

СПИН-ФЛОП ПЕРЕХОДЫ В ЗОННЫХ МЕТАМАГНЕТИКАХ

А.К.Звездин

Институт Общей Физики РАН

Поступила в редакцию 14 сентября 1993 г.

После переработки 7 октября 1993 г.

Исследованы индуцированные магнитным полем фазовые переходы в зонных ферромагнитных соединениях $f-d$ типа, в которых d -подрешетка является нестабильной, то есть испытывает метамагнитный фазовый переход. Предсказывается, в частности, новый тип фазового перехода 1-го рода из слабоферромагнитного состояния непосредственно в угловую структуру, минуя коллинеарную ферромагнитную структуру.

1. Индуцированные магнитным полем фазовые переходы из коллинеарной ферромагнитной фазы в угловую фазу (спин-флоп переходы в ферромагнетиках) изучены достаточно подробно теоретически и экспериментально [1-3]. Наиболее распространенными объектами, в которых главным образом изучались до недавнего времени такие фазовые переходы, являются соединения редкоземельных элементов и переходных металлов группы железа – ферриты-гранаты $R_3Fe_5O_{12}$, интерметаллические соединения – R_nT_m , где R – редкоземельный элемент, T – переходный металл [3]. Обычно при описании таких систем используется приближение "жесткой" d -подрешетки, согласно которому величина намагниченности d -подрешетки считается не зависящей от внешнего магнитного поля и обменного поля, действующего на нее со стороны редкоземельной подрешетки. В последнее время привлекают к себе большое внимание зонные $f-d$ -метаманетики, которые в известном смысле являются противоположным примером к отмеченным выше материалам [4]. В них d -подсистема представляет собой слабый зонный (itinerant) ферромагнетик и может испытывать фазовый метамагнитный переход со значительным скачком намагниченности. Типичными представителями этого семейства являются материалы YCo_2 , $LuCo_2$, RCo_2 и др., в которых наблюдаются метамагнитные переходы в электронной d -подсистеме из парамагнитного в ферромагнитное состояние под влиянием магнитного поля. Такие индуцированные магнитным полем переходы были предсказаны в работе Вольфарта и Роудса [5]. Согласно теории [6-8], такой переход возможен в YCo_2 , где он был обнаружен сравнительно недавно в полях порядка 100 Т [9,10]. В соединениях $R_T Y_{1-x} FeO_3$ величина критического поля уменьшается, так как метамагнитный переход возникает в эффективном поле, являющемся суммой внешнего поля и молекулярного поля, действующего со стороны редкоземельных ионов на d -ионы [5,7,11-14]. Другая возможность уменьшения величины критического поля метамагнитного перехода реализуется в соединениях типа $(RY)Co_{2-x}Al_x$ [14].

Цель настоящей работы – исследовать индуцированные магнитным полем фазовые переходы и фазовые диаграммы в зонных метаманетиках с нестабильной d -подрешеткой. Эта задача представляется важной для магнетизма $f-d$ интерметаллических соединений в целом, так как в соответствии с современными представлениями о зонном ферромагнетизме d -подсистема в таких

соединениях часто представляет собой ненасыщенный (слабый) ферромагнетик со всеми присущими ему особенностями.

2. Рассмотрим сначала основное состояние $f-d$ -ферримагнетика при $T = 0$. Термодинамический потенциал d -подсистемы зонного слабого ферримагнетика представляют обычно в виде разложения по степени намагниченности [4,5]:

$$F = \frac{1}{2}am^2 + \frac{1}{4}bm^4 + \frac{1}{6}cm^6, \quad (1)$$

где a, b, c – коэффициенты, температурная зависимость которых определяется конкретным видом зонной структуры и (или) спиновыми флуктуациями. Предположим, как это обычно принято в теории зонного метамагнетизма, что $a > 0$, $b < 0$, $c > 0$. Рассмотрим случай, когда d -подсистема сама по себе является парамагнитной вплоть до $T = 0$. Казалось бы на первый взгляд, что в этом случае и вся $f-d$ -система в целом должны быть парамагнитной, поскольку молекулярное поле, создаваемое d -подсистемой на f -ионах должно быть равно нулю. Мы покажем, что это, однако, не так. В действительности парамагнитное состояние (то есть состояние с нулевой спонтанной намагниченностью) такой подсистемы при наличии f -иона с вырожденным основным состоянием является неустойчивым и в $f-d$ -системе возникает спонтанная намагниченность. Возникновение спонтанной намагниченности в допороговой области, то есть формально в парамагнитной фазе, видно непосредственно из кривых намагничивания, приведенных в работах [13]. Физический смысл этого явления можно пояснить следующим образом. Рассмотрим спиновую флуктуацию в системе d -ионов, окружающих выделенный f -ион. Пусть под влиянием этой флуктуации уровни основного состояния f -иона расщепились, это означает, что этот f -ион намагнитился и он в свою очередь за счет $f-d$ -взаимодействия дополнительно подмагничивает окружающие ионы. Таким образом возникает спонтанная намагниченность в $d-f$ -системе, то есть спонтанно нарушается симметрия относительно обращения времени (конечно, в случае одиночного иона учет квантовых флуктуаций должен приводить к восстановлению симметрии относительно обращения времени, но для обсуждаемого ниже случая кооперативной неустойчивости такое нарушение симметрии имеет вполне реальный смысл).

Этот вывод можно рассматривать как следствие более общего положения – как проявление кроссовер-неустойчивости в магнитоупорядоченных системах [15, 16]. Понижение энергии за счет расщепления основного состояния f -иона есть $-\lambda m M_f$, где M – магнитный момент f -иона, m – амплитуда намагниченности облака подмагниченных ионов вокруг f -иона, λ – константа $f-d$ -обмена. При намагничивании парамагнитной d -подсистемы повышается ее энергия на величину $\frac{1}{2} V m^2 / 2\chi_d$, где $\chi_d = a^{-1}$ – магнитная восприимчивость d -подсистемы, V – объем намагниченной области вокруг f -иона. Неустойчивость однородного состояния ($m = 0$) очевидна даже при сколь угодно малом взаимодействии, так как выигрыш в энергии линеен по m , а проигрыш квадратичен. В том случае, когда концентрация m -ионов достаточно велика, то есть облака намагниченности вокруг f -ионов перекрываются (более подробно см. ниже), в системе происходит кооперативное спонтанное намагничивание f - и d -подсистем. В этом случае полная, в расчете на молекулу, энергия есть

$$E = \frac{1}{2} m^2 / \chi_d - t \lambda m M, \quad (2)$$

где t – относительная концентрация f -ионов. Минимизируя (2), получим:

$$m = \chi_d t \lambda m M. \quad (3)$$

Это рассуждение легко обобщить на случай конечных температур. Термодинамический потенциал Φ системы есть:

$$\Phi = 1/2 am^2 + 1/4 bm^4 + 1/6 cm^6 - t \int_0^{H_{eff}} M(h) dh, \quad (4)$$

где $M(h)$ – зависимость намагниченности f -подрешетки от эффективного поля $H_{eff} = H - \lambda m$ (в данном случае внешнее поле H полагается равным нулю), температуры T и магнитного момента μ f -иона. В частности, для иона Gd^{+3} $M(h) = \mu B_{7/2}(\mu h/T)$, где $B(x)$ – функция Бриллюэна, $\mu = 7\mu_B$. Минимизируя (1), получим

$$am + bm^3 + cm^5 - t \lambda M(\lambda \mu m/T) = 0. \quad (5)$$

Это уравнение определяет две точки фазового перехода: температуру магнитного упорядочения T_c , определяемую условием $\chi_d \chi_f \lambda^2 t = 1$, и обычно более низкую температуру метамагнитного перехода в "сильноферромагнитное" состояние T_M .

3. Пороговую концентрацию t^* -перехода к кооперативному поведению системы можно оценить при помощи следующих качественных соображений, в основе которых лежит представление о размере намагниченного облака вокруг f -иона. Последний определяется корреляционным радиусом флуктуаций в d -подсистеме. Для его нахождения будем исходить из энергии Гинзбурга – Ландау

$$E = \int (A(\text{grad}m)^2 + m^2/2\chi_d) dV, \quad (6)$$

где A – постоянная неоднородного обмена (обменная жесткость) d -подсистемы, интегрирование ведется по всему объему, за исключением малого объема вокруг f -иона, диаметр которого порядка межатомного расстояния. Будем считать, что на границе этой малой области $m(r) = m$, а на бесконечности, естественно, $m(r) \rightarrow 0$. Тогда из уравнений Эйлера – Лагранжа для функционала (6) и с учетом вышеупомянутых граничных условий получим

$$m(r) = (ma/4\pi r) \exp(-r/\rho), \quad (7)$$

где $\rho = (A\chi_d)^{1/2}$ – искомый радиус корреляции. Полагая $A = 5 \cdot 10^{-9}$ CGSE/ион, $\chi_d \approx 2 \cdot 10^{-7}$ CGSE/ион [13], получим $\rho = 3 \text{ \AA}$. Конечно, это значение является малым для того, чтобы уверенно применять континуальное приближение, но для качественной аргументации его можно использовать. Распределение намагниченности, задаваемое формулой (7), очевидно, является вырожденным относительно направления спинов f -иона и спинов d -подсистемы (матрицы). Поэтому истинная волновая функция такого комбинированного образования является линейной комбинацией всех возможных волновых функций, входящих в пространство вырождения, то есть характеризуемых различными ориентациями спинов. Такая волновая функция описывает локализованную спин-волновую моду, включающую в себя совместное движение f - и d -спинов. Подробное

описание этой моды выходит за рамки данной работы, отметим лишь, что такая картина изолированного f -иона в d -матрице может наблюдаться для малых концентраций f -ионов, когда локальные спиновые моды не перекрываются. Перекрывание мод определяет взаимодействие центров и при достаточно большой их концентрации приводит к кооперативным эффектам. Пороговую концентрацию t^* можно оценить при помощи перколяционной схемы; если расстояние между двумя ближайшими f -ионами меньше ρ , то они заметно возмущают друг друга, в результате чего возникает корреляция направлений спинов. Тогда порог протекания приблизительно определяется соотношением $N^* \rho^3 = q$, где q – численный коэффициент порядка 1, который для нашей оценки можно принять равным 1. Таким образом, пороговая критическая концентрация есть $t^* \approx (a/\rho)^3 \approx 0,1$, где a – среднее межатомное расстояние в соединении.

4. Перейдем теперь к рассмотрению индуцированных магнитным полем фазовых переходов и фазовых диаграмм при $T = 0$, предполагая, что концентрация f -ионов достаточно велика для того, чтобы поведение системы можно было считать кооперативным, то есть $t > t^*$. В этом случае можно пренебречь энергией неоднородного обмена и представить термодинамический потенциал в виде

$$\Phi = \Phi_d(m) - MH \cos \psi - m(H^2 + \lambda^2 M^2 - 2\lambda M \cos \psi)^{1/2}, \quad (8)$$

где Φ_d – энергия d -подсистемы, определяемая формулой (1), ψ – угол между магнитным полем H и намагниченностью M f -подрешетки. Последнее слагаемое в формуле (8) представляет собой энергию взаимодействия d -подсистемы с действующим на нее эффективным полем. Выражение (8) представляет собой термодинамический потенциал, проминимизированный по углу между намагниченностью d -подрешетки и действующим на нее эффективным полем. Параметр порядка этой системы определяется величинами m и ψ . Минимизируя (8) по m и ψ , получим:

$$h_d(m) = H_{eff}(M, \psi), \quad (9)$$

$$MH \sin \psi (1 - \lambda m / H_{eff}) = 0, \quad (10)$$

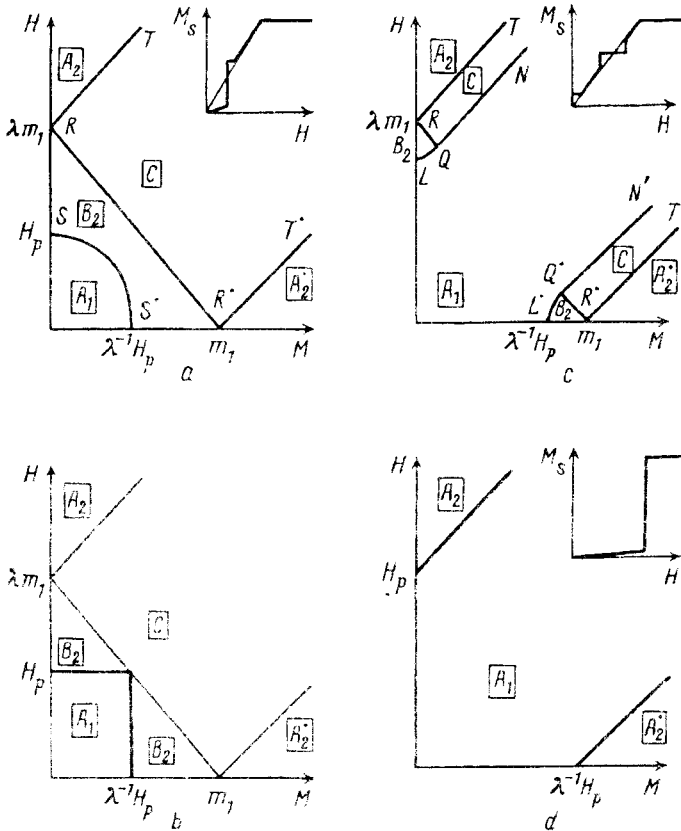
$$m(h) = \begin{cases} \chi_d h, & h < H_p \\ m_1, & h > H_p \end{cases}, \quad (11)$$

где H_p – пороговое поле метамагнитного перехода в d -подсистеме. Из формулы (11) непосредственно определяется зависимость $h(m)$. Нетрудно убедиться непосредственным вычислением, что значения намагниченности, лежащей на падающем участке кривой $m(h)$ (или $h(m)$), определяемой уравнением (1), то есть соответствующие отрицательной дифференциальной восприимчивости $\partial m / \partial h < 0$, соответствуют неустойчивым состояниям системы. По этой причине интервал значений намагниченности от $\chi_d H_p$ до m_1 в используемой аппроксимации (11) $m(h)$ не представляет для нас интереса. Для простоты мы здесь пренебрегаем также гистерезисом кривой $m(h)$. Ниже мы вернемся к этому вопросу. Нужно заметить также, что в реальных метамагнетиках намагниченность d -подсистемы в ферромагнитной фазе не является константной, а несколько увеличивается с ростом поля. Это нетрудно учесть математически, но, не приводя к качественно новым фактам, такой учет делает анализ более громоздким, а общую картину менее ясной, поэтому мы здесь этой зависимостью пренебрегаем.

Уравнения (9), (10) совместно с условиями устойчивости ($\delta^2\Phi > 0$) определяют следующие решения (фазы) и их области существования:

$$\begin{aligned}
 A_1: & \psi = 0, & m = \chi_d(H - \lambda M), & H < H_p + \lambda M, \\
 A_2: & \psi = 0, & m = m_1, & H > H_p + \lambda M, \\
 B_1: & \psi = \pi, & m = \chi_d(H + \lambda M), & H < H_p - \lambda M, \\
 B_2: & \psi = \pi, & m = m_1, & H > H_p - \lambda M, \\
 C: & 0 < \psi < \pi, & m = m_1, & \lambda|m_1 - M| < H < \lambda|m_1 + M|.
 \end{aligned}$$

Фазы $A_1(A_2)$ и $B_1(B_2)$ можно определить как слабо(сильно)ферромагнитные коллинеарные, фаза C является угловой. Для построения фазовых $H - M$ -диаграмм нужно приравнять энергии сосуществующих фаз и найти из этих уравнений линии фазовых переходов первого рода. При этом в качестве $\Phi_d(m)$ в рассматриваемой аппроксимации следует использовать величину $\Phi_d = \int_0^m h_d(m)dm$.



Фазовые диаграммы зонного ферримагнетика с нестабильной d -подсистемой: а) $H_p < (\lambda m_1 / 2)$, б) $H_p = \lambda m_1$, в) $\lambda m_1 / 2 < H_p$, д) $H_p > \lambda m_1$. На вставках схематически изображены соответствующие кривые намагничивания

Фазовые диаграммы, изображенные на рисунке, дают общее представление о кривых намагничивания и критических полях зонных метамангнетиков. Характер фазовых $H - M$ -диаграмм зависит от соотношения величин H_p и

λm_1 . При $H_p < \lambda m_1$ на фазовой диаграмме, кроме "обычных" линий фазовых переходов 2-го рода между коллинеарными и угловыми фазами, которые определяются известными формулами для критических полей $H_{c1} = \lambda|m_1 - M|$, $H_{c2} = \lambda|m_1 + M|$, существуют линии перехода первого рода, определяемые уравнением (при $\lambda\chi_a \ll 1$)

$$H_M = (H_p - \lambda M)/(1 - 2M/m). \quad (12)$$

Эта линия при $H_p = \lambda m_1/2$ трансформируется в границу прямоугольника (рисунок *b*), ограничивающего область абсолютной устойчивости фазы A_1 . При $\lambda m_1 < H_p < \lambda m_1$ фазовая диаграмма (рисунок *c*) имеет две интересные особенности. Здесь возможны не только фазовые переходы $A_1 - B_2$, происходящие на линиях LQ , $L'Q'$, но и переходы 1-го рода из слабоферромагнитной A_1 в угловую фазу C , происходящие на линиях QN , $Q'N'$. Ранее переходы такого типа были не известны в изотропных системах. Это особенность зонных ферромагнетиков с нестабильной d -подсистемой. Линии QL , $Q'L'$ определяются уравнением (12), а линии QN , $Q'N'$ уравнениями

$$H = \lambda|M + \epsilon m_1|, \quad H = \lambda|M - \epsilon m_1|, \quad (13)$$

где $\epsilon = ((2H_p/\lambda m_1) - 1)^{1/2}$. Точки Q , Q' имеют следующие координаты: $M = \frac{1}{2}m_1(1 \pm \epsilon)$, $H = \frac{1}{2}\lambda m_1(1 \mp \epsilon)$.

Вторая необычная особенность этой диаграммы заключается в том, что здесь возможен "обратный переход" из сильноферромагнитной фазы в слабоферромагнитную, который происходит при возрастании магнитного поля [17]. Эта же особенность, но еще более сильно, проявляется при $H_p > \lambda m_1$ (рисунок *d*), где обратный переход происходит скачком без промежуточной угловой фазы.

Автор благодарен Р.З.Левитину за дискуссии. Автор благодарен Американскому физическому обществу (Sloan Foundation Grant) и Российскому Фонду Фундаментальных исследований за поддержку работы.

-
1. С.В.Тябликов, Методы квантовой теории магнетизма, М.: Наука, 1965.
 2. A.Clark and E.Callen, J. Appl. Phys. **39**, 5972 (1968).
 3. К.П.Белов, А.К.Звездин, А.М.Кадомцева, Р.З.Левитин, Ориентационные фазовые переходы в редкоземельных магнетиках, М.: Наука, 1979.
 4. Р.З.Левитин, А.С.Маркосян, УФН **155**, 623 (1988).
 5. E.P.Wohlfarth and P.Rhodes, Phill. Mag. **7**, 1817 (1962).
 6. D.Bloch, D.M.Edwards, M.Shimizu, and J.Voiron, J. Phys. F. **5**, 1217 (1975).
 7. M.Cyrot and M.Lavagna, J. de Phys. **40**, 763 (1979).
 8. H.Yamada, J.Inoue, K.Terao et al. J. Phys. F. **14**, 1943 (1984).
 9. T.Goto, K.Fukamichi, T.Sakakibara, and H.Komatsu, Sol. St. Commun. **72**, 945 (1989).
 10. K.Murata, K.Fukamichi, H.Komatsu et al., J. Phys.: Condens. Matter. **3**, 2515 (1991).
 11. N.H.Duc, T.D.Hien, P.E.Brommer and J.J.M.Franse, J. Phys. F **18**, 275 (1988).
 12. W.Steiner, E.Gratz, H.Ortbauer, and W.Gaben, J. Phys. F **5**, 1525 (1978).
 13. Р.Баллу, З.М.Гамишидзе, Р.Лемер и др., ЖЭТФ **102**, 1936 (1992).
 14. В.В.Александрян, А.С.Лагутин, Р.З.Левитин и др., ЖЭТФ **89**, 271 (1985).
 15. А.К.Звездин, А.А.Мухин, А.И.Попов, Письма в ЖЭТФ **23**, 267 (1976).
 16. А.К.Звездин, В.М.Матвеев, А.А.Мухин, А.И.Попов, Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах, М.: Наука, 1985.
 17. A.K.Zvezdin and S.N.Utochkin, J. Magn. Magn. Mater. **104-107**, 1479 (1992).