

化合物 HoMn_6Sn_6 的磁晶各向异性及 自旋重取向相变研究*

郭光华[†] 张海贝

(中南大学物理科学与技术学院,长沙 410083)
(2005 年 3 月 15 日收到;2005 年 6 月 19 日收到修改稿)

采用交换相互作用的分子场理论模型对金属间化合物 HoMn_6Sn_6 的自旋重取向相变进行了研究. 从理论上计算了 HoMn_6Sn_6 的易磁化方向以及 Ho 和 Mn 离子磁矩与 c 轴夹角随温度的变化. 基于单离子模型计算了 Ho 离子的一阶和二阶磁晶各向异性常数 K_{1R} 和 K_{2R} 随温度的变化. 研究表明,为了很好描述该化合物的自旋重取向相变,必须考虑 Ho 离子的四阶晶场项及相应的二阶磁晶各向异性常数 K_{2R} , K_{2R} 与 K_{1R} 和 Mn 离子磁晶各向异性常数 K_{1t} 之间的相互竞争是导致 HoMn_6Sn_6 自旋重取向相变的重要因素.

关键词:稀土-过渡族金属间化合物,自旋重取向,磁晶各向异性

PACC: 7525, 7530E, 7530G, 7550C

1. 引 言

近年来,由于三元系稀土-过渡族金属间化合物 RM_6X_6 (其中 R 为稀土元素; M 为 Fe, Mn 和 Cr; X 为 Sn 和 Ge) 具有丰富的磁学性质而引起人们广泛的关注^[1-10]. 重稀土 RMn_6Sn_6 化合物具有 HfFe_6Ge_6 型的层状晶体结构,空间群为 P_6/mmm ,其晶体结构可描述为由 R 和 Mn 原子层沿(001)面按 Mn- R -Mn-Mn- R -Mn 序列排列而成^[11],其中 R 原子层具有六角平面结构,Mn 原子层为笼目网格结构. 从磁学的角度看, RMn_6Sn_6 化合物由两种不同的磁次晶格构成,即 R 次晶格和 Mn 次晶格. 中子衍射和磁测量的研究结果表明^[1-3],对于重稀土 Tb, Dy 和 Ho 化合物,由于 R -Mn 间具有较强的交换相互作用,当温度低于居里温度 T_c 时(Tb, Dy 和 Ho 化合物的 T_c 分别为 423, 393 和 376 K), Mn 次晶格和 R 次晶格同时进入铁磁有序状态,并且 Mn 次晶格和 R 次晶格构成反铁磁耦合. 当温度进一步降低到自旋重取向温度 T_{SR} 时,化合物中发生自旋重取向相变,其易磁化方向从 c 面向 c 轴偏转, Tb, Dy 和 Ho 化合物的 T_{SR} 分别为 330, 320 和 200 K. 对 TbMn_6Sn_6 , 当温度低于

250 K 时,其易磁化方向完全转到 c 轴;而对 DyMn_6Sn_6 和 HoMn_6Sn_6 ,其自旋重取向并不充分,温度约 220 和 100 K 时,易磁化方向与 c 轴的夹角分别为 45° 和 48° 并且一直保持到 2 K. 文献 [2, 4, 5] 中的研究表明,这三种化合物的自旋重取向相变机制并不相同. 对 TbMn_6Sn_6 , 自旋重取向相变主要是由于 Tb 和 Mn 次晶格磁晶各向异性相互竞争的结果,而对 DyMn_6Sn_6 和 HoMn_6Sn_6 化合物,稀土离子的四阶晶场项对相变起着非常重要的作用. 本文基于磁晶各向异性性能的单离子模型计算了 HoMn_6Sn_6 化合物的磁晶各向异性常数随温度的变化关系,在分子场理论基础上定量地研究了化合物自旋重取向相变机制.

2. 理论模型

HoMn_6Sn_6 化合物由 Ho 和 Mn 两种次晶格构成,根据分子场理论模型, Ho 和 Mn 离子的哈密顿量可写成如下形式:

$$\hat{H}_{\text{Ho}} = g_J \mu_B \mathbf{J} \cdot (\mathbf{H}_{\text{ex, Ho}} + \mathbf{H}) + B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0, \quad (1)$$

$$\hat{H}_{\text{Mn}} = g_S \mu_B \mathbf{S} \cdot (\mathbf{H}_{\text{ex, Mn}} + \mathbf{H}) + K_{1t} \sin^2 \theta_t, \quad (2)$$

式中, \mathbf{J} 和 \mathbf{S} 分别为 Ho 离子和 Mn 离子的总角动量

* 湖南省自然科学基金(批准号 03JJY4044)和教育部留学回国人员科研启动基金资助的课题.

[†] E-mail: guogh@mail.csu.edu.cn

和自旋角动量 g_J 和 g_S 为 Ho 离子和 Mn 离子的朗德因子, μ_B 为玻尔磁子, B_2^0 和 B_4^0 为 Ho^{3+} 的晶场常数, O_2^0 和 O_4^0 为 Stevens 算符, K_{11} 为 Mn 离子的磁晶各向异性常数, θ_1 为 Mn 离子磁矩的方向与晶轴 c 的夹角, H 为外磁场, $H_{\text{ex, Ho}}$ 和 $H_{\text{ex, Mn}}$ 为作用在稀土离子和 Mn 离子上的分子场, 其形式为

$$H_{\text{ex, Ho}} = \lambda_{\text{Ho-Ho}} \mu_{\text{Ho}} + 6\lambda_{\text{Ho-Mn}} \mu_{\text{Mn}}, \quad (3)$$

$$H_{\text{ex, Mn}} = \lambda_{\text{Mn-Mn}} \mu_{\text{Mn}} + \lambda_{\text{Ho-Mn}} \mu_{\text{Ho}}, \quad (4)$$

其中 $\lambda_{\text{Ho-Ho}}$, $\lambda_{\text{Ho-Mn}}$, $\lambda_{\text{Mn-Mn}}$ 分别为 Ho-Ho, Ho-Mn 和 Mn-Mn 离子间交换相互作用分子场系数, μ_{Ho} 和 μ_{Mn} 分别代表 Ho 离子和 Mn 离子磁矩的热平均值.

温度为 T 时, 系统自由能可表示为

$$F = -k_B T \ln Z_{\text{Ho}} - 6k_B T \ln Z_{\text{Mn}} + \frac{1}{2} \mu_{\text{Ho}} \cdot H_{\text{ex, Ho}} + 3 \mu_{\text{Mn}} \cdot H_{\text{ex, Mn}}, \quad (5)$$

其中 k_B 为玻尔兹曼常数, Z_{Ho} , Z_{Mn} 为 Ho 离子和 Mn 离子的配分函数,

$$Z_{\text{Ho}} = \text{Tr} \left[\exp \left(-\frac{\hat{H}_{\text{Ho}}}{k_B T} \right) \right], \quad (6)$$

$$Z_{\text{Mn}} = \text{Tr} \left[\exp \left(-\frac{\hat{H}_{\text{Mn}}}{k_B T} \right) \right].$$

由热平衡条件可以得到 μ_{Mn} 和 μ_{Ho} 的热平均值及离子磁矩方向与 c 轴间的夹角, 由此确定化合物的易磁化方向、磁结构和磁化强度随温度和外磁场的变化.

3. 结果及讨论

在具体计算中, 我们取 4.2 K 时 Ho 离子和 Mn 离子的磁矩分别为 $10 \mu_B$ 和 $2.21 \mu_B$ ^[3]. 通过拟合 HoMn_6Sn_6 化合物的各种实验数据^[2, 3], 其中包括自旋重取向相变温度、热磁曲线以及不同温度下磁场沿不同晶轴方向时的磁化曲线所确定的其他磁参数如下: $\lambda_{\text{Mn-Mn}} = 154.8 \text{ T}/\mu_B$, $\lambda_{\text{Ho-Ho}} = -5.21 \text{ T}/\mu_B$, $\lambda_{\text{Ho-Ho}} = 1.49 \text{ T}/\mu_B$, $B_2^0 = -0.09 \text{ K}$ ($1 \text{ K} = 1.38 \times 10^{-19} \text{ J}$), $B_4^0 = 0.0005 \text{ K}$, $K_{10} = -1.5 \text{ K}$ (4.2 K 时 Mn 离子的磁晶各向异性常数).

图 1 给出了理论计算的 HoMn_6Sn_6 化合物的易磁化方向和 Ho 离子和 Mn 离子磁矩与 c 轴夹角随温度的变化曲线. 从图 1 可见, 温度高于 200 K 时, HoMn_6Sn_6 的易磁化方向在 c 面上, Ho 离子和 Mn 离子磁矩与 c 轴夹角为 90° ; $T = 200 \text{ K}$ 时发生自旋重取向相变, 易磁化方向开始向 c 轴偏转; 温度约为

100 K 时, 离子磁矩与 c 轴的夹角变为 48° , 并一直保持到最低温度. 在自旋重取向过程中 Ho 离子和 Mn 离子磁矩始终保持反平行排列. 我们的理论计算与中子衍射的实验结果基本一致^[2].

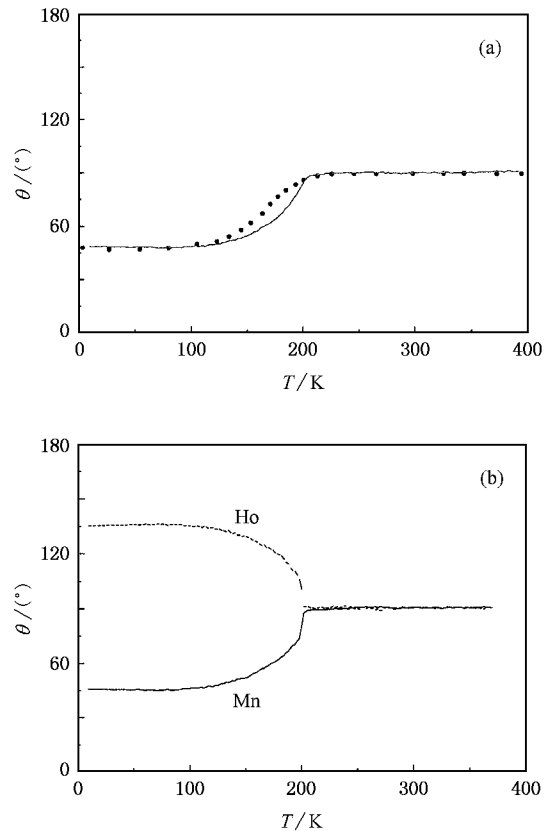


图 1 化合物 HoMn_6Sn_6 的易磁化方向 (a) 以及 Ho 离子和 Mn 离子磁矩 (b) 与 c 轴夹角随温度的变化曲线. 实线为理论计算值, 点为实验值 (取自文献 [2]).

导致稀土-过渡族金属间化合物自旋重取向相变的因素有多种, 两种次晶格磁晶各向异性之间的相互竞争以及不同阶次的磁晶各向异性常数间的竞争都有可能引起易磁化方向的改变. 从我们拟合实验数据所得的磁参数看, Mn 次晶格的磁各向异性常数为负值, 表明其易磁化方向在 c 面上. 中子衍射的研究结果也证明 RMn_6Sn_6 化合物中 Mn 次晶格的易磁化方向始终保持在 c 面^[2]. 作用在 Ho 离子上的晶场参数 B_2^0 为负值 (相应的 A_2^0 为正), 其有利于 Ho 次晶格的磁矩沿着 c 轴排列. 文献 [2, 4] 的研究表明, TbMn_6Sn_6 的自旋重取向相变可用 Tb 和 Mn 次晶格磁各向异性之间的竞争机制很好地解释, 而对于 DyMn_6Sn_6 和 HoMn_6Sn_6 , 其高阶磁晶各向异性常数与低阶磁晶各向异性常数间的竞争对自旋重取

向起着重要的作用^[5,6].事实上,相对于其他磁性稀土-过渡族金属间化合物而言, HoMn_6Sn_6 中 Ho 离子的 B_2^0 较小(其相应的 A_2^0 仅为 $136 \text{ K} \cdot a_0^{-2}$,而 $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的 A_2^0 高达 $983 \text{ K} \cdot a_0^{-2}$ ^[21]),表明高阶晶场项不能忽略.在我们的计算中也表明四阶晶场项 B_4^0 对化合物的自旋重取向起着重要的作用.此外,低温时 HoMn_6Sn_6 的易磁化方向为锥面,要求其磁晶各向异性常数 K_1 和 K_2 必须满足条件 $0 < -K_1 < 2K_2$,因此描述 HoMn_6Sn_6 的自旋重取向必须考虑 K_2 ,其主要来源于 Ho 离子的四阶晶场项.

为了定量地描述 HoMn_6Sn_6 的自旋重取向相变,我们计算了 Mn 次晶格和 Ho 次晶格的磁晶各向异性常数随温度的变化.对 Mn 次晶格,我们认为其磁晶各向异性常数满足 Akulov-Zener 定律,即 $K_i(T) \propto M(T)^j$.对稀土次晶格,磁晶各向异性系数 K_n^m 与晶场参数 B_n^m 满足如下关系:

$$\begin{aligned} K_2^0(0) &= 2J_2 B_2^0, \\ K_4^0(0) &= 8J_4 B_4^0, \end{aligned} \quad (7)$$

式中

$$\begin{aligned} J_2 &= \mathcal{K}(J - 1/2), \\ J_4 &= J_2(J - 1)(J - 3/2), \end{aligned}$$

其中 J 为总角动量.根据磁晶各向异性性能的单离子模型,磁晶各向异性系数随温度的变化具有如下关系:

$$K_n^m(T) = K_n^m(0) I_{n+1/2} \left[L^{-1} \left(\frac{M(T)}{M(0)} \right) \right], \quad (8)$$

式中 $I_{n+1/2}$ 为双曲贝塞尔函数, L 为朗之万函数.

对 RMn_6Sn_6 化合物稀土离子磁晶各向异性常数与各向异性系数之间具有下列关系:

$$\begin{aligned} K_{1R} &= -\frac{1}{2}(3K_2^0 + 10K_4^0), \\ K_{2R} &= \frac{35}{8}K_4^0. \end{aligned} \quad (9)$$

根据上述公式和拟合实验曲线所得的晶场参数,可以计算出 Ho 离子磁晶各向异性常数随温度的变化.图 2 给出了理论计算的 Ho 离子磁晶各向异性常数 K_{1R} 和 K_{2R} 随温度的变化曲线.从图 2 可以看出,在整个磁有序温度范围内 K_{2R} 始终大于零,说明 K_{2R} 有利于 Ho 离子磁矩沿 c 轴方向排列,而对于 K_{1R} 随着温度的变化其符号发生改变,高温时为正值,有利于 Ho 离子磁矩沿 c 轴方向排列,温度降低到 130 K 时变为负值. HoMn_6Sn_6 总的磁各向异性

常数为 $K_1 = K_{1R} + 6K_{1t}$, $K_2 = K_{2R}$,在整个有序温度范围内, K_1 均为负值,而 K_2 始终大于零.

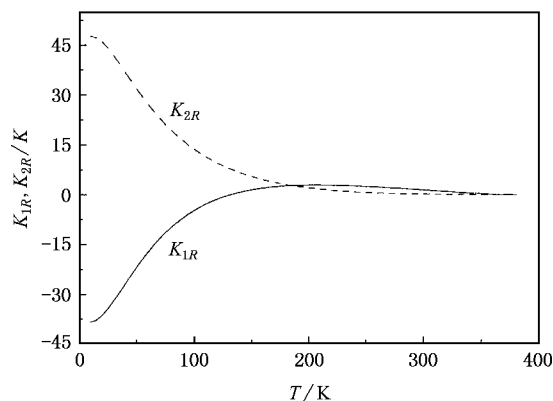


图 2 HoMn_6Sn_6 中 Ho 离子的磁晶各向异性常数 K_{1R} 和 K_{2R} 随温度的变化曲线

我们的理论计算(图 1(b))和中子衍射的实验结果^[2]表明,在整个磁有序温度范围内 Ho 离子和 Mn 离子磁矩始终保持反平行排列.因此,与自旋重取向相变相关的系统自由能只有磁晶各向异性能,即

$$E_{\text{an}} = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta, \quad (10)$$

式中 θ 为易磁化方向与 c 轴间夹角.在一定温度下,离子磁矩的空间取向或易磁化方向由系统自由能取极值条件决定,由此得到三种可能的状态: $\theta_1 = \pi/2$, 对应易磁化方向为 c 面; $\theta_2 = 0$, 易磁化方向为 c 轴; $\sin^2 \theta_3 = -\frac{K_1}{2K_2}$ 且 $\sin^2 \theta_3 \leq 1$, 相应的易磁化方向为锥面.与三种状态相对应的自由能分别为

$$\begin{aligned} E_1 &= K_1 + K_2, \\ E_2 &= 0, \\ E_3 &= -\frac{K_1^2}{4K_2}. \end{aligned}$$

比较三种能量的大小可以确定不同温度时化合物所处状态.由 K_1, K_2 随温度的变化关系可以确定 E_1, E_2 和 E_3 随温度的变化曲线,如图 3 所示.高温时, E_1 最低,说明化合物的易磁化方向为 c 面,温度降低到 $T_{\text{SR}} = 200 \text{ K}$ 时, E_3 最小,表明易磁化方向开始向 c 轴偏转(需要说明的是,当 $T > T_{\text{SR}}$, $\sin^2 \theta_3 = -\frac{K_1}{2K_2} > 1$, 此解不存在), $T = 2 \text{ K}$ 时, $\sin^2 \theta_3 = 0.55$, $\theta_3 = 48^\circ$, 即易磁化方向与 c 轴夹角为 48° .在整个磁有序温度范围内, E_2 均非最小值,说明易磁化方向

没有转到 c 轴方向. 理论计算的自旋重取向温度 T_{SR} 和低温时易磁化方向与 c 轴的夹角 θ_3 与实验结果符合很好^[2].

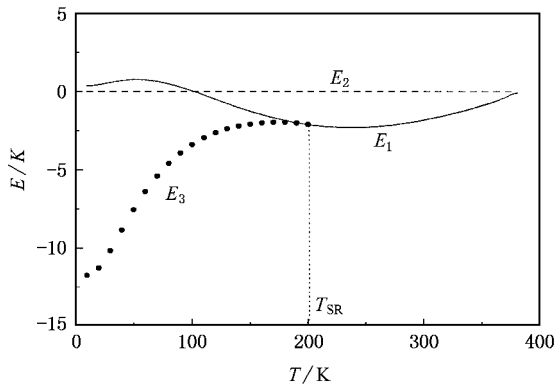


图 3 HoMn_6Sn_6 与三种不同磁状态相对应的自由能 E 随温度的变化曲线

4. 结 论

在分子场理论模型基础上,通过拟合各种实验

曲线得到了描述金属间化合物 HoMn_6Sn_6 磁性的各种磁参量. 计算了 Ho 离子的磁晶各向异性常数 K_{1R} 和 K_{2R} 及其随温度的变化. 在整个磁有序温度范围内 K_{2R} 始终大于零,表明该项有利于 Ho 离子磁矩沿 c 轴方向排列. 而对于 K_{1R} ,低温时为负值,有利于 Ho 离子磁矩沿 c 面方向排列,当温度升高到 130 K 时变为正值,有利于 Ho 离子磁矩沿 c 轴方向排列. Ho 离子的四阶晶场项对磁晶各向异性起着重要的作用. 化合物总的磁各向异性常数 K_1 在整个有序温度范围内均为负值,而 K_2 始终大于零.

与化合物 TbMn_6Sn_6 的自旋重取向相变机制不一样, TbMn_6Sn_6 的自旋重取向相变取决于 Tb 和 Mn 次晶格磁晶各向异性性能间的相互竞争^[2,4]. 而对 HoMn_6Sn_6 ,为了更好地描述其自旋重取向相变,必须考虑 Ho 离子的四阶晶场项及相应的二阶磁晶各向异性常数 K_{2R} ,其在低温时起着重要的作用. 在 HoMn_6Sn_6 中, Ho 和 Mn 次晶格磁晶各向异性性能间也存在相互竞争,而 Ho 离子的二阶磁晶各向异性常数 K_{2R} 与 K_{1R} 和 K_{1i} 之间的相互竞争是导致 HoMn_6Sn_6 自旋重取向相变的重要因素.

- [1] Venturini G, El Idrissi B C, Malaman B 1991 *J. Magn. Magn. Mater.* **94** 35
- [2] Malaman B, Venturini G, Welter R *et al* 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **202** 519
- [3] Clatterbuck D M, Gschneidner K A Jr 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **207** 78
- [4] Schobinger-Papamantellos P, Andre G, Rodriguez-Carvajal J *et al* 2000 *J. Alloys Compn.* **306** 47

- [5] Lefever C, Venturini G 2004 *J. Magn. Magn. Mater.* **268** 374
- [6] Schobinger-Papamantellos P, Andre G, Rodriguez-Carvajal J *et al* 2000 *J. Magn. Magn. Mater.* **219** 22
- [7] Wang R W, Zhang L G, Zhang S Y *et al* 2004 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** 385
- [8] Li Y B, Zhang S Y, Yao J L *et al* 2003 *Chin. Phys.* **12** 328
- [9] Zhao P, Zhang S Y, Cheng Z H *et al* 2002 *Chin. Phys.* **11** 955
- [10] Zhang L G, Wang R W, Li L *et al* 2003 *Chin. Phys.* **12** 562

Magnetocrystalline anisotropy and spin-reorientation transition of intermetallic compound HoMn_6Sn_6 *

Guo Guang-Hua Zhang Hai-Bei

(School of Physics Science and Technology , Central South University , Changsha 410083 , China)

(Received 15 March 2005 ; revised manuscript received 19 June 2005)

Abstract

The molecular field theory of exchange interaction has been applied to investigate the spin-reorientation transition in intermetallic compound HoMn_6Sn_6 . The theoretically calculated temperature dependence of easy magnetization direction is in good agreement with experimental data. The temperature dependence of magnetocrystalline anisotropic constants of Ho ion K_{1R} and K_{2R} have been calculated in the framework of single ion model. It is shown that the fourth-order crystal field parameter B_4^0 and the corresponding second-order magnetocrystalline anisotropic constant K_{2R} of Ho ion have to be taken into account in order to explain the spin-reorientation transition. The competition between K_{2R} and K_{1R} plays an important role in the spin-reorientation transition in HoMn_6Sn_6 .

Keywords : rare earth-transition intermetallic compound , spin-reorientation , magnetocrystalline anisotropy

PACC : 7525 , 7530E , 7530G , 7550C

* Project supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province , China (Grant No. 03JJY4044) and the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars from the Ministry of Education , China .