

金属间化合物 DyMn_2Ge_2 的自发磁相变 和场诱导的磁相变

郭光华¹⁾† R. Z. Levitin²⁾

¹⁾ 中南工业大学应用物理与热能工程系, 长沙 410083)

²⁾ Department of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, 119899 Moscow, Russia)

(2000 年 6 月 12 日收到 2000 年 9 月 4 日收到修改稿)

在 10—800K 的温度范围内用 X 射线衍射方法测量了 DyMn_2Ge_2 化合物的晶格常数与温度的变化关系, 观察到高温时 DyMn_2Ge_2 由顺磁状态到反铁磁状态的自发磁相变伴随着晶格常数 a 的负的磁弹性异常现象. 在 4.2K—200K 的温度范围内测量了 DyMn_2Ge_2 的交流磁化率. 在交换相互作用的分子场模型近似下, 从理论上分析讨论了 DyMn_2Ge_2 的低温自发磁相变和场诱导的磁相变. 计算了 DyMn_2Ge_2 单晶的磁化强度与温度的变化关系以及不同温度下外磁场沿晶轴 c 方向时的磁化曲线. 理论分析和计算结果表明, 温度低于 33K 时在 DyMn_2Ge_2 中观察到的场诱导的一级磁相变为由亚铁磁状态(Fi)到中间态(IS)相变.

关键词: 稀土-过渡族金属间化合物, 磁结构, 磁相变

PACC: 7530

1 引 言

稀土-过渡族金属间化合物 RMn_2Ge_2 ($R =$ 稀土元素和 Y) 具有 ThCr_2Si_2 类型的正方晶体结构 (空间点群为 $I4/mmm$). 这种晶体结构的特殊性在于它具有层状的结构, 是由 R , Mn 及 Ge 原子层按 R -Ge-Mn-Ge- R 的顺序沿晶轴 c 的方向排列而成. 从磁学的观点看, RMn_2Ge_2 化合物由两种不同的次晶格构成, 即由 R 次晶格及 Mn 次晶格构成. 许多的研究表明^[1] 及其中所引文献^[1], 层面内 Mn-Mn 交换相互作用最强, 它基本上决定了 Mn 次晶格的磁有序温度 (350—450K); 相邻两层 Mn 原子间交换相互作用及 R -Mn 交换相互作用具有同样的量级且都比层面内 Mn-Mn 交换相互作用小一个量级; R - R 交换相互作用最弱. 研究结果还表明^[2, 3], 相邻两层 Mn 原子间交换相互作用对于 Mn 原子间的距离很敏感 (主要与层面内 Mn 原子间的距离有关), 并且随着晶格常数 a 减小到某个临界值 a_k 时, 它由铁磁性变成反铁磁性.

在重稀土 RMn_2Ge_2 化合物中, R -Mn 交换相互

作用及层面内 Mn-Mn 交换相互作用均为反铁磁性. 这两种交换相互作用相互竞争的结果对低温时重稀土 RMn_2Ge_2 化合物的磁结构和磁相变有着重要的影响, 随着稀土元素从 Gd 过渡到 Tm, 在 RMn_2Ge_2 中观察到不同类型的磁结构和磁相变^[4]. 在所有的重稀土 RMn_2Ge_2 中, 低温时 DyMn_2Ge_2 表现出比较特殊的磁性, 随着温度的降低在 DyMn_2Ge_2 中发现两种不同性质的自发磁相变. 根据中子衍射和磁测量的研究结果^[5, 6], 温度低于 33K 时 DyMn_2Ge_2 为亚铁磁体 (Fi), Dy 和 Mn 次晶格都处于铁磁有序状态但它们之间的耦合为反铁磁性. 当温度高于 44K 时 DyMn_2Ge_2 为反铁磁体 (AF), Dy 次晶格进入顺磁状态, Mn 次晶格变为反铁磁结构. 在 33—44K 的温度范围内, DyMn_2Ge_2 处于一种中间状态 (IS), 部分 Dy 离子处于磁有序状态, 部分处于磁无序状态. Mn 原子磁矩沿着晶轴 c 方向按 $++-++-$ 的顺序排列. 由 Fi 相到 IS 相以及由 IS 相到 AF 相的自发磁相变均为一级磁相变. 低温时, 在 DyMn_2Ge_2 单晶中还发现了场诱导的一级磁相变^[6].

本文用 X 射线衍射方法以及磁测量方法研究

†E-mail: ghguo@webpc.edu.cn

了 DyMn_2Ge_2 的自发磁相变,并对低温时 DyMn_2Ge_2 单晶的自发磁相变和场诱导的磁相变作了理论上的分析和讨论.

2 实验与实验结果

多晶 DyMn_2Ge_2 样品是用单质样品在氦气的保护下用感应炉熔炼而成.为了弥补熔炼过程中 Mn 原子的损失,采用的配方分子式为 $\text{DyMn}_{2.03}\text{Ge}_2$.熔炼后的样品在真空中于 750°C 的高温退火一个星期. X 射线衍射分析证明合成的样品为单相.

X 射线衍射实验是在 Geigerflex X 射线衍射仪上进行的.采用 Fe 的 $K\alpha$ 射线.在 $10\text{--}800\text{K}$ 的温度范围内测量了 DyMn_2Ge_2 的晶格常数与温度的关系.测量时所用的衍射峰为 (220) 及 (008) .在 $4.2\text{K--}200\text{K}$ 的温度范围内测量了 DyMn_2Ge_2 的交流磁化率.

根据中子衍射与磁测量的结果^[5,6],当温度低于 430K 时, DyMn_2Ge_2 中的 Mn 次晶格由顺磁状态 (PM) 变为反铁磁状态 (AF). 当温度降低到 44K 时, DyMn_2Ge_2 由反铁磁状态进入中间态 (IS) (磁结构如引言中所述), 当温度继续降低到 33K 时, DyMn_2Ge_2 由中间态变为亚铁磁状态 (Fi). 图 1 为用 X 射线衍射方法测量的 DyMn_2Ge_2 晶格常数与温度的变化关系. 由图 1 可见, 高温时 Mn 次晶格由顺磁状态到反铁磁状态 (PM \rightarrow AF) 的自发磁相变在 $a(T)$ 曲线上明显地表现出来, 并且这一相变伴随着晶格常数 a 的负的磁弹性异常现象. 由于在这一相变前后 Dy 次晶格的状态没有改变 (顺磁状态), 因此晶格常数 a 的负的磁弹性异常主要由 Mn 次晶格引起. 低温时由反铁磁状态到中间态 (AF \rightarrow IS) 以及由中间态到亚铁磁态 (IS \rightarrow Fi) 的自发磁相变在 $a(T)$ 或 $c(T)$ 曲线上观察不到, 其确切原因目前还不清楚. 一种可能是, 在 $33\text{K--}44\text{K}$ 温度区间样品中 IS, AF 及 Fi 三相共存^[5,6], 三相的衍射峰叠加在一起, 因此很难区别每个相所对应的衍射峰. 事实上, 在这一温度区域, 衍射峰 (220) 明显变宽. DyMn_2Ge_2 化合物的低温磁相变在低场交流磁化率曲线 $\chi(T)$ 上表现得很明显. 图 2 为 DyMn_2Ge_2 的交流磁化率与温度的曲线关系. 在曲线 $\chi(T)$ 上出现两个峰, 分别对应着 DyMn_2Ge_2 中的 AF \rightarrow IS 及 IS \rightarrow Fi 磁相变. 我们测得的 DyMn_2Ge_2 低温自发磁相变温度分别为 $T_1 \approx 41\text{K}$ 和 $T'_1 \approx 32\text{K}$.

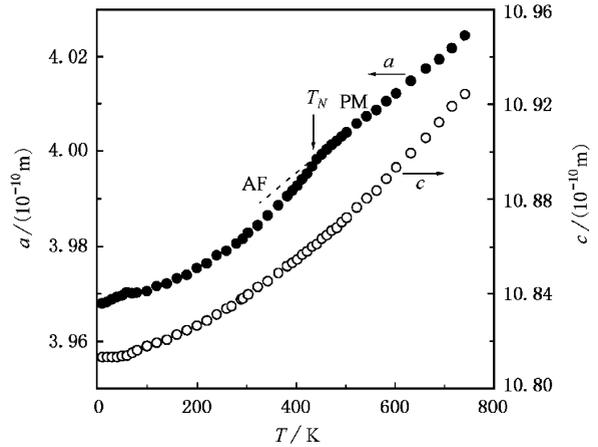


图 1 DyMn_2Ge_2 的晶格常数与温度的变化关系 (箭头标明相变温度)

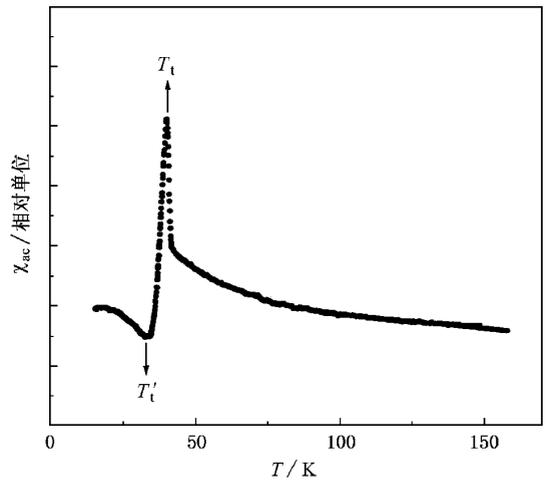


图 2 DyMn_2Ge_2 的交流磁化率与温度的变化关系

3 理论分析与讨论

我们主要讨论 DyMn_2Ge_2 的低温磁性. 由于 Mn 次晶格的磁有序温度为 430K , 所以低温时 ($<100\text{K}$) 可以近似地认为 Mn 原子磁矩与温度无关. 此外, 由于 DyMn_2Ge_2 中 Dy 次晶格具有很大的磁晶各项异性能 (甚至大于 $R\text{-Mn}$ 及层面间 Mn-Mn 交换相互作用能)^[7]. 因此, 对于所讨论的问题, 低温时 Dy 次晶格可以近似地用伊辛模型来描述, 即认为 Dy 离子磁矩总是沿着晶轴 c 的方向.

如前言中所述, 在 $33\text{K--}44\text{K}$ 的温度范围内, DyMn_2Ge_2 处于中间态 (IS), 这时有两种不同的 Dy 离子状态. 根据中子衍射的结果, 三分之二的 Dy 离

子处于磁矩反平行排列的相邻两 Mn 原子层间,所以作用其上的 Mn 次晶格的分子场为零(仅考虑最近邻 Dy-Mn 交换相互作用)这种状态的 Dy 离子处于顺磁状态,剩余三分之一的 Dy 离子处于磁矩平行排列的相邻两 Mn 原子层间,因此作用其上的 Mn 次晶格的分子场不为零,这种状态的 Dy 离子处于磁有序状态.在中间态, Mn 次晶格具有亚铁磁性磁结构, Mn 原子磁矩沿晶轴 c 方向按 $++-+-$ 的顺序排列^[5].

理论分析容易证明,如果不仅考虑最近邻 Mn 原子层间的交换相互作用,而且考虑次近邻 Mn 原子层间的交换相互作用,并且当次近邻 Mn 原子层间的交换相互作用为反铁磁性时,则在一定的条件下中间状态 IS 就可以是稳定态.当外界条件发生变化时就可能发生从 IS 相到 AF 相或从 IS 相到 Fi 相的磁相变.在交换相互作用的分子场模型近似下,低温时($< 100\text{K}$) DyMn_2Ge_2 化合物各个相的自由能可写成如下的形式:

Fi 相:

$$F_1 = k_B T \ln Z_R + \frac{1}{2} \lambda_{RR} M_R^2 - \lambda_{TT} M_T^2 - \lambda_{TT}^* M_T^2 + 2M_T H,$$

IS 相:

$$F_2 = -\frac{1}{3} k_B T \ln Z'_R - \frac{2}{3} k_B T \ln Z_R + \frac{1}{6} \lambda_{RR} M_R^2 + \frac{1}{3} \lambda_{RR} M_R'^2 + \frac{1}{3} \lambda_{TT} M_T^2 + \frac{1}{3} \lambda_{TT}^* M_T^2 + \frac{2}{3} M_T H,$$

AF 相:

$$F_3 = -k_B T \ln Z'_R + \frac{1}{2} \lambda_{RR} M_R'^2 + \lambda_{TT} M_T^2 - \lambda_{TT}^* M_T^2,$$

其中

$$Z_R = \text{Tr}(\exp(-\hat{H}_R/k_B T)),$$

$$\hat{H}_R = \sum_{nm} B_n^m O_n^m + g_J \mu_B \hat{J}_Z (\lambda_{RR} M_R - 2\lambda_{RT} M_T + H),$$

$$Z'_R = \text{Tr}(\exp(-\hat{H}'_R/k_B T)),$$

$$\hat{H}'_R = \sum_{nm} B_n^m O_n^m + g_J \mu_B \hat{J}'_Z (\lambda_{RR} M'_R + H),$$

$$\sum_{nm} B_n^m O_n^m = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0.$$

这里, M_R, M_T 分别为 Dy 和 Mn 离子的磁矩; $\lambda_{TT}, \lambda_{TT}^*, \lambda_{RT}, \lambda_{RR}$ 分别为最近邻 Mn 原子层间的交换相互作用分子场系数,次近邻 Mn 原子层间的交换相互作用分子场系数, Dy-Mn 交换相互作用分子场系

数和 Dy-Dy 交换相互作用分子场系数; B_n^m 为作用在 Dy 离子上的晶场参数; O_n^m 为 Steven 算符; g_J 为 Dy 离子的朗德因子; μ_B 为玻尔磁子; \hat{J}_Z, \hat{J}'_Z 为两不同状态的 Dy 离子沿 z 方向(c 轴方向)的总角动量算符; H 为外磁场,沿晶轴 c 方向.

在自由能中,考虑了 Dy 离子的晶场能,这是因为晶场能对稀土离子磁矩随温度的变化有较大的影响.

通过比较各个相自由能的大小就可以确定哪个相最稳定以及从一个相到另一个相的磁相变温度.由自由能取极值的条件可以得到化合物的磁化强度与温度及外磁场的变化关系.

为了将理论计算结果与实验结果作定量的比较,需要知道自由能表达式中的各个磁参数.取 $M_R = 10\mu_B, M_T = 2.2\mu_B$ ^[5] 根据文献[8]在同一种晶体结构的稀土-过渡族金属间化合物系列中,稀土-过渡族离子间的交换积分可近似写成 $I \propto 94 - 3.4(x-1)$ (其中对 Gd, Tb, Dy, x 分别为 1, 2, 3).由对 $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ 系统的研究得到的 Gd-Mn 交换相互作用分子场系数^[9],可以得到 DyMn_2Ge_2 中的 $\lambda_{RT} = -3.72 T/\mu_B \text{f. u.}$ Dy 离子晶位的晶场参数取为 $B_2^0 = -1.4\text{K}, B_4^0 = 0.0003\text{K}$ ^[5] 由低温时 DyMn_2Ge_2 的自发磁相变温度 $T_c (= 44\text{K})$ 和 $T_c' (= 33\text{K})$ 以及 4.2K 时 DyMn_2Ge_2 单晶在外磁场中的磁相变的临界磁场值($H_K = 5411\text{kA/m}$)可以确定 $\lambda_{TT} = -13.1 T/\mu_B \text{f. u.}, \lambda_{TT}^* = -0.7 T/\mu_B \text{f. u.}$ 和 $\lambda_{RR} = 0.07 T/\mu_B \text{f. u.}$

图 3 为理论计算的 DyMn_2Ge_2 单晶在 637kA/m 的外磁场中的磁化强度与温度的关系曲线,同时图中还给出了相应的实验值(取自文献[6]).由图 3

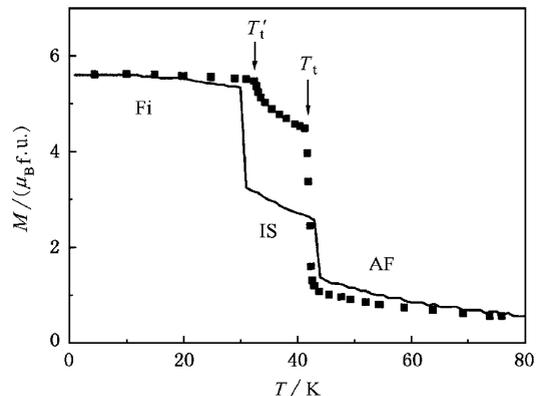


图 3 在 637kA/m 的磁场中 DyMn_2Ge_2 单晶的磁化强度与温度的关系(曲线为理论计算值, ■ 为实验值(取自文献[6])).

看出,温度低于 30K 或高于 44K 时理论计算的磁化强度与实验值符合较好,然而在 33K—44K 温区理论计算的磁化强度比实验值小很多.这是因为(正如文献 5 [6] 所述),在 33K—44K 温度范围内,样品并不是单一的 IS 相,除 IS 相外,还有 AF 和 Fi 相与之共存.由于样品中各个相所占的比重不能确定,在我们的理论计算中仅计算了 IS 单相时的磁化强度.

图 4 给出了理论计算的 DyMn_2Ge_2 单晶在不同温度下磁场沿晶轴 c 方向时的磁化曲线及相应的实验值(实验值取自文献 6 [6]).由图可见,理论模型较好地描述了外磁场中在 DyMn_2Ge_2 单晶中所观察到的一级磁相变.理论计算结果表明,温度低于 30K 时在 DyMn_2Ge_2 单晶中所观察到的场诱导的一级磁相变为由亚铁磁状态(Fi)到中间态(IS)的磁相

变,而不是像文献 6 [6] 中所认为的这一相变是 Mn 次晶格由铁磁结构到非共线性磁结构的相变.事实上,由文献 6 [6] 的磁化曲线实验结果(图 4)可以看出,相变后的磁化强度基本上不随外磁场变化,即磁化率基本上为零,这与相变后为非线性磁结构的磁化曲线不符.此外,理论计算结果还给出在 35K 时所观察到的磁相变为 Mn 次晶格由中间状态到反铁磁状态的相变,但理论计算的磁化曲线与实验曲线相差较大.这也是因为,如前面所述,35K 时样品并不是单一的 IS 相,而是 IS、Fi 和 AF 三相共存.由图 4 还看出,温度低于 30K 时理论预言在更高的磁场中还会发生由 IS 相到 Mn 次晶格为反铁磁相的一级磁相变,然而这一磁相变在实验所测量的磁场范围内没有观察到.

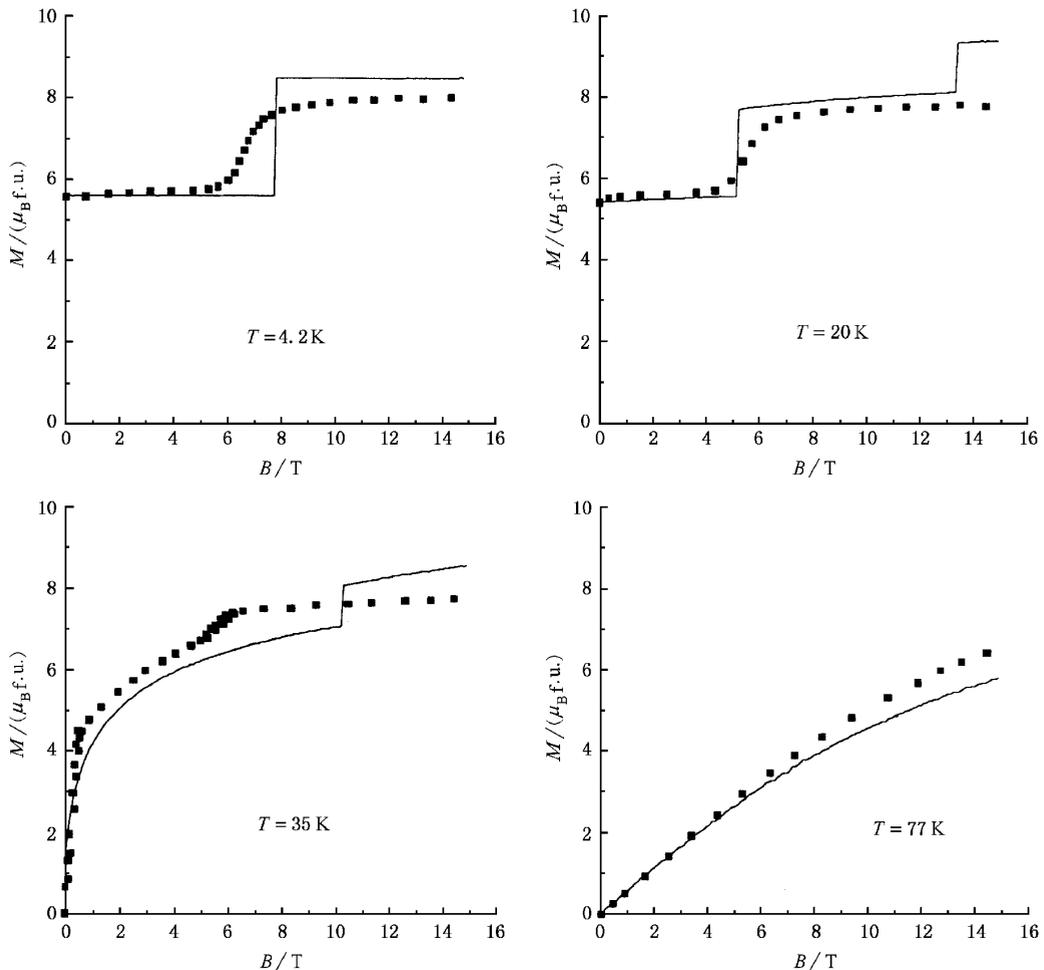


图 4 外磁场沿晶轴 c 方向时 DyMn_2Ge_2 单晶的磁化曲线
(曲线为理论计算值, ■ 为实验值(取自文献 6 [6]))

4 结 论

1. X 射线衍射方法对 DyMn_2Ge_2 的自发磁相变的研究得出, 高温时 DyMn_2Ge_2 由顺磁状态到反铁磁状态的自发磁相变伴随着晶格常数 a 的负的磁弹性异常现象, 同时晶格常数 c 基本不变. 相变时晶格常数 a 的磁弹性异常主要由 Mn 次晶格引起. 低温时 DyMn_2Ge_2 的自发磁相变在 $a(T)$ 或 $c(T)$ 曲线上观察不到, 然而在低场交流磁化率 $\chi(T)$ 曲线上明显地表现出来.

2. 理论分析表明, 为了较好地描述 DyMn_2Ge_2 低温时的自发磁相变和 DyMn_2Ge_2 单晶的场诱导的磁相变, 除了考虑最近邻 Mn 原子层间的交换相互作用外, 还必须考虑次近邻 Mn 原子层间甚至更远 Mn 原子层间的交换相互作用. 理论计算结果表明, 温度低于 33K 时在外场中在 DyMn_2Ge_2 单晶中所观察到的磁相变为由亚铁磁状态 (Fi) 到中间态 (IS) 的相变. 此外, 理论上还预言温度低于 33K 时在更高的磁场中还会发生从中间态 (IS) 到 Mn 次晶格为反铁磁态的一级磁相变, 关于这一点还需作理论和实验上的进一步研究.

-
- [1] A. Szytula, J. Leciejewicz, Handbook Phys. Chem. Rare Earth 12, Eds. K. A. Gschneidner and L. Eyring (North Holland, Amsterdam, 1989), 133.
- [2] G. Venturini, B. Malaman, E. Ressouche, *J. of Alloys and Compounds*, **241**(1996), 135.
- [3] H. Fujii, T. Okamoto, T. Shigeoka, N. Iwata, *Solid State Commun.* **53**(1985), 715.
- [4] G. Venturini, B. Malaman, E. Ressouche, *J. of Alloys and Compounds* **240**(1996), 139.
- [5] G. Venturini, B. Malaman, K. Tomala, A. Szytula, J. P. Sanchez, *Phys. Rev.* **B46**(1)(1992), 207.
- [6] H. Kobayashi, H. Onodera, Y. Yamaguchi, H. Yamamoto, *Phys. Rev.* **B43**(1)(1991), 728.
- [7] T. Shigeoka, *J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A* **48**(2)(1984), 103.
- [8] M. S. S. Brooks, L. Nordstrom, B. Johansson, *Physica*, **B173**(1991), 95.
- [9] A. Yu. Sokolov, Guanghua Guo, S. A. Granovskii *et al.*, *JETP* (in Russian), **116**(1999), 1346.

SPONTANEOUS AND FIELD-INDUCED MAGNETIC PHASE TRANSITIONS IN THE INTERMETALLIC COMPOUND DyMn_2Ge_2

GUO GUANG-HUA¹⁾ R. Z. LEVITIN²⁾

¹⁾ *Department of Applied Physics and Heat Energy Engineering, Central South University of Technology, Changsha 410083, China*

²⁾ *Department of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, 119899 Moscow, Russia*

(Received 12 June 2000; revised manuscript received 4 September 2000)

ABSTRACT

The temperature dependence of lattice constants a and c of intermetallic compound DyMn_2Ge_2 is measured in the temperature range 10 – 800K by using the X-ray method. The magnetoelastic anomaly of lattice constants a is observed at spontaneous magnetic phase transition from paramagnetic state to antiferromagnetic state. The ac magnetic susceptibility of DyMn_2Ge_2 is measured in the temperature range 4.2 – 200K. Low temperature magnetic phase transitions in DyMn_2Ge_2 are discussed in the molecular field approximation by taking into account of next nearest Mn-Mn interlayer exchange interaction. The temperature dependence of magnetization and magnetic curves at different temperatures of DyMn_2Ge_2 single crystal are calculated. Theoretical calculation shows that the observed field-induced magnetic phase transition in DyMn_2Ge_2 single crystal at temperature lower than 33K is the transition from ferrimagnetic state into intermediate state.

Keywords : rare earth intermetallic compound , magnetic structure , magnetic phase transition

PACC : 7530