

СПОНТАННЫЕ И ИНДУЦИРОВАННЫЕ ПОЛЕМ МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ИНТЕРМЕТАЛЛИДАХ $(\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x)\text{Mn}_2\text{Ge}_2$

А. Ю. Соколов

*Московский институт радиотехники, электроники и автоматики
117454, Москва, Россия*

Го Хуанхуа*, С. А. Грановский, Р. З. Левитин†

*Московский государственный университета им. М. В. Ломоносова
119890, Москва, Россия*

Х. Вада*, М. Шига*

Университет г. Киото, Киото 606-01, Япония

Т. Гото

Институт физики твердого тела Токийского университета, Токио 106, Япония

Поступила в редакцию 23 марта 1999 г.

Магнитные свойства интерметаллических соединений $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$) (тетрагональная кристаллическая структура типа ThCr_2Ge_2) измерены в полях до 40 Тл в интервале температур 4.2–120 К на свободных порошках (частицы которых способны вращаться в магнитном поле), фиксированных порошках, а также поликристаллических массивных образцах. Рентгеновским методом исследованы температурные зависимости параметров кристаллической структуры некоторых из этих интерметаллидов. Найдено, что температуры магнитного разупорядочения гадолиниевой магнитной подсистемы и перехода марганцевой подсистемы из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние уменьшаются при уменьшении содержания гадолиния, причем в составах с $x < 0.3$ этот переход является фазовым переходом первого рода, а при меньшем содержании гадолиния становится фазовым переходом второго рода. В интерметаллидах с $x = 0.3$ и 0.4 наблюдается еще один спонтанный переход первого рода при более низких температурах. В поле намагниченность всех изученных интерметаллидов, кроме состава с $x = 0.5$, испытывает метамагнитный переход. Построены магнитные фазовые T - x -, H - x - и H - T -диаграммы. Полученные экспериментальные данные интерпретируются с учетом того, что, согласно результатам предыдущих исследований, обменное взаимодействие Mn–Mn является антиферромагнитным, и, таким образом, изученные интерметаллиды являются двухподрешеточными ферримагнетиками с отрицательным обменным взаимодействием в одной из подрешеток. Расчеты, проведенные в рамках этой модели в приближении Яфета–Киттеля, в котором предполагается, что подрешетка с отрицательным обменом может разбиваться на две субподрешетки, позволяют в большинстве случаев количественно описать экспериментальные результаты.

PACS: 75.30-m

* Guo Guanghua, H. Wada, M. Shiga, T. Goto.

† E-mail: levitin@plms.phys.msu.su

1. ВВЕДЕНИЕ

Тройные интерметаллические соединения RMn_2Ge_2 (R — редкие земли и иттрий) имеют тетрагональную кристаллическую структуру типа ThCr_2Si_2 (пространственная группа $I4/mmm$). Эта структура состоит из чередующихся слоев R-Ge-Mn-Ge-... , перпендикулярных тетрагональной оси. Магнитные свойства этих соединений определяются двумя магнитными подсистемами, образованными атомами редкой земли и марганца. Из многочисленных исследований (см., например, обзор [1]) следует, что наибольшим является внутрислоевое ферромагнитное обменное взаимодействие Mn-Mn , которое определяет в основном температуру магнитного упорядочения марганцевой подсистемы (350–450 К). На порядок меньше обменное взаимодействие между атомами марганца в соседних плоскостях. Примерно такую же величину составляет межслоевое обменное взаимодействие редкая земля — марганец. Еще на порядок меньше обменное взаимодействие редкая земля — редкая земля. Из экспериментальных данных следует также, что константа межслоевого обменного взаимодействия Mn-Mn сильно зависит от межатомных расстояний (главным образом от расстояния между атомами марганца в слое) и меняет знак с положительного на отрицательный при уменьшении параметра a кристаллической структуры при некотором критическом значении $a_c \approx 4.045 \text{ \AA}$. Поэтому собственное магнитное упорядочение марганцевой подсистемы является ферромагнитным в большинстве интерметаллидов с легкими редкими землями, для которых $a > a_c$, и антиферромагнитным в интерметаллических соединениях с тяжелыми редкими землями, так как для них $a < a_c$.

Отмеченные выше особенности обменных взаимодействий в интерметаллидах RMn_2Ge_2 приводят к тому, что в них возникают в магнитоупорядоченной области спонтанные магнитные фазовые переходы различного типа.

В SmMn_2Ge_2 и некоторых смешанных интерметаллидах наблюдается переход марганцевой подсистемы из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние при понижении температуры, обусловленный изменением знака межслоевого обмена Mn-Mn из-за теплового расширения [1, 2].

При возникновении магнитного упорядочения в редкоземельной подсистеме происходит переход марганцевой подсистемы из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние, обусловленный обменным взаимодействием редкая земля — марганец. Такие переходы обнаружены в интерметаллидах Gd , Dy , Tb и ряде смешанных соединений [1, 3]. Так как обменное взаимодействие редкая земля — марганец с тяжелыми редкими землями антиферромагнитно, то в основном состоянии эти соединения являются двухподрешеточными ферримагнетиками.

Недавно в интерметаллидах легких редких земель, марганцевая подсистема которых ферромагнитна при комнатной и более низких температурах, обнаружен переход в антиферромагнитное состояние при увеличении температуры выше комнатной [2, 4]. Природа этого перехода в настоящее время не ясна.

Фазовые переходы в интерметаллидах RMn_2Ge_2 , индуцированные магнитным полем, изучены значительно меньше. В работе [5] было показано, что в монокристалле интерметаллида гадолиния при температурах ниже точки магнитного упорядочения гадолиниевой подсистемы ($\approx 95 \text{ K}$) в поле происходит фазовый переход первого рода, индуцированный полем. Аналогичный результат был получен недавно на поликристаллических образцах в работе [6] с участием некоторых соавторов данной статьи. Индуцированный полем магнитный переход был интерпретирован как обусловленный

разрушением ферромагнитного упорядочения в марганцевой подсистеме, однако количественный анализ проведен не был.

В связи с этим мы предприняли изучение низкотемпературных спонтанных и индуцированных полей магнитных фазовых переходов в интерметаллидах $Gd_{1-x}Y_xMn_2Ge_2$. Замещение гадолиния немагнитным иттрием меняет магнитный момент гадолиниевой подсистемы и, соответственно, энергию обменного взаимодействия Gd-Mn, что позволяет проследить зависимость магнитного поведения от этих параметров. В то же время в этой системе в первом приближении можно пренебречь зависимостью обмена Mn-Mn от межатомных расстояний, так как параметры кристаллической структуры гадолиниевого и иттриевого интерметаллидов близки друг к другу. Сделана также попытка теоретической интерпретации экспериментальных результатов.

Статья построена следующим образом. После описания образцов и экспериментальных методик приводятся экспериментальные данные для свободных порошков, частицы которых могут поворачиваться в магнитном поле. Далее излагается теоретическая модель, которую мы применяли для анализа экспериментальных результатов. Путем сопоставления экспериментальных данных для свободных порошков с теоретическими расчетами определяются параметры, описывающие магнитное поведение изученных интерметаллидов, строятся теоретические магнитные фазовые диаграммы, температурные и полевые зависимости намагниченности для свободных порошков и проводится их сравнение с результатами экспериментальных исследований. Затем в рамках развитой теоретической модели анализируются результаты наших экспериментальных исследований фиксированных порошков и поликристаллов, а также имеющиеся в литературе экспериментальные данные для монокристалла $GdMn_2Ge_2$. В Заключение проводится критический анализ теоретической модели и ее применимости для описания магнитного поведения изученной системы.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

Поликристаллические образцы интерметаллидов $Gd_{1-x}Y_xMn_2Ge_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$) выплавлялись в дуговой печи на холодном поду в атмосфере спектрально-чистого аргона из исходных компонент. Образцы отжигались в течение одной недели при 750°C в вакууме. Однофазность образцов контролировалась рентгенографически.

Все магнитные измерения были проведены в интервале температур 4.2–120 К. Намагниченность измерялась в статических полях до 0.83 Тл на магнитометре, а также индукционным методом на фиксированных и свободных порошках в импульсных полях до 40 Тл при длительности импульса 30 мс. Измерения на порошке, частицы которого размером 10–30 мкм свободно вращаются в магнитном поле, были выполнены по методике, разработанной в [7]. Дополнительно измерялась намагниченность некоторых массивных образцов в импульсных полях до 25 Тл при длительности импульса 10 мс. Рентгенографически на установке «Гейгерфлекс» измерялись температурные зависимости параметров кристаллической структуры составов с $x = 0$ и $x = 0.4$ в интервале температур 10–300 К.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 показаны температурные зависимости намагниченности интерметаллидов $Gd_{1-x}Y_xMn_2Ge_2$, измеренные в статическом поле 0.83 Тл. Хотя измерения проводились на свободных порошках, частицы которых способны переориентироваться в приложенном поле, в этих условиях полная переориентация частиц не достигалась. Об этом свидетельствует тот факт, что намагниченность в поле 0.83 Тл значительно меньше намагниченности насыщения.

По характеру температурных зависимостей намагниченности исследованные соединения можно разделить на три группы. Намагниченность составов с малым содержанием иттрия ($x = 0, 0.1, 0.2$) монотонно уменьшается при повышении температуры и при достижении определенной температуры резко падает. Измерения температурных зависимостей параметра решетки $GdMn_2Ge_2$ показывает, что при этой температуре происходит скачкообразное изменение параметра a кристаллической решетки, т. е. наблюдается фазовый переход первого рода (рис. 2а). По-другому ведет себя намагниченность составов с $x = 0.3$ и 0.4. Она слабо меняется при низких температурах, а при достижении некоторой температуры резко возрастает. Скачкообразное изменение параметра a при этой температуре (см. рис. 2б) указывает, что возрастание намагниченности обусловлено фазовым переходом первого рода. Дальнейшее повышение температуры ведет к монотонному уменьшению намагниченности до некоторой температуры, выше которой намагниченность мала и меняется слабо, т. е. при этой температуре происходит фазовый переход второго рода. Отметим, что при этом переходе также наблюдается небольшая аномалия на зависимости $a(T)$ (рис. 2в). Наконец, намагниченность состава с $x = 0.5$ монотонно уменьшается при повышении температуры и испытывает фазовый переход второго рода при 40 К.

Магнитная фазовая T - x -диаграмма интерметаллидов $Gd_{1-x}Y_xMn_2Ge_2$ приведена на рис. 3. Точки магнитных фазовых переходов определялись из максимумов первой производной намагниченности по температуре в поле 0.83 Тл.

Полевые зависимости намагниченности интерметаллидов при 4.2 К в полях до 40 Тл, снятые на свободных порошках, показаны на рис. 4. Видно, что намагниченность составов с $x < 0.5$ испытывает в поле метамагнитный переход, сопровождающийся значительным гистерезисом. Поле этого перехода H_c , определенное как среднее поле скачка намагниченности при увеличении и уменьшении внешнего поля, линейно уменьшается при возрастании содержания x иттрия и, как показывает экстраполяция, равно нулю для состава с $x \approx 0.5$ (см. нижний график). Спонтанная намагниченность M_s при 4.2 К, определенная из данных, приведенных на рис. 4, путем линейной экстраполяции кривых намагничивания к нулевому полю из области полей $H < H_c$, линейно уменьшается при увеличении x до $x = 0.4$ и резко возрастает в интерметаллиде с $x = 0.5$ (рис. 5). На этом же рисунке представлены значения измеренной нами спонтанной намагниченности для фиксированных порошков и массивных поликристаллов интерметаллида $GdMn_2Ge_2$, а также величины спонтанной намагниченности монокристаллов этого соединения из работ [5, 8]. Видно, что величина M_s свободного порошка близка к значениям для монокристалла, в то время как для фиксированного порошка и массивного поликристалла величина M_s значительно меньше. Это свидетельствует о том, что в наших экспериментальных условиях частицы такого порошка являются «свободными» и способны переориентироваться в приложенном поле так, чтобы их магнитная энергия была минимальна.

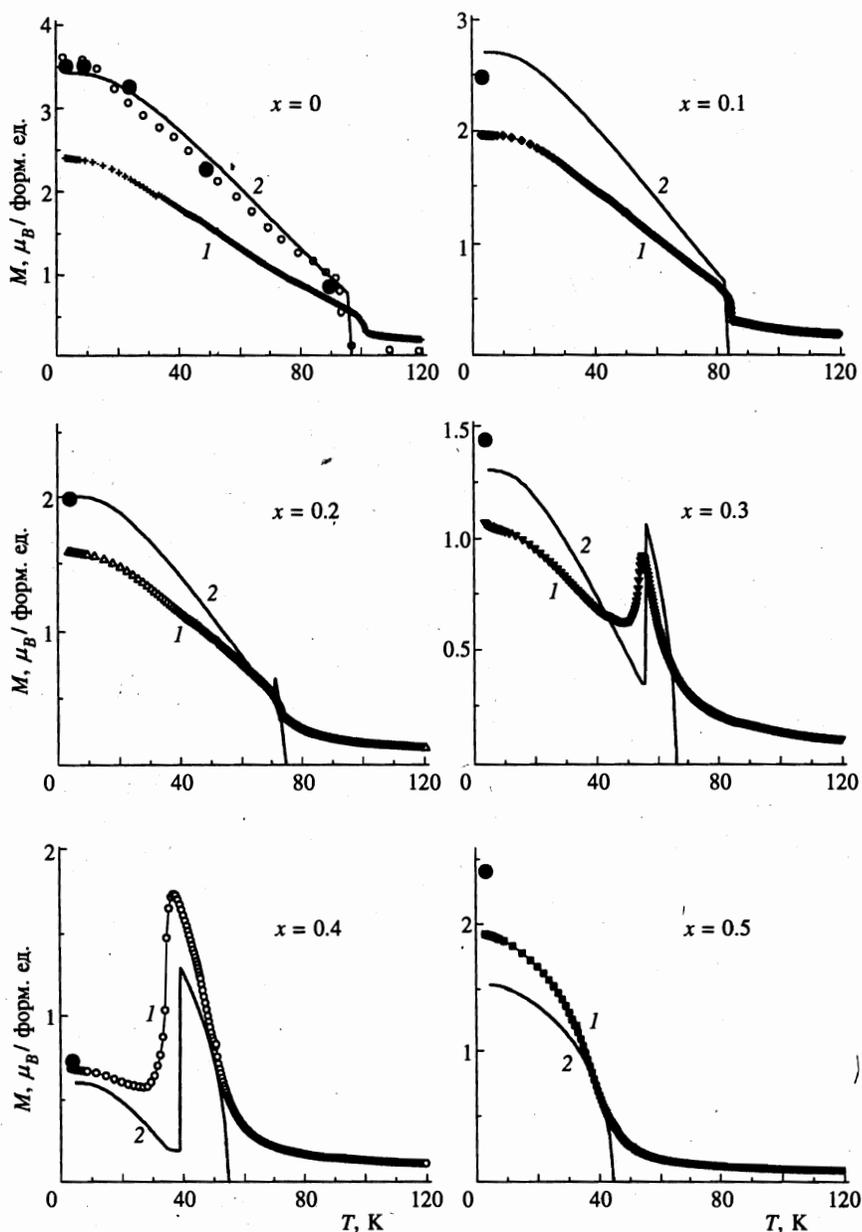


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности соединений $Gd_{1-x}Y_xMn_2Ge_2$: 1 — экспериментальные данные в поле 0.83 Тл; 2 — теоретические зависимости спонтанной намагниченности для свободного порошка. Приведены также значения спонтанной намагниченности (большие темные кружки), определенные из измерений в сильных магнитных полях (см. текст и рис. 4). Для состава $x = 0$ показаны значения спонтанной намагниченности (светлые кружки) для монокристалла из работы [8]

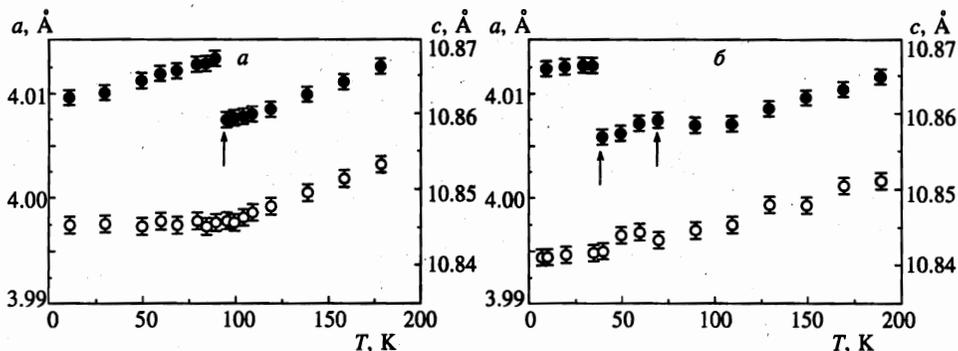


Рис. 2. Температурные зависимости параметров a (темные кружки) и c (светлые кружки) кристаллической структуры интерметаллидов $Gd_{1-x}Y_xMn_2Ge_2$ при $x = 0$ (а) и 0.4 (б). Стрелками показаны температуры спонтанных магнитных фазовых переходов, определенные из магнитных измерений

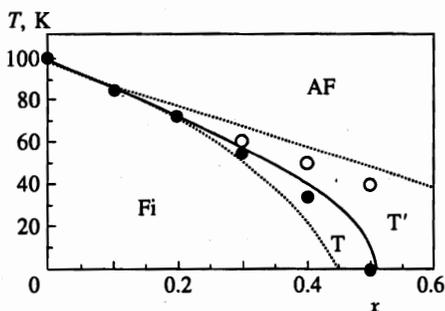


Рис. 3. Магнитная фазовая T - x -диаграмма интерметаллидов $Gd_{1-x}Y_xMn_2Ge_2$. Точки — экспериментальные данные для фазовых переходов второго (\circ) и первого (\bullet) родов. Расчетные фазовые диаграммы представлены штриховыми (фазовые переходы второго рода) и сплошной (фазовый переход первого рода) линиями. Обозначение фаз см. ниже на рис. 8

Как следует из рис. 6, где приведены кривые намагничивания интерметаллида $GdMn_2Ge_2$ при разных температурах, поле метамагнитного перехода H_c уменьшается при повышении температуры и стремится к нулю при температуре спонтанного фазового перехода первого рода для этого интерметаллида. Аналогично зависят от температуры критические поля метамагнитного перехода в интерметаллиде этой системы с $x = 0.2$. На рис. 7 показаны температурные зависимости H_c для интерметаллидов с $x = 0$ и 0.2.

4. МОДЕЛЬ

Как отмечалось во Введении, в интерметаллидах RMn_2Ge_2 с магнитными редкими землями имеются две магнитные подсистемы — редкоземельная и марганцевая. Если R — тяжелая редкая земля, то обменное взаимодействие между марганцевой и редкоземельной подсистемами отрицательно и при низких температурах они являются двухподрешеточными ферримагнетиками. Необходимо, однако, учесть, что в интерметаллидах с тяжелыми редкими землями и иттрием межплоскостной обмен Mn - Mn также отрицателен. Таким образом, ферромагнитное упорядочение марганцевой подсистемы индуцировано обменным взаимодействием редкая земля — марганец и осуществляется только в том случае, если это взаимодействие больше межплоскостного обмена Mn - Mn .

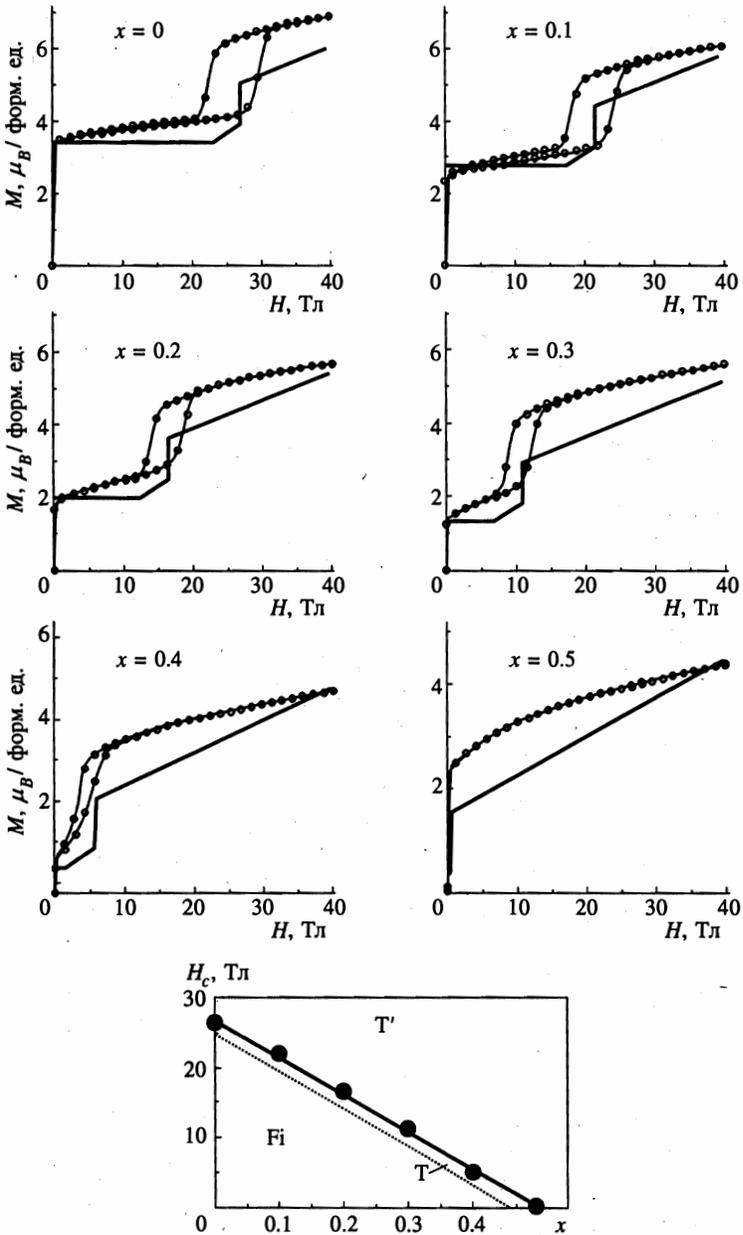


Рис. 4. Полевые зависимости намагниченности свободных порошков интерметаллидов $Gd_{1-x}Y_xMn_2Ge_2$ в полях до 40 Тл при 4.2 К. Точки — экспериментальные данные, линии — рассчитанные полевые зависимости намагниченности. На нижнем графике приведена фазовая H - x диаграмма при 4.2 К: точки — экспериментальные значения полей H_c магнитных переходов; линии — расчетные зависимости для переходов $T \rightarrow T'$ (сплошная) и $Fi \rightarrow T'$ (пунктирная)

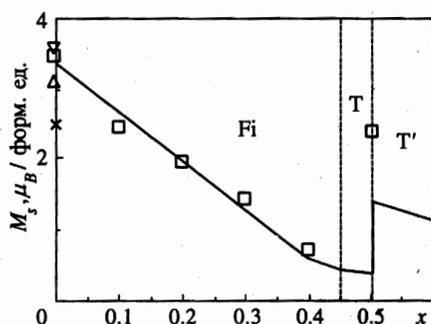


Рис. 5. Зависимость спонтанной намагниченности интерметаллидов $Gd_{1-x}Y_xMn_2Ge_2$ от концентрации иттрия при 4.2 К: \square — данные измерений на свободных порошках; \times — данные измерений на фиксированных порошках и массивных поликристаллах; Δ и ∇ — данные для монокристалла соответственно из работ [5] и [8]. Сплошной линией показана рассчитанная зависимость $M_s(x)$

Уменьшение обмена R–Mn может приводить к разрушению коллинеарного ферромагнитного упорядочения марганцевой подсистемы и возникновению в ней неколлинеарных структур, обусловленных конкуренцией отрицательных взаимодействий R–Mn и Mn–Mn. Приложенное внешнее поле меняет величину эффективного поля, действующего на марганцевую подсистему, поэтому оно также может вызывать изменение магнитного состояния этой подсистемы и интерметаллида в целом.

Впервые теория ферримагнетиков с отрицательным обменным взаимодействием в подрешетках была рассмотрена Яфетом и Киттелем [9] в рамках теории ферримагнетизма Нееля. Однако авторы ограничились рассмотрением только спонтанных магнитных структур (в нулевом поле) и не учитывали магнитную анизотропию. Мы будем анализировать наши экспериментальные результаты в модели Яфета—Киттеля при дополнительном учете магнитной анизотропии, а также рассмотрим поведение такого ферримагнетика во внешнем магнитном поле. Так как нас интересуют низкотемпературные свойства (при температурах много меньше, чем температура магнитного упорядочения интерметаллидов, которая, как было указано выше, определяется внутрислоековым обменным взаимодействием Mn–Mn и равна примерно 350–450 К), будем считать момент марганца не зависящим от температуры и магнитного поля. Кроме того, рассмотрим только случай, когда результирующий момент марганцевой подсистемы меньше, чем момент гадолиниевой подсистемы. С учетом того, что Gd является S-ионом с нулевым орбитальным моментом, магнитная анизотропия соединений $Gd_{1-x}Y_xMn_2Ge_2$ приписывается марганцевой подсистеме, причем в соответствии с экспериментальными данными [5, 8] считается, что осью легкого намагничивания марганцевой подсистемы является ось c кристалла. Отметим, что, таким образом, мы рассматриваем здесь только некоторый частный случай магнитного поведения ферримагнетика с отрицательным обменом в одной из подсистем. В общем случае, когда эти приближения не учитываются, возможно возникновение более сложных магнитных фазовых диаграмм, чем приведенная ниже.

В соответствии с моделью Яфета—Киттеля будем считать, что марганцевая подсистема в интерметаллидах $Gd_{1-x}Y_xMn_2Ge_2$ разбивается на две подрешетки с одинаковыми по величине моментами M_2' и M_2'' ($M_2' = M_2'' = M_2$), которые в общем случае направлены под углом друг к другу и к магнитному моменту гадолиниевой подсистемы $(1-x)M_1$ (треугольная магнитная структура). Кроме того, в зависимости от знака и величины магнитной анизотропии и направления магнитного поля магнитные моменты могут по-разному ориентироваться относительно оси c кристалла. Магнитная энергия интерметаллидов $Gd_{1-x}Y_xMn_2Ge_2$ в модели Яфета—Киттеля записывается в

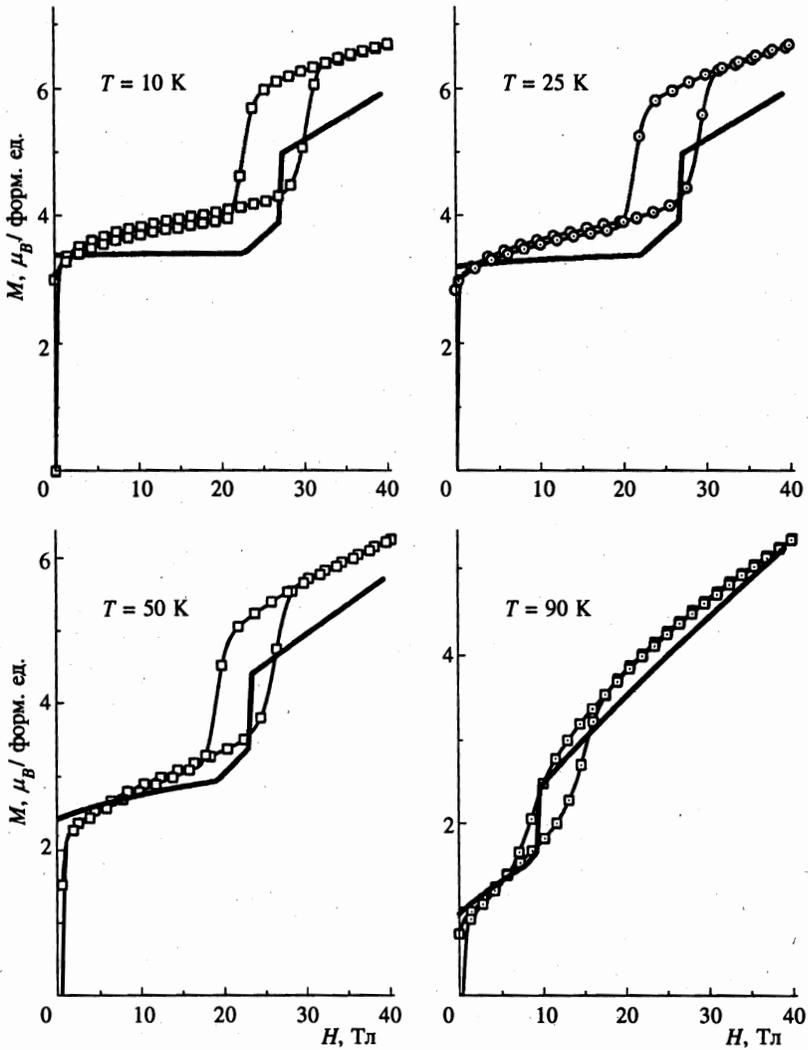


Рис. 6. Полевые зависимости намагниченности интерметаллида $GdMn_2Ge_2$ при различных температурах. Значки — экспериментальные данные, линии — рассчитанные зависимости.

следующем виде:

$$E = -\lambda_{12}(1-x)M_1(M_{2'} + M_{2''}) - \lambda_{22}M_{2'}M_{2''} - \frac{1}{2}\lambda_{11}(1-x)^2M_1^2 + \kappa(M_{2'c}^2 + M_{2''c}^2) - H[(1-x)M_1 + M_{2'} + M_{2''}]. \quad (1)$$

Здесь первый член описывает обменное взаимодействие гадолиниевой и марганцевой подсистем ($\lambda_{12} < 0$), второй — обмен Mn-Mn ($\lambda_{22} < 0$), третий — обменное взаимодействие в гадолиниевой подсистеме, четвертый — магнитную анизотропию марганцевой

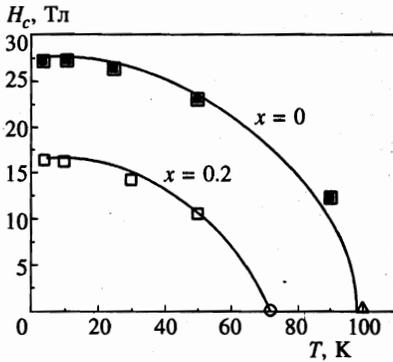


Рис. 7. Зависимости H_c интерметаллидов $Gd_{1-x}Y_xMn_2Ge_2$ с $x = 0$ и 0.2 от температуры. Значки — экспериментальные данные, линии — рассчитанные зависимости

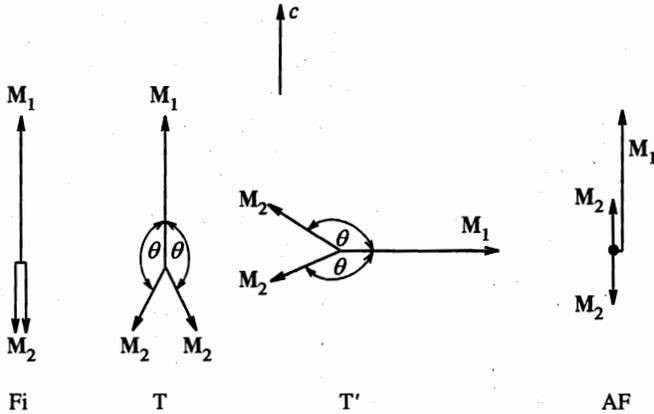


Рис. 8. Возможные спонтанные магнитные фазы ферримагнетика с отрицательным обменным взаимодействием в одной из подрешеток

подсистемы (M_{2c} — компонента намагниченности вдоль тетрагональной оси), последний — зеемановскую энергию.

Из условий равновесия находим, что при $\lambda_{22} < 0$ в нулевом внешнем поле в рассматриваемой системе возможны четыре различных магнитных фазы (рис. 8).

В первой фазе магнитные моменты двух марганцевых подрешеток параллельны друг другу и антипараллельны магнитному моменту гадолиниевой подрешетки, так что образуется коллинеарная ферримагнитная структура (Fi). В двух других фазах магнитные моменты марганцевых подрешеток составляют угол друг с другом и с магнитным моментом гадолиниевой подрешетки, так что возникает треугольное магнитное упорядочение. Эти фазы (мы обозначим их T и T') различаются ориентацией магнитного момента гадолиниевой подрешетки относительно кристаллографических осей: в первой из них он параллелен, а во второй — перпендикулярен оси c кристалла. Наконец, четвертая фаза (AF) соответствует антиферромагнитному упорядочению в марганцевой подсистеме. Энергии фаз зависят от величин обменных взаимодействий подсистем и энергии магнитной анизотропии. При изменении этих параметров возникают переходы от одной фазы к другой. Так, например, при достаточно большой величине обмена

Gd-Mn по сравнению с обменом Mn-Mn стабильна F_i . Уменьшение обменного взаимодействия Gd-Mn приводит к фазовому переходу второго рода в треугольную фазу T. Дальнейшее уменьшение обмена Gd-Mn ведет к увеличению угла между осью c и магнитными моментами марганцевой подсистемы, что приводит к возрастанию энергии магнитной анизотропии и стимулирует переход первого рода в треугольную фазу T', так как в этой фазе угол между осью легкого намагничивания (тетрагональная ось c кристалла) и направлением момента M_2 марганца меньше, чем в фазе T, и, следовательно, меньше энергия магнитной анизотропии. Фаза AF в поле $H = 0$ осуществляется только в случае нулевого обменного взаимодействия Gd-Mn, т.е. когда гадолиниевая подсистема разупорядочена.

Сначала подробно рассмотрим поведение в поле свободного порошка, частицы которого поворачиваются в поле таким образом, чтобы энергия была минимальной. Этот случай является наиболее интересным для сравнения с экспериментальными данными, так как из таких измерений оказывается наиболее просто определить параметры, описывающие обменные взаимодействия в изученных интерметаллидах.

В этом случае в поле возможны четыре различных магнитных фазы: F_i , T, T', показанные на рис. 8, и ферромагнитная фаза F, в которой магнитные моменты гадолиниевой и марганцевой подсистем параллельны друг другу и оси c кристалла. Кроме того, в фазе F_i , как в обычном двухподрешеточном ферримагнетике, возможно возникновение угловой фазы, в которой магнитные моменты гадолиниевой и марганцевой подсистем ориентированы под углом друг к другу и к направлению внешнего поля. Однако в рассматриваемых интерметаллидах, как показали наши вычисления, возникновение угловой фазы является энергетически невыгодным.

При абсолютном нуле, когда можно не учитывать зависимость момента гадолиниевой подсистемы от поля, из выражения (1) легко получить условия устойчивости различных магнитных фаз для системы $Gd_{1-x}Y_xMn_2Ge_2$:

$$4 - 2k \leq bm(1 - x) - 2h \tag{2}$$

для фазы F_i ,

$$-4 + 2k \leq bm(1 - x) - 2h \leq 4 - 2k \tag{3}$$

для фазы T,

$$-4 - 2k \leq bm(1 - x) - 2h \leq 4 + 2k \tag{4}$$

для фазы T'

$$-4 + 2k \geq bm(1 - x) - 2h \tag{5}$$

для фазы F.

Здесь введены обозначения:

$$m = \frac{M_1}{M_2}, \quad h = -\frac{H}{\lambda_{22}M_2}, \quad k = -\frac{K}{\lambda_{22}M_2^2} = \frac{2\kappa}{\lambda_{22}}, \quad b = \frac{2\lambda_{12}}{\lambda_{22}} \tag{6}$$

(K — константа одноосной анизотропии марганцевой подсистемы).

Из сравнения энергий различных фаз находим, что для свободных порошков при малой магнитной анизотропии ($k < 2/3$) при возрастании поля должна наблюдаться следующая последовательность фазовых переходов: $F_i \rightarrow T \rightarrow T' \rightarrow T \rightarrow F$. Критические поля этих переходов даются следующими выражениями:

$$h = \frac{1}{2} [bm(1-x) - 4 + 2k] \quad (7)$$

для фазового перехода второго рода $F_i \rightarrow T$,

$$h = \frac{1}{2} \sqrt{bm(1-x) - (8 - 2k^2)} \quad (8)$$

для фазового перехода первого рода $T \rightarrow T'$,

$$h = \frac{1}{2} \sqrt{bm(1-x) + (8 - 2k^2)} \quad (9)$$

для реэнтрантного фазового перехода первого рода $T' \rightarrow T$,

$$h = \frac{1}{2} [bm(1-x) + 4 - 2k] \quad (10)$$

для фазового перехода второго рода $T \rightarrow F$.

Если константа одноосной анизотропии возрастает, то при $2/3 < k < 2$ фаза T становится энергетически невыгодной и должна наблюдаться следующая последовательность фазовых переходов: $F_i \rightarrow T' \rightarrow F$, а при $k > 2$ энергетически невыгодными являются обе треугольные фазы и в поле осуществляются только метамагнитные переходы из фазы F_i в фазу AF и из последней в фазу F . Чтобы не загружать статью, не будем приводить формулы для полей фазовых переходов в этих случаях, так как они не осуществляются в изученной системе.

Намагниченность в разных фазах описывается следующими выражениями:

$$m_t = m(1-x) - 2 \quad (11)$$

для фазы F_i ,

$$m_t = m(1-x) \left(1 - \frac{b}{4-2k} \right) + \frac{2h}{4-2k} \quad (12)$$

для фазы T ,

$$m_t = m(1-x) \left(1 - \frac{b}{4+2k} \right) + \frac{2h}{4+2k} \quad (13)$$

для фазы T' ,

$$m_t = m(1-x) + 2 \quad (14)$$

для фазы F .

Приведенные формулы позволяют провести сравнение теоретических и экспериментальных кривых намагничивания исследуемой системы $Gd_{1-x}Y_xMn_2Ge_2$, а также

фазовых диаграмм этой системы при низких температурах. Отметим, что в достигнутых в нашей работе полях в исследованных интерметаллидах осуществляются только два первых фазовых перехода, и для наблюдения двух других фазовых переходов необходимы измерения в более сильных магнитных полях. Такие измерения проводятся в настоящее время.

При более высоких температурах, когда необходимо принимать во внимание полевые и температурные зависимости намагниченностей подсистем, вычисление свободной энергии различных фаз удается провести численно. Такой расчет был выполнен по схеме, предложенной в работах [8, 10]. Полная свободная энергия системы рассчитывалась для всех возможных магнитных фаз в зависимости от температуры и магнитного поля как сумма внутренней энергии и энтропийного члена. Намагниченность при данном поле и температуре вычислялась для фазы, обладающей при этих условиях минимальной энергией. Это позволило рассчитать теоретические зависимости намагниченности от поля и температуры, определить температуры перехода между различными магнитными фазами и сопоставить эти результаты с экспериментальными данными.

Отметим, что при сравнительно высоких температурах можно описать магнитные свойства изученных интерметаллидов, представляя вклад гадолиниевой подсистемы в полную энергию интерметаллида в рамках теории фазовых переходов Ландау в виде разложения

$$\varepsilon = \frac{\alpha}{2} m^2 + \frac{\beta}{4} m^4. \quad (15)$$

Оказывается, однако, что расчеты в рамках теории Ландау менее точны, так как в этом приближении предполагается, что момент гадолиниевой подсистемы мал, что далеко не всегда следует из эксперимента.

5. СОПОСТАВЛЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ДЛЯ СВОБОДНЫХ ПОРОШКОВ С РЕЗУЛЬТАТАМИ РАСЧЕТОВ

Для расчетов теоретических фазовых диаграмм и кривых намагничивания необходимо знать магнитные моменты гадолиниевой и марганцевой подсистем, параметры обменных взаимодействий, описывающих эти подсистемы и взаимодействия между ними, а также константу одноосной магнитной анизотропии марганцевой подсистемы. Мы использовали значение момента гадолиния $7\mu_B$ (как для трехвалентного иона), момент марганца принимался равным $1.8\mu_B$ в соответствии с имеющимися в литературе данными для монокристалла $GdMn_2Ge_2$ [8]. Значения λ_{12} , λ_{22} и K определялись из наших экспериментальных данных для критического поля метамагнитного перехода в $GdMn_2Ge_2$ при 4.2 К ($H_c = 27$ Тл) и критической концентрации ($x_c = 0.5$), для которой $H_c = 0$, а также величины начальной магнитной восприимчивости $GdMn_2Ge_2$ в направлении трудного намагничивания (перпендикулярно тетрагональной оси) из работы [5] ($\chi = 0.62\mu_B/\text{Тл} \cdot \text{форм. ед.}$). Предполагалось, что H_c и x_c соответствуют переходу первого рода из фазы Т в фазу Т', а при расчете константы анизотропии учитывалась деформация ферромагнитной структуры при ориентации поля параллельно оси трудного намагничивания (более подробно см., например, [11], а также следующий раздел статьи). Тогда параметры обмена и константы анизотропии определяются из соотно-

шений

$$\begin{aligned}
 bm(1 - x_c) &= \sqrt{2(4 - k^2)}, \\
 2h_c &= bm - \sqrt{2(4 - k^2)}, \\
 \chi' &= \frac{(m - 2)^2}{2k} + \frac{m}{b},
 \end{aligned}
 \tag{16}$$

где $\chi' = -\chi\lambda_{22}$.

Значения $\lambda_{12} = -7.7$ Тл/ μ_B ·форм.ед. и $\lambda_{22} = -10.9$ Тл/ μ_B ·форм.ед., найденные по формулам (16) с использованием приведенных выше экспериментальных данных, близки к значениям, полученным в работе [8] из анализа температурной зависимости намагниченности $GdMn_2Ge_2$, тогда как величина константы анизотропии $K = 15.8\mu_B$ ·Тл/форм.ед., найденная нами, отличается от данных, приведенных в работе [8], так как в этой работе не учитывалась деформация магнитной структуры при намагничивании вдоль оси трудного намагничивания и предполагалось, что большая часть анизотропии обусловлена гадолиниевой подсистемой.

Значение параметра λ_{11} , описывающего обменное взаимодействие в гадолиниевой подсистеме, определялось нами из сопоставления численно рассчитанной температуры магнитного фазового перехода первого рода в $GdMn_2Ge_2$ с экспериментально определенной (97 К). В соответствии с литературными данными предполагалось, что при этой температуре гадолиниевая подсистема переходит в парамагнитное состояние, а марганцевая подсистема становится антиферромагнитной. Величина λ_{11} оказалась равной 2.2 Тл/ μ_B ·форм.ед.

Используя определенные параметры, мы рассчитали температурные и полевые зависимости намагниченности интерметаллидов $Gd_{1-x}Y_xMn_2Ge_2$, а также магнитные фазовые T - x -, H_c - x - и H_c - T -диаграммы этой системы. Они приведены на рис. 1, 3-7 вместе с экспериментальными данными.

Проанализируем сначала данные для спонтанной намагниченности и намагниченности в слабых полях. Как видно из рисунков, большинство особенностей концентрационных и температурных зависимостей намагниченности исследуемых образцов, обнаруженных экспериментально, описывается в рамках предложенной модели. Из рис. 1 следует, что температурная зависимость намагниченности соединения $GdMn_2Ge_2$, рассчитанная теоретически, хорошо согласуется с нашими экспериментальными данными и с температурной зависимостью спонтанной намагниченности монокристалла из [8]. Температурный фазовый переход первого рода, экспериментально наблюдаемый в этом соединении и в составах с $x = 0.1$ и 0.2 (рис. 1) и обусловленный размагничиванием гадолиниевой подсистемы (и установлением антиферромагнитного порядка в марганцевой подсистеме), также хорошо описывается в предложенной модели. Возрастание спонтанной намагниченности при 4.2 К состава с $x = 0.5$ по сравнению с намагниченностью составов с $x = 0.3$ и 0.4 объясняется тем, что этот интерметаллид в основном состоянии находится в фазе T' , намагниченность в которой больше, чем намагниченность фаз F_i и T (рис. 1). Особенности температурных зависимостей намагниченности составов с $x = 0.3$ и 0.4 , согласно развитой модели, обусловлены тем, что при повышении температуры в этих составах происходит фазовый переход первого рода из фазы T в фазу T' , сопровождающийся скачкообразным возрастанием намагниченности. При дальнейшем повышении температуры в этих составах, так же как и в составе с

$x = 0.5$ происходит фазовый переход второго рода марганцевой подсистемы в антиферромагнитную фазу и размагничивание гадолиниевой подсистемы (фаза AF), см. рис. 1. Экспериментальная фазовая T - x -диаграмма, как показывает рис. 3, удовлетворительно согласуется с теоретически рассчитанной.

На рис. 4 и 6 сопоставлены некоторые экспериментальные и теоретические полевые зависимости намагниченности интерметаллидов $Gd_{1-x}Y_xMn_2Ge_2$. Видно, что поля метамагнитных переходов, рассчитанные теоретически, как поля перехода первого рода из фазы T в фазу T', хорошо согласуются с экспериментальными. (Чтобы не загромождать рисунки, мы не приводим теоретически рассчитанные петли гистерезиса, отметим, однако, что теоретическая ширина петли гистерезиса, определенная из полей подери устойчивости фаз T и T', оказывается значительно больше экспериментально наблюдаемой.) О хорошем согласии теории с экспериментом свидетельствуют также сопоставление теоретических и экспериментальных зависимостей $H_c(x)$ при 4.2 К (см. вставку на рис. 4 для $x = 0.5$) и температурные зависимости H_c , приведенные на рис. 7. В то же время теоретически рассчитанная величина скачка намагниченности при метамагнитном переходе оказывается заметно меньше экспериментально наблюдаемой. На экспериментальных зависимостях не наблюдается также теоретически предсказанного изменения наклона кривой $M(H)$, обусловленного фазовым переходом второго рода из фазы Fi в фазу T.

6. НАМАГНИЧЕННОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

Выше мы описали экспериментальные данные для свободных порошков, частицы которых свободно поворачиваются в магнитном поле. Естественно, что поведение фиксированных образцов (монокристаллов и поликристаллов), ориентация которых неизменна в течение эксперимента, должно отличаться от магнитного поведения свободных порошков. Интересно проанализировать, как развитая выше модель описывает магнитные свойства таких образцов.

Расчеты, проведенные в рамках модели Яфета—Киттеля (формула (1)), показывают, что при ориентации поля вдоль оси c кристалла задача сводится к рассмотрению антиферромагнитной марганцевой подсистемы в эффективном поле, равном сумме внешнего и обменного полей со стороны гадолиниевой подсистемы. При увеличении поля должна наблюдаться следующая последовательность фаз: $Fi \rightarrow T \rightarrow AF \rightarrow T \rightarrow F$, если анизотропия мала ($k < 2$) и $Fi \rightarrow AF \rightarrow F$, если $k > 2$. Как следует из приведенного выше рассмотрения, изученная нами система $Gd_{1-x}Y_xMn_2Ge_2$ является слабоанизотропной ($k < 2$). Кроме того, оценки показывают, что в исследованном интервале магнитных полей возможны только фазовые переходы $Fi \rightarrow T$ и $T \rightarrow AF$. Поэтому мы ограничимся рассмотрением только этих переходов.

Поле фазового перехода второго рода $Fi \rightarrow T$ дается соотношением (7), а намагниченность в этих фазах описывается соответственно формулами (11) и (12). Поле перехода первого рода $T \rightarrow AF$ равно

$$h = \frac{1}{2}bm(1-x) - \sqrt{k(2-k)}, \quad (17)$$

а намагниченность в фазе AF составляет

$$m_t = m. \quad (18)$$

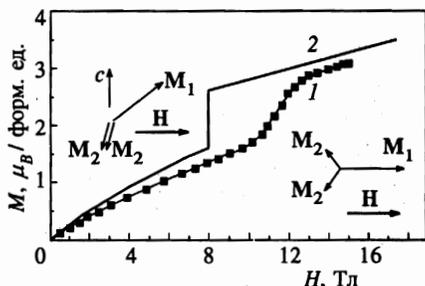


Рис. 9. Экспериментальная (1) и теоретическая (2) полевые зависимости намагниченности $GdMn_2Ge_2$ при 77 К. Поле ориентировано перпендикулярно тетрагональной оси. Показаны магнитные структуры в слабых и сильных полях

Оценки по этим формулам с использованием значений параметров, определенных выше из измерений на свободных порошках, дают в случае $GdMn_2Ge_2$ при 4.2 К значение 24 Тл для поля перехода $Fi \rightarrow T$, а для $T \rightarrow AF$ поле перехода равно 38 Тл.

При намагничивании вдоль направления трудного намагничивания (поле перпендикулярно оси c кристалла) в полях, превышающих поле технического насыщения, когда намагниченность гадолиниевой подсистемы ориентирована перпендикулярно тетрагональной оси кристалла, задача также сводится к поведению одноосного антиферромагнетика в эффективном поле. В этом случае возможны при возрастании поля переходы второго рода $Fi' \rightarrow T' \rightarrow F'$ (штрихом обозначены фазы, в которых намагниченность гадолиниевой подсистемы ориентирована перпендикулярно тетрагональной оси кристалла). Поля этих переходов даются выражениями

$$h = \frac{1}{2} [bm(1 - x) \pm 2(2 + k)], \quad (19)$$

где знак «минус» относится к переходу $Fi' \rightarrow T'$, а знак «плюс» соответствует переходу $T' \rightarrow F'$. Как показывают расчеты, для $GdMn_2Ge_2$ при 4.2 К переход из фазы Fi' в фазу T' должен был бы происходить в поле примерно 2 Тл, а ферромагнитная фаза F' возникает в полях примерно 100 Тл. Так как по данным работы [5] поле насыщения в этом соединении (более 8 Тл) значительно больше, чем поле перехода из фазы Fi' в фазу T' , ясно, что при намагничивании в направлении трудного намагничивания фаза Fi' не реализуется, и в поле технического насыщения возникает фаза T' . Теоретические оценки и численные расчеты показывают, что при повороте магнитных моментов гадолиниевой и марганцевой магнитных подсистем от тетрагональной оси к перпендикулярному направлению происходит искажение коллинеарной ферромагнитной структуры, однако марганцевая подсистема остается в ферромагнитном состоянии, если магнитный момент гадолиниевой подсистемы неколлинеарен направлению поля. В некотором критическом поле происходит скачкообразный поворот момента гадолиниевой подсистемы к направлению поля с возникновением фазы T' , т. е. осуществляется фазовый переход первого рода, сопровождающийся скачком намагниченности. На рис. 9 численно рассчитанная кривая намагничивания монокристалла $GdMn_2Ge_2$ при 77 К при ориентации поля перпендикулярно тетрагональной оси сопоставлена с экспериментальной зависимостью намагниченности монокристалла от поля из [5]. Видно, что переход в фазу T' является фазовым переходом первого рода. Как видно из этого рисунка, экспериментальная и теоретически рассчитанная полевые зависимости намагниченности весьма близки, хотя численные значения поля фазового перехода первого рода различаются.

Полученные выше данные о теоретических полевых зависимостях намагниченно-

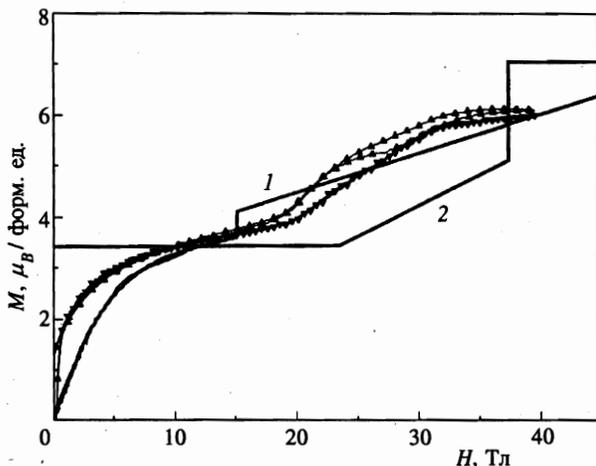


Рис. 10. Теоретические полевые зависимости намагниченности монокристалла $GdMn_2Ge_2$ при 4.2 К вдоль различных кристаллографических направлений (поле перпендикулярно (1) и параллельно (2) оси c) и экспериментальные полевые зависимости намагниченности (треугольники) для двух поликристаллических образцов $GdMn_2Ge_2$ при этой температуре

сти монокристалла $GdMn_2Ge_2$ в различных направлениях позволяют качественно понять магнитные свойства поликристаллов этого соединения. На рис. 10 показаны полевые зависимости намагниченности от поля для двух различных поликристаллических образцов $GdMn_2Ge_2$ при 4.2 К [6]. Видно, что в полях примерно 15–35 Тл наблюдается размытый метамагнитный переход. Отметим, что детали перехода для разных образцов различаются, по-видимому, из за различной текстурированности. Сопоставление с расчетными зависимостями $M(H)$ для монокристалла позволяет предположить, что этот переход связан с метамагнитными переходами вдоль различных кристаллографических направлений монокристалла, описанными выше, а его размытие обусловлено различной ориентацией кристаллитов относительно направления поля.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, сопоставление экспериментальных данных по намагниченности для смешанных интерметаллидов $Gd_{1-x}Y_xMn_2Ge_2$ с теоретически рассчитанными магнитными характеристиками в модели Яфета—Киттеля для ферримагнетиков с отрицательным внутримолекулярным обменом показывает, что эта простая модель адекватно описывает большинство экспериментальных данных. С ее помощью удастся объяснить метамагнитные переходы, наблюдаемые как на свободных порошках, так и на монокристаллах интерметаллидов $Gd_{1-x}Y_xMn_2Ge_2$ в магнитном поле, а также характер спонтанных магнитных фазовых переходов и особенности полевых и концентрационных зависимостей намагниченности этих соединений. Более того, развитая модель количественно описывает экспериментальные магнитные фазовые $T-x$ - и $H-x$ -диаграммы этой системы, зависимости полей метамагнитного перехода от температуры и т. д.

Однако нельзя утверждать, что эта модель полностью адекватно описывает маг-

нитные свойства. Мы уже отмечали, что скачок намагниченности при метамагнитном переходе, рассчитанный теоретически, оказался существенно меньше экспериментального.

Не удалось экспериментально обнаружить фазу Т (возможно, однако, что это связано с тем, что она реализуется в узком интервале полей и температур и магнитные параметры этой фазы близки к параметрам фазы F_i , поэтому их трудно разделить экспериментально).

На экспериментальных зависимостях намагниченности свободных порошков при низких температурах в полях, меньших поля метамагнитного перехода, наблюдается парапроцесс, тогда как в рамках развитой модели восприимчивость парапроцесса должна быть значительно меньше.

Кроме того, для описания экспериментальных данных в рамках развитой модели необходимо предположить, что собственное магнитное упорядочение в гадолиниевой подсистеме является ферромагнитным ($\lambda_{11} > 0$), хотя во многих других интерметаллидах типа 1-2-2 гадолиниевая подсистема упорядочивается антиферромагнитно [12].

Возможно, все эти различия обусловлены приближенностью модели, так как в ней принимаются во внимание только обменные взаимодействия между атомами марганца в соседних плоскостях и не учитываются дальнедействующие взаимодействия, хотя они, по-видимому, существенны для описания длиннопериодных магнитных структур, наблюдаемых в марганцевой подсистеме некоторых интерметаллидов $R\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ [13].

Кроме того, переход первого рода по температуре в интерметаллидах $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ сопровождается значительной магнитоупругой аномалией (см. рис. 2), и, как показали наши измерения, магнитострикция при метамагнитном переходе в GdMn_2Ge_2 также имеет величину порядка 10^{-3} . Поэтому необходимо, в принципе, учитывать при расчетах магнитоупругую энергию. Оценить вклад магнитоупругой энергии можно, сравнивая изменение обменной энергии при переходе марганцевой подсистемы из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние, $\Delta E_e = 2\lambda_{22}M_2^2$, с изменением упругой энергии при таком переходе, $\Delta E_{el} = c_{11}\epsilon^2/2$, где ϵ — величина относительной упругой деформации при таком переходе ($\approx 10^{-3}$), а c_{11} — соответствующий упругий модуль (так как данные об упругих характеристиках изученных интерметаллидов отсутствуют, мы принимали для c_{11} стандартное значение $5 \cdot 10^{11}$ дн/см²). Такие оценки показывают, что в интерметаллидах $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ магнитоупругое взаимодействие вносит небольшой (порядка нескольких процентов) вклад в изменение энергии при переходах марганцевой подсистемы из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние. Однако этот вклад может быть существенным в других интерметаллидах типа 1-2-2, например в интерметаллиде SmMn_2Ge_2 , в котором изменение обменной энергии при переходе ферромагнетик-антиферромагнетик по нашим оценкам по крайней мере на порядок меньше, чем в гадолиниевых интерметаллидах.

Наконец, мы рассматривали фазовые переходы в интерметаллидах $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ как чисто магнитные. Возможно, однако, что при этих переходах происходит изменение электронного состояния марганцевой подсистемы. Об этом, в частности, свидетельствует то, что магнитный момент марганца в интерметаллидах RMn_2Ge_2 с легкими редкими землями, в которых марганцевая подсистема упорядочена ферромагнитно, превышает $3\mu_B$, что значительно больше, чем в интерметаллидах с тяжелыми редкими землями (не более $2.4\mu_B$), в которых эта подсистема антиферромагнитна (см., например, [14]). Эта проблема нуждается в дополнительном исследовании.

Авторы благодарят Н. П. Колмакову за плодотворные дискуссии.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 99-02-17358), грантом № 96-15-96429 по поддержке научных школ и Министерством науки РФ в области фундаментального естествознания (грант № 97-0-7.3-157). Один из авторов (А. Ю. С.) выражает благодарность ISGRS (университет г. Киото, Япония) за финансовую поддержку.

Литература

1. A. Szytula and J. Leciejewicz, in *Handbook Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 12, ed. by K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, North Holland, Amsterdam (1989), p. 133.
2. G. Venturini, B. Malaman, and E. Ressouche, *J. Alloys and Comp.* **240**, 139 (1996).
3. R. Welter, G. Venturini, E. Ressouche, and B. Malaman *J. Alloys and Comp.* **218**, 204 (1995).
4. G. Venturini, *J. Alloys and Comp.* **232**, 133 (1996).
5. H. Kobayashi, H. Onodera, and H. Yamamoto, *J. Magn. Magn. Mat.* **79**, 76 (1989).
6. A. Sokolov, H. Wada, M. Shiga, and T. Goto, *Sol. St. Comm.* **105**, 289 (1998).
7. R. Verhoef, F. R. de Boer, J. J. M. Franse, C. J. M. Denissen, N. H. Jacobs, and K. H. J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mat.* **80**, 41 (1989).
8. N. Iwata, K. Hattori, and T. Shigeoka, *J. Magn. Magn. Mat.* **53**, 318 (1986).
9. Y. Yafet and C. Kittel, *Phys. Rev.* **87**, 290 (1952).
10. H. Wada, H. Yamaguchi, and M. Shiga, *J. Magn. Magn. Mat.* **152**, 165 (1996).
11. П. З. Левитин, Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, О. Д. Чистяков, В. Л. Яковенко, *ЖЭТФ* **62**, 1858 (1972).
12. L. D. Tung, J. J. M. Franse, K. H. J. Buschow, P. E. Brommer, and N. E. Thuy, *J. Alloys and Comp.* **260**, 35 (1997).
13. G. Venturini, R. Welter, E. Ressouche, and B. Malaman, *J. Alloys and Comp.* **210**, 213 (1994).
14. G. Venturini, B. Malaman, and E. Ressouche, *J. Alloys and Comp.* **241**, 135 (1996).