

文章编号: 1004-0609(2005)10-1489-04

化合物 TbMn_6Sn_6 的磁性和磁相变^①

郭光华, 张海贝

(中南大学 物理科学与技术学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用分子场理论模型对稀土-过渡族金属间化合物的磁性、自旋重取向相变和场诱导的一级磁相变进行了研究。从理论上计算了 TbMn_6Sn_6 的易磁化方向随温度的变化以及不同温度时的磁化曲线, 描述了自旋重取向相变和场诱导的一级磁相变。基于单离子模型计算了 Tb 离子和化合物的一阶和二阶磁晶各向异性常数及其随温度的变化, 得到了和实验数据基本一致的结果。结果表明: Mn 次晶格和 Tb 次晶格磁晶各向异性性能之间的相互竞争是导致自旋重取向相变的物理机制, 而稀土离子的四阶晶场项对场诱导的一级磁相变产生很大的影响。

关键词: 稀土-过渡族金属间化合物; 自旋重取向; 磁相变; 磁晶各向异性

中图分类号: O 482.5

文献标识码: A

Magnetic properties and magnetic phase transition of compound TbMn_6Sn_6

GUO Guang-hua, ZHANG Hai-bei

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

Abstract: The molecular field theory of exchange interaction was applied to investigate the magnetic properties, spin reorientation transition and field-induced magnetic phase transitions of intermetallic compound TbMn_6Sn_6 . The temperature dependence of easy magnetization direction and magnetic curves at different temperatures were calculated. The theoretical results have good agreement with the experimental data. In the framework of single ion model the magnetocrystalline anisotropic constants and their temperature dependence of compound were calculated. The results show that the competition between the magnetocrystalline anisotropic energy of Tb and Mn sublattices gives rise to the spin reorientation transition. The fourth-order crystal field parameter (B_4^0) of Tb ion plays an important role on the field-induced magnetic phase transition.

Key words: rare earth-transition intermetallic compound; spin reorientation transition; magnetic phase transition; magnetocrystalline anisotropy

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) 丰富的磁学性质引起了人们的广泛关注^[1-15]。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 $P6_3/\text{mmm}$, 其晶体结构可描述为由 R 和 Mn 原子层沿 (001) 面按 Mn-R-Mn-R-Mn 序列堆栈而成^[5], 其中 R

原子层具有六角平面结构(H), Mn 原子层为笼目网格结构(K)。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^[5-7], 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

① 基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(03JJY4044); 教育部留学回国人员启动基金资助项目

收稿日期: 2005-04-07; 修订日期: 2005-06-01

作者简介: 郭光华(1964-), 男, 教授, 博士

通讯作者: 郭光华, 教授; 电话: 0731-8836443; E-mail: guogh@mail.csu.edu.cn

376 K), Mn 次晶和 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 T_1 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 化合物的自旋重取向温度 T_1 分别为 330、320 和 200 K (文献 [7] 测量 TbMn₆Sn₆ 单晶样品得到的自旋重取向相变温度为 310 K)。对 DyMn₆Sn₆ 和 HoMn₆Sn₆, 其自旋重取向并不充分, 温度约为 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; 而对 TbMn₆Sn₆, 当温度低于自旋重取向温度时, 其易磁化方向完全转到 c 轴。此外, 在外磁场的作用下, TbMn₆Sn₆ 中还发生场诱导的一级磁相变^[79]。本文作者在分子场理论模型基础上定量地研究了化合物 TbMn₆Sn₆ 的磁性以及自旋重取向相变和场诱导的磁相变, 并基于磁晶各向异性的单离子模型计算了该化合物的磁晶各向异性常数及随温度的变化关系。

1 理论模型

TbMn₆Sn₆ 由 Tb 和 Mn 两种次晶格构成, 根据分子场理论模型, Tb 和 Mn 离子的哈密顿量可表示为

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

$$\hat{H}_{\text{Mn}} = g_S \mu_B S \cdot (H_{\text{ex, Mn}} + H) + K_{11} \sin^2 \theta \quad (2)$$

式中 J 和 S 分别为 Tb 离子和 Mn 离子的总角动量和自旋角动量; g_J 和 g_S 为 Tb 和 Mn 离子的朗德因子; μ_B 为玻尔磁子; B_2^0 和 B_4^0 为 Tb³⁺ 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 为 Mn 离子磁矩的热平均值与晶轴 c 的夹角; H 为外磁场; $H_{\text{ex, Tb}}$ 和 $H_{\text{ex, Mn}}$ 为作用在稀土离子和锰离子上的分子场, 其形式为

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

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

式中 $\lambda_{\text{Tb-Tb}}$, $\lambda_{\text{Tb-Mn}}$, $\lambda_{\text{Mn-Mn}}$ 分别为 Tb-Tb, Tb-Mn 和 Mn-Mn 间交换相互作用分子场系数, $\langle \mu_{\text{Tb}} \rangle$ 和 $\langle \mu_{\text{Mn}} \rangle$ 分别代表 Tb 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

$$F = -k_B T \ln Z_{\text{Tb}} - 6k_B T \ln Z_{\text{Mn}} +$$

$$\frac{1}{2} \langle \mu_{\text{Tb}} \rangle \cdot H_{\text{ex, Tb}} +$$

$$3 \langle \mu_{\text{Mn}} \rangle \cdot H_{\text{ex, Mn}} \quad (5)$$

式中 k_B 玻尔兹曼常数; Z_{Tb} , Z_{Mn} 为 Tb 和 Mn 离子的配分函数, 可分别表示为

$$Z_{\text{Tb}} = Tr[\exp(-H_{\text{Tb}}/(k_B T))] \\ Z_{\text{Mn}} = Tr[\exp(-H_{\text{Mn}}/(k_B T))] \quad (6)$$

由热平衡条件可以得到 $\langle \mu_{\text{Mn}} \rangle$ 和 $\langle \mu_{\text{Tb}} \rangle$ 的热平均值及它们与 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。

2 结果与讨论

在具体计算中, 取 4.2 K 时 Tb 和 Mn 离子的磁矩分别为 $9\mu_B$ 和 $2.17\mu_B$ ^[7]。通过拟合 TbMn₆Sn₆ 化合物的各种实验数据^[6,8], 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, 所确定的其它磁参数为: $\lambda_{\text{Mn-Mn}} = 180.1 \text{ T}/\mu_B$, $\lambda_{\text{Tb-Mn}} = -7.89 \text{ T}/\mu_B$, $\lambda_{\text{Tb-Tb}} = 2.19 \text{ T}/\mu_B$, $B_2^0 = -0.5 \text{ K}$, $B_4^0 = -0.008 \text{ K}$, $K_{110} = -1.8 \text{ K}$ (4.2 K 时 Mn 离子的磁各向异性常数)。

图 1 给出了理论计算的 TbMn₆Sn₆ 化合物的易磁化方向与 c 轴夹角随温度的变化曲线。从图 1 可知, 高温时, TbMn₆Sn₆ 的易磁化方向在 c 面上, Tb 和 Mn 离子磁矩与 c 轴夹角为 90°, $T = 310 \text{ K}$ 时发生自旋重取向相变, 易磁化方向偏转到 c 轴, 并一直保持到最低温度。在整个温度范围内 Tb 和 Mn 离子磁矩始终保持反平行排列。理论计算结果与中子衍射的实验结果基本一致^[6]。

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性能之间

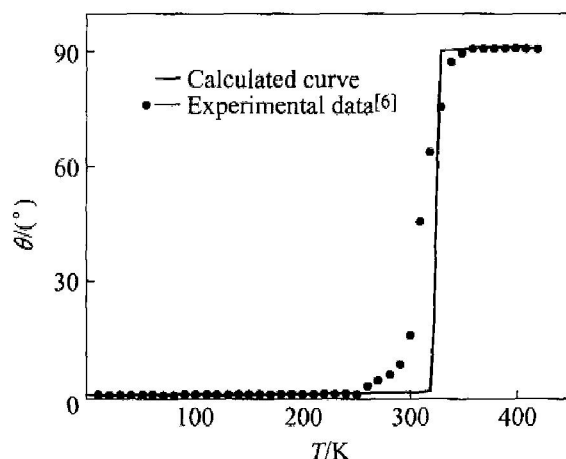


图 1 化合物的易磁化方向与 c 轴的夹角随温度的变化

Fig. 1 Temperature dependence of easy magnetization direction of compound

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导致易磁化方向的改变。从拟合实验数据所得的磁参数来看, 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 TbMn₆Sn₆ 化合物中 Mn 次晶格的易磁化方向始终保持在 *c* 面^[6]。作用在 Tb 离子上的晶场参数 B_2^0 和 B_4^0 均为负值(相应的 A_2^0 和 A_4^0 为正), 这都有利于 Tb 次晶格的磁矩沿着 *c* 轴排列。因此, Mn 次晶格和 Tb 次晶格磁晶各向异性能之间的相互竞争是导致自旋重取向相变的物理机制, 高温时 Mn 次晶格磁晶各向异性能起主要作用, 低温时 Tb 次晶格的磁晶各向异性能占主导地位。

对 TbMn₆Sn₆ 单晶样品和取向样品的实验研究表明^[7, 8], 当温度低于自旋重取向温度 T_{SR} 且在 T_{SR} 附近时, 垂直 *c* 轴的磁化会出现场诱导的一级磁相变。图 2 所示为外磁场垂直 *c* 轴方向时不同温度下理论计算的 TbMn₆Sn₆ 化合物的磁化曲线和相应的实验数据。很显然, 温度为 320 K 时, 易磁化方向在 *c* 面上, 磁化曲线为一直线, 当温度低于自旋重取向温度 T_{SR} , 在外场作用下发生了场诱导的一级磁相变。首先, 随着外场的增大, Mn 磁矩逐渐向外场方向偏转, 当外场达到某一临界场时, 磁矩突然转到外场方向, 相变前和相变后, Mn 磁矩和 Tb 磁矩始终保持反平行排列, 磁结构均为亚铁磁结构, 而不是如文献[9]中所述, 这一磁相变伴随着自旋的翻转。随着温度的降低相变临界磁场逐渐增大, 温度低于 160 K, 在实验允许的磁场范围

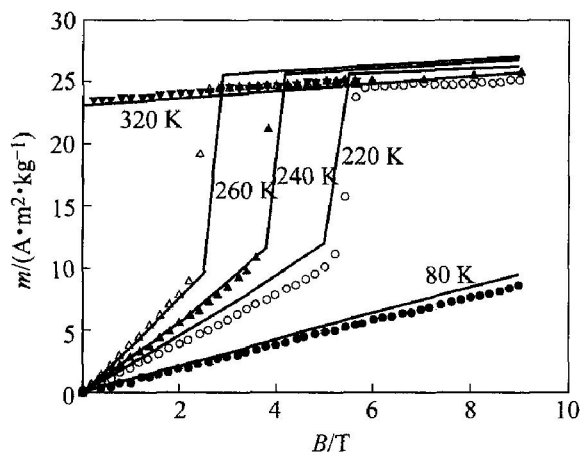


图 2 外磁场垂直于 *c* 轴时
化合物的磁化曲线

Fig. 2 Magnetization curves of compound TbMn₆Sn₆ under magnetic field perpendicular to *c* axis at different temperatures
(Lines are calculated curves and dots represent experimental data^[7])

内已观察不到磁相变, 但本文的计算表明, 在更高的磁场也会出现场诱导的一级磁相变。理论计算表明稀土离子的四阶晶场项对这一磁相变有很大的影响。

基于理论计算所得到的晶场参数, 在磁晶各向异性能的单离子模型基础上, 计算了化合物的磁各向异性常数及随温度的变化。对 Mn 次晶格, 可以认为其磁晶各向异性常数满足 Akulov-Zener 定律, 即 $K_1(T) \propto M(T)^3$ 。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:

$$\begin{aligned} K_2^0(0) &= 2J_2B_2^0 \\ K_4^0(0) &= 8J_4B_4^0 \end{aligned} \quad (7)$$

式中 $J_2 = J(J-1/2)$, $J_4 = J_2(J-1)(J-3/2)$, J 为总角动量。根据磁晶各向异性能的单离子模型, 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 RMn₆Sn₆ 化合物稀土离子磁晶各向异性常数与各向异性系数之间的关系为

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

根据上述公式和所得的晶场参数, 可以计算出 Tb 离子磁晶各向异性常数随温度的变化。图 2(a) 给出了理论计算的 Tb 离子磁晶各向异性常数 K_{1R} 和 K_{2R} 随温度的变化曲线, 可以看出, 在整个磁有序温度范围内 K_{1R} 始终大于零, 说明 K_{1R} 利于 Tb 离子磁矩沿 *c* 轴方向排列; 而对于 K_{2R} , 其值均为负。TbMn₆Sn₆ 总的磁各向异性常数为 $K_1 = K_{1R} + 6K_{1L}$, $K_2 = K_{2R}$, 其随温度的变化曲线如图 2(b) 所示。可以看出, 理论计算的 K_1 和 K_2 值基本与实验数据相符合。在整个磁有序温度范围内 K_1 和 K_2 不满足条件 $0 < -K_1 < 2K_2$, 因此 TbMn₆Sn₆ 不会出现如 HoMn₆Sn₆ 和 DyMn₆Sn₆ 的锥面易磁化方向。

3 结论

在分子场理论模型基础上, 定量研究了稀土-金属间化合物 TbMn₆Sn₆ 的磁性、自旋重取向相变和场诱导的一级磁相变。计算了化合物的易磁化方向随温度的变化, 研究表明, Tb 次晶格和 Mn 次晶格磁晶各向异性能之间的相互竞争是导致自旋重取向相变得物理机制。计算了外磁场垂直于 *c* 轴时不同温度下的磁化曲线, 较好地描述了场诱导的一级磁

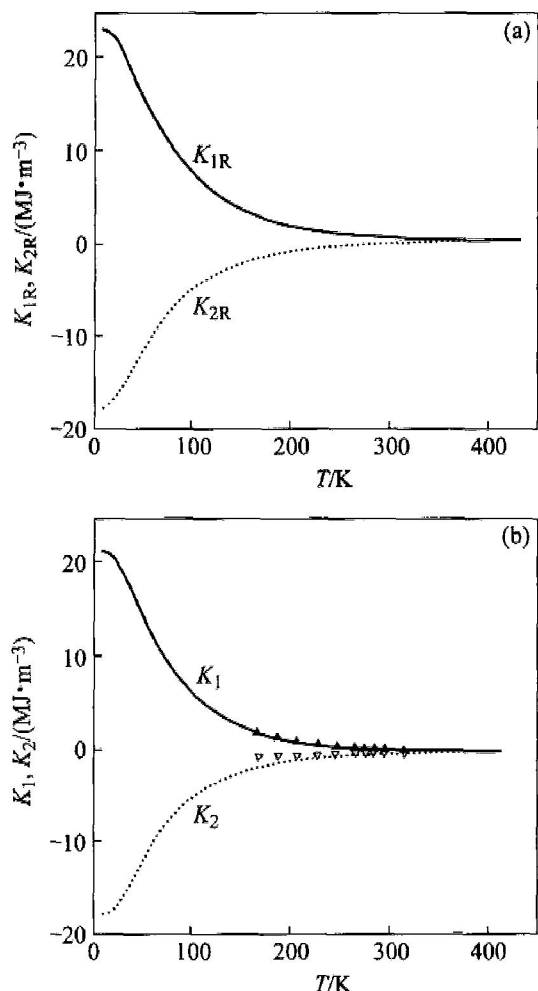


图3 TbMn₆Sn₆ 中 Tb 次晶格的磁晶各向异性常数(a) 和总的磁晶各向异性常数随温度的变化(b)

Fig. 3 Temperature dependence of magnetic anisotropic constants of Tb sublattice (a) and magnetic anisotropic constants of compound TbMn₆Sn₆ (b)
(Lines are calculated results and dots are experimental data^[8])

相变。计算结果表明,相变前和相变后,化合物始终保持亚铁磁结构,相变伴随着磁化强度向外场方向的突然偏转,而不是自旋翻转。基于磁晶各向异性的单离子模型计算了 Tb 离子和化合物的磁晶各向异性常数及其随温度的变化。通过对化合物磁晶各向异性常数的分析表明,TbMn₆Sn₆ 不会出现如 HoMn₆Sn₆ 和 DyMn₆Sn₆ 的锥面易磁化方向。

REFERENCES

[1] Zajkov N K, Mushnikov N V, Gerasimov E G, et al. Magnetic properties of Tb_{1-x}Y_xMn₆Sn₆ compounds[J]. J Alloys Comp, 2004, 363: 40-45.
[2] Horia T, Shiraishia H, Indoh K, et al. Magnetic properties of Y_{1-x}Dy_xMn₆Sn₆ alloys[J]. J Magn Magn Mater,

2004, 272-276: e433-e434.

[3] WANG Ru-wu, ZHANG Li-gang, ZHANG Shao-ying, et al. Magnetism and magnetoresistance of Dy_{1-x}Sm_xMn₆Ge₆ ($x = 0.2-1.0$) compounds[J]. J Phys D: Appl Phys, 2004, 37: 385-388.
[4] Lefèvre C, Venturini G A. Magnetic study of HoMn₆Sn_{6-x}Ga_x single crystals ($0.14 \leq x \leq 1.89$) [J]. J Magn Magn Mater, 2004, 268: 374-379.
[5] Venturini G, Chafik E I B, Malaman B. Magnetic properties of RMn₆Sn₆ (R = Sc, Y, Gd-Tm, Lu) compounds with HfFe₆Ge₆ type structure[J]. J Magn Magn Mater, 1991, 94: 35-42.
[6] Malaman B, Venturini G, Welter R, et al. Magnetic properties of RMn₆Sn₆ (R = Gd, Er) compounds from neutron diffraction and Mossbauer measurements[J]. J Magn Magn Mater, 1999, 202: 519-534.
[7] Clatterbuck D M, Gschneidner K A Jr. Magnetic properties of RMn₆Sn₆ (R = Tb, Ho, Er, Tm, Lu) single crystals[J]. J Magn Magn Mater, 1999, 207: 78-94.
[8] Zajkov N K, Mushnikov N V, Bartashevich M I, et al. Magnetization processes in the TbMn₆Sn₆ compound[J]. J Alloys Comp, 2000, 309: 26-30.
[9] Hu J, Wang K Y, Hu B P, et al. Magnetic transition and coercivity in TbMn₆Sn₆ [J]. J Phys Condens Matter, 1995, 7(5): 889-893.
[10] Schobinger-Papamantellos P, Andre G, Rodriguez-Carvajal J, et al. Magnetic ordering in RMn_{6-x}Cr_xSn₆ ($x = 1, 2$) compounds studied by neutron diffraction and magnetic measurements[J]. J Alloys Comp, 2000, 306: 47-55.
[11] Schobinger-Papamantellos P, Andre G, Rodriguez-Carvajal J, et al. Magnetic ordering in DyMn_{6-x}Cr_xSn₆ ($x = 1, 2$) compounds studied by neutron diffraction and magnetic measurements [J]. J Magn Magn Mater, 2000, 219: 22-32.
[12] Li Y B, Zhang S Y, Yao J L, et al. Magnetic properties and magnetoresistance effect of Y_{1-x}Gd_xMn₆Sn₆ ($x = 0-1$) compounds[J]. Chin Phys, 2003, 12(3): 328-331.
[13] Zhang Li G, Wang R W, Li L, et al. Magnetic properties and magnetoresistance of HfFe₆Ge₆-type Dy_{1-x}Gd_xMn₆Ge₆ ($x = 0.1-0.6$) compounds[J]. Chin Phys, 2003, 12(5): 562-565.
[14] Canepa F, Napoletano M, Lefevre C, et al. Magnetisation and magnetoresistance of YMn₆Sn_{6-x}In_x compounds ($x = 0.10, 0.18, 0.21, 0.38$) [J]. J Alloys Comp, 2003, 349: 6-11.
[15] Cadogan J M, Ryan D H, Moze O, et al. Magnetic ordering in ErFe₆Sn₆ [J]. J Phys: Condens Matter, 2003, 15: 1757-1771.

(编辑 龙怀中)