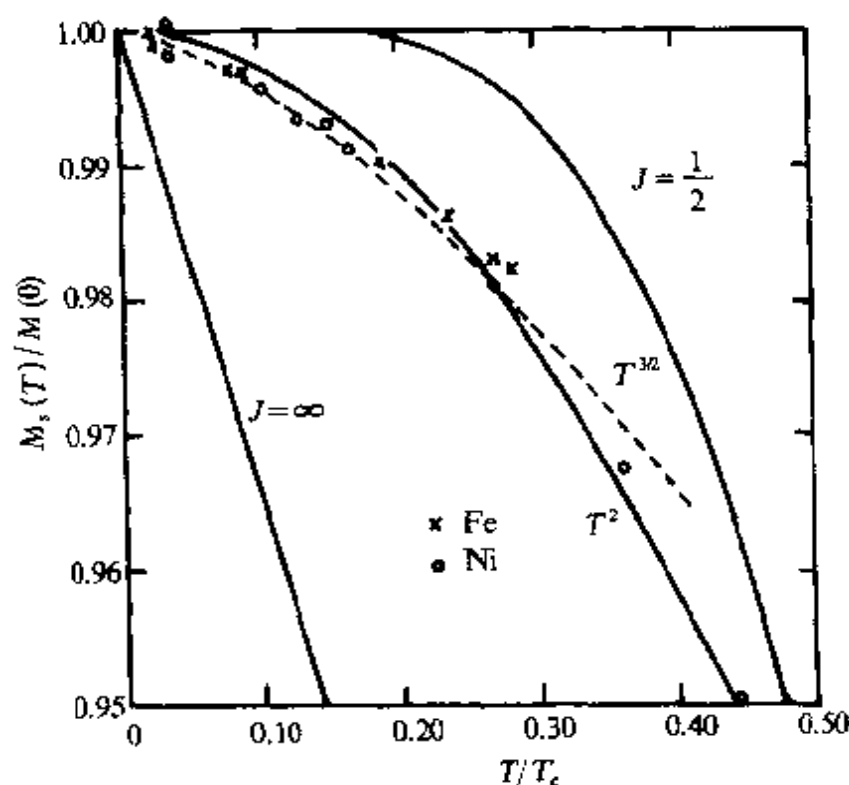


图 37.25 0K 附近自发磁化强度的变化.

图 37.25 示出 Fe 和 Ni 在 T/T_c 小于约 0.3 范围内的 $\frac{M_s}{M_0} - \frac{T}{T_c}$ 的关

系曲线. 实验数据与分子场理论的两条曲线都不一致, 在低温段, 实验数据与 $T^{3/2}$ 律符合的最好. 稍高温区为 T^2 关系. $T^{3/2}$ 律的理论证明基于由布洛赫提出的自旋波激发的机制. 自旋波是强磁物质中的一种元激发, 我们将只介绍局域磁矩铁磁状态中自旋波的基本原理.

设晶体中单位体积有 N 个原子, 原子轨道 $S = \frac{1}{2}$, 0K 时, 由于交换作用, $M_0 = N\mu_B$. $T \neq 0K$ 时, M_s 的下降是由于反向自旋被激发. 在外斯分子场理论中, 反向自旋是独立地被激发, 激发每个反向自旋的能量为 $2zJ$, 用玻耳兹曼统计计算反向自旋的平均数, 这个图象是不精确的, 由于交换作用, 任何一个晶位的反向自旋可使其近邻自旋反转, 而其本身可反转回到正向, 形成了反向自旋在晶体中传播. 这就是自旋波. 每个格点的自旋有相同的翻转概率, 其值为单个反向自旋的 $\frac{1}{N}$, 激发自旋波需要的能量亦远低于单个反向自旋的能量, 长波自旋波的能量为 Ja^2k^2 , a 为原子间距, k 为自旋波波数, 量级可远比 a 的倒数小, 如 $10^4 - 10^6 \text{cm}^{-1}$, 故自旋波为能量较低的激发态, 低温下热运动能量 kT 很小, 单个反向自旋出现的概率很小, 但可激发自旋波, 使 M_s 的下降比外斯理论快, 如图 37.25 所示. $D = Ja^2$ 称为自旋波的劲度系数.

引入自旋增加算符 $S^+ = S^x + iS^y$ 和自旋减少算符 $S^- = S^x - iS^y$, 系统的交换哈密顿量可改写为下式:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= -2J \sum_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \\ &= -2J \sum_{ij} \left[\frac{1}{2} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) + S_i^z S_j^z \right]. \end{aligned} \quad (37.51)$$

若只考虑最近邻之间的交换作用, 则求和号为

$$\sum_{ij} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_p^Z,$$

共 $\frac{1}{2}ZN$ 项, Z 为近邻数.

0K 时, 交换作用使 N 个自旋平行, 其自旋波函数为

$$\psi_R = \alpha_1 \alpha_2 \cdots \alpha_N, \quad (37.52)$$

$$\mathcal{H} \psi_s = -\frac{1}{4}NZJ\psi_s = E_0\psi_s \quad (37.53)$$

E_0 为本征能量,总自旋为 $S_0 = Ns = \frac{N}{2}$.

然后考虑第一激发态,系统有一个反向自旋,设出现在第 ω 个格点上,可以证明下面的波函数不是交换能哈密顿的本征函数

$$\psi_\omega = \alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_{\omega-1}\beta_\omega\alpha_{\omega+1}\cdots\alpha_N. \quad (37.54)$$

因为

$$\mathcal{H} \psi_\omega = -\frac{1}{4}ZJ(N-4)\psi_\omega - J \sum_{\rho} \psi_{\omega+\rho}, \quad (37.55)$$

说明 \mathcal{H} 作用在 ψ_ω 代表的反向自旋位于第 ω 格点的状态导致了其近邻的反向自旋态. 本征波函数为 ψ_ω 的线性组合

$$\psi^{(1)} = \sum_{\omega}^N C_{\omega} \psi_{\omega}. \quad (37.56)$$

可以证明

$$C_{\omega} = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\omega}}, \quad (37.57)$$

\mathbf{R}_{ω} 为原点至格点 ω 的矢径. 由于周期性边界条件, $C_{\omega+N} = C_{\omega}$, \mathbf{k} 的分量的允许值仅为

$$\frac{k_x x_{ij} N_x}{2\pi} = 0; \pm 1; \pm 2; \cdots; \frac{N_x}{2}, \quad (37.58)$$

k_y 和 k_z 有相似的方程, N_x 为 X 方向的原子数, x_{ij} 为 X 方向的原子间距, 故本征波函数为

$$\psi^{(1)} = \sum_{\omega}^N e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\omega}} \psi_{\omega}, \quad (37.59)$$

其本征能量为

$$E_1 = E_0 + J \left(Z - \sum_{\rho} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{\rho}} \right), \quad (37.60)$$

式中 ρ 对近邻求和, \mathbf{r}_{ρ} 为一个格点至一个近邻的矢径, 以式 (37.59) 表示的本征函数的物理图象为反向自旋以波矢为 \mathbf{k} 的平面波在晶格中传播. 反向自旋不是局域在一个格点上, 而是以相同的概率分散在每一格点上. 不同格点上自旋反向态的位相不同, 其

值为 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_0$. 定义自旋波的能量为 $\epsilon_k = E_1 - E_0$, 故

$$\epsilon_k = J(Z - \sum_{\mu} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{\mu}}), \quad (37.61)$$

\mathbf{r}_0 为给定格点与一个近邻的矢径, ϵ_k 依赖于自旋波的波长, 若波长较长的情况, 近似地有

$$\epsilon_k \doteq J a^2 k^2 = D k^2, \quad (37.62)$$

$D = J a^2$ 称为自旋波的径度系数, 若原子自旋为任意值 S , 则有 $D = 2JSa^2$, 而

$$\epsilon_k = 2JSa^2 k^2. \quad (37.63)$$

自旋波可被看作一种准粒子, 称为自旋波量子, 磁振子或铁磁子.

其能量量子为 $\hbar\omega = Dk^2$; 准动量 $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$; 根据 $\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$, 有效质量为 $m^* = \hbar^2 / 4JSa^2$.

自旋波的激发导致饱和磁化强度的降低

$$\frac{\Delta M_s(T)}{M_0} = \frac{M_0 - M_s(T)}{M_0} = \frac{\sum_k \langle n_k \rangle}{N}, \quad (37.64)$$

式中 $\sum_k \langle n_k \rangle$ 为温度为 T 时被激发的自旋波的总数, 即反向自旋的总数. 波矢为 \mathbf{k} 的自旋波可以不只一个, 其数目随温度 T 升高而增大. 在温度较低时, 自旋波服从玻色统计. $\langle n_k \rangle$ 为统计平均值

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\epsilon_k/kT} - 1}. \quad (37.65)$$

将上式代入式(37.64), 并近似地用积分代替求和, 可得到

$$M_s(T) = M_0(1 - CT^{3/2}). \quad (37.66)$$

对立方晶体

$$C = \frac{0.0587}{fS} \left[\frac{k_B}{2JS} \right]^{3/2}. \quad (37.67)$$

对简立方、体心立方和面心立方, f 分别为 1, 2, 4. 自旋波对低温比热的贡献亦服从 $T^{3/2}$ 律.

长波自旋波可用经典理论处理. 把自旋波看作是宏观磁化强

度 M_s 的不均匀性, 令其为位置与时间的函数, $M_s = M_s(\mathbf{r}, t)$, 热激发或磁场激发使自旋波出现时, 局部地区的 M_s 偏离平均磁化强度的方向. 局域地区交换能的提高可等效于出现了一个交换场 H_{ex} , 如式(38.10)所示

$$H_{ex} = \frac{2A}{M_s^2} \nabla^2 M_s, \quad (37.68)$$

其中 $A = \frac{\xi S^2 J}{a}$. 交换场对偏离的 M_s 产生一力矩

$$L = M_s \times H_{ex}, \quad (37.69)$$

使 M_s 转向平均磁化方向. 但磁化强度为电子磁矩的总和. 电子磁矩与其动量矩联系. 磁化强度 M_s 与相应的动量矩 P 的关系为

$$M_s = -\gamma P, \quad (37.70)$$

γ 为旋磁比

$$\gamma = g \frac{e}{2mc}, \quad (37.71)$$

根据牛顿动量矩原理

$$\frac{d}{dt} P = M_s \times H_{ex}, \quad (37.72)$$

因此

$$\frac{d}{dt} M_s = \gamma H_{ex} \times M_s. \quad (37.73)$$

交换场的力矩使 M_s 围绕平均磁化方向进动, 进动的 $M_s(\mathbf{r}, t)$ 在宏观磁体中的传播即为自旋波的宏观描述, 图37.26为自旋波的示意图. 宏观磁化强度的方向沿 Z 轴, 局部地区的 M_s 偏离 Z 轴而发生进动, 图37.26(a)为一行波, 进动的振幅不变, 相位沿传播方向 k 作周期变化, 图37.26(b)为一驻波, 各处的相位相同, 振幅作周期变化. 由于进动, 在 x - y 平面出现磁化强度的交变分量 m , 图中进动的振幅是夸大的, 多数情况, $|m| \ll M_s$, 故

$$M_s = z M_z + m \simeq z M_s + m.$$

设

$$m = m_0 e^{j(\omega t - k \cdot r)},$$

代入式(37.73),可得到自旋波的频率

$$\omega = \gamma \frac{2A}{M_s} k^2. \quad (37.74)$$

上式与式(37.63)是一致的.

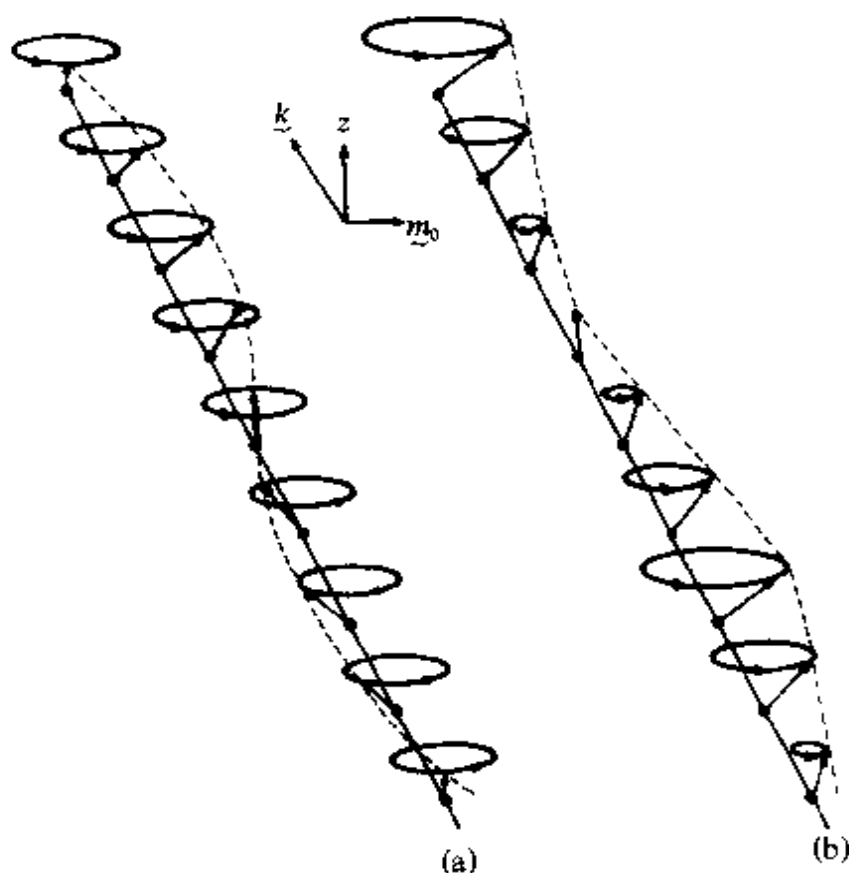


图37.26 自旋波示意图.

当温度较高时, k 较大的短波长的自旋波的激发不可忽略, 长波近似需要修正. 再者, 大量自旋波被激发, 自旋波间的相互作用不能忽略, 也需要进行修正. 戴生^[116]更精确的计算给出了温度稍高时自发磁化强度对温度的依赖关系为

$$M_s(T) = M_0 \left[1 - a_0 \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} - a_1 \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{5}{2}} - a_2 \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{7}{2}} - a_3 \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \dots \right]. \quad (37.75)$$

以上自旋波理论是基于局域磁矩模型, 但它给出的 $T^{3/2}$ 律对许多材料低温下的 M - T 关系均符合的很好, 包括 Fe, Co, Ni 等过渡金属和合金及铁氧体. 这间接地证明了在这些材料中自旋波的

存在,此外,中子及光的非弹性散射和自旋波共振等实验直接证实了各种物质中的自旋波.因此,巡游电子模型中的自旋波理论^[117],反铁磁体^[118]及亚铁磁体中^[119]的自旋波理论先后得到发展.稀土金属中的 $4f$ 电子属局域电子,但其RKKY交换作用为长程,原子的最近邻和次近邻的交换作用均需计及,并有符号变化.针对这种复杂情况的自旋波理论亦得到发展^[120].

在斯托纳巡游电子模型中,过渡金属中的 d 电子用布洛赫函数描述.具有一定自旋态的电子波扩展在整个晶体中. $T \neq 0$ 时, $M_s(T)$ 的下降是由于费米面下正自旋电子被激发到费米面以上的负自旋次带,而在正自旋次带中留下空穴,这种单个电子-空穴对的个别激发称为斯托纳激发.结果导致正负自旋次带中电子数的改变,交换劈裂的减小与 $M_s(T)$ 的下降.根据式(36.22)或式(36.24),可求出低温下的 $M_s(T)$ 的表式为

$$M_s = M_0(1 - BT^2). \quad (37.76)$$

但实验证明,过渡金属在较高温区下才与 T^2 律相符,低温下服从 $T^{3/2}$ 律,如图37.25所示.这说明在过渡金属中确实存在着色散关系为 $\omega_k = Dk^2$ 的自旋波.最初由海林和基泰尔^[117]提出的过渡金属中自旋波的机理解释是十分重要的.现已清楚,斯托纳个别激发的概念是远不完全的.激发态电子和空穴间的相互作用极为重要,相互作用把激发电子和空穴束缚在一起,在强关联下近似于原子中的反向自旋,并在原子间传播,形成了过渡金属中作为集体激发的自旋波.用动态平均场近似或无规相近似(RPA)理论方法可求得金属中的自旋波,其推导见文献^[103,117].在长波极限下,可得到自旋波的抛物线色散关系, $\omega_k = Dk^2$ 和 $T^{3/2}$ 的 $M_s(T)$ 关系.图37.27示出了过渡金属中的自旋波色散关系和斯托纳电子-空穴对激发区,由于自旋波的能量在个别激发区之下,因此在低温区自旋波的激发起主导作用,低温下过渡金属的自发磁化与温度的一般关系可写为

$$M_s = M_0(1 - CT^{\frac{3}{2}} - BT^2 - \dots), \quad (37.77)$$

式中 $C \sim 1/D^2$, D 为自旋波劲度系数. Fe, Co, Ni 的实验数据见表 37.4.

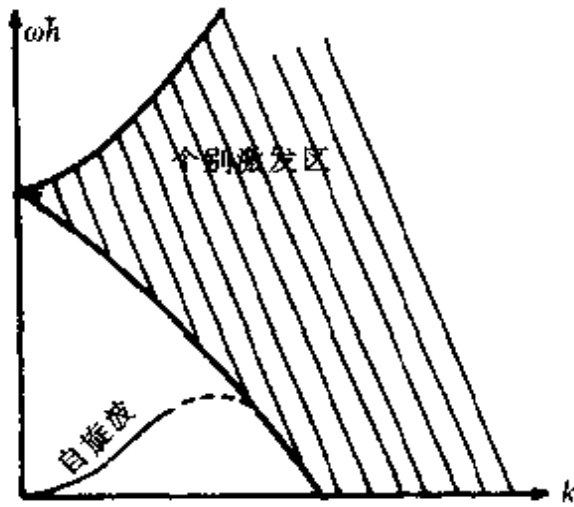


图37.27 铁磁金属中的自旋波谱和斯托纳激发区.

表37.4 Fe, Co, Ni 的劲度系数

	Fe	Co	Ni
$D(\text{meV} \cdot \text{\AA}^2)$	280	510	455

过渡金属中自旋波的实验验证和理论证明的重要性不仅在于低温下 M_s - T 关系的解释. 在自旋波理论的基础上进而发展了普遍意义的自旋涨落理论, 以及计入自旋涨落模式间相互作用及自旋涨落对过渡金属热平衡态

下磁性的影响的巡游电子理论^[71]. 这个理论的极有意义的结果是, 自旋涨落不仅概括了低温下的自旋波激发, 而且在高温范围中对磁性相变及顺磁状态的行为都有重要影响. 计入自旋涨落的巡游电子铁磁性理论可以给出居里-外斯律, 并使居里点 T_c 的理论值大大降低, 有望使斯托纳理论的困难得到解决, 并向金属磁性统一的理论图象发展.

在反铁磁体和亚铁磁体中也存在着自旋波的激发. 由于基态时的原子磁矩呈反平行排列, 其中的自旋波有与铁磁体中不同的特点.

对于两个次晶格的反铁磁体中自旋波的理论给出了与铁磁体自旋波不同的色散关系, 在长波近似下, 自旋波能量与波矢呈线性关系

$$\omega \hbar = 4JSk. \tag{37.78}$$

据此求出的次晶格自发磁化强度在低温下的温度依赖性为

$$M_{si} = M_{0i}(1 - AT^2). \tag{37.79}$$

自旋波的低温比热则为 $C_m \sim T^3$, 与实验一致.

两次晶格的亚铁磁体的自旋波理论给出了两支不同的自旋波频谱.

其一, 与铁磁体中的自旋波有相似的色散关系. 长波近似下为

$$\omega_1 \hbar = \left| \frac{4|J_i|S_A S_B}{S_A - S_B} \right| a^2 k^2, \quad (37.80)$$

相当于两次晶格始终近似地处于自旋反平行排列状态下的自旋波, 能量较低, 称为声频自旋波. 式中 J_i, S_A 和 S_B 为等效交换积分及次晶格 A, B 的自旋矩.

其二, 为亚铁磁体所特有, 其色散关系中多一项与交换作用有关的常数项. 当 $k=0$ 时仍有一能隙. 因而自旋波能量较高, 称为光频自旋波, 在长波近似下为

$$\omega_2 \hbar = 2Z|J_i| |(S_A - S_B)| + 4|J_i| \left| \frac{S_A S_B}{S_A - S_B} \right| a^2 k^2, \quad (37.81)$$

其自旋波谱示于图37.28. 若亚铁磁体中的次晶格不只两个, 则有多支自旋波谱分支.

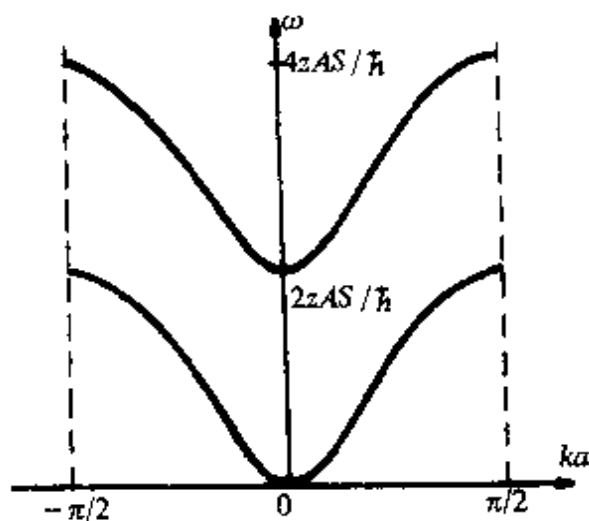


图37.28 两晶格亚铁磁体的自旋波谱.

在低温下, 若只考虑声频自旋波的激发, 亚铁磁体的自发磁化

强度与温度的关系与铁磁体有相同的表式

$$M_s = M_0 (1 - A_1 T^{\frac{3}{2}} - A_2 T^{\frac{5}{2}} - A_3 T^{\frac{7}{2}} - \cdots), \quad (37.82)$$

其低温比热亦有相似的温度依赖性.

第三十八章 强磁物质中的磁畴与磁化

§ 38.1 强磁物质的技术磁化性能

磁化曲线和磁滞回线为居里温度以下强磁物质在磁场中的基本特征. 与弱磁物质相比, 强磁物质具有很高的磁化率, 易于达到磁饱和, 并有磁滞现象. 顺磁性物质的磁化通常是磁场克服热扰动的结果. 在强磁物质中, 当低于 T_c 时, 强大的交换作用已经克服热扰动发生了自发磁化, 形成了自发磁化在不同方向的磁畴. 其磁化机制为磁场使磁畴结构发生调整的过程.

在强磁物质中, 有多种多样的磁化曲线和磁滞回线. 不同强磁物质的有关参量(如磁化率, 矫顽力和剩磁等)具有很大的差别. 正是这种多样化的技术磁化性能使强磁物质有多种技术应用. 如软磁物质具有高的磁化率, 窄的磁滞回线, 低的矫顽力; 有些软磁材料要求磁导率几乎不随磁场变化, 其磁滞回线呈倾斜而狭长; 永磁材料要求高的矫顽力及剩磁; 磁存储材料要求矩形回线和尽可能高的剩磁比 M_R/M_S . 表 38.1 和表 38.2 列出一些代表性实用金属材料的技术磁化性能参数, 包括初始磁导率 μ_i , 最大磁导率 μ_m , 矫顽力 $M H_C$ 和 $B H_C$, 剩磁 $B_R = 4\pi M_R$, 饱和磁感应强度 $B_S = 4\pi M_S$ 和最大磁能积 $(BH)_{\max}$.

强磁物质的技术磁化性能与成分、结构、微结构和固体中的缺陷有密切的依赖关系, 因而材料的最终性能相当灵敏地依赖于制备工艺、加工与热处理. 上述两表中的性能均为合适的工艺得到的结果. 图 38.1 示出一些不同材料或不同条件下的磁滞回线, (a) 和 (b) 为不同张应力下镍和玻莫合金 (Ni-Fe 合金) 的回线, (c) 说明冷形变使 Ni 的回线变宽, (d) 为 Ni 和 78Ni-Fe 合金回线的对比. (e) 图中 1, 2, 3 分别为玻莫合金经磁场热处理后沿磁场, 垂

直于磁场测得的回线及无磁场退火后的磁滞回线。(f)为不同温度下Ni的回线.图38.2示出玻莫合金和超玻莫合金的磁滞回线.同为软磁,但差别很大.

为了理解强磁物质的这种多样化的技术磁化性能,本章将介绍磁畴的成因,影响磁畴结构的各种因素和技术磁化的基本原理.下一章将进一步集中讨论固体缺陷对磁畴及技术磁化的影响.

表 38.1 一些软磁金属材料的主要磁性

成 分	μ	μ_m	H_c		$B_R(T)$	$B_S(T)$
			A/M	Oe		
Fe(簇基铁)	3,000	2×10^4	6.4	0.08		2.2
Fe(单晶、磁热处理)		1.43×10^6	12	0.15		
3Si 取向硅钢	1,500	2×10^4	6.4	0.08		2.0
16Al-Fe 合金	4,500—	5×10^4 —	3.3—	0.041—	0.37—	0.75—
	6,500	7.5×10^4	4.4	0.055	0.44	0.93
50Ni-Fe 合金	3,200	3.2×10^4	14	0.18		1.5
79Ni-Fe 合金	18,000	1.1×10^5	2.8	0.035		0.75
66Co(FeMoSiB)非晶	7×10^5	1×10^6	0.32	0.004	≥ 0.44	0.55
40Fe,40Ni,14P,6B 非晶		8.8×10^5	0.48	0.006	$\frac{B_r}{B_m} = 0.83$	0.78
80Fe,16P,3C,1B 非晶			4.0	0.05		1.49
5.4Al,9.6Si,Fe 合金	35,000		4.0	0.05		1.0
50Co,50Fe 合金	700	5,000— 8,000	80	1		2.45
79Ni,5Mo,15Fe,0.5Mn (超玻莫合金)	100,000	800,000	0.32	0.004		0.8

表 38.2 一些硬磁金属材料的主要磁性

成 分	MH_c		H_c		$B_R(T)$	$(BH)_{max}$		$B_s(I)$
	A/M	Oe	A/M	Oe		$J/m^3 \cdot 10^5$	$G \cdot Oe \cdot 10^6$	
碳钢 (0.9%—1%C)			4000	50	0.95	0.016	0.2	1.98
钴钢 (40%Co)			1.9×10^4	240	1.0	0.08	1.03	1.63
AlNiCo5 (8Al, 14Ni, 24Co, 4Cu, 0.3Ti, -Fe)			4.8×10^4	600	1.25	0.40	5.0	1.4
CuNiFe (60Cu, 20Ni, 20Fe)			4.8×10^4	600	0.58	0.16	2.0	
CuNiCo (50Cu, 21Ni, 29Co)			$5.3 \times 10^4 \sim 5.7 \times 10^4$	660—710	0.34	0.064—0.068	0.8—0.85	0.5
FeCrCo (64Fe, 28Cr, 8Co)			4.73×10^4	595	1.45	0.545	6.86	
9.5V, 52Co, 38.5Fe			2.4×10^4	300	0.90	0.08	1.0	~1.44
77.8Pt, 22.2Fe	1.4×10^6	1,750	1.3×10^5	1,570	0.583	0.24	3.07	

续表

成分	$M H_c$		$B H_c$		$B_R(T)$	$(BH)_{\max}$		$B_S(I)$
	A/M	Oe	A/M	Oe		$J/m^3 \cdot 10^5$	$G \cdot Oe \cdot 10^5$	
76. 7Pt, 23. 3Co	5.6×10^5	7,000	3.1×10^5	3,600	0.50	0.38	4.8	
70Mn, 29. 5Al, 0. 5C			1.8×10^5	2,262	0.56	0.44	5.5	
79. 4Bi, 20. 6Mn	9.6×10^5	12,000			0.57	0.45	5.6	0.78
SmCo ₅ (35Sm-Co)	1.2×10^6	15,080	6.75×10^5	8,480	0.9	1.6	20	1.14
R ₂ TM ₁₇ (25Sm, 15Fe, 22Er, 2Cu, —Co)			8.36×10^5	10,500	1.32	2.9	37	
NdFeB (15Nd, 77Fe, 8B)	9.6×10^5	12,000	8.8×10^5	11,000	1.23	2.9	36.4	1.06

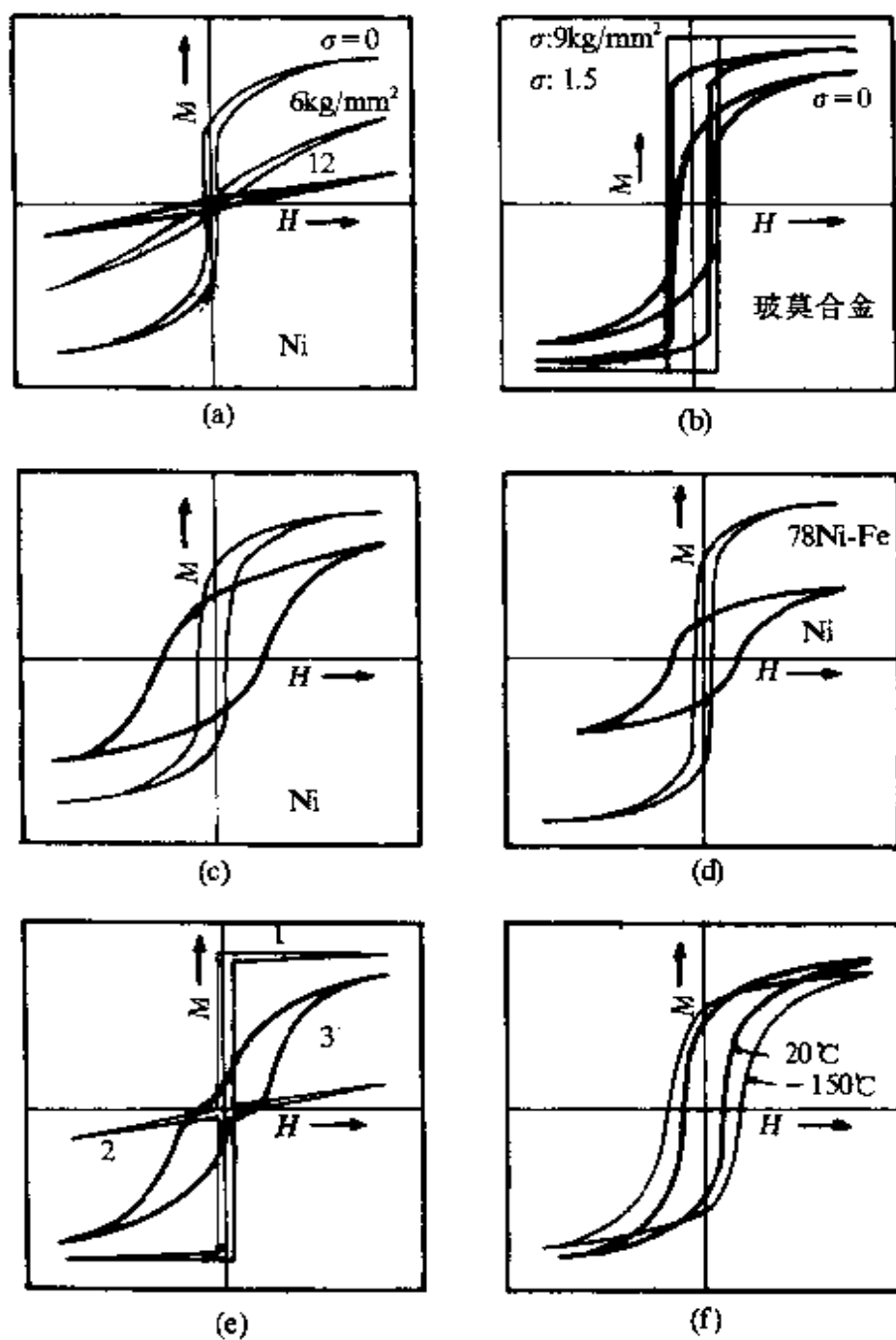


图 38.1 不同材料和不同条件下的磁滞回线。

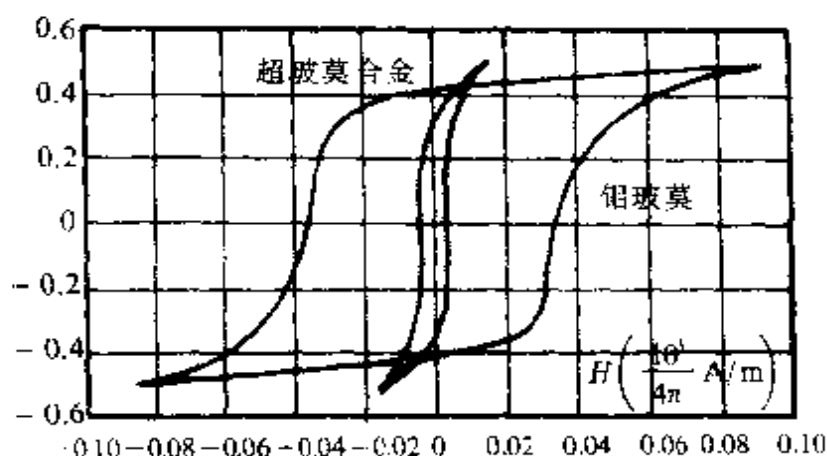


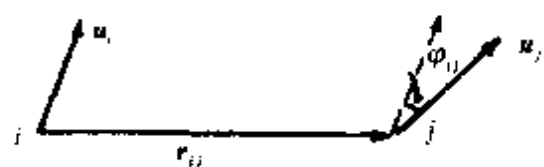
图 38.2 玻莫合金和超玻莫合金的磁化曲线。

§ 38.2 影响磁畴结构的能量

技术磁化理论建立在磁畴理论的基础上,通常二者均用宏观理论方法处理,本节将讨论强磁体中与磁畴结构有关的几种相互作用及其能量的宏观表述.磁畴及在磁场作用下的技术磁化问题常可用热力学平衡条件自由能极小的方法来研究.强磁体中,磁畴与技术磁化有关的性能及能量有,交换能、磁晶各向异性能、磁致伸缩和磁弹性能、退磁场能及磁场作用能.

(a) 交换能 自发磁化来源于交换作用,它使强磁体中相邻原子自旋平行.局部地区磁化的不均匀导致的交换能的提高可用相邻原子自旋间微小夹角的函数来表示.用海森伯交换哈密顿来表示交换能,将式(37.14)中的自旋算符看作经典矢量,若 $S_i = S_j = S$,交换能可写为

$$E_{ex} = -2JS^2 \sum_{ij} \cos \varphi_{ij}, \quad (38.1)$$



i 对所有原子求和, j 对近邻求和, \sum' 表示求和不重复, φ_{ij} 为 i, j 原子自旋夹角,有时取与 φ_{ij} 有

图 38.3 单位矢量 u_i 和 u_j 和位移矢 r_{ij} 有关的近似式,即

$$E_{ex} = JS^2 \sum_{ij}' \varphi_{ij}^2. \quad (38.2)$$

令相邻两原子 i, j 的自旋的单位矢量 u_i 和 u_j , 距离位移矢为 r_{ij} , u_i , u_j 相对于直角坐标的方向余弦为 $\alpha_{1i}, \alpha_{2i}, \alpha_{3i}$ 和 $\alpha_{1j}, \alpha_{2j}, \alpha_{3j}$, 则

$$\cos\varphi_{ij} = u_i \cdot u_j = \alpha_{1i}\alpha_{1j} + \alpha_{2i}\alpha_{2j} + \alpha_{3i}\alpha_{3j}. \quad (38.3)$$

设 u_i 及 α_i 均为坐标的连续函数, 且 φ_{ij} 很小, 则可将 α_j 依 α_i 展开为泰勒级数, 即

$$\alpha_{1j} = \alpha_{1i} + r_{ij} \cdot \nabla \alpha_{1i} + \frac{1}{2} (r_{ij} \cdot \nabla)^2 \alpha_{1i} + \dots,$$

$$\alpha_{2j} = \alpha_{2i} + r_{ij} \cdot \nabla \alpha_{2i} + \frac{1}{2} (r_{ij} \cdot \nabla)^2 \alpha_{2i} + \dots,$$

$$\alpha_{3j} = \alpha_{3i} + r_{ij} \cdot \nabla \alpha_{3i} + \frac{1}{2} (r_{ij} \cdot \nabla)^2 \alpha_{3i} + \dots.$$

将上式代入式(38.3), 并对 i 原子的 j 个近邻求和, 若为立方晶体, 考虑到对称性, 可得到

$$\sum_j \cos\varphi_{ij} = z + \frac{1}{6} \sum_j r_{ij}^2 u \cdot \nabla^2 u, \quad (38.4)$$

式中略去足符 i , 代入式(38.1), 略去常数项, 并考虑到立方晶体中 $\sum_j r_{ij}^2 = 6a^2$, a 为晶格常数, 可得到立方晶体中一个原子与其近邻的交换作用能为

$$E_{ex} = -2JS^2a^2 u \cdot \nabla^2 u. \quad (38.5)$$

由于 $u \cdot \nabla^2 u = -(\nabla \alpha_1)^2 - (\nabla \alpha_2)^2 - (\nabla \alpha_3)^2$, 故亦有

$$E_{ex} = 2JS^2a^2 [(\nabla \alpha_1)^2 + (\nabla \alpha_2)^2 + (\nabla \alpha_3)^2]. \quad (38.6)$$

将上二式除以晶胞体积 a^3 , 乘以晶胞中原子数, 即得到单位体积的交换能

$$E_{ex} = A [(\nabla \alpha_1)^2 + (\nabla \alpha_2)^2 + (\nabla \alpha_3)^2], \quad (38.7)$$

$$E_{ex} = -Au \cdot \nabla^2 u, \quad (38.8)$$

式中 $A = \frac{\zeta JS^2}{a}$, 相应于简立方、体心立方和面心立方, $\zeta = 1, 2, 4$, α_i 和 u 均为坐标的函数, 亦代表某一点 M_i 的方向余弦和单位矢量. 式(38.8)亦可改写为

$$E_{ex} = -\frac{A}{M_i^2} M_i \cdot \nabla^2 M_i.$$

令 H_{ex} 为等效交换场, 交换能可写为交换场的自由能, 即

$$E_{ex} = -\frac{1}{2} H_{ex} \cdot M_s, \quad (38.9)$$

故

$$H_{ex} = \frac{2A}{M_s^2} \nabla^2 M_s, \quad (38.10)$$

此式常用于自旋波的宏观理论.

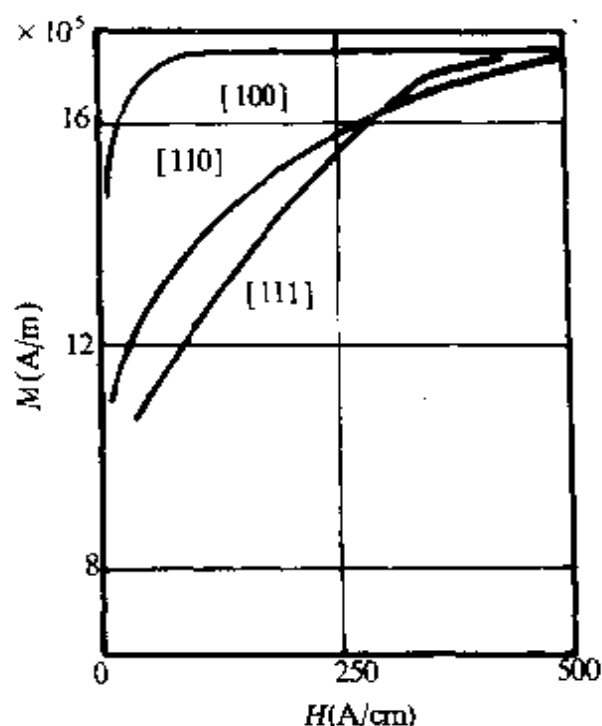


图 38.4 铁单晶的磁化曲线.

(b) 磁晶各向异性 晶体中原子排列的各向异性导致许多物理、化学性能的各向异性, 磁性亦其中之一, 称为磁晶各向异性. 磁晶各向异性对技术磁化性能影响很大, 为强磁物质重要性能之一.

单晶体的技术磁化曲线随磁化方向而异. 图 38.4、图 38.5 和图 38.6 所示出的是铁、钴、镍沿不同晶轴的磁化曲线. 它们有难易之分, 铁的 $[100]$ 轴为易磁化方向, $[111]$ 为难磁化方向; 镍则反之; 钴的

$[0001]$ 为易向而难向在六角面中. 严格地说六角面中还有难易方向之分, 服从六重对称.

(1) 磁晶各向异性能的表式. 定义磁晶各向异性能为只与饱和磁化强度在晶体中的方向有关的自由能密度, 用 E_k 表示, 通常将 E_k 表为 M_s 在一个直角坐标中的方向余弦或正弦的幂级数. 由于晶格的对称性, E_k 中只有偶次项, 并服从晶体的对称性.

立方对称的磁晶各向异性能可表为

$$E_k = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 + \dots, \quad (38.11)$$

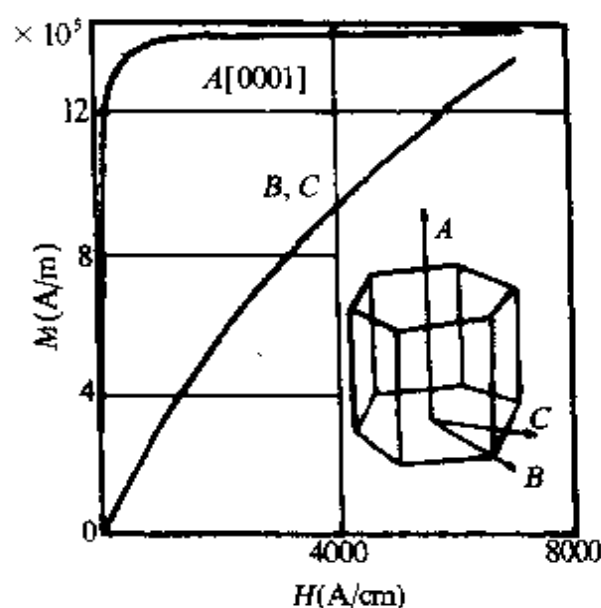


图 38.5 钴单晶的磁化曲线.

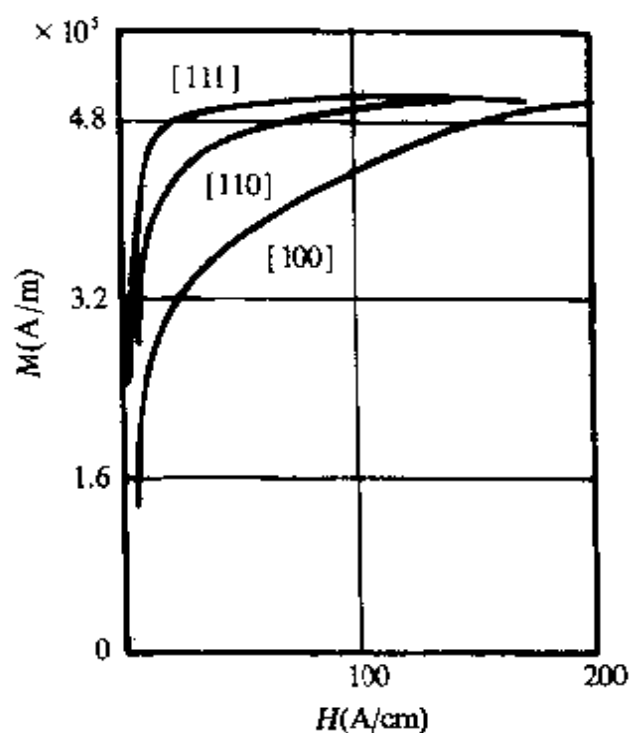


图 38.6 镍单晶的磁化曲线.

α_i 为 M_i 对与立方边重合的直角坐标的方向余弦, K_1, K_2 为磁晶各向异性常数, K_0 为常数项.

六角晶体的磁晶各向异性能表为

$$E_K = K_0 + K_{\alpha 1} \sin^2 \theta + K_{\alpha 2} \sin^4 \theta + K_{\alpha 3} \sin^6 \theta + K'_3 \sin^6 \theta \cos^6 \varphi, \quad (38.12)$$

式中 θ 为 \hat{M}_s 与六角 C 轴的夹角, φ 为方向角.

正方晶系的磁晶各向异性能为

$$E_K = K_0 + K_{s1}\sin^2\varphi + K_{s2}\sin^4\varphi + K_3\cos^2\alpha\cos^2\beta, \quad (38.13)$$

φ 为 M_s 与正方 C 轴的夹角, α 和 β 为与其他二轴的夹角.

晶体中的难易磁化方向决定于 K_1, K_2 等的符号及大小. 在立方晶系中, 若只考虑 K_1 项, 当 $K_1 > 0$ 时, E_{K100} 最小, $[100]$ 型轴为易磁化方向, $[111]$ 轴为难磁化方向, $[110]$ 轴介于二者之间. $K_1 < 0$, 情况相反. 铁为前者, 镍为后者. 如 K_2 亦需计及, 难、易磁化的情况列于表 38.3.

表 38.3 立方晶系的难、易磁化方向

K_1	-	-	+	-	-	-
K_2	$+\infty$ 至 $-\frac{9K_1}{4}$	$-\frac{9K_1}{4}$ 至 $-9K_1$	$-9K_1$ 至 $-\infty$	$-\infty$ 至 $\frac{9 K_1 }{4}$	$\frac{9 K_1 }{4}$ 至 $9 K_1 $	$9 K_1 $ 至 $+\infty$
易	$[100]$	$[100]$	$[111]$	$[111]$	$[110]$	$[110]$
难	$[110]$	$[111]$	$[100]$	$[110]$	$[111]$	$[100]$
最难	$[111]$	$[110]$	$[110]$	$[100]$	$[100]$	$[111]$

六角晶系中, 若 K_2 以上各项均可略去, 当 $K_1 > 0$ 时, 易磁化方向为 c 轴; $K_1 < 0$ 时, 难磁化方向为 c 轴. 六角晶体常称单轴晶体.

各向异性常数的绝对值的大小反映难、易磁化的程度, 在单晶体中或多晶体的晶粒中饱和磁化在不同晶轴时能量的差别与磁晶各向异性常数为线性关系.

如无其他影响, 在单晶体中或多晶体的晶粒中, 磁畴的自发磁化应沿某易磁化方向. 当外加磁场使磁化方向转动至磁场方向时, 磁场做的功 W_H 等于磁晶各向异性能的提高 ΔE_K

$$W_H = \int H dM = \Delta E_K. \quad (38.14)$$

各向异性常数的绝对值愈大, ΔE_K 及 W_H 愈大, 愈难以磁化, 而磁化后亦难以退磁, 故软磁材料要求 $|K_i|$ 小, 硬磁材料则要求 $|K_i|$ 要大. 一些材料的各向异性常数列于表 38.4.

表 38.4 一些材料室温下的磁晶各向异性常数

材料名称	晶体结构	$K (\times 10^3 \text{J/m}^3, \times 10^4 \text{erg/cm}^2)$	
		K_1	K_2
Fe	立方	+48.1	+12
Ni	立方	-5.48	-2.47
超坡莫合金	立方	+0.15	—
坡莫合金 (70%Ni)	立方	+0.70	-1.7
Fe-4%Si	立方	+32	—
Fe_3O_4	立方	11.8	-28
$\text{Mn}_{0.35}\text{Zn}_{0.50}\text{Fe}_2\text{O}_4$	立方	-0.38	—
MnFe_2O_4	立方	-3.79	≈ 0
$\text{Mn}_{0.52}\text{Zn}_{0.40}\text{Fe}_{2.05}\text{O}_4$	立方	-0.10	—
NiFe_2O_4	立方	-7.0	—
CuFe_2O_4	立方	-6.3	—
CoFe_2O_4	立方	+270	+300
MgFe_2O_4	立方	-3.75	—
$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$	立方	-8.5	—
材料名称	晶体结构	$K (\times 10^3 \text{J/m}^3, \times 10^4 \text{erg/cm}^2)$	
		K_{u1}	K_{u2}
Co	六角	+412	+143
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	六角	+330	—
$\text{Co}_2\text{BaFe}_{16}\text{O}_{27}$	六角	-186	+75
$\text{Co}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$	六角	-180	$(K_{u1} + 2K_{u2})$
CoMnO_3	六角	-1,400	$(K_{u1} + 2K_{u2})$
NiMnO_3	六角	-260	$(K_{u1} + 2K_{u2})$
MnBi	六角	+910	+260
YCo_5	六角	+5,700	~ 0
SmCo_5	六角	+15,500	—
Y_2Co_{17}	六角	-290	3
$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	六角	+3,300	—
$\text{Gd}_2\text{Co}_{17}$	六角	-300	—

与交换能和交换场相似,从磁晶各向异性能亦可导出等效的各向异性场 H_K ,使

$$E_K = - H_K \cdot M_s. \quad (38.15)$$

H_K 并不是一个真实的磁场, 而是一个等效场. 它与 E_K 一样, 随 M_s 的方向而变化.

对于立方晶体, 当 M_s 沿 $[100]$ 方向时, 有

$$H_{K,100} = \frac{2K_1}{M_s}. \quad (38.16)$$

当 $K_1 > 0$ 时, $H_K > 0$, 与 M_s 同方向; 当 $K_1 < 0$ 时, $H_K < 0$, 与 M_s 反方向, 二者均沿 $[100]$ 轴, 当 M_s 沿 $[111]$ 方向时, 有

$$H_{K,111} = \frac{4}{3} \frac{K_1}{M_s}, \quad (38.17)$$

这里, 当 $K_1 > 0$ 时, $H_K < 0$, 与 M_s 反向, 因这时 $[111]$ 轴为难磁化方向; 而 $K_1 < 0$ 时, $[111]$ 为易轴, H_K 与 M_s 同方向.

对于六角晶体, 当 M_s 沿 $[0001]$ 轴时, 有

$$H_{K,0001} = \frac{2K_{u1}}{M_s}. \quad (38.18)$$

应当指出, 伴随着自发磁化, 强磁物质发生微小的形变, 自发磁致伸缩. 上述各种磁晶各向异性性能的表式适用于具有自发形变的晶体. 可以证明, 实验测出的各向异性常数包含了理想晶体的各向异性常数及自发形变导致的弹性能及磁弹性能的贡献.

磁晶各向异性常数随温度变化而变化. 图 38.7, 图 38.8 和图 38.9 示出的是铁、钴、镍的各向异性常数对温度的依赖关系的实验曲线和理论曲线. 其基本特点是, 各向异性常数随温度上升而下降, 当温度达居里点时趋于零, 与饱和磁化强度随温度变化的趋势相似, 但前者变化更快些. 通常, 将磁晶各向异性常数对温度的依赖性表示为饱和磁化强度对温度关系的 n 次幂关系.

$$\frac{K_1(T)}{K_1(O)} = \left[\frac{M_s(T)}{M_s(O)} \right]^n. \quad (38.19)$$

对铁, $n = 10$. 图 38.10 示出铁的 $K_1(T)/K_1(O)$ 与 $[M_s(T)/M(O)]^{10}$ 的关系. 阿库洛夫、曾讷和卡伦等先后用经典理论和量子理论证明了以上关系^[121]. 曾诺等给出的普遍关系为

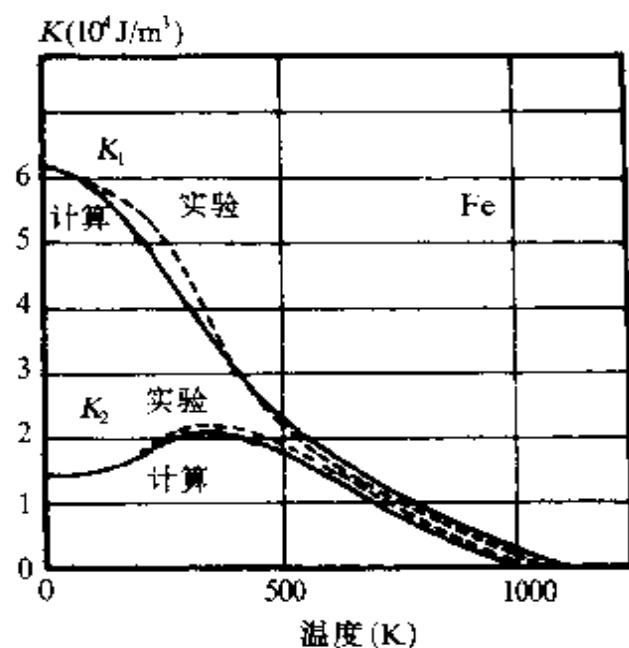


图 38.7 铁的 K_1, K_2 随温度的变化.

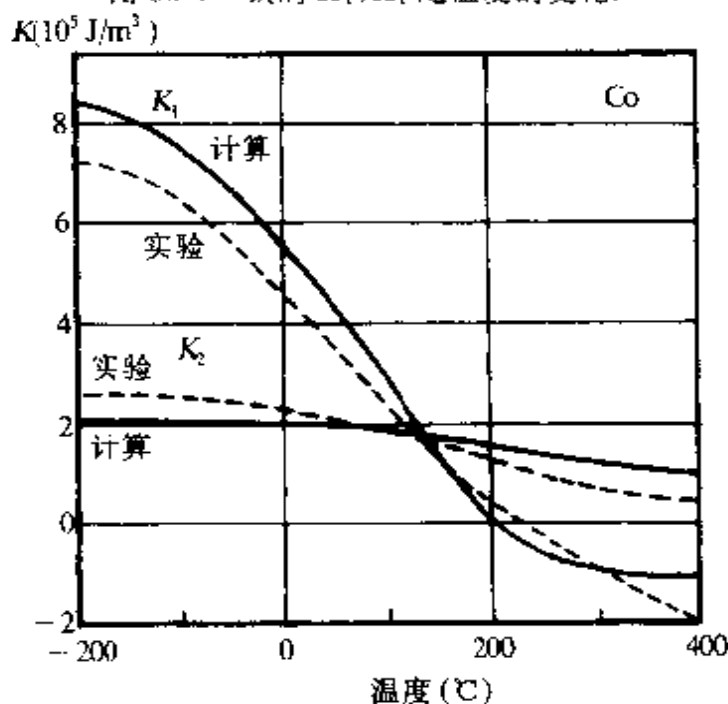


图 38.8 钴的 K_{u1}, K_{u2} 随温度的变化.

$$\frac{k_l(T)}{k_l(O)} = \left[\frac{M_s(T)}{M_s(O)} \right]^{\frac{l(l+1)}{2}}. \quad (38.20)$$

k_l 为磁晶各向异性系数, 在一些理论工作及基础研究中将磁晶各向异性能用球谐函数展开更为方便. 通常采用三角函数展开式, 在式(38.11)至式(38.13)中, 由于三角函数不正交, 对同一组的实验

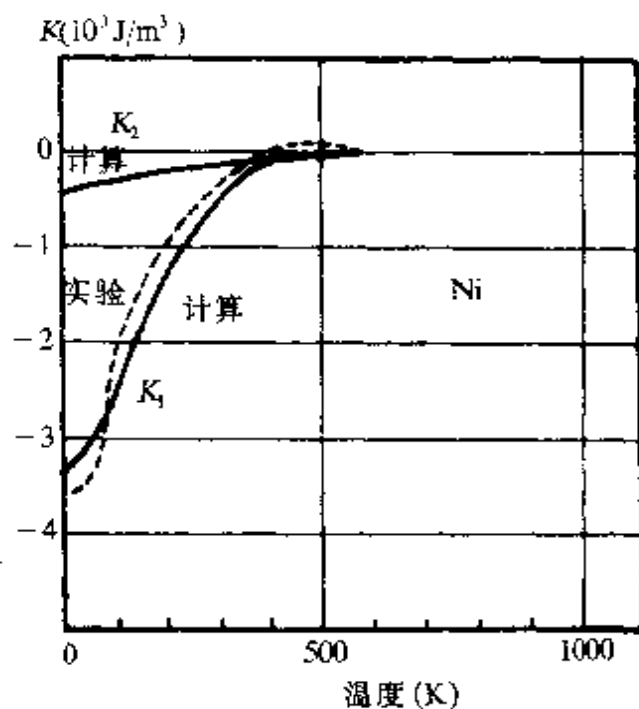


图 38.9 镍的 K_1, K_2 随温度的变化. ——理论计算; ·····实验结果.

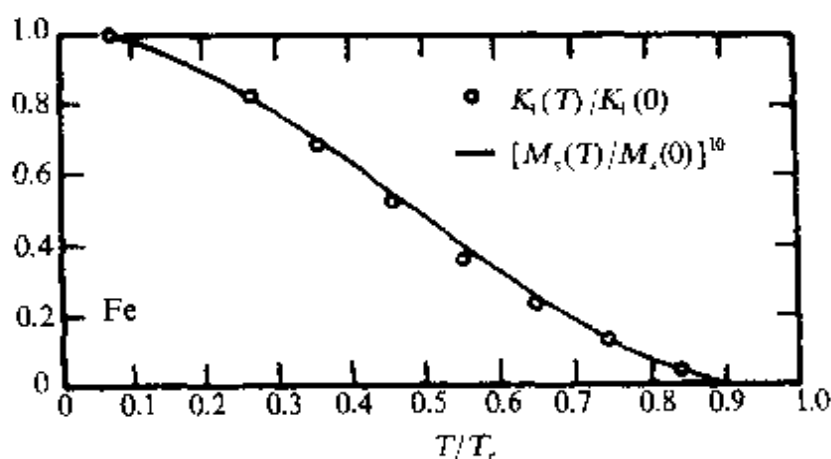


图 38.10 铁的 $K_1(T)$ 与 $M_s(T)$ 的关系.

数据,用(38.11)等式在不同项数截断后求出的各个 K_i 值可能不同.用球谐函数展开时则可避免此缺点,即

$$E_k = \sum_l \sum_{m=-l}^l k_l^m Y_l^m(\theta, \varphi). \quad (38.21)$$

对于六角晶体,有

$$E_k = k_0 + k_2 Y_2^0 + k_4 Y_4^0 + k_6 Y_6^0 + k_8 Y_8^0 + \dots, \quad (38.22)$$

$l=2$ 时, 式(38.20)中 $n=\frac{l(l+1)}{2}=3$. 对于立方晶体, 有

$$E_k = K_0 + k_4 g_4 + k_6 g_6 + k_8 g_8 + \dots \quad (38.23)$$

立方调和函数 g_i 为具有立方对称的 l 阶球谐函数的线性组合. $l=4$ 时, $n=\frac{l(l+1)}{2}=10$. 钴与镍的 $K(T)$ 均不符合式(38.19)或式(38.20). 镍的指数 $n \sim 50$, 钴的 $K(T)$ 变化更为激烈. 在 550K 附近, K_1 的符号由正变负, 而从 0 至 550K 自发磁化强度 M_s 仅下降了约 3.2%. 巡游电子理论对铁和镍均得到与实验符合较好的结果.

(2) 磁晶各向异性常数的测量方法. 经常被应用的有以下几种方法:

(i) 单晶磁化曲线. 以立方晶体为例.

$$E_{k100} = K_0,$$

$$E_{k110} = K_0 - \frac{1}{4}K_1,$$

$$E_{k111} = K_0 - \frac{1}{3}K_1 + \frac{1}{27}K_2.$$

设沿不同晶体方向的磁化功的差别在于磁晶各向异性能不同, 从沿不同晶轴磁化曲线按磁化功 $W_H = \int_0^{M_s} H dM$ 算出其实验值, 令 $\Delta E_{KHK} = \Delta W_{HKH}$, 即可求出 K_1 及 K_2 . 此外, 用 E_k 拟合单晶磁化曲线的实验结果亦可求出 K_1 及 K_2 .

(ii) 转矩法. 取圆片形单晶样品, 磁场沿片面中任意方向. 由于磁晶各向异性, 样品感受一力矩 L

$$L = - \frac{dE_k}{d\theta}. \quad (38.24)$$

如圆片平面平行于立方晶体的(100)面, 则

$$L_{100} = -K_1 \frac{\sin 4\theta}{2}, \quad (38.25)$$

θ 为 M_s 与 $[001]$ 轴夹角. 若磁场足够高使样品近于饱和, 则可将磁场方向与 $[001]$ 轴夹角近似地作为 θ . 根据测量的转矩曲线 L_{100}

θ 的振幅可确定 K_1 值. 若圆片平面为 (110) 型面, 则

$$L_{110} = -K_1 \frac{2\sin 2\theta + 3\sin 4\theta}{8} - K_2 \frac{\sin 2\theta - 4\sin 4\theta - 3\sin 6\theta}{64}, \quad (38.26)$$

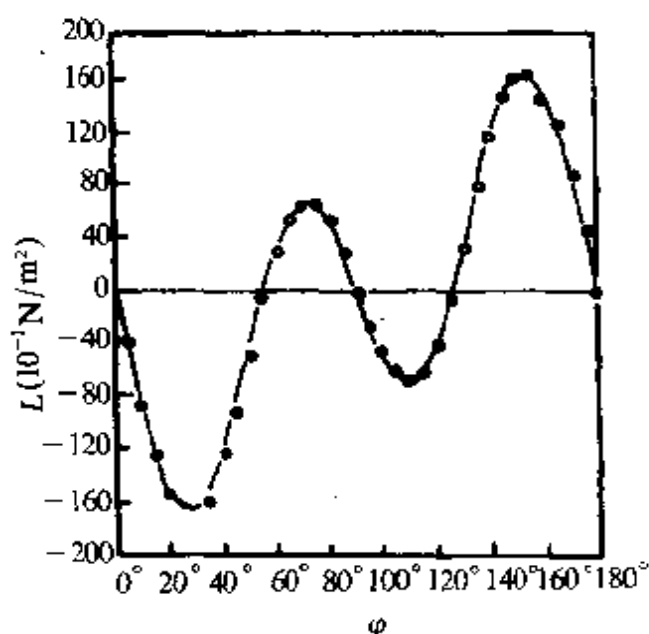


图 38.11 (110) 晶面的转矩曲线.

式中 θ 为 M_s 与面中的 $[001]$ 轴的夹角. 测得的硅钢单晶样品的转矩曲线见图 38.11. 可求出 K_1 及 K_2 . 该曲线在 $0^\circ-180^\circ$ 间有 5 个 $L=0$ 的角度, 相应于 E_K 的极值, 其中 $0^\circ, 90^\circ$ 和 180° 的斜率为负, 相应于 E_K 的极小值, 即为 $[001], [\bar{1}10]$ 及 $[00\bar{1}]$ 方向. 54.7° 和 125.3° 斜率为正, 相应于 E_K 的极大, 即为 $[\bar{1}11], [11\bar{1}]$ 轴

两个难磁化方向.

(iii) 铁磁共振.

(iv) 多晶磁化曲线.

(3) 磁晶各向异性的机制. 由于磁晶各向异性的重要性, 对其物理机制的理论及实验研究十分受人重视. 这里对 3 种主要的物理机制作简单介绍. 它们各适用于不同的强磁物质.

(i) 单离子各向异性^[122]. 单离子各向异性在局域磁矩强磁物质中常占有主要贡献, 例如稀土金属和合金, 稀土和过渡族金属的化合物如铁氧体的各向异性.

单离子各向异性是指在强磁物质中的单个离子的能量依赖于该离子磁矩的方向. 宏观的磁晶各向异性来源于单个离子的磁晶各向异性. 在 § 35.1(b)(4) 中曾对晶体电场效应进行过讨论. 磁性离子在晶体中受到周围正、负离子产生的非球形对称的晶场作用,

使其未充满壳层的电子的状态及空间电子云分布发生变化,出现磁矩淬灭.当具有特定分布的电子云相对于这种低对称晶场作不同取向时,磁性离子与晶场的静电势能不同.这种轨道电子能量的各向异性通过磁性电子的自旋-轨道耦合传递给离子的磁矩,使离子磁矩沿不同方向时能量不同.故单离子各向异性来源于晶体电场和自旋-轨道耦合的联合作用.

若晶体中有若干个磁次晶格,其第 i 个次晶格中单个离子的能态 n 的各向异性部分为 $E_n(\theta_i)$, θ_i 为离子平均磁矩方向与晶场对称轴间的夹角,晶体的宏观各向异性能为所有离子的微观各向异性能 $E_n(\theta_i)$ 的总效应.按统计物理,宏观各向异性能为

$$E_K = -kT \sum_i N_i \ln Z_i, \quad (38.27)$$

$$Z_i = \sum_n \exp[-E_n(\theta_i)/kT], \quad (38.28)$$

N_i 为单位体积中第 i 个次晶格中离子的数目.将上式展开为通常采用的 E_K 的表式,即可得到单离子模型中各向异性常数 K_i 或各向异性系数 k_i 的理论值.

单个离子的微观各向异性能 $E_n(\theta_i)$ 的理论计算已有相当系统的研究,第一性的理论计算可以得到定性或半定量的结果.为计算 $E_n(\theta_i)$,需要求解磁性离子量子状态的薛定谔方程式

$$\mathcal{H} \Psi = E \Psi. \quad (38.29)$$

总哈密顿量

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{el} + \mathcal{H}_{so} + \mathcal{H}_c + \mathcal{H}_{ex}, \quad (38.30)$$

式中各项的具体表式和意义为

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{H}_0 &= \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) \quad (\text{电子动能} + \text{原子核场静电势能}), \\ \mathcal{H}_{el} &= \sum_{i < j} e^2 / r_{ij} \quad (\text{电子 } i, j \text{ 间库伦排斥能}), \\ \mathcal{H}_{so} &= \sum_i \zeta(r_i) s_i l_i \quad (\text{电子自旋-轨道耦合能}), \\ \mathcal{H}_c &= - \sum_i e v_i(r_i) \quad (\text{晶场势能}), \\ \mathcal{H}_{ex} &= -g \mu_B \mathbf{H}_m \mathbf{S} \quad (\text{取分子场近似的交换能}) \end{aligned} \right\} (38.31)$$

晶场势能 \mathscr{H}_c 的计算已有系统的理论方法,较粗糙的方法为点电荷近似.设离子周围的正、负离子相当于点电荷按晶格分布于空间.较为精确的近似是把近邻离子看成是空间体电荷,则每个近邻离子产生的静电势应为点电荷、点偶极矩、点四极矩等电势的叠加.有时需要采用实验方法来确定电晶场势能的有关参数.总之,离子在晶体中各向异性的排列导致晶场势能的各向异性,最终给出单个离子的各向异性能 $E_x(\theta_i)$.

以稀土金属和合金中稀土离子为例,它们多处于六角对称的晶位上,六角对称的晶场势能用等价算符表示,为

$$\mathscr{H}_c = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_6^6 (O_6^6 + O_6^{-6}), \quad (38.32)$$

式中 B_l^m 为晶场参数, O_l^m 为等价算符^[123],即

$$B_l^m = \alpha_l \langle r^l \rangle A_l^m, \quad (38.33)$$

$$O_l^m = Y_l^m O_l^0, \quad (38.34)$$

α_l 为斯蒂芬系数, $\langle r^l \rangle$ 为 $4f$ 电子半径 r 的 l 次幂的平均值, A_l^m 为与周围离子的电荷和坐标有关的参数, Y_l^m 为球谐函数, O_l^0 为等价算符,如

$$O_2^0 = 3J_z^2 - J(J+1), \quad (38.35)$$

Z 轴沿 c 轴方向,稀土离子的 $\mathscr{H}_so > \mathscr{H}_c$,故晶场不破坏自旋-轨道耦合, J 仍为好量子数.交换能常写为

$$\mathscr{H}_so = -g\mu_B H m \cdot J, \quad (38.36)$$

以代替式(38.31),二者只差一个因子.将 $\mathscr{H}_c + \mathscr{H}_so$ 作为微扰项,进行近似计算,可得到 k_B^m 及其温度关系的理论计算结果.对稀土金属及合金的磁晶各向异性系数对温度的依赖关系的理论及计算结果与实验相符较好.

单离子各向异性模型也相当成功地用于过渡金属化合物,如铁氧体及反铁磁化合物中, $3d$ 金属离子的 $\mathscr{H}_c > \mathscr{H}_so$.晶场效应破坏了洪德法则第三条,轨道矩被淬灭或部分淬灭,离子磁矩基本上决定于自旋磁矩,残余的轨道与自旋的耦合导致单个离子的各向异性性能.由于残余轨道矩及自旋-轨道耦合系数比稀土离子小,其磁

晶各向异性常小于或远小于稀土离子.

单离子各向异性的机制有如下几条规律:

1) 宏观各向异性能为单个离子各向异性能的总和. 设材料中第 i 种离子的单个离子对宏观各向异性常数的贡献为 $(K_1)_i$, $(K_2)_i, \dots$, 而单位体积中 i 种离子的数目为 N_i , 则有

$$\left. \begin{aligned} K_1 &= \sum_i N_i (K_1)_i, \\ K_2 &= \sum_i N_i (K_2)_i. \end{aligned} \right\} \quad (38.37)$$

各种离子的各向异性可以相互叠加或抵偿. 因而可以根据各种离子各向异性常数的数据进行材料设计.

由以上分析可知, 稀土离子对材料性能的影响, 主要在于其各向异性常数.

对立方晶体的各向异性性能无贡献. 但对非立方对称的晶体, 如六角或正方, 磁偶极子相互作用对各向异性性能有一定贡献. 但与实验值比较, 磁偶极子作用能的贡献常较小, 不是主要的.

比较合理的对模型机制是范弗莱克等人^[123]提出的各向异性交换作用. 通常的交换作用理论中未考虑自旋-轨道耦合, 因而交换作用是各向同性的, 交换能只依赖于相邻原子自旋间的夹角而与自旋取向无关. 自旋-轨道耦合把自旋与非球形对称的轨道电子云联系在一起. 当自旋改变方向时, 轨道也随之变化, 因而引起近邻电子云的重叠和交换积分的变化, 导致交换作用的各向异性. 迄今, 各向异性交换作用的对模型理论基本上是唯象的, 并属于局域模型. 但在金属、合金及一些绝缘体中仍颇能说明问题. 当自旋-轨道耦合作为微扰处理时, 二级近似的各向异性交换作用能取如下赝偶极矩作用能的形式:

$$\mathcal{E}_d = A \left(\frac{\lambda}{\Delta E} \right)^2 \left[\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \frac{3(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right], \quad (38.41)$$

A 为交换积分, λ 为自旋-轨道耦合系数, ΔE 为轨道激发态与基态的能级差, \mathbf{S}_i 和 \mathbf{S}_j 及 \mathbf{r}_{ij} 为 i, j 原子的自旋算符及距离. 常将上式等效于能量, 当 $\mathbf{S}_i \parallel \mathbf{S}_j$ 时, 令 $l \cong A \left(\frac{\lambda}{\Delta E} \right)^2$, 则有

$$E_d = l(1 - 3\cos^2\theta). \quad (38.42)$$

上式与式(38.39)的形式相同, 能量依赖于 θ 角. 但系数 l 远比 $\frac{\mu^2}{r^3}$ 大, 且更为短程.

当微扰计算至四级近似, 取赝四极矩作用能的形式

$$\mathcal{E}_q = A \left(\frac{\lambda}{\Delta E} \right)^4 (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})^2 (\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})^2 \quad (38.43a)$$

或

$$E_q = q \cos^4\theta, \quad (38.43b)$$

但四极矩耦合要求 $S \geq 1$, 其实, 赝偶极矩作用 \mathcal{E}_d 的二级微扰亦可得到相似的各向异性性能, 其系数亦为 $A \left(\frac{\lambda}{\Delta E} \right)^4$.

对于非立方对称的晶体, 赝偶极矩能式(38.41)或式(38.42)

可导致宏观各向异性性能, 经计算

$$K_{\text{eff}} \sim A \left(\frac{\lambda}{\Delta E} \right)^2 \sim A(g-2)^2. \quad (38.44)$$

对立方晶体, 赝偶极矩能的总和为零. 只有赝四极矩能或赝偶极矩作用的二级微扰才能给出不为零的立方对称各向异性性能. 其

$$K_2 \approx A \left(\frac{\lambda}{\Delta E} \right)^4 \approx A(g-2)^4. \quad (38.45)$$

根据以上讨论亦可得到与单离子各向异性相似的结论: 1) 晶体对称性高, 有利于小的磁晶各向异性. 2) 晶体中磁性离子的轨道矩大, 自旋-轨道耦合系数 λ 大, 有利于大的各向异性.

(iii) 巡游电子模型. 虽然原子对模型的提出是为了解释铁磁性过渡金属的磁晶各向异性, 但从基本原理上看, 过渡金属的磁晶各向异性的微观机制应该基于巡游电子模型. 巡游电子磁晶各向异性理论的发展是在 60 年代以后巡游电子磁性理论日益被接受. 较精确地计算过渡金属能带结构成为可能后才得以实现的.

巡游电子模型的磁晶各向异性机制的核心是自旋-轨道耦合对能带结构的影响. 过渡金属原子的 d 轨道有五重简并. 自旋-轨道耦合使其简并能态劈裂. 形成金属后, 铁、钴、镍的 $3d$ 能带中也存在着简并能级. 而自旋-轨道耦合亦使能

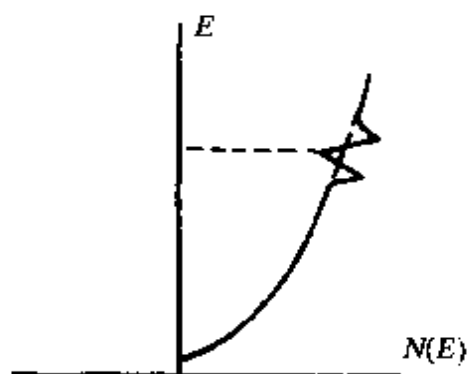


图 38.13 自旋-轨道耦合使能带发生变化.

带中的简并能级劈裂. 这里, 在费米面附近的能级劈裂特别重要. 在费米面处的简并能级的分裂必然使原处于费米面的能级的一部分降低到费米面之下, 一部分升高. 从而使费米面的能态密度减小而费米面下的能态密度增大. 带中的高能电子将转移到低能态中, 使系统的总能量降低. 这个情况示意于图 38.13 中. 自旋-轨道耦合导致的能级劈裂的大小与自旋的方向有关. 劈裂最大的方向, 因巡游电子转移所造成的晶体能的下降最大, 能量最低, 即为

易磁化方向，这就是巡游电子磁晶各向异性的物理图象。

巡游电子磁晶各向异性的理论计算建立在较精确的能带结构计算的基础上。森信郎^[124]用紧束缚近似处理自旋-轨道耦合，对铁、钴、镍的磁晶各向异性常数 K_1 和 K_2 及其温度依赖关系进行了计算，理论结果与实验颇为一致，已由图 38.7、图 38.8、图 38.9 和图 38.10 示出。

(c) 磁致伸缩与磁弹性能

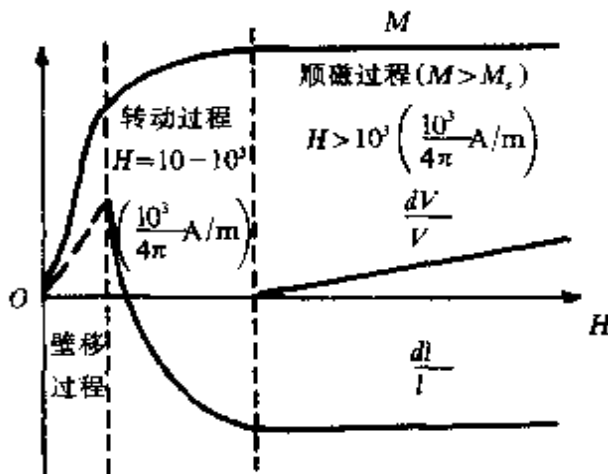


图 38.14 铁的磁化曲线与磁致伸缩曲线。

(1) 磁致伸缩. 当强磁体被磁场磁化时, 它的形状和体积随之变化, 称为磁致伸缩. 其中长度的相对变化称为线磁致伸缩, 常用 $\frac{\Delta l}{l}$ 表示; 体积相对变化称为体积磁致伸缩, 用 $\frac{\Delta V}{V}$ 表示. 图 38.14 示出的是铁的磁化曲线及相应的磁致伸缩曲线的示意图. 在磁场不高的范围中, M 从零增加到接近饱和, $\frac{\Delta V}{V}$ 非常小, 几乎可略去, $\frac{\Delta l}{l}$ 有相当大的变化, 最后趋于饱和. 在高磁场范围中, M 有线性微小增加, 为铁磁状态下的顺磁过程. 使磁化强度超过自发磁化强度 M_s . 这时, $\frac{\Delta V}{V}$ 达到可觉察的数值. 相应的 $\frac{\Delta l}{l}$ 约按 $\frac{\Delta V}{V}$ 斜率的 $\frac{1}{3}$ 上升. 影响磁畴结构和技术磁化性能的主要是线磁致伸缩. 强磁体在 T_c 以下出现自发磁化. 与其相应也出现自发磁致伸缩, 即晶格中的自发形变. 自发形变来源于自发磁化后晶体中的相互作用. 与交换作用相联系的是各向同性体伸缩, 与磁晶各相异性能相联系的是各向异性伸缩.

若交换积分与原子间距的关系如图 38.15 所示. 交换作用使原子间受到一作用力为

$$f_{ex} \sim - \frac{\partial E_{ex}}{\partial r} \sim \frac{\partial J}{\partial r}. \quad (38.46)$$

若原子间距处于 a 点, 交换力导致自发收缩. 如处于 b 点, 则自发伸长, 形变为各向同性, 即各向同性自发磁致伸缩.

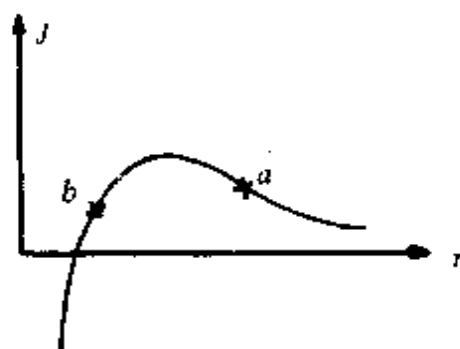


图 38.15 交换积分与原子间距的关系.

各向异性能也是原子间距及晶格形变的函数, 它也使原子间受到附加的作用力, 并发

生形变. 以图 38.12 中的一对原子间的赝偶极子作用为例来说明原子对间的自发线伸缩. 赝偶极矩能为

$$E_d = l(r)(1 - 3\cos^2\theta). \quad (38.47)$$

若未自发形变前的原子间距为 r_0 , 自发形变为 $\Delta r = r_0 \frac{\Delta r}{r_0} = r_0 e$, 上式可展开成为

$$E_d = l(r_0)(1 - 3\cos^2\theta) + \frac{dl}{dr}r_0 e(1 - 3\cos^2\theta), \quad (38.48)$$

第一项为无形变的原子对磁各向异性能, 第二项称为磁弹性能. 它既依赖于弹性形变 e , 又依赖于磁化方向 θ . 若只考虑上式, 形变将会无限地进行下去以降低 E_d . 但形变能的提高阻止形变过大而达到一个平衡值. 形变能为

$$E_e = \frac{1}{2}ce^2.$$

c 为弹性模量. 平衡值决定于总能量的极小, 即得到原子对各向异性自发线磁致伸缩, $e = \frac{\Delta r}{r_0}$.

$$\frac{d}{de}E = \frac{d}{de}(E_d + E_e) = 0,$$

$$e = -\frac{dl}{dr} \cdot \frac{r_0}{c}(1 - 3\cos^2\theta).$$

令 $\lambda_{//} = \frac{2r_0}{c} \frac{dl}{dr}$, 上式可写为

$$\frac{\Delta r}{r_0}(\theta) = \frac{3}{2}\lambda_{//}(\cos^2\theta - \frac{1}{3}). \quad (38.49)$$

设想一个在 T_c 以上为球形的强磁体, 在 T_c 以下交换力使它

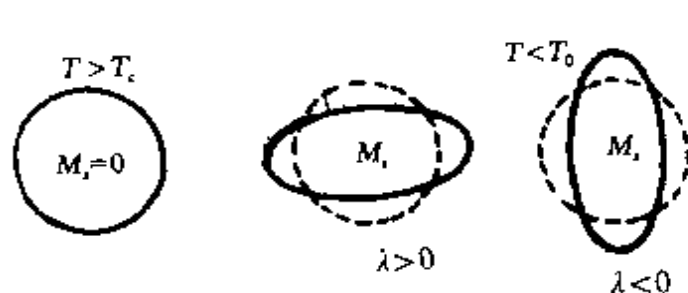


图 38.16 自变形示意图.

的体积膨胀或缩小,但仍保持球形,各向异性力使其成为椭球.其长轴方向视 $\lambda_{//}$ 值的正、负而不同,如图 38.16 所示.若强磁体为多畴,设想自发磁化使磁畴自发

形变成椭球.退磁状态时,磁畴自发磁化方向呈各向同性分布,强磁体的体积发生变化而形状不变,只有当磁场使其发生技术磁化后才会显示出形状变化,如图 38.17 所示.上两图中的磁致伸缩都是夸张的,一般材料的体伸缩仅 $\frac{\Delta V}{V} \sim 10^{-7}$,线伸缩约 $\frac{\Delta l}{l} \sim 10^{-6} - 10^{-5}$. 被称为巨磁致伸缩材料的 $\frac{\Delta l}{l}$ 亦仅约 10^{-3} .

铁磁晶体的磁致伸缩为各向异性的,根据晶体对称性及固体弹性的知识可以求出饱和磁致伸缩的表式.对立方对称的晶体,常用的饱和线磁致伸缩的表式为

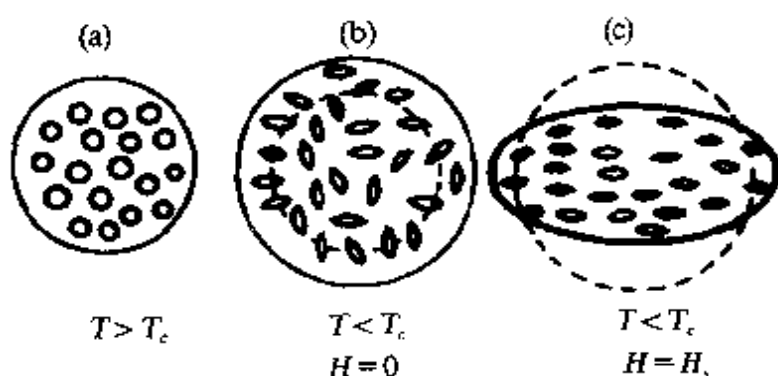


图 38.17 多畴强磁体的磁致伸缩.

$$\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{\alpha_i \beta_i} = \frac{3}{2} \lambda_{100} (\alpha_1^2 \beta_1^2 + \alpha_2^2 \beta_2^2 + \alpha_3^2 \beta_3^2 - \frac{1}{3}) + 3 \lambda_{111} (\alpha_1 \beta_1 \alpha_2 \beta_2 + \alpha_2 \beta_2 \alpha_3 \beta_3 + \alpha_3 \beta_3 \alpha_1 \beta_1), \quad (38.50)$$

α_i 为 M_s 对以立方边为轴的直角坐标的方向余弦, β_i 为线伸缩 Δl 的方向余弦. λ_{100} 和 λ_{111} 分别为饱和磁化在 $[100]$ 和 $[111]$ 方向,并沿该方向测量的饱和线伸缩.

当材料的 $\lambda_{100} = \lambda_{111} = \lambda_s$ 时,称为各向同性线磁致伸缩

$$\left(\frac{\Delta l}{l}\right) = \frac{3}{2} \lambda_s (\cos^2 \theta - \frac{1}{3}). \quad (38.51)$$

$\frac{\Delta l}{l}$ 只与 M_s 与 Δl 的夹角 θ 有关, 与它们在晶体中的方向无关.

对于多晶体, 若晶粒取向为各向同性, 可以通过对 α_i 和 β_i 求平均, 令 $\lambda_0 = (2\lambda_{100} + 3\lambda_{111})/5$, 有

$$\left(\frac{\Delta l}{l}\right) = \left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{\alpha, \beta_i} = \frac{3}{2} \lambda_0 (\cos^2 \theta - \frac{1}{3}). \quad (38.52)$$

更精确的表式为式(38.50)再加高次项及各向异性体积伸缩的贡献, 可参看文献[8].

对六角晶系, 当略去基面上的各向异性, 并用直角坐标时, 饱和线伸缩为^[125]

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{\alpha, \beta_i} = & \lambda_A [(\alpha_1 \beta_1 + \alpha_2 \beta_2)^2 - (\alpha_1 \beta_1 + \alpha_2 \beta_2) \alpha_3 \beta_3] \\ & + \lambda_B [(1 - \alpha_3^2)(1 - \beta_3^2) - (\alpha_1 \beta_1 + \alpha_2 \beta_2)^2] \\ & + \lambda_C [(1 - \alpha_3^2)\beta_3^2 - (\alpha_1 \beta_1 + \alpha_2 \beta_2) \alpha_3 \beta_3] \\ & + \lambda_D [(\alpha_1 \beta_1 + \alpha_2 \beta_2) \alpha_3 \beta_3]. \end{aligned} \quad (38.53)$$

磁致伸缩及饱和磁致伸缩常数 λ_{100} , λ_{111} , λ_s 等为强磁物质的重要性能及参数. 测定磁致伸缩可用各种可行的测量微小位移的实验方法, 如应变电阻法、光杠杆法、光干涉法等. 当用 $\frac{\Delta l}{l}$ 的测量数

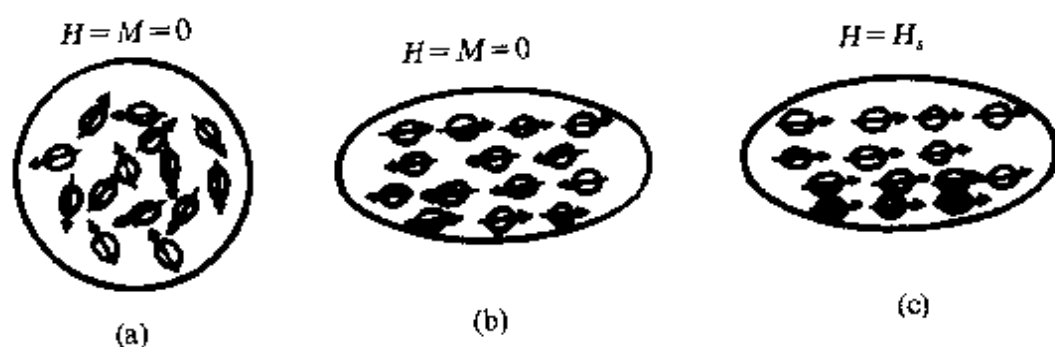


图 38.18 不同退磁状态的影响.

据按式(38.50)至式(38.53)确定饱和磁致伸缩常数时, 必须注意如下 3 点: 其一, 上述公式为饱和磁致伸缩的关系, 因此测量时的磁场强度应足够高以达到饱和; 其二, 上述公式是相对于无自发磁致伸缩的表式, 而测量的 $\frac{\Delta l}{l}$ 是相对于无磁场、退磁状态下的长度来确定的, 由于退磁状态下磁畴自发磁化方向的分布影响退磁状态

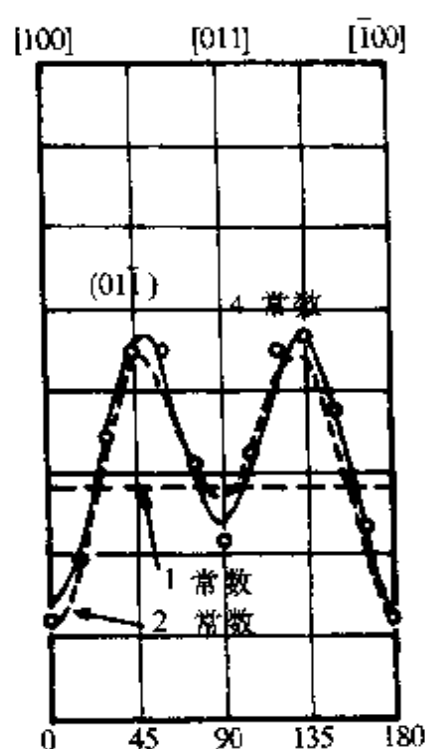


图 38.19 镍单晶的磁致伸缩.

下的尺度,故测量的 $\left\{ \frac{\Delta l}{l} \right\}_{\alpha, \beta}$ 随退磁状态下磁畴分布而异. 图 38.18 中为无磁畴织构(a), 180° 磁畴织构(b)的退磁状态和沿 180° 磁畴织构方向饱和磁化(c)后的形状的示意. 若从状态(b)饱和磁化到(c),测得的磁致伸缩为零. 不同于(a)到(c). 为避免这个问题,正确的方法应该在不同的方向进行测量,取其差值然后与公式比较或拟合来确定常数 λ . 最后还应注意,上述公式均为展开式的近似表示. 对有的材料需考虑高次项. 图 38.19 示出镍单晶圆片样品饱和磁化在不同方向(α_i)时纵向($\beta_i = \alpha_i$)和横向磁致

伸缩之差的实验结果和理论曲线. 水平虚线相应于式(38.51),虚线为式(38.50)的拟合. 实线相应于四常数公式^[9]. 表 38.5 列出一些材料的磁致伸缩常数.

表 38.5 一些材料室温下的磁致伸缩常数

材 料	$\lambda_{100} (10^{-6})$	$\lambda_{111} (\times 10^{-6})$	$\lambda_0 (\times 10^{-6})$
Fe	20.7	-21.1	-4.5
Ni	-46	-25	-34
85Ni-Fe	-3	-3	-3
78Ni-Fe(慢冷)	9.9	1.7	4.95
78Ni-Fe(快冷)	13.0	1.8	6.35
40Co-Fe	146.6	8.7	
70Co-Fe	81.3	70.6	
Co	-45(λ_A)	110(λ_C)	
	-95(λ_B)	-100(λ_D)	
Gd	14	140(λ_C)	
Dy	$(\frac{\Delta l}{l})_M = 7500$		3400
$\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_4$	-590	120	-146
NiFe_2O_4			-26
$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	-1.3	-27	

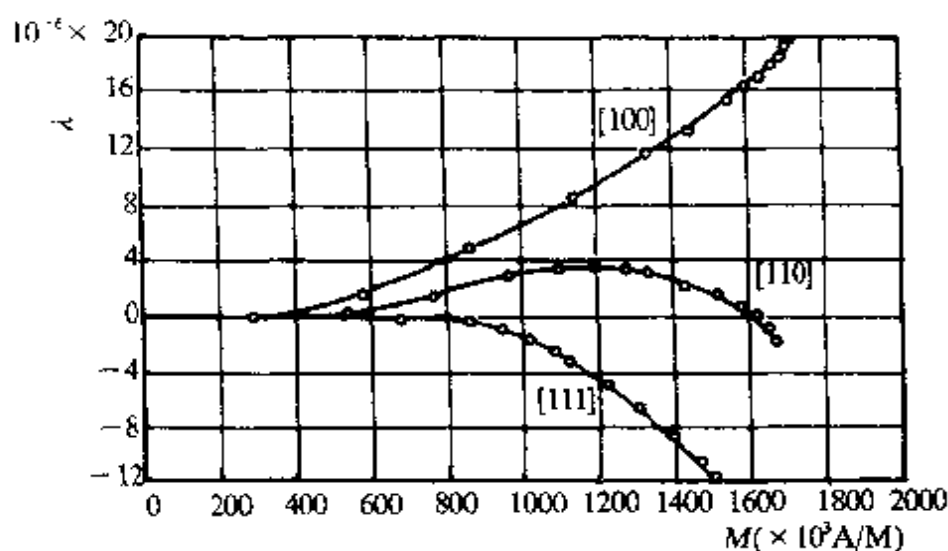


图 38.20 铁单晶的磁致伸缩曲线。

有的材料, λ_{100} 和 λ_{111} 符号不同, 多晶 λ_0 虽小, 但晶粒中的磁致伸缩还是比较大的. 图 38.20 示出铁单晶的磁致伸缩与磁化强度的关系. 由于 $\frac{\Delta l}{l}$ 为 α_i 的偶函数, 磁畴中 M_i 改变 180° , 并不造成磁致伸缩的变化. M 值较小时, $\frac{\Delta l}{l}$ 几乎为零, 说明其磁化主要是 180° 畴壁位移过程. $(\frac{\Delta l}{l})_{110}$ 的 $\frac{\Delta l}{l}$ 由正变负说明磁畴中的 M_i 由 $[100]$ 方向逐渐向 $[110]$ 方向转动, $\lambda_{110} = \frac{1}{4}\lambda_{100} + \frac{3}{4}\lambda_{111}$. 图 38.21 示出 Fe-Ni 合金系的 λ_{100} 和 λ_{111} . 实线为快冷合金的数据, 虚线为慢冷, 在 FeNi_3 附近发生有序转变, 使 λ 数据不同于快冷合金. 图中也给出磁晶各向异性常数 K_1 在快冷及慢冷下的部分曲线. 线磁致伸缩及磁晶各向异性均来源于电子 L - S 耦合等磁相互作用. 线磁致伸缩与磁晶各向异性及其导数相关. 故二者的规律有相似之处, 但并不相等.

(2) 磁弹性能. 磁致伸缩为磁化导致晶格应变, 其逆效应为晶格应变影响磁化. 它们都是磁弹性相互作用的表现. 外加应力引起的应变导致一附加的磁各向异性性能, 称为磁弹性能. 这项能量既依赖于应力, 又是饱和磁化方向的函数, 故亦可称为应力各向异性性能. 立方晶体的磁弹性能 E_s 的宏观表式为

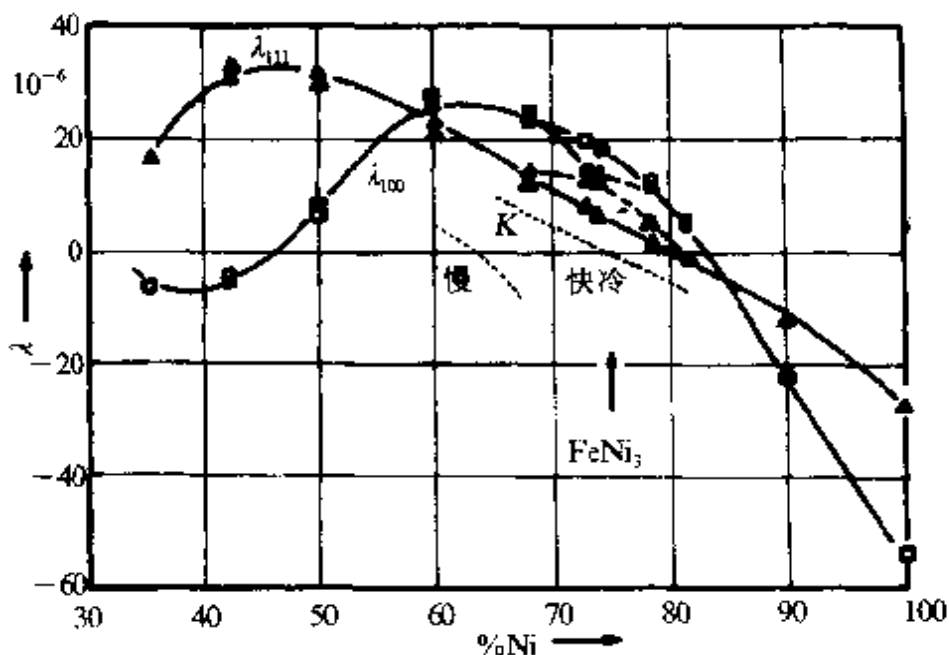


图 38.21 Fe-Ni 合金系的磁致伸缩常数.

$$E_{\sigma} = -\frac{3}{2}\sigma[\lambda_{100}(\alpha_1^2\gamma_1^2 + \alpha_2^2\gamma_2^2 + \alpha_3^2\gamma_3^2) + 2\lambda_{111}(\alpha_1\alpha_2\gamma_1\gamma_2 + \alpha_2\alpha_3\gamma_2\gamma_3 + \alpha_3\alpha_1\gamma_3\gamma_1)], \quad (38.54)$$

式中 γ_i 为应力 σ 的方向余弦, σ 为其数值. $\sigma_{ij} = \sigma\gamma_i\gamma_j$ 为应力张量分量. $\sigma > 0$ 为张应力, $\sigma < 0$ 为压应力. 若材料约 $\lambda_{100} = \lambda_{111} = \lambda$, 上式可简化为

$$E_{\sigma} = -\frac{3}{2}\lambda\sigma\cos^2\theta, \quad (38.55)$$

式中 $\cos\theta = \sum \alpha_i\gamma_i$ 为 M_s 与 σ 的夹角余弦. 上式为单轴各向异性, σ 的方向为对称轴. 当 $\lambda\sigma > 0$ 时, $\theta = 0, \pi$, 即在 σ 的方向上 E_{σ} 最小, 为 E_{σ} 决定的易磁化方向; 当 $\lambda\sigma < 0$ 时, σ 的方向上 E_{σ} 最大, 为难磁化方向, 与 σ 垂直的方向为易磁化方向. 当晶体中 E_{σ} 为主时, 退磁状态下磁畴的 M_s 分布在 E_{σ} 决定的正、负易磁化方向, 磁场平行于或垂直于此易磁化方向时磁化曲线不同.

若晶体的易磁化方向主要由磁晶各向异性性能决定时, 退磁状态下磁畴分布在 E_K 决定的易磁化方向. 在铁型晶体中为 $[100]$ 轴, 在镍型晶体中为 $[111]$ 轴. 在这种情况下, 磁畴中存在着附加的磁弹性能.

对于铁型晶体,令 φ 为应力与 $[100]$ 轴的夹角,有

$$E_{\sigma} = -\frac{3}{2}\lambda_{100}\sigma\cos^2\varphi \quad (38.56)$$

对镍型晶体,令 φ 为应力与 $[111]$ 轴的夹角,有

$$E_{\sigma} = -\frac{3}{2}\lambda_{111}\sigma\cos^2\varphi \quad (38.57)$$

E_{σ} 亦影响磁化曲线,图 38.22 示出的是张力对镍及坡莫合金磁化曲线和磁滞回线的影响,可以用张力对磁畴结构的影响给予解释.

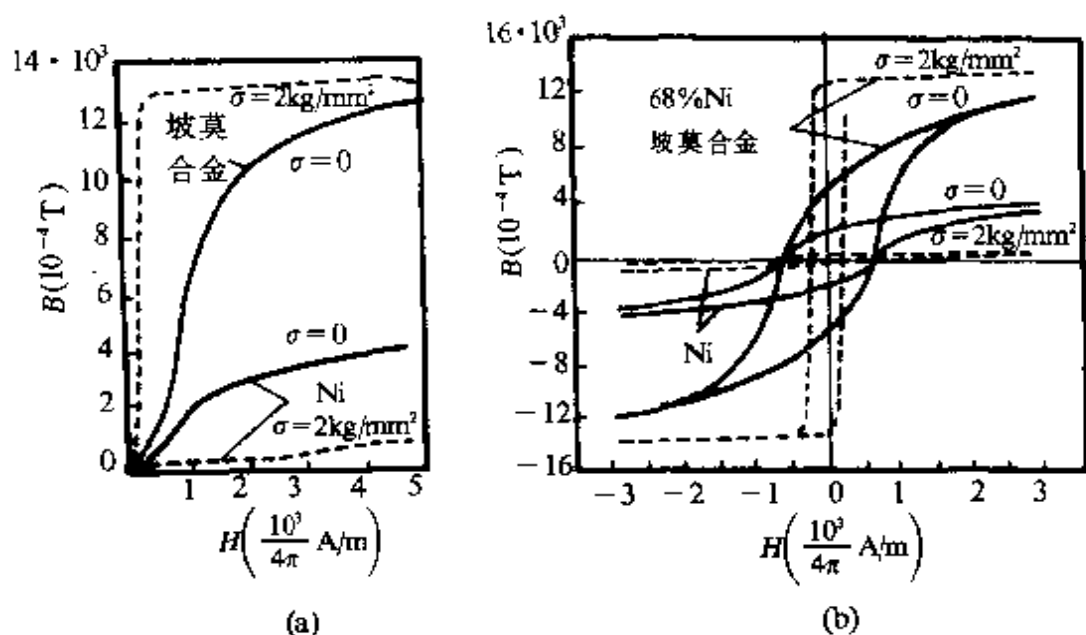


图 38.22 张力对镍($\lambda_1 < 0$)和坡莫合金($\lambda_s > 0$)磁化的影响.

(d)其他磁各向异性 固体中还有一些磁各向异性,在某些场合它们对自发磁化方向及技术磁化性能有重要影响,其中最重要的是感生磁各向异性.

(1)感生磁各向异性.材料的制备、加工、热处理可使晶态及非晶合金,纯金属薄膜及化合物获得附加的磁各向异性,称为感生磁各向异性,重要的有^[54]

- (i)磁场热处理或应力热处理感生磁各向异性;
- (ii)压延感生磁各向异性;
- (iii)生长感生磁各向异性;
- (iv)相变感生磁各向异性;

(v) 光感生磁各向异性.

这里只对最常出现, 应用较广的磁场热处理感生磁各向异性作简单介绍.

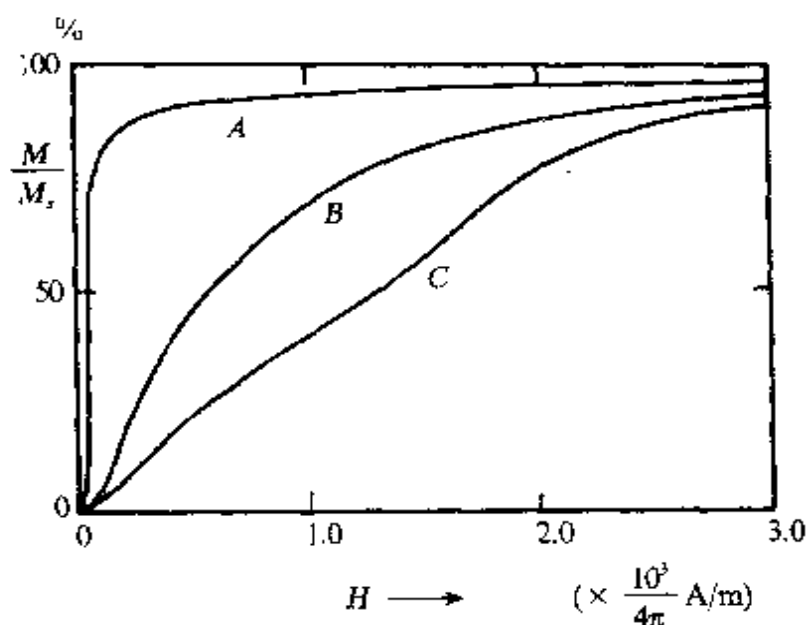


图 38.23 21.5 坡莫合金的磁场热处理效应.

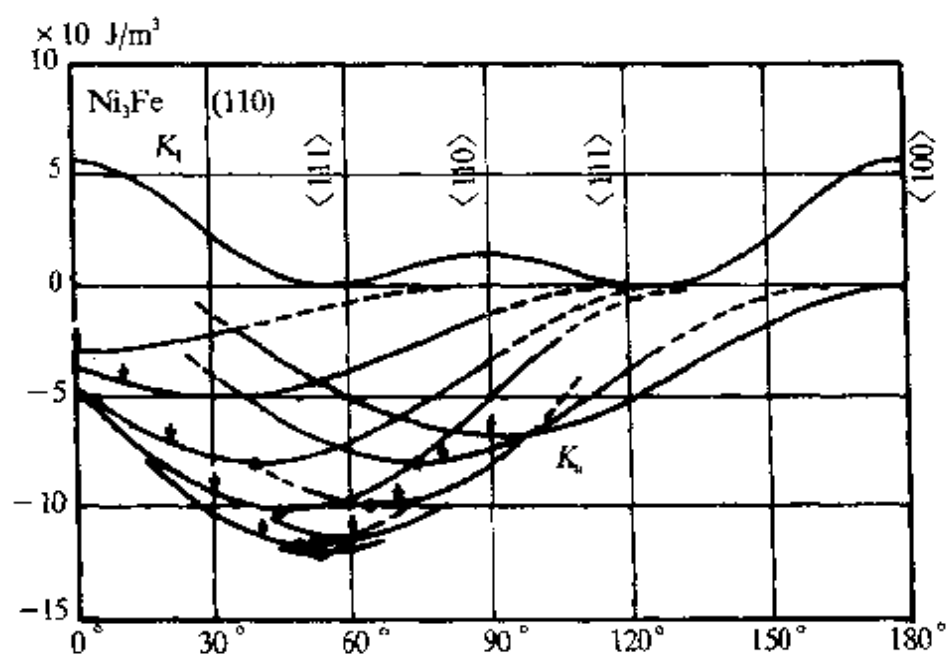


图 38.24 $\text{Ni}_3\text{Fe}(110)$ 圆片的感生磁各向异性性能.

将强磁材料在 T_c 以下处于外磁场下退火称为磁场热处理. 图 38.23 示出 21.5Ni-Fe 合金从 600°C 在磁场中冷却后沿退火磁场

方向的磁化曲线(A),垂直于退火磁场方向的磁化曲线(C)及未加磁场冷却后的磁化曲线(B).显然,磁场热处理引起一感生磁各向异性,退火磁场方向为易磁化方向,垂直方向为难磁化方向.与图 38.1(e)对比,沿退火磁场的磁滞回线为矩形,垂直方向的回线变得窄而斜,无磁场退火的回线称为蜂腰型.这些特点均可用感生磁各向异性的机制来解释.图 38.24 示出平行于(110)面的 Ni_3Fe 单晶圆片不同方向的磁各向异性.样品在磁场 H_a 中从 600 C 以 14°C/min 的速度冷却.将面内测得的转矩曲线积分得到总磁各向异性性能曲线,然后用傅里叶分析得到图中的两条曲线: K_1 项为立方对称的磁晶各向异性性能, $K_1 < 0$.其他每条曲线为退火磁场 H_a 沿不同方向时的感生磁各向异性性能曲线.感生磁各向异性性能为单轴各向异性,180°范围中有一个能量极小.每条曲线上的箭头为退火磁场 H_a 的方向.感生磁各向异性性能的强度依赖于 H_a 的方向,其易磁化方向与 H_a 的方向接近,但向[111]方向偏离.当 H_a 沿主晶轴[100],[110]及[111]时, H_a 的方向即为易磁化方向,对无织构的多晶体, H_a 的方向与感生磁各向异性的易向重合.

上述固溶性合金中感生磁各向异性来源的最成功的解释为方向有序理论^[16,54],图 38.25 示出二元合金方向有序的二维示意

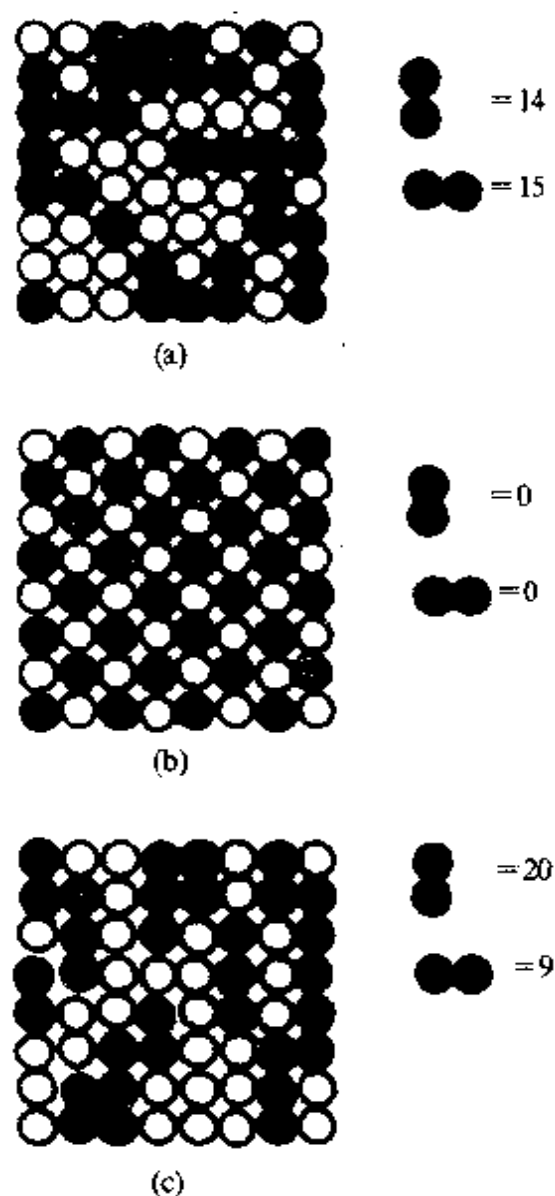


图 38.25 方向有序示意图.

图. 图 38.25(a,b)分别为晶格无序和有序, 但各种相邻原子对在空间的分布都是各向同性的, 图 38.25(c)为晶格无序, 但为方向有序, 两个方向的“黑”原子对的数目不等. 若原子对的腰偶极矩能用式(38.42)表示. 对方向无序的立方晶体, 宏观磁各向异性能为零. 腰四极矩作用能给出立方对称的磁晶各向异性能. 当晶体中存在方向有序时, 腰偶极矩作用能给出宏观的附加磁各向异性. 即感生各向异性. 下面以磁场热处理为例说明感生磁各向异性的形成原理及规律.

考虑一个立方晶体的 $A-B$ 二元合金. 设保温温度 $T_a < T_c$, 外磁场 H_a 可使材料饱和磁化在磁场方向, 其方向余弦为 $\beta_1, \beta_2, \beta_3$. 原子对键合方向为 i 的方向余弦为 $\gamma_{1i}, \gamma_{2i}, \gamma_{3i}$. 在此方向的 3 种原子对的浓度分别为 $N_{AAi}, N_{BBi}, N_{ABi}$. 它们的原子对腰偶极矩能为

$$E_d^a = (N_{AAi}L_{AA}^a + N_{BBi}L_{BB}^a + N_{ABi}L_{AB}^a)(1 - 3\cos^2\theta_i), \quad (38.58)$$

$\theta_i = \beta_1\gamma_{1i} + \beta_2\gamma_{2i} + \beta_3\gamma_{3i}$. 不难证明, 在立方晶体中

$$E_d^a = N_{BBi}L_0^a(1 - 3\cos^2\theta_i) + \text{常数}, \quad (38.59)$$

$$L_0^a = L_{AA}^a + L_{BB}^a - 2L_{AB}^a.$$

若 T_a 足够高, 热能足以使原子扩散, 达平衡态时, 能量低的原子对数应大于能量高的原子对数, 即 N_{BBi} 等分布不等, 为方向有序. 若从 T_a 快冷至室温, 方向有序被冻结, 这就是感生方向有序, 呈现感生磁各向异性. T_a 下平衡态的 N_{BBi} 可用统计物理确定

$$N_{BBi} = N_{BB} \frac{\exp(-E_d^a/kT)}{\sum \exp(-E_d^a/kT)}, \quad (38.60)$$

N_{BB} 为 BB 对的总数. 以上公式中的上标 a 表示退火时的物理量. 取得方向有序后的感生磁各向异性能为

$$E_m = \sum_i N_{BBi}L_0(1 - 3\cos^2\varphi_i), \quad (38.61)$$

$$\varphi_i = \alpha_1\gamma_{1i} + \alpha_2\gamma_{2i} + \alpha_3\gamma_{3i},$$

φ_i 为测量时饱和磁化强度与 i 向原子对的夹角, $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ 为测量时饱和磁化强度的方向余弦. 根据式(38.59)至式(38.61), 得到感生

磁各向异性的近似表式

$$E_{in} = \frac{3N_{BB}l_0^2}{kT_a} (k_1 \sum_i \alpha_i^2 \beta_i^2 + k_2 \sum_{i>j} \alpha_i \alpha_j \beta_i \beta_j), \quad (38.62)$$

式中 $i, j=1, 2, 3$, k_1 和 k_2 为依赖于晶体结构的常数, 列于表 38.6 中. 对于含 B 元素很少的无序合金, $N_{BB} = \frac{ZN}{2} C_B^2$. N 为单位体积中的原子数, C_B 为 B 原子浓度.

表 38.6 不同晶体的 k_1 和 k_2 值

晶 体	k_1	k_2
各向同性(多晶, 非晶)	$\frac{2}{15}$	$\frac{4}{15}$
面心立方	$\frac{1}{12}$	$\frac{4}{12}$
体心立方	0	$\frac{4}{9}$
简立方	$\frac{1}{3}$	0

立方晶体中的感生磁各向异性能的一般表式为

$$E_{in} = F(\alpha_1^2 \beta_1^2 + \alpha_2^2 \beta_2^2 + \alpha_3^2 \beta_3^2) + G(\alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2 + \alpha_2 \alpha_3 \beta_2 \beta_3 + \alpha_3 \alpha_1 \beta_3 \beta_1). \quad (38.63)$$

对于无织构的多晶, 则有

$$E_{in} = K_u \sin^2 \varphi. \quad (38.64)$$

对立方晶体二元合金, $K_u = \frac{ZNl_0^2}{5kT_a} C_B^2$. Z 为最近邻数, C_B^2 为含 B 原子的浓度, N 为单位体积原子数.

根据式(38.63)和式(38.64), 感生磁各向异性有下述特点及规律, 并与实验相符.

(i) 磁场热处理的温度应在 T_c 以下, 以便能磁化到饱和. 如在外应力下热处理, 可得到同样的效果, 根据式(38.55), 当 $\lambda\sigma > 0$ 时, 应力方向相当于磁场 H_a 的作用方向.

(ii) 感生各向异性为单轴性. 其能量表式与应力磁各向异性能的表式(38.54)和式(38.55)相似.

(iii) 单晶体的感生磁各向异性的强度及易磁化方向依赖于

H_a 的方向,如图 38.24 所示. H_a 沿主晶轴或多晶体的情况,易向与 H_a 方向重合.

(iv)感生磁各向异性常数正比于合金浓度平方,故纯金属无感生磁各向异性.但在薄膜中,由于制备过程中吸附气体或形成原子空穴等缺陷,铁、钴、镍薄膜亦有感生磁各向异性.

(v)如退火达到 T_a 的热平衡态,感生磁各向异性常数随 T_a 降低而增大.不仅由于 $K_a \sim \frac{1}{T_a}$,而且 l_0 亦因 T_a 降低而增大.

(vi)感生磁各向异性常数正比于 $l_0 = (l_{AA} + l_{BB} - 2l_{AB})$,当 $l_0 \sim 0$ 时,合金的感生各向异性微弱.

应该强调的一点是,即使没有外加磁场进行热处理时,亦可能出现自发磁化下的磁场热处理感生各向异性.这时,磁畴和畴壁中均按它们自身的自发磁化方向获得感生各向异性.各个磁畴中 M_s 的方向成为最易磁化方向,畴壁中的感生易磁化方向随畴壁中 M_s 的转动而转动.对畴壁产生钉扎作用,导致蜂腰型磁滞回线.

钴铁氧体的感生磁各向异性可以用单离子模型给予解释^[127]. Co^{2+} 在反尖晶石中可有四种氧八面体位置.它们的单离子磁各向异性的易磁化方向各沿不同的 $[111]$ 轴.当 Co^{2+} 离子在这四种八面体中的分布为均等时,尖晶石的宏观磁晶各向异性为立方对称,且 $K_1 > 0$. 磁场热处理可造成 Co^{2+} 在四种八面体位置的分布不等,于是出现了单轴性的感生各向异性,其能量亦可用式 (38.63) 表示.

合金的压延导致的感生磁各向异性亦可用式 (38.63) 表示,并用方向有序来解释.图 38.26 示出一个 A_3B 型完全有序的单晶结构.完整的有序结构没有 BB 对及方向有序.当沿 (111) 面的 $[011]$ 方向发生单个滑移后,出现了 BB 对及方向有序和感生磁各向异性.

(2)交换各向异性.将钴的超细微粉(直径约 10—100nm)进行轻度的表面氧化,得到核心为金属钴表面为反铁磁 CoO 的微细粒子.若将这种微粒在强磁场下冷却到低温,它们呈现出一强的单