

[文章编号] 1004-0609(2002)02-0213-04

化合物 $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ ($x = 0.06, 0.07$)

中场诱导的反铁磁 $\rightarrow$ 铁磁一级磁相变^①

郭光华, 吴 烨

(中南大学 应用物理与热能工程系, 长沙 410083)

[摘 要] 在脉冲强磁场中测量了 $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ ($x = 0.06, 0.07$) 化合物在不同温度下的磁化曲线。结果表明, 当这些化合物处于反铁磁状态的温度范围内时, Mn 次晶格中发生了场诱导的从反铁磁状态到铁磁状态的一级磁相变。随着温度的降低, 相变临界磁场逐渐增大, 达到最大值后, 随着温度的进一步降低, 临界磁场很快减小; 随 La 含量的增加, 相变临界磁场也很快减小。在交换相互作用的分子场模型基础上, 考虑层面间 Mn-Mn 交换作用随晶格常数 a 以及温度的变化, 从理论上计算了这种场诱导的反铁磁 $\rightarrow$ 铁磁一级磁相变所对应的临界磁场, 理论计算结果较好地描述了临界磁场随温度的变化规律。理论模型也较好地解释了在这些化合物中发生的从亚铁磁结构到反铁磁结构再到铁磁结构的一级自发磁相变。

[关键词] 稀土金属间化合物; 交换相互作用; 磁相变

[中图分类号] O 482.5

[文献标识码] A

近年来, 由于其特殊的物理性质, 金属间化合物 RT_2X_2 (R 为稀土元素或 Y, T 为过渡族金属元素, X 为 Ge 或 Si) 引起了人们广泛的注意, 而其中过渡族金属元素为 Mn 的化合物 (RMn_2Ge_2), 由于其奇特的磁学性质而成为研究的重点。 RMn_2Ge_2 具有层状的晶体结构 (ThCr_2Si_2 类型的正方晶体结构, 空间点群为 I4/mmm), 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 由两个磁次晶格 (即稀土次晶格和锰次晶格) 构成。 RMn_2Ge_2 中存在多种类型的交换作用, 许多研究结果^[1, 2] 表明, 相邻两层 Mn-Mn 间交换作用对 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。因此, 轻稀土化合物中层面间 Mn-Mn 交换作用为铁磁性, 其 Mn 次晶格具有铁磁性结构; 而重稀土化合物中层面间 Mn-Mn 交换作用为反铁磁性, 其 Mn 次晶格的本征磁结构为反铁磁结构。由于这种特殊的层状晶体结构和交换作用性质, 当外界条件变化时 (如温度, 磁场, 压力等), 在 RMn_2Ge_2 中观察到一系列的自发磁相变和场诱导的磁相变。

作者曾对掺杂化合物 $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ 的自发磁相变进行了研究^[3]。结果表明, 当 $0.04 < x < 0.09$, 由于化合物的晶格常数接近临界晶格常数 a_k , 所以类似于化合物 SmMn_2Ge_2 ^[2], 随着温度的降低, $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ 发生了从铁磁态到反铁磁态, 再由反铁磁态回到铁磁态的自发一级磁相变。在本文中作者用脉冲强磁场方法研究 $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ ($x = 0.06, 0.07$) 在外磁场作用下的磁相变, 并在交换作用的分子场模型基础上对实验结果进行理论分析。

1 实验与实验结果

多晶 $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ ($x = 0.06, 0.07$) 样品是用单质样品在氦气保护下感应熔炼而成。为了弥补熔炼过程中 Mn 原子的损失, 采用的配方分子式为 $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{Mn}_{2.03}\text{Ge}_2$ 。熔炼后的样品在真空中于 750°C 高温退火 7 d。X 射线衍射分析证明合成的样品为单相结构。在脉冲强磁场中测量化合物在不同温度下的磁化曲线, 为了消除样品组织结构的影响, 测量样品被磨成粉末状。

图 1 所示为在脉冲强磁场中测量的不同温

① [基金项目] 教育部留学回国人员科研启动基金资助项目

[收稿日期] 2001-04-24; [修订日期] 2001-09-03

[作者简介] 郭光华(1964-), 男, 教授, 博士。

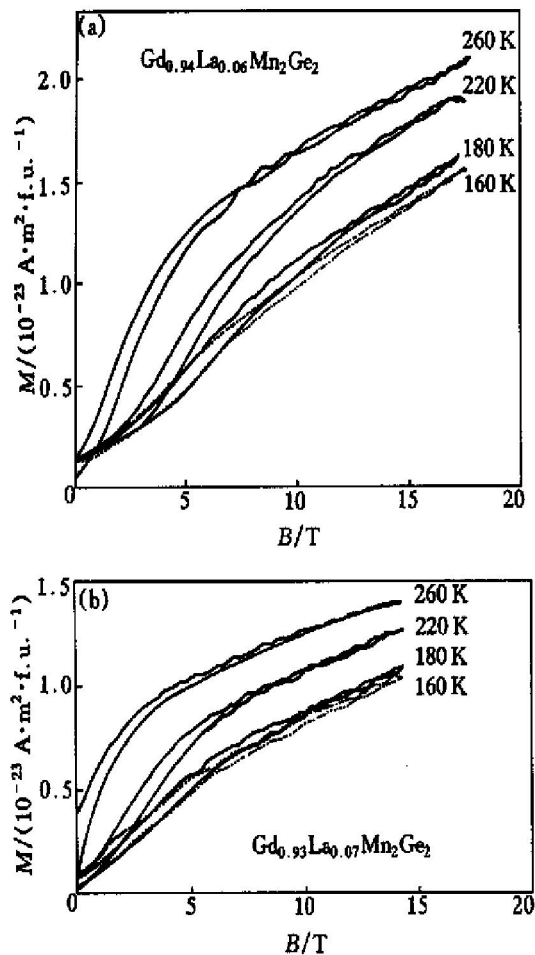


图 1 $Gd_{1-x}La_xMn_2Ge_2$
($x = 0.06, 0.07$) 化合物的磁化曲线

Fig. 1 Magnetization curves of intermetallic compounds $Gd_{1-x}La_xMn_2Ge_2$ ($x = 0.06, 0.07$)

度时 $Gd_{1-x}La_xMn_2Ge_2$ ($x = 0.06, 0.07$) 多晶样品的磁化曲线。根据作者以前的研究结果^[3], 在温度范围为 130~ 290K (对 $x = 0.06$) 和 140~ 265 K (对 $x = 0.07$) 时, $Gd_{1-x}La_xMn_2Ge_2$ 为反铁磁体, Mn 次晶格具有反铁磁结构, 而 Gd 次晶格处于磁无序状态, 化合物的自发磁化强度为零。从图 1 可见, 在外磁场的作用下, 在 $Gd_{1-x}La_xMn_2Ge_2$ ($x = 0.06, 0.07$) 处于反铁磁状态的温度范围内发生了场诱导的磁相变。当外场沿晶轴 c 方向时, 类似的磁相变也发生在 $GdMn_2Ge_2$ 单晶中^[4], 这一相变是 Mn 次晶格由反铁磁状态到铁磁状态的一级磁相变。通过磁化强度对磁场的导数取极大值的方法可以较准确地确定发生磁相变所对应的临界磁场, 图 2 给出了这种反铁磁 $\rightarrow$ 铁磁一级磁相变的临界磁场与温度的变化关系。由图 2 可见, 随着温度的降低, 临界磁场逐渐增大, 达到最大值后, 随着温度的进一步降低, 临界磁场很快减小; La 元素含量对这种磁相变也有很大的影响, 随着 La 摩尔分数的增大,

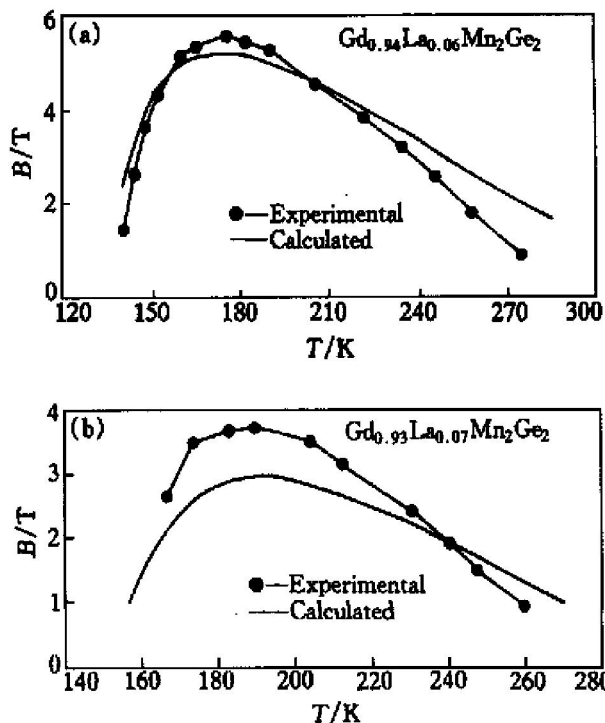


图 2 $Gd_{1-x}La_xMn_2Ge_2$ ($x = 0.06, 0.07$) 中从反铁磁态到铁磁态的一级磁相变所对应的临界磁场与温度的变化关系

Fig. 2 Temperature dependence of first order antiferromagnetism $\rightarrow$ ferromagnetism transition field in $Gd_{1-x}La_xMn_2Ge_2$
($x = 0.06, 0.07$) intermetallic compounds

相变临界磁场很快减小。

2 理论分析与讨论

在 $Gd_{1-x}La_xMn_2Ge_2$ 化合物中, Gd 离子和 Mn 离子间的交换作用为反铁磁性的, 层面间 Mn-Mn 交换作用也为反铁磁性的, 并且强烈依赖于层面内 Mn 原子间距, 这使得 Mn 次晶格的磁结构不稳定, 在一定的条件下它将劈裂成两个次晶格, 因此 $Gd_{1-x}La_xMn_2Ge_2$ 可看作由磁结构不稳定的两次晶格构成的亚铁磁体。由于 Gd 离子的轨道角动量为零, 可以认为 $Gd_{1-x}La_xMn_2Ge_2$ 化合物的磁晶各向异性主要来源于 Mn 次晶格, 其易磁化方向为晶轴 c 方向^[4]。在交换作用的分子场模型近似下, $Gd_{1-x}La_xMn_2Ge_2$ 中稀土及锰离子的哈密顿量可写成如下形式:

$$H_R = (1-x)g_J\mu_B J \cdot (H_{ex,R} + H) \quad (1)$$

$$H_{T,i} = -g_S\mu_B S \cdot (H_{ex,T,i} + H) + K \sin^2 \theta_{T,i} \quad (i = 1, 2) \quad (2)$$

式中 J, S 分别为 Gd 离子和 Mn 离子的总角动量和自旋角动量, g_J, g_S 为 Gd 和 Mn 离子的朗德因子(对 Mn 离子, 由于轨道角动量的冻结, 取 $g_S =$

2.0), μ_B 为玻尔磁子, K 为 Mn 离子的磁晶各向异性常数, $\theta_{T,i}$ 为 Mn 离子磁矩的热平均值与晶轴 c 的夹角。 H 为外磁场, $H_{\text{ex},R}$ 和 $H_{\text{ex},T,i}$ 为作用在稀土离子和锰离子上的分子场:

作用在稀土离子和锰离子上的分子场 $H_{\text{ex},R}$ 和 $H_{\text{ex},T,i}$ 可分别表示为

$$H_{\text{ex},R} = (1-x) \lambda_{RR} M_R + \lambda_{RT} M_{T1} + \lambda_{RT} M_{T2} \quad (3)$$

$$H_{\text{ex},T,i} = (1-x) \lambda_{RT} M_R + \lambda_{TT} M_{T,j} + \lambda'_{TT} M_{T,i} \quad (i=1, 2; j=2, 1) \quad (4)$$

式中 M_R , $M_{T,i}$ 为稀土离子和锰离子磁矩的热平均值, λ_{RR} , λ_{RT} , λ_{TT} 和 λ'_{TT} 分别为 R-R, R-T, 层面间 Mn-Mn 和层面内 Mn-Mn 间交互作用的分子场系数。

温度为 T 时, 一个分子的自由能可写成

$$F = -k_B T \ln Z_R - \sum_{i=1}^2 k_B T \ln Z_{T,i} + \frac{1}{2} (1-x) M_R \cdot H_{\text{ex},R} + \sum_{i=1}^2 \frac{1}{2} M_{T,i} \cdot H_{\text{ex},T,i} \quad (5)$$

式中 $Z_R = \text{Tr}(-H_R/k_B T)$, $Z_{T,i} = \text{Tr}(-H_{T,i}/k_B T)$ ($i=1, 2$)

由平衡状态时自由能取极值的条件可以确定一定温度和外场时稀土离子和锰离子的磁矩, 从而确定化合物的磁结构及磁化强度与温度和外场的变化关系。

为了将理论计算结果与实验结果作定量比较, 需要知道哈密顿量中的各个磁参数。根据作者对 $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ 系列的研究结果^[5], 取 $K = 1.58 \times 10^{24} \text{T}/(\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{f.u.})$, $\lambda_{RT} = -7.7 \times 10^{23} \text{T}/(\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{f.u.})$, $\lambda_{RR} = 2.2 \times 10^{23} \text{T}/(\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{f.u.})$; 由 GdMn_2Ge_2 的奈尔温度得到 $\lambda'_{TT} = 2.47 \times 10^{25} \text{T}/(\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{f.u.})$ 。如前所述, RMn_2Ge_2 化合物中层面间 Mn-Mn 交换作用对晶格常数 a 非常敏感, 因此必须考虑它随晶格常数 a 以及温度的关系。根据 Kittel 的交换作用反转模型^[6], 层面间 Mn-Mn 交换作用分子场系数可写成如下的线性关系:

$$\lambda_{TT}(T) = \rho [a(T) - a_k] \quad (6)$$

式中 $a(T)$ 是温度为 T 并且 $M_{T1} \perp M_{T2}$ 时的晶格常数, a_k 为层面间 Mn-Mn 交换作用系数改变符号时的临界晶格常数, ρ 为一常数。根据作者测量的 RMn_2Ge_2 化合物的晶格常数与温度的关系曲线可以得到 $a(T)$ 曲线以及临界晶格常数值 ($a_k =$

4.046)^[7]。由 4.2 K 时 GdMn_2Ge_2 中层间 Mn-Mn 交换作用分子场系数 $\lambda_{TT}(0) = -1.09 \times 10^{24} \text{T}/(\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{f.u.})$ ^[5], 根据式(6)得到 $\rho = 3.10 \times 10^{25} \text{T}/(\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{f.u.})$ 。

在图 2 中给出了理论计算的 $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ ($x = 0.06, 0.07$) 中不同温度时的反铁磁 $\rightarrow$ 铁磁一级磁相变所对应的临界磁场。可见理论模型较好地描述了临界磁场与温度的变化规律, 这一规律反映了层面间 Mn-Mn 交换作用与晶格常数 a 的依赖关系: 随着温度的降低, 由于热膨胀效应导致晶格常数 a 的收缩, 使得层面间 Mn-Mn 的反铁磁交换作用增强, 从而需要较大的外磁场才能诱发 Mn 次晶格由反铁磁结构变为铁磁结构, 当临界磁场达到极大值时, 随着温度的进一步降低, Gd-Mn 间交换作用迅速增大, 从而使得相变临界磁场又很快减小, 当温度低于反铁磁 $\rightarrow$ 铁磁自发磁相变温度时, Mn 次晶格已处于铁磁状态, 临界磁场变为零。此外, 随着 La 含量的增加, 晶格常数 a 增大, 使得层面间 Mn-Mn 反铁磁交换作用减小, 因此在 La 含量较多的化合物中, 在外磁场的作用下, Mn 次晶格较易从反铁磁状态相变为铁磁状态。理论计算的相变临界磁场值与实验值有一定的差别, 需要指出的是, 相变临界磁场值对临界晶格常数 a_k 的取值非常敏感, 如果适当调整 a_k 值, 理论值与实验值将符合得更好。

图 3 给出了理论计算的磁化强度与温度的关系曲线和相应的实验值。可见上述理论模型也较好地描述了 $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ ($x = 0.06, 0.07$) 化合物的磁化强度随温度变化的关系以及亚铁磁态 $\rightarrow$ 反铁

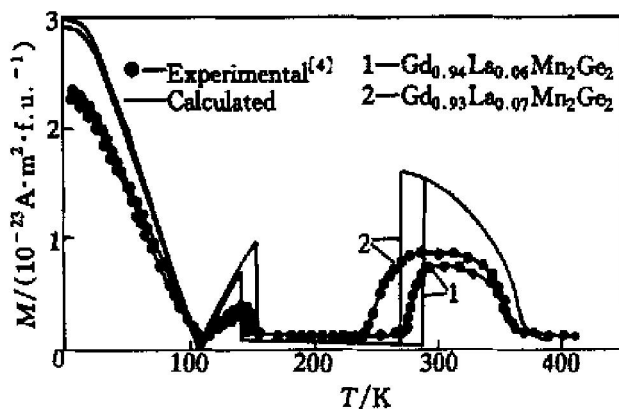


图 3 $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ ($x = 0.06, 0.07$)

化合物的磁化强度随温度的变化

Fig. 3 Temperature dependence of magnetization of $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ ($x = 0.06, 0.07$) intermetallic compounds

磁态 $\rightarrow$ 铁磁态的自发一级磁相变: 在最低温时, 化合物为亚铁磁体, 温度升高到一定值时, 磁化强度突然减小, 化合物从亚铁磁结构一级相变到反铁磁结构, 随着温度进一步升高到一定值时, 磁化强度又突然增大, 这是由于热膨胀引起晶格常数 a 大于临界晶格常数 a_k , 层面间 $M_{\text{r}}M_{\text{n}}$ 交换作用由反铁磁性变为铁磁性, 从而使得 M_{n} 次晶格又由反铁磁结构一级相变到铁磁性结构。理论计算的磁化强度比实验值小, 这是因为实验测量的是多晶样品的磁化强度, 且外磁感应强度为 0.8 T, 不足以使化合物达到饱和磁化状态。

[REFERENCES]

- [1] Venturini G, Malaman B, Ressouche E. The x -T magnetic phase diagram of the $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ system by neutron diffraction study [J]. *J of Alloys and Compounds*, 1996, 241: 135– 147.
- [2] Fujii H, Okamoto T, Shigeoka T, et al. Reentrant ferromagnetism observed in SmMn_2Ge_2 [J]. *Solid State Commun*, 1985, 53: 715– 717.
- [3] GUO Guang-hua, Levitin R Z, Sokolov A Y, et al. Study of ferrimagnets with negative interaction within one of the sublattices: magnetic phase diagram of $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ intermetallic compounds [J]. *J Magn Mater*, 2000, 214: 301– 308.
- [4] Kobayashi H, Onodera H, Yamamoto H. Magnetic properties of single crystal GeMn_2Ge_2 in high magnetic field [J]. *J Magn Mater*, 1989, 79: 76– 80.
- [5] Sokolov I Y, GUO Guang-hua, Granovsky S A, et al. Spontaneous and field-induced magnetic phase transitions in intermetallic compounds $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ [J]. *JETP*, 1999, 116(4): 1346– 1364.
- [6] Yafet Y, Kittle C. Model of exchange inversion magnetization [J]. *Phys Rev*, 1960, 120(2): 335– 342.
- [7] 郭光华, Levitin R Z. 金属间化合物 RMn_2Ge_2 (R= La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb 和 Y) 中的自发磁相变及相变时的磁弹性异常 [J]. *物理学报*, 2000, 49(9): 1839– 1845.

GUO Guang-hua, Levitin R Z. Spontaneous magnetic phase transition and magnetoelastic anomalies at transitions in intermetallic compounds RMn_2Ge_2 (R= La, Pr, Sm, Gd, Tb, Y) [J]. *Acta Physica Sinica*, 2000, 49(9): 1839– 1845.

Field-induced first order antiferromagnetism $\rightarrow$ ferromagnetism transitions in $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ ($x = 0.06, 0.07$) intermetallic compounds

GUO Guang-hua, WU Ye

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

[Abstract] The magnetization curves of $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ ($x = 0.06, 0.07$) intermetallic compounds were measured in the pulse magnetic field at different temperatures. The results show that the field-induced antiferromagnetism $\rightarrow$ ferromagnetism transitions in M_{r} sublattice are founded in the antiferromagnetic state temperature range. The critical transition field tends to increase with decreasing the temperature, after reaching the maximum, the critical field decreases significantly. With the increase of the content of La, the critical transition fields also decrease significantly. In the approximation of molecular field of exchange interaction, the critical transition fields are calculated by taking into account of lattice parameter a and temperature dependence of the interlayer $M_{\text{r}}M_{\text{n}}$ exchange parameter. The theoretical results well describe the temperature dependence of critical transition field. Theory also well explain the spontaneous first order ferrimagnetism $\rightarrow$ antiferromagnetism $\rightarrow$ ferromagnetism transition in the studied compounds.

[Key words] rare earth intermetallic compound; exchange interaction; magnetic phase transition

(编辑 杨 兵)