

LaFe_{11.4}Al_{1.6} 中铁磁相与反铁磁相的双相共存^{*}

王光军 王 芳 沈保根

(中国科学院物理研究所与凝聚态物理中心磁学国家重点实验室,北京 100080)

(2004 年 11 月 3 日收到,2004 年 11 月 10 日收到修改稿)

通过磁场下热磁曲线的测量,在 LaFe_{11.4}Al_{1.6} 化合物中发现了一个在一定温区内随温度稳定的铁磁相和反铁磁相的共存亚稳态,确定了这个亚稳态能够存在的磁场和温度范围,从而使 LaFe_{11.4}Al_{1.6} 化合物的磁相图更加完善.这个亚稳态的温度稳定性能够很好地解释磁性转变的临界场随温度的变化行为.这个双相共存亚稳态的存在,与 LaFe_{11.4}Al_{1.6} 中的磁性交换作用及晶格畸变所产生的边界相的稳定性有关.

关键词:共存相,亚稳态,晶格畸变

PACC:7530K

1. 引 言

LaFe_{13-x}Al_x 化合物属于立方 NaZn₁₃ 型结构,当 Al 含量在 1.04—7.02 时结构稳定^[1].在 NaZn₁₃ 型结构中,La 原子占据 8a 晶位,Fe 原子占据 8b,96i 晶位,分别定义为 Fe_I,Fe_{II} 位,Al 原子随机占据 Fe_{II} 位.La 原子和 Fe_I 位的原子形成 CsCl 型结构,Fe_I 位的原子与它周围的 12 个 Fe_{II} 位的原子形成二十面体的形状,Fe_{II} 位的原子周围有 1 个 Fe_I 位的原子和 9 个 Fe_{II} 位的原子.随 Al 含量的不同,LaFe_{13-x}Al_x 化合物显示了不同的基态,当 Al 含量分别为 1.04 < x < 1.82,1.82 < x < 4.94,4.94 < x < 7.02 时,其基态分别为反铁磁(AFM)态、铁磁(FM)态和混磁态.在 AFM 区域,低温 M-H 曲线中大的磁滞回线表明 LaFe_{13-x}Al_x 化合物在磁场作用下发生了非常明显的变磁转变行为.伴随着这个变磁转变,一个大的自发体积磁致伸缩产生.不同于一般的变磁转变,LaFe_{13-x}Al_x 化合物的变磁转变场与它的磁有序温度在能量单位下比较,变磁转变场相对较小^[2,3].

基于这一变磁转变,已得到 AFM 态的 LaFe_{13-x}Al_x 化合物在 H-T 平面内的磁相图^[4-7].在以前对基态为 AFM 相的 LaFe_{13-x}Al_x 化合物相图和磁性的研究中,更多侧重于研究相图中 AFM,FM 和顺

磁(PM)各个相单独的性质及变磁转变的情况,对其中双相共存的区域几乎没有涉及.本文通过加磁场的热磁曲线的测量,观察到了 FM 和 AFM 共存相的亚稳态的存在,并对其性质进行了初步研究,解释了其形成的原因.

2. 实 验

LaFe_{11.4}Al_{1.6} 样品通过超纯氩气下的电弧熔炼而成,三种原料的纯度好于 99.9wt%.锭子被熔炼三次以使它更加均匀,然后在 1223K 高温中真空退火 15d,最后在液氮温度下淬火以获取高温相.

粉末 x 射线衍射谱确定 LaFe_{11.4}Al_{1.6} 样品为立方 NaZn₁₃ 型单相,所有的磁性测量使用超导量子磁强计来测量.

3. 结果与讨论

磁性测量发现 LaFe_{11.4}Al_{1.6} 化合物的 Néel 温度为 195K.图 1 为 LaFe_{11.4}Al_{1.6} 化合物在不同温度下典型的 M-H 回线.从图 1 可以看出,在温度低于 Néel 温度时,随外加磁场的升高,LaFe_{11.4}Al_{1.6} 化合物会在某一临界场 H_{on} 发生 AFM—FM 一级相变.相反,在降磁场过程中,在比 H_{on} 低得多的某一临界磁场

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10174094 和 50271082)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: gjwang@g203.iphy.ac.cn

H_{off} 会发生 FM—AFM 一级相变. 这里 $H_{\text{off}} = (H_1 + H_2)/2$, $H_{\text{on}} = (H_3 + H_4)/2$, H_1 , H_2 , H_3 和 H_4 的定义如图 1 内插图所示. 当温度升高时, 变磁转变的回线变窄, 并且在 Néel 温度处消失. 特别值得注意的是对于 45—100K 温区, 在 FM—AFM 相变处 $M-H$ 回线的降场曲线基本重合, 临界场相等, 而且对应相同的磁场. 不同温度曲线给出了相同的磁化强度. 由于这些曲线都是独立地测量, 如此巧合似乎暗示着, 有一个随温度变化较为稳定的 AFM 和 FM 两相共存态的存在. 从图 1 看到 45K, 60K, 80K 的 H_{off} 临界场同为 1.82T, 并且在 $\mu_0 H = 1.8\text{T}$ 时, 这三个温度下的磁化强度同为 $72\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$.

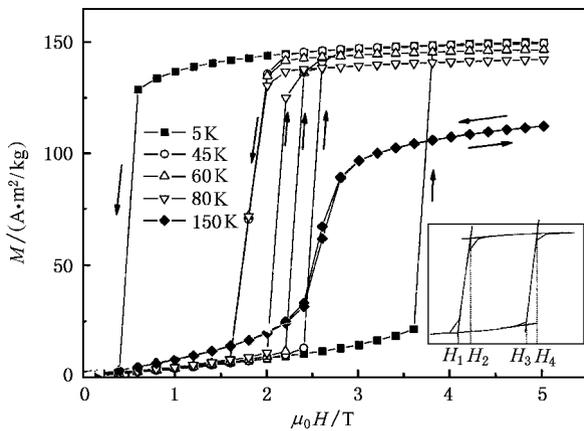


图 1 $\text{LaFe}_{11.4}\text{Al}_{1.6}$ 化合物在不同温度下典型的 $M-H$ 回线

图 2 为根据不同温度的 $M-H$ 曲线在 $H-T$ 平面内所画出的磁相图. 图 2 中 H_{on} 和 H_{off} 曲线将整个 $H-T$ 平面分成 AFM, FM 和 PM 区域, 两条曲线所围的中间区域如果为升磁场方向则为 AFM 区域, 如果为降磁场方向则为 FM 区域. 如果更仔细地考虑, 那么相图的边界 H_{on} 和 H_{off} 曲线应该被一个以它们为中心的 $H_3 < H < H_4$ 和 $H_1 < H < H_2$ 的区域所取代, 如图 2 内插图所示. 这两个区域是 FM 相和 AFM 相共存的区域. 由于以往的磁性研究并没有对这两个两相共存区域给予关注, 本文通过加磁场的热磁曲线对其进行了研究. 与图 1 相对应, 从磁相图上看, 在约 45—100K 的区域, H_{off} , H_1 和 H_2 几乎平行于 T 轴, 即临界场几乎不随温度变化.

从 $H-T$ 平面内的磁相图的角度, 前面的不同温度下 $M-H$ 磁性测量是在固定温度 T 的情况下, 沿着磁场 H 的方向测量. 为了对磁相图有一个更完整的理解, 能够更详细地研究 FM 和 AFM 相共存的情

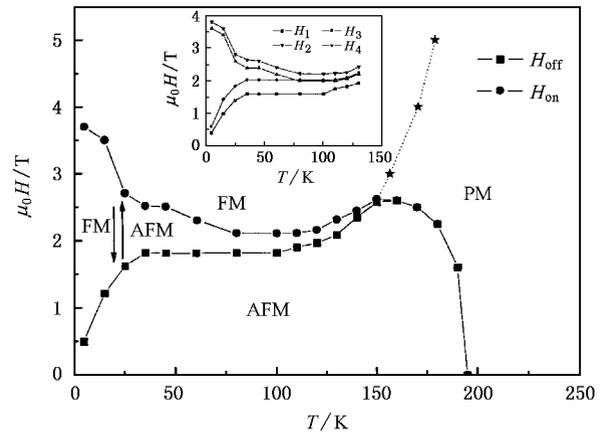


图 2 $\text{LaFe}_{11.4}\text{Al}_{1.6}$ 化合物在 $H-T$ 平面内的磁相图. 箭头表示升降磁场的方向. 内插图示出可能的两相共存区域

况, 以及解释临界场随温度的变化行为. 在固定磁场 H 的情况下, 沿着温度 T 的方向进行了测量, 即测量磁场下的热磁曲线.

在加磁场情况下的热磁曲线有两类, 一类是基于升磁场的磁相图的, 样品在初始状态温度为 5K 下是 AFM 的, 这类热磁曲线可以使人们了解以 H_{on} 曲线为中心的 $H_3 < H < H_4$ 两相共存区域相的情况. 另一类是基于降磁场的磁相图的, 样品在初始状态温度为 5K 下是 FM 的, 这类热磁曲线可以使人们了解以 H_{off} 为中心的 $H_1 < H < H_2$ 两相共存区域相的情况.

图 3 为样品的初始状态为 AFM 时在不同磁场下的热磁曲线. 由图 3 可以看出, 当磁场 $\mu_0 H < 2\text{T}$ 时, 样品保持在 AFM 态直到在 Néel 温度发生一个 AFM—PM 的二级相变. 当磁场 $\mu_0 H > 2.8\text{T}$ 时, $\text{LaFe}_{11.4}\text{Al}_{1.6}$ 样品在低温下随温度的变化首先发生一个 AFM—FM 的一级变磁转变, 然后在 160K 附近发生一个 FM—PM 的二级相变. 当 $2\text{T} < \mu_0 H < 2.8\text{T}$ 时, 情形要稍微复杂些, $\text{LaFe}_{11.4}\text{Al}_{1.6}$ 样品随温度的变化发生了三次相转变, 即在低温下先发生 AFM—FM 的一级变磁转变, 随后发生 FM—AFM 的相变, 最后在 Néel 温度处发生 AFM—PM 的二级相变. 以上发生的这些相变过程, 通过图 2 的磁相图, 都可以大致理解. 在这个测量过程中, 重要的是观察到了随温度变化稳定的 AFM 与 FM 共存亚稳态的存在. 当磁场 $2\text{T} < \mu_0 H < 2.2\text{T}$ 时, 在温度约为 75—120K 的区域, 热磁曲线上所显示的相并非纯粹的 FM 相, 而是 FM 相与 AFM 相的共存态. 这主要是因为相图上该区域

处于 $H_3 < H < H_4$ 区域, 是可能的两相共存区. 另一方面, 以磁场 $\mu_0 H = 2.05\text{T}$ 的热磁曲线为例, 样品在该区域的磁化强度约为 $M = 81 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, 比单一 FM 相的磁矩 $M = 140 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 小 42%. 从图 3 可以看到该共存亚稳态对磁场的变化敏感, 但在一定的温区范围内却能够保持, 下面的磁性测量也同样验证了这一点.

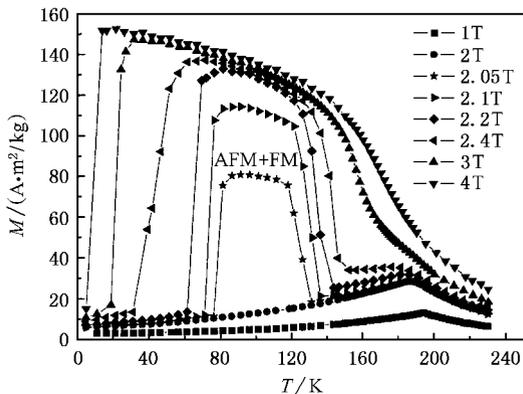
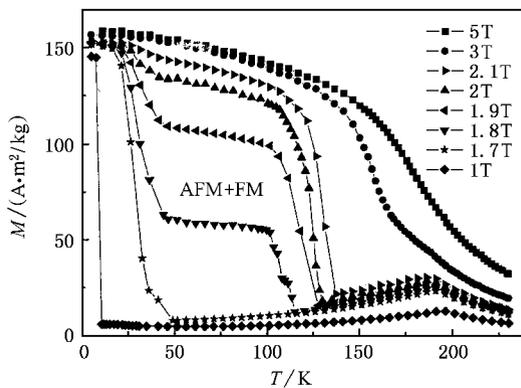


图 3 LaFe_{11.4}Al_{1.6} 化合物在初态为 AFM 相时, 不同磁场下的热磁曲线

图 4 为另一类在磁场下的热磁曲线, 与图 3 不同的是, 样品在 5K 下的初始状态为 FM 相. 为了实现这一点, 先将样品在 5K 温度下升高磁场到 5T, 使其磁状态变成 FM 相, 然后把磁场降低到相应的值升温测量. 热磁测量结果表明, 在磁场 $\mu_0 H < 1.7\text{T}$ 时, FM 相只能在较低的温度保持, 约在 10—45K 温区, 发生一个 FM—AFM 相的变磁转变, 然后直到 Néel 温度发生 AFM—PM 的二级相变. 当磁场 $\mu_0 H > 2.2\text{T}$ 时, LaFe_{11.4}Al_{1.6} 样品保持 FM 态直到发生 FM—PM 的二级相变. 与图 3 的 AFM 与 FM 的双相共存亚稳态相比, 图 4 在 $1.7\text{T} < \mu_0 H < 2.2\text{T}$ 较大的磁场范围内观察到了 AFM 与 FM 共存亚稳态的存在. 这个共存亚稳态在 $M-T$ 曲线上, 表现为磁性台阶的形式, 台阶的高低由所处的磁场决定. 随磁场的降低, FM 相逐渐减少, AFM 相逐渐增多, 从而使磁性台阶逐渐降低, 直到在最后的 $\mu_0 H = 1.7\text{T}$ 完全成为 AFM 态. 该共存亚稳态在上述磁场范围内, 当 $33\text{K} < T < 45\text{K}$ 时不稳定, 当 $45\text{K} < T < 100\text{K}$ 时保持稳定.

图 3 和图 4 所示双相共存亚稳态的一个很显著的特点就是它们都在一定的温度范围内稳定. 为了更详细地研究这个共存亚稳态的温度稳定性, 以图



4 LaFe_{11.4}Al_{1.6} 化合物在初态为 FM 相时, 不同磁场下的热磁曲线

4 所示亚稳态为例, 在 5—75K 温区内, 进行了往复的热磁测量. 图 5 为磁场分别为 1.85T 和 1.8T 的测量情况. 由图 5 可以看到, 在所测量的温度范围内, AFM 与 FM 的共存态在 $T < 33\text{K}$ 和 $T > 45\text{K}$ 升温 and 降温的热磁曲线完全重合, 表现得非常稳定, 另外, 测量同时表明这种共存亚稳态随时间的变化也稳定. 但是在 $33\text{K} < T < 45\text{K}$ 之间, AFM 与 FM 的共存态却不稳定, 由图 5 可以看出, 只要测量曲线经过这个温区, 共存态的磁化强度都会有所下降, 而且磁场越小, 下降越迅速. 这个共存亚稳态的温度特性很好地解释了图 1 的 $M-H$ 测量中所看到的临界场 H_{off} 在 45—100K 基本相等的情况.

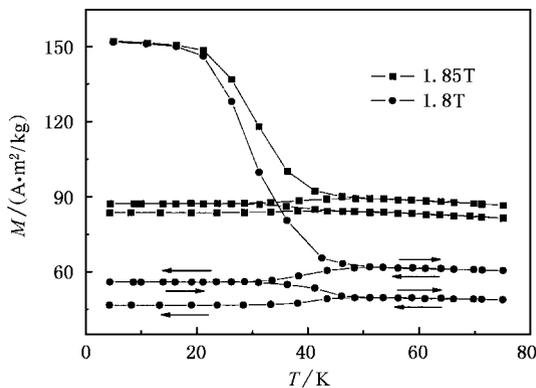


图 5 LaFe_{11.4}Al_{1.6} 化合物在初态为 FM 相时, 不同磁场下往复测量的热磁曲线

通过磁场下热磁曲线的测量, 已经使 LaFe_{11.4}Al_{1.6} 化合物的磁相图更加完善. 在相图的临界区域, 双相共存的亚稳态在升磁场磁相图中约在磁场 $2\text{T} < \mu_0 H < 2.2\text{T}$, 温度 $75\text{K} < T < 120\text{K}$ 时存在, 而在降磁场的磁相图中则在一个较大的范围内存在, 即磁

场 $1.7\text{T} < \mu_0 H < 2.2\text{T}$, 温度 $T < 33\text{K}$ 和 $45\text{K} < T < 100\text{K}$. 根据热磁曲线在 FM—PM 相变中相变温度的确定, 我们也在 H - T 平面内确定了 FM 相和 PM 相的分界线, 图 2 中虚线表示这条分界线. 由图 2 可以看出, $\text{LaFe}_{11.4}\text{Al}_{1.6}$ 化合物的三相点应该在 $T = 150\text{K}$, $\mu_0 H = 2.6\text{T}$.

AFM 和 FM 相的双相共存亚稳态能够在较大范围内稳定存在, 与 $\text{LaFe}_{11.4}\text{Al}_{1.6}$ 化合物的结构和其中的磁性相互作用有密切的关系. $\text{LaFe}_{11.4}\text{Al}_{1.6}$ 化合物中存在 Fe-Fe FM 交换相互作用和 Fe-Al-Fe 超交换 AFM 相互作用^[2,3]. 在 NaZn_{13} 型结构中, Fe_{\perp} 位的原子与其周围的近邻原子生成类似 fcc-Fe 的结构, 这类结构易于形成 AFM 结构, 同时由于与 Fe_{\perp} 位原子近邻的 Al 原子比 Fe_{\parallel} 位的多, AFM 超交换作用较强, 这两种因素的影响使 Fe_{\perp} 位 Fe 原子的平均磁矩要小于 Fe_{\parallel} 位 Fe 原子的平均磁矩. 根据中子衍射测量, Helmholtz 等人^[3]得出 Fe_{\perp} 位 Fe 原子的平均磁矩为 $1.10\mu_{\text{B}}/\text{Fe}$, Fe_{\parallel} 位 Fe 原子的平均磁矩为 $2.14\mu_{\text{B}}/\text{Fe}$. 同时由于 Al 原子随机分布在 Fe_{\parallel} 位, 各 Fe 原子周围的环境并不完全相同, 这样即使是同一晶位, 原子磁矩也有较大差距. 在高磁场下处于 FM 相的 $\text{LaFe}_{11.4}\text{Al}_{1.6}$ 样品, 在磁场逐渐降低时, 磁矩较小的 Fe 原子会首先发生反转, 形成 AFM 相. 由于 $\text{LaFe}_{11.4}\text{Al}_{1.6}$ 化合物中 Fe 的磁矩有一个分布, 也就造成了其反转场有一个分布, 即磁场为 1.7 — 2.2T .

对共存亚稳态的行为影响较大的另一个因素是晶格参数的变化, 我们认为在 $\text{LaFe}_{11.4}\text{Al}_{1.6}$ 化合物中, 共存亚稳态的温度特性与相变中晶格参数的变化有

关是晶格能和交换能相互影响的结果. 以前对 $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x$ 化合物反铁磁态的研究已经表明, 变磁转变总是伴随一个大的晶格变化 ($\Delta V/V \approx 1\%$)^[2]. 对 $\text{LaFe}_{11.4}\text{Al}_{1.6}$ 化合物, 当 $1.7\text{T} < \mu_0 H < 2.2\text{T}$, $33\text{K} < T < 45\text{K}$ 时, 磁矩较小的 Fe 原子首先发生反转, 会有 AFM 相出现, 晶格参数减小, 于是在 AFM 和 FM 相的边界出现晶格畸变的区域. 我们认为与 Mn 氧化物一样^[8,9], 在这种晶格畸变的两相边界区域, 可能会出现另外的 $\text{LaFe}_{11.4}\text{Al}_{1.6}$ 亚稳相, 该边界相在 $T < 33\text{K}$ 和 $45\text{K} < T < 100\text{K}$ 的温区较为稳定, 阻碍 AFM 和 FM 两相相界的变化, 从而使磁性随温度的变化较为稳定. 在 $33\text{K} < T < 45\text{K}$ 温区, 该边界相不稳定, 从而使 AFM 和 FM 相重新分布, AFM 相继续长大, 磁性下降, 这也是在往复热磁测量中, 只要经过该温区, 共存态的磁性就下降的原因. 当然, 详细的证据还要依赖磁场下的结构测量.

4. 结 论

通过磁场下热磁曲线的测量, 完善了 $\text{LaFe}_{11.4}\text{Al}_{1.6}$ 化合物的磁相图, 并且发现了一个 AFM 和 FM 相共存的亚稳态, 该亚稳态在升磁场磁相图中约在 $2\text{T} < \mu_0 H < 2.2\text{T}$, $75\text{K} < T < 120\text{K}$ 时存在, 而在降磁场磁相图则在一个较大的范围内存在, 即 $1.7\text{T} < \mu_0 H < 2.2\text{T}$, $T < 33\text{K}$ 和 $45\text{K} < T < 100\text{K}$ 时存在. 这个双相共存亚稳态的存在, 我们认为与 $\text{LaFe}_{11.4}\text{Al}_{1.6}$ 化合物中的磁性交换作用和晶格畸变所产生的边界相的稳定性有关.

[1] Palstra T T M, Nieuwenhuys G J, Mydosh J A and Buschow K H J 1984 *J. Appl. Phys.* **55** 2367
 [2] Palstra T T M, Nieuwenhuys G J, Mydosh J A and Buschow K H 1985 *Phys. Rev. B* **31** 4622
 [3] Helmholtz R B, Palstra T T M, Nieuwenhuys G J, Mydosh J A, van der Kraan A M and Buschow K H J 1986 *Phys. Rev. B* **34** 169
 [4] Palstra T T M, Werij H G C, Nieuwenhuys G J, Mydosh J A, de Boer F R and Buschow K H J 1984 *J. Phys. F: Met. Phys.* **14** 1961

[5] Sheherbakova Ye V, Korolyov A V and Podgomykh S M 2001 *J. Magn. Magn. Mater.* **237** 147
 [6] Irisawa K, Fujita A and Fukamichi K 2000 *J. Alloys Comp.* **305** 17
 [7] Irisawa K, Fujita A, Fukamichi K, Mitamura H and Goto T 2001 *J. Alloys Comp.* **327** 17
 [8] Li R W, Sun J R, Li Q A, Cheng Z H, Wang Z H, Zhang S Y and Shen B G 2001 *J. Phys.: Condens. Matter* **13** 1973
 [9] Radaelli P G, Cox D E, Marezio M, Cheong S W, Schiffer P E and Ramirez A P 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 4488

Coexistence of ferromagnetic and antiferromagnetic phases in compound $\text{LaFe}_{11.4}\text{Al}_{1.6}$ *

Wang Guang-Jun Wang Fang Shen Bao-Gen

(*State Key Laboratory of Magnetism , Institute of Physics and Center for Condensed Matter Physics ,
Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China*)

(Received 3 November 2004 ; revised manuscript received 10 November 2004)

Abstract

A metastable state with coexistence of ferromagnetic and antiferromagnetic phases has been confirmed in compound $\text{LaFe}_{11.4}\text{Al}_{1.6}$ by thermomagnetic curves at different external fields. The temperature behavior of the critical field could be explained by taking into consideration the metastable state. The existence of the metastable state is attributed to the exchange interactions and lattice disorder.

Keywords : phase coexistence , metastable state , lattice disorder

PACC : 7530K

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10174094 and 50271082).