NAUKI PODSTAWOWE
CZASOPISMO TECHNICZNE
TECHNICAL TRANSACTIONS
FUNDAMENTAL SCIENCES
WYDAWNICTWO POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ
1-NP/2012
ZESZYT 18
ROK 109
ISSUE 18
YEAR 109

MAŁGORZATA DURAJ*

MAGNETYCZNE DIAGRAMY FAZOWE ZWIĄZKÓW $R_{1-X}R'_XMn_2(Ge, Si)_2$

MAGNETIC PHASE DIAGRAMS OF THE $R_{1-X}R'_XMn_2(Ge, Si)_2$ SYSTEM

Streszczenie

W artykule omówiono klasyczny fenomenologiczny model pola średniego opisujący dwupodsieciowy magnetyk. Podstawowym założeniem modelu jest liniowa zależność stałej wymiany od objętości komórki elementarnej, którego konsekwencją jest występowanie zjawiska magnetostrykcji w przejściach fazowych I rodzaju. W oparciu o dane eksperymentalne układów $R_{1-x}R'_xMn_2(Ge, Si)_2$, w tym diagramy fazowe (P,T), oszacowano parametry modelu i przedyskutowano otrzymane wyniki teoretyczne.

Słowa kluczowe: magnetyczne diagramy fazowe, związki ziem rzadkich

Abstract

A phenomenological standard two-sublattice mean-field model was discussed. The Mn-Mn interaction is assumed to be linearly dependent on the unit-cell dimensions, giving rise to magnetostrictive phenomena. The (P,T) magnetic phase diagram for $R_{1-x}R'_xMn_2(Ge, Si)_2$ series of compounds was discussed and the magnetic phase diagram parameters derived from the experimental data were used for the theoretical calculation.

Keywords: magnetic phase diagram, rare-earth compounds

* Dr inż. Małgorzata Duraj, Instytut Fizyki, Wydział Fizyki, Matematyki i Informatyki, Politechnika Krakowska.

1. Wstęp

Badania międzymetalicznych związków ziem rzadkich prowadzone są nie tylko ze względów aplikacyjnych, ale również w aspekcie eksperymentalnym i teoretycznym, gdyż dotyczą takich zagadnień fizyki ciała stałego jak magnetyzm i teoria przejść fazowych. W szczególności bada się w tych związkach przemiany fazowe, ponieważ uzyskane wyniki pozwalają wnioskować o oddziaływaniach magnetycznych podsieci ziemi rzadkiej z podsiecią metali 3d. Szczególnie interesujące są układy typu R-T-X, gdzie R – ziemia rzadka, T – mangan, X – Si, Ge.

Obecność konkurencyjnych oddziaływań typu Mn-Mn, R-R, R-Mn jest przyczyną powstawania, w szerokim zakresie temperatur, skomplikowanych struktur magnetycznych i towarzyszących im magnetycznych przejść fazowych pierwszego i drugiego rodzaju. Pojawiają się tak istotne i ciekawe zjawiska, jak kolinearne i niekolinearne struktury ukośne (spin-canting SC), metamagnetyczne przejścia fazowe (metamagnetic transition MT), zjawisko przerzutu momentów magnetycznych (spin – flop transition SF). Te trzy rodzaje magnetycznych zachowań zostały w schematyczny sposób pokazane na rysunku 1. SC oznacza uporządkowanie momentów magnetycznych w dwupodsieciowym antyferromagnetyku. Momenty magnetyczne podsieci można analizować jako sumę dwóch składowych momentu oddziałujących ferro- i antyferromagnetycznie. Jeżeli występują więcej niż dwie niekolinearne podsieci antyferromagnetycze tworzące tę strukturę i składowa ferromagnetyczna nie występuje, to zjawisko nazywa się ukrytym SC (hidden spin-canting). Metamagnetyk jest szczególnym przypadkiem uporządkowania, gdy wypadkowe momenty magnetyczne podsieci są antyrównoległe i co bardzo ważne, oddziaływanie antyferromagnetyczne jest w tym przypadku stosunkowo słabe. Wystarcza silne zewnętrzne pole magnetyczne (większe od pola krytycznego H_c), aby przerzucić spiny do struktury magnetycznej ferro-, ferrimagnetyka lub słabego ferromagnetyka, zależnej od uporządkowania spinów w stanie antyferromagnetycznym. Przerzut (SF) momentów magnetycznych ma miejsce, gdy zewnętrzne pole magnetyczne przyłożone równoległe do osi łatwej antyferromagnetyka powoduje przerzut momentów magnetycznych na kierunek prostopadły do osi łatwej.

Mimo że te trzy zachowania magnetyków różnią się nawzajem w wielu aspektach, mają jedną wspólną cechę, która pełni niezwykle ważną rolę – jest nią występująca w układzie anizotropia magnetokrystaliczna. Duża anizotropia prowadzi na ogół do dominującego występowania SC i może prowadzić do przejść metamagnetycznych w obecności rywalizujących oddziaływań. Mała anizotropia magnetokrystaliczna sprzyja przejściom typu SF. Równowaga między symetrią krystalograficzną, anizotropią oraz oddziaływaniami między najbliższymi i dalszymi sąsiadami w sieci są odpowiedzialne za obserwowane powyższe zachowania układów magnetycznych.

Szczególnym zainteresowaniem cieszą się związki z manganem typu RMn_2X_2, $R_{1-x}R'_xMn_2X_2$ (X = Ge,Si), które krystalizują w tetragonalnej przestrzennie centrowanej strukturze $ThCr_2Si_2$ (I4/mmm), tworzącej płaszczyzny atomowe prostopadłe do tetragonalnej osi c, ułożone wg sekwencji R – X – T – X – R – X – T – X – R [1]. Ta struktura warstwowa ma istotny wpływ na fizyczne i magnetyczne właściwości tych związków, w szczególności związana jest z bogactwem obserwowanych struktur magnetycznych. Struktury te, zarówno kolinearne jak i niekolinearne, tworzone są przez dwie podsieci magnetyczne: podsieć atomów ziemi rzadkiej R (4f) oraz podsieć atomów metalu przej-

ściowego (3d). To uporządkowanie magnetyczne odpowiada za występowanie w związkach sekwencji magnetycznych przejść fazowych o różnorodnej naturze, indukowanych temperaturą, zewnętrznym ciśnieniem hydrostatycznym, podstawieniami chemicznymi lub polem magnetycznym.

Cechą charakterystyczną powyższych związków jest występowanie długozasięgowego uporządkowania podsieci manganowej, utrzymującego się do stosunkowo wysokich temperatur (300–450)K, niezależnie od tego, jaka jest wartość momentu magnetycznego zlokalizowanego na atomie ziemi rzadkiej i w jaki sposób obydwie podsieci porządkują się w niskich temperaturach. Pomiary neutronograficzne i magnetometryczne tych związków [1–3] określiły strukturę magnetyczną tych układów oraz wartości momentów magnetycznych zlokalizowanych na manganie i ziemi rzadkiej. Wartości całkowitego momentu magnetycznego Mn zawierają się w przedziale (2,40–3,30) μ_B. Składowe momentu magnetycznego atomów manganu wyznaczone w temperaturze 2 K wynoszą odpowiednio[1–4]:

– składowa momentu magnetycznego w płaszczyźnie (001) $\mu_a \approx (2{,}13–2{,}40)\ \mu_B$, jej wartość niewiele zmienia się z temperaturą aż do temperatury Néela T_N,
– składowa momentu magnetycznego równoległa do osi c jest rzędu $\mu_z \approx (1{,}80–2{,}14)_B$ i szybko maleje do zera, gdy temperatura zbliża się do temperatury przejścia porządek–nieporządek.

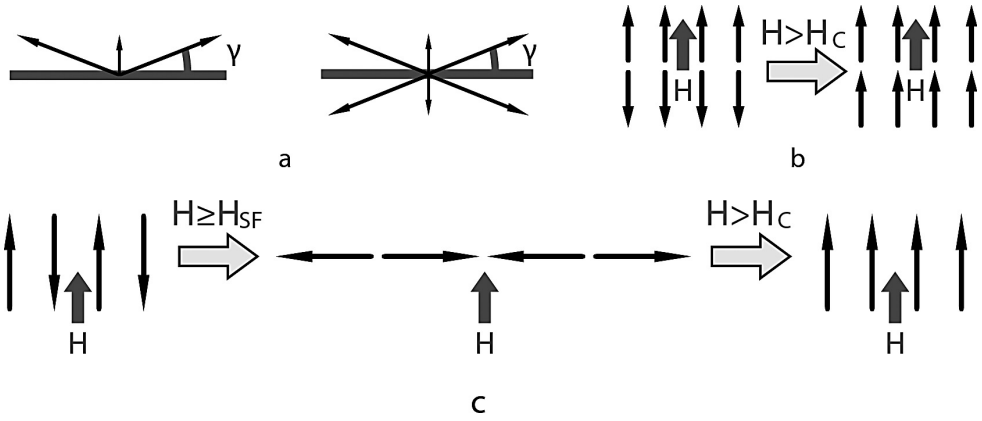
Dotychczasowe badania wskazują [1–5], że występowanie międzypłaszczyznowego oddziaływania ferro- lub antyferromagnetycznego w podsieci Mn jest ściśle związane z odległościami międzyatomowymi Mn-Mn w płaszczyźnie (001). Istnieje ścisły związek pomiędzy znakiem oddziaływania międzypłaszczyznowego a najmniejszą odległością krytyczną pomiędzy atomami Mn w płaszczyźnie a-a wynoszącą $R_{Mn\text{-}Mn}$ = 0,286(5)nm. Jeżeli $R_{Mn\text{-}Mn}$ 0,286(5)nm (a > 0,406nm), to wewnątrzpłaszczyznowe oddziaływanie w podsieci manganu może mieć charakter ferromagnetyczny lub antyferromagnetyczny, natomiast międzypłaszczyznowe oddziaływanie jest ferromagnetyczne. Jeżeli 0,284nm < $R_{Mn\text{-}Mn}$ < 0,286nm (0,402nm < a < 0,406nm), to wewnątrzpłaszczyznowe oddziaływanie ma charakter antyferromagnetyczny, natomiast stała międzypłaszczyznowego oddziaływania wymiennego może zmieniać znak. W związkach występuje wówczas międzypłaszczyznowe porządkowanie się momentów magnetycznych zarówno ferro-, jak i antyferromagnetyczne.

Poniżej temperatury 100 K struktura magnetyczna związków staje się bardziej skomplikowana i jest wynikiem porządkowania się zarówno podsieci manganowej, jak i podsieci ziemi rzadkiej. Jeżeli R należy do „lekkich" ziem rzadkich (R=La-Nd), to oddziaływanie R-Mn może mieć charakter ferromagnetyczny, w przypadku „ciężkich" ziem rzadkich (R=Gd-Lu) oddziaływanie podsieci ziemi rzadkiej i podsieci manganu prowadzi do powstawania niekolinearnych struktur antyferromagnetycznych lub ferrimagnetycznych.

W układach $Sm_{1-x}R'_xMn_2Ge_2$ [5], podobnie jak w izostrukturalnych związkach $R_{1-x}R'_xMn_2Ge_2$ [2–4], występują sekwencje faz magnetycznych typu: P – AF2 (A*Fl*) – F2 (F*mc*) – AF1 (AF*mc*) – F1. Rysunek 2 pokazuje schematycznie przykłady powyższych struktur. Uporządkowania typu F2 i AF1 są najczęściej analizowane za pomocą składowych momentu magnetycznego wewnątrzpłaszczyznowego μ_a, w płaszczyźnie atomów Mn oraz międzypłaszczyznowego μ_z wzdłuż osi c.

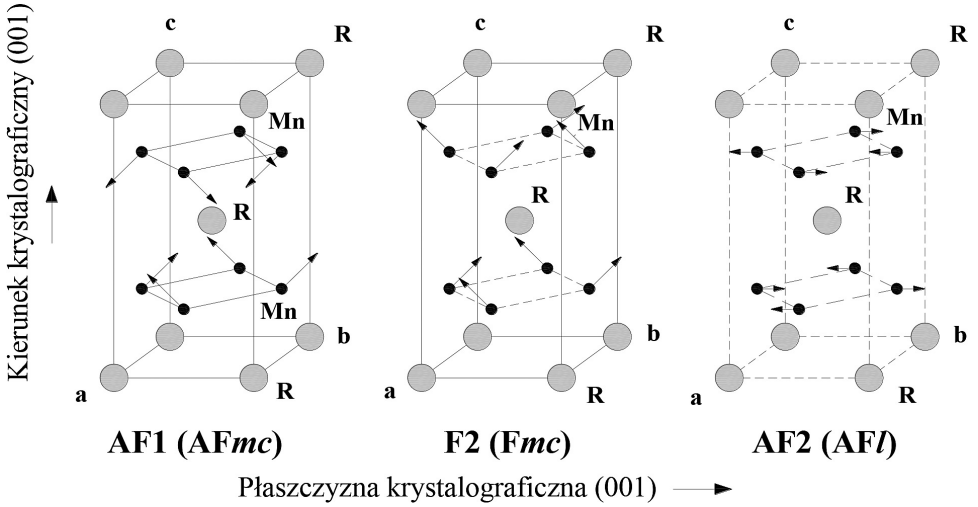
Wyznaczone na podstawie pomiarów rentgenograficznych, w temperaturze pokojowej, parametry sieci krystalicznej dla związku $SmMn_2Ge_2$ wynoszą odpowiednio : a = (0,4062 ± 0,0001) nm, c = (1,0895 0,0002) nm, V= (0,1797 ± 0,0005) nm^3 [5]. Zatem najmniejsza odle-

głość krytyczna pomiędzy atomami manganu w płaszczyźnie (001) wynosi R_{Mn-Mn} = (0,2872 ± 0,0001)nm). Oznacza to, że związek ten szczególnie nadaje się do obserwacji magnetycznych przejść fazowych wywoływanych dowolnym czynnikiem wpływającym na zmianę parametrów sieci krystalicznej, np. indukowanych temperaturą, zmianą składu x, polem magnetycznym czy zewnętrznym ciśnieniem hydrostatycznym.



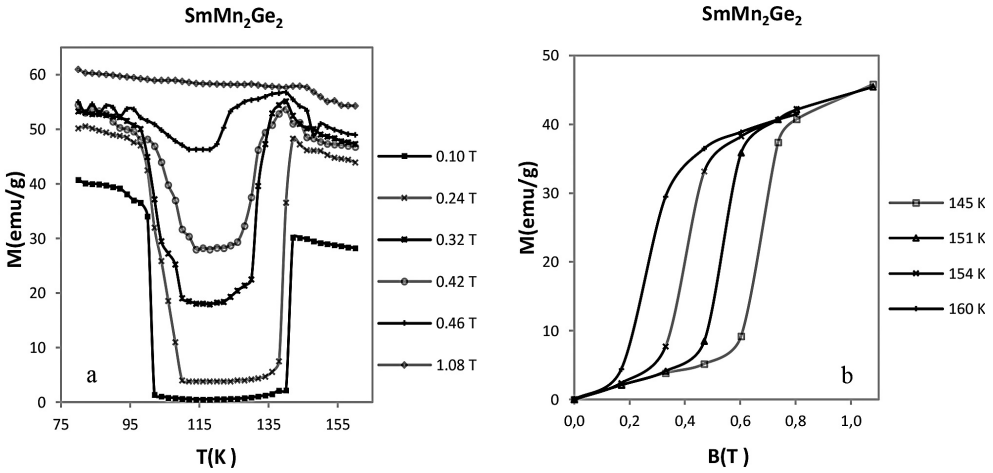
Rys. 1. a) Ilustracja magnetycznej strukury ukośnej (SC), b) zjawisko metamagnetyzmu (MT), c) przerzut spinów (SF)

Fig. 1. a) Sketches of the spin-canting, b) metamagnetism, c) spin-flop phenomena



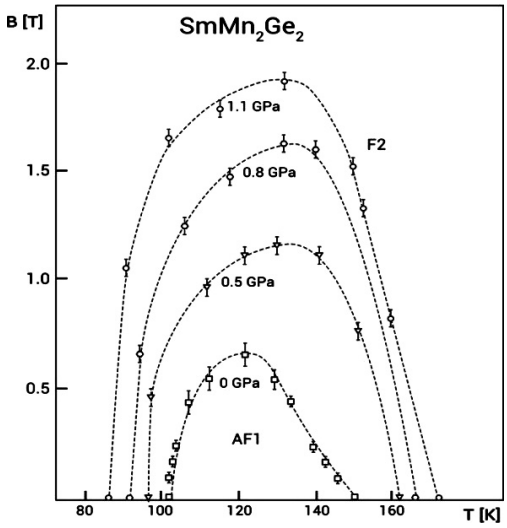
Rys. 2. Magnetyczne typy uporządkowania podsieci Mn występujące w związkach typu $R_{1-x}R'_xMn_2Ge_2$ wyznaczone na podstawie pomiarów neutronograficznych [1–4]

Fig. 2. The magnetic structures of the Mn sublattice in the $R_{1-x}R'_xMn_2Ge_2$ compounds from neutron diffraction study [1–4]



Rys. 3. Magnetyczne przejścia fazowe w związku $SmMn_2Ge_2$: a) Temperaturowa zależność namagnesowania próbki $SmMn_2Ge_2$ w polach magnetycznych z zakresu (0,10 – 1,08) T [5], b) przebiegi namagnesowania próbki w funkcji pola magnetycznego B w różnych temperaturach z zakresu (145 – 160) K [5]

Fig. 3. Magnetic phase transitions for $SmMn_2Ge_2$: a)Temperature dependence of the magnetization of $SmMn_2Ge_2$ compound measured for a field change of (0.10 –1.08) T [5], b) Field dependence of magnetization in the temperature range (145 – 160) K[5]



Rys. 4. Magnetyczny diagram fazowy (B,T) związku SmMn2Ge2 wyznaczony w warunkach ciśnienia hydrostatycznego P=0,0.5, 0.8, 1.1 GPa w obszarze przejść fazowych F1-AF1-F2

Fig. 4. (B,T) magnetic phase diagram for SmMn2Ge2 for different hydrostatic pressure P=0,0.5, 0.8, 1.1 GPa for SmMn2Ge2 compound at the vicinity of the F1-AF1-F2 magnetic phase transitions

Poniżej temperatury Nêela T_N (~ 400 K) w $SmMn_2Ge_2$ występuje antyferromagnetyczna kolinearna struktura typu AF2, a moment magnetyczny Mn ma tylko antyferromagnetyczną składową w płaszczyźnie (001). Wraz z obniżaniem się temperatury (T_C ~ 300 K) pojawia się uporządkowanie F2 – ferromagnetyczna struktura ukośna typu „canted" (SC). Moment magnetyczny atomu manganu ma w tej fazie dwie składowe: ferromagnetyczną μ_z wzdłuż kierunku [001] oraz składową antyferromagnetyczną μ_a płaszczyźnie (001) Mn. Jeżeli odległość Mn-Mn w płaszczyźnie (001) bliska jest wartości krytycznej 0,286(5) nm, to wówczas w związku w temperaturze T_2 (≈150K) obserwuje się przejście fazowe typu AF1-F2. Przejście to może być wywoływane każdym czynnikiem wpływającym na zmianę parametrów sieci krystalicznej. Faza typu AF1 występuje w zakresie temperatur T_1≈100K < T < T_2≈150K. W tej fazie obydwie składowe momentu magnetycznego atomu manganu: wzdłuż kierunku [001] oraz płaszczyźnie (001) są uporządkowane antyferromagnetycznie.

Przykładowe magnetyczne przejścia fazowe indukowane temperaturą i zewnętrznym polem magnetycznym obserwowane eksperymentalnie w związku $SmMn_2Ge_2$ ilustruje rysunek 3 [5]. Rysunek 4 przedstawia wartości pól krytycznych B_k dla przejść z fazy antyferro- do ferromagnetycznej w funkcji temperatury i zewnętrznego ciśnienia hydrostatycznego.

2. Model

Klasyczny fenomenologiczny model pola średniego, opisany m.in. w pracach [6–8] był wykorzystywany do dyskusji magnetycznych diagramów fazowych (P,T) układów $R_{1-x}R'_xMn_2(Ge,Si)_2$ w pracach [9, 10]. Zgodnie z tym modelem temperaturowe własności podsieci manganu i występującą sekwencję faz magnetycznych można analizować zakładając, że struktura magnetyczna podsieci Mn może być traktowana jako dwie podsieci o identycznych momentach magnetycznych $\vec{\mu}_1$ i $\vec{\mu}_2$. Kąt, jaki tworzą momenty magnetyczne z tetragonalną osią c, ma wartość θ, a wartość kąta, jaki tworzą odpowiednio momenty magnetyczne obu podsieci, wynosi 2θ (*canting angle*). Całkowity moment magnetyczny podsieci manganowej $\vec{m} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2$ jest prostopadły do wektora antyferromagnetycznego $\vec{l} = \vec{\mu}_1 - \vec{\mu}_2$. Ogólna postać oddziaływania wymiany określona jest równaniem [8]:

$$\Phi_e = \Phi_0 + \frac{A}{2}l^2 + \frac{B}{2}m^2 + \frac{a}{2}(l_x^2 + l_y^2) + \frac{b}{2}(m_x^2 + m_y^2) + \sum_i \frac{C_i}{4}l_i^4 + \frac{C'}{4}m^4 + \sum_i \frac{D_i}{2}(l_i m_i)^2 + \sum_i \frac{D_i'}{2}l_i^2 m_i^2 \quad (1)$$

Wzór (1) może opisywać przypadek ferromagnetyka $\left(\vec{l} = 0\right)$ lub antyferromagnetyka $\left(\vec{m} = 0\right)$. Przypadek $\vec{l}$ = 0 i $\vec{m}$ = 0 oznacza, że próbka znajduje się powyżej punktu przejścia porządek–nieporządek. Model zakłada, że współczynniki opisujące w potencjale termodynamicznym oddziaływanie wymienne są funkcjami temperatury, a tym samym funkcjami parametrów sieci krystalicznej. Założenie to wynika z modelu Kittela zakładającego inwersję oddziaływań wymiennych. Idea ta pokazuje, że przyczyną przemian metamagnetycznych jest zmiana znaku współczynnika oddziaływań wymiennych, który decyduje o charakterze sprzężeń pomiędzy podsieciami. Zmiana energii wymiany sprzęgającej ze sobą momenty magnetyczne wywołuje skokową zmianę objętości sieci zachodzącą w chwili przejścia po-

między dwiema fazami magnetycznymi. Założenie o liniowej zależności stałej wymiany od parametrów sieci krystalicznej wystarczy, by w modelowym opisie dwupodsieciowego magnetyka występowało w punkcie przemiany magnetycznej przejście fazowe I rodzaju. Metamagnetyczne przejścia typu porządek–porządek w modelu fenomenologicznym można opisywać za pomocą parametrów Beana-Rodbella, gdzie współczynniki rozwinięcia potencjału opisującego energię wymiany mogą być liniowymi funkcjami objętości komórki elementarnej (temperatury). Jest to szczególnie uzasadnione w przypadku pomiarów magnetycznych prowadzonych w warunkach ciśnienia hydrostatycznego.

Celem teorii Beana-Rodbella było przede wszystkim zbadanie, czy i kiedy przejścia ze stanu ferromagnetycznego do stanu paramagnetycznego mogą być przemianami pierwszego rodzaju. Jak pokazano w pracy [7], podstawowe założenie Beana-Rodbella jest równoważne założeniu Kittela. Zgodnie z tym założeniem w dwupodsieciowym materiale uporządkowanym magnetycznie stałe oddziaływań wymiennych, wewnątrzpodsieciowa I_1 i międzypodsieciowa I_2, zmieniają się liniowo wraz ze zmianą objętości V. Międzypodsieciowa stała oddziaływań wymiennych I_2 zmienia znak w punkcie inwersji. Stałe oddziaływań I_1, I_2 zapisano jako [7]:

$$I_1 = k_B T_0 \left[1 - \beta \frac{V - V_0}{V_0} \right] \tag{2}$$

$$I_2 = k_B T_0 \left[-R + n\beta \frac{V - V_0}{V_0} \right] \tag{3}$$

gdzie: k_B – stała Boltzmana, V_0 i T_0 są wartościami równowagowymi przy braku magnetostrykcji, β, R, n są parametrami teorii, które charakteryzują zależności $I_{1,2}(V)$.

W obecności zewnętrznego pola magnetycznego ($B \neq 0$), potencjał dwupodsieciowego magnetyka (liczony dla jednostki objętości magnetyka) ma postać:

$$\Phi = \Phi_e + \Phi_d + \Phi_s + \Phi_p + \Phi_b \tag{4}$$

gdzie Φ_e jest energią oddziaływań wymiennych, Φ_d opisuje energię sprężystą sieci krystalicznej, $\Phi_s = -T(S_j + S_l)$ – człon związany z entropią układu spinów i entropią sieci krystalicznej, Φ_p – energia kryształu związaną z zewnętrznym ciśnieniem hydrostatycznym, Φ_b – energia kryształu związaną z zewnętrznym polem magnetycznym. Potencjał termodynamiczny układu jest funkcją namagnesowania względnego $y = \sigma/\sigma_0$, którego człony anizotropowe związane z anizotropią oddziaływań wymiennych i anizotropią struktury krystalograficznej są co najmniej o rząd wielkości mniejsze od członów izotropowych.

W pracach [9, 10] omówiono potencjał (4) w przybliżeniu $B \approx 0$. Analizowano warunki stabilności poszczególnych faz magnetycznych oraz równania granic fazowych przejść porządek-porządek we współrzędnych (P,T).

W niniejszym artykule uwzględniono w potencjale termodynamicznym Φ energię zewnętrznego pola magnetycznego $B \neq 0$. Pozwoli to na wyznaczenie teoretycznej zależności namagnesowania $y(T/T_0)$ w funkcji temperatury, pola magnetycznego i ciśnienia oraz na wyznaczenie granic fazowych przejść porządek-porządek (B,T,P) w obecności zewnętrznego ciśnienia hydrostatycznego. Potencjał (4) przyjmuje następującą postać:

$$\Phi = -I_0\left(1-\beta\frac{\Delta V}{V_0}\right)y^2 - I_0\left(-R+n\beta\frac{\Delta V}{V_0}\right)y^2\cos 2\theta + (C^* + K^*\sin^2 2\theta)y^4 + \tag{5}$$
$$+\frac{1}{2\kappa}\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)^2 - T(S_j + S_i) + P\frac{\Delta V}{V_0} - 2\sigma_0 By\cos\theta$$

gdzie:

$$I_0 = \frac{3}{2}\frac{j}{j+1}Nk_BT_0 \tag{6}$$

N – koncentracja atomów magnetycznych, 2θ – kąt między momentami magnetycznymi podsieci, C^*, K^* – parametry modelu, κ – ściśliwość izotermiczna, $S_l = c_v lnT + a(V - V_0)$ – entropia sieci krystalicznej, c_V – ciepło właściwe przy stałej objętości, α – współczynnik rozszerzalności termicznej.

Warunki minimum potencjału termodynamicznego wyznaczają wartości równowagowe objętości V, namagnesowania względnego y i kąta θ. Objętość w stanie równowagi termodynamicznej wynika z warunku $\partial\Phi/\partial V=0$, który pozwala określić wielkość magnetostrykcji spontanicznej:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = I_0\beta\kappa y^2(n\cos 2\theta - 1) - P\kappa + T\alpha \tag{7}$$

Zależność namagnesowania $y(T/T_0)$ od temperatury w warunkach ciśnienia hydrostatycznego i w obecności zewnętrznego pola magnetycznego B jest konsekwencją równania $\partial\Phi/\partial y = 0$, po uwzględnieniu równowagowej względnej zmiany objętości (7):

$$\frac{T}{T_0} = \frac{(1-R\cos 2\theta) + (n\cos 2\theta - 1)P\kappa\beta + \left[\eta(n\cos 2\theta - 1)^2 - (2C^*/I_0)(\sin^4\theta + \cos^4\theta)\right]y^2}{\left(\frac{arth(y)}{y}\right) - (n\cos 2\theta - 1)\alpha\beta T_0} +$$
$$+\frac{\left[-(2D^*/I_0)\sin^2 2\theta\right]y^2 + \frac{\sigma_0 B}{I_0 y}\cos\theta}{\left(\frac{arth(y)}{y}\right) - (n\cos 2\theta - 1)\alpha\beta T_0} \tag{8}$$

gdzie:

$$\eta = I_0\kappa\beta^2 = \frac{3}{3}\frac{j}{j+1}Nk_BT_0\kappa\beta^2 \tag{9}$$

jest parametrem modelu, który opisuje charakter przejścia porządek–nieporządek (przejście ciągłe lub nieciągłe).

Aby uzyskać kryteria, jakie powinny być spełnione, aby przejście fazowe opisane równaniem (8) było pierwszego (lub drugiego) rodzaju, należy analizować warunek $\partial(T/T_0)/\partial y$ w pobliżu przejścia fazowego dla $y<<1$. Aby przejście było przejściem ciągłym, musi być spełniona nierówność $\partial(T/T_0)/\partial y>0$, natomiast dla przejścia nieciągłego $\partial(T/T_0)/\partial y<0$. Szczegółowa dyskusja tych warunków dla przejść fazowych porządek–nieporządek w T_C i T_N została przeprowadzona w pracach [7, 8].

Równania $\partial\Phi/\partial\theta = 0$ i $\partial\Phi/\partial V = 0$ pozwalają otrzymać równowagowe wartości kąta 2θ:

$$\left\{\left[-R - m\eta y^2 + n\left(\alpha\beta T - P\kappa\beta\right) + \left(K_0 + n^2\eta\right) y^2 \cos 2\theta\right] y\cos\theta + \sigma_0 B\right\}\sin\theta = 0 \qquad (10)$$

gdzie $K_0=(2D^*\text{-}C^*)/I_0$ jest parametrem związanym jest z anizotropią oddziaływań w krysztale. Z równania (10) wynika, że uporządkowanie między podsieciami może być ferromagnetyczne ($\theta = 0$), lub ukośne (typu „canted"). Model przewiduje istnienie fazy, w której kąt między momentami magnetycznymi podsieci ma wartość 2θ określoną równaniem:

$$\left[-R - m\eta y^2 + n\left(\alpha\beta T - P\kappa\beta\right) + \left(K_0 + n^2\eta\right) y^2 \cos 2\theta\right] y\cos\theta + \sigma_0 B = 0 \qquad (11)$$

Międzypodsieciowy kąt 2θ zależy od zewnętrznego ciśnienia P, temperatury T i pola magnetycznego B. W nieobecności pola magnetycznego możliwe są rozwiązania kolinearne dające fazę ferro- i antyferromagnetyczną. Rozwiązanie niekolinearne (CA) określone jest równaniem:

$$\cos 2\theta = \frac{R + m\eta y^2 + n\left(P\kappa\beta - \alpha\beta T\right)}{\left(K_0 + n^2\eta\right) y^2} \qquad (12)$$

W pracy [10] pokazano, że w przybliżeniu $B\approx 0$ otrzymujemy jakościową zgodność powyższego modelu i wyników doświadczalnych. Wyniki eksperymentalne, oparte na badanach neutronograficznych dla układów $R_{1-x}R'_xMn_2(Ge,Si)_2$, wskazywały na liniową zależność wartości kąta θ (wartości składowej ferromagnetycznej momentu magnetycznego manganu μ_z) od odległości międzyatomowych w podsieci Mn-Mn.

Warunki stabilności poszczególnych faz magnetycznych oraz równania granic fazowych przejść porządek–porządek daje szczegółowa analiza warunków dostatecznych istnienia minimum potencjału termodynamicznego względem V, y i θ. Warunki te były omawiane w pracach [5, 8, 9].

Równania granic fazowych dla przejść antyferro-ferromagnetyk w polu magnetycznym B i w warunkach zewnętrznego ciśnienia hydrostatycznego daje analiza równania $\partial^2\Phi/\partial\theta^2 = 0$ [8]:

$$-\left[R + m\eta y^2 + n\left(P\kappa\beta - \alpha\beta T\right)\right] y^2 \cos 2\theta + \left(K_0 + n^2\eta\right) y^4 \cos 4\theta + \sigma_0 B y\cos\theta / 4I_0 = 0 \qquad (13)$$

W pobliżu przejścia fazowego namagnesowanie w danej fazie $y_{F,AF} = \sigma/\sigma_0$ jest funkcją temperatury T, pola magnetycznego B i ciśnienia P. Granice fazowe uzyskuje się po rozwiązaniu samouzgodnionego układu równań (8) i (13).

3. Dyskusja magnetycznych diagramów fazowych

Wyniki eksperymentalne uzyskane dla związków $R_{1-x}R'_xMn_2Ge_2$ [5], w szczególności znajomość magnetycznych diagramów fazowych (P,T) i (x,T), pozwoliły oszacować szereg parametrów modelu.

Analiza diagramu (P,T) związku $SmMn_2Ge_2$ pokazuje, że powyżej ciśnienia krytycznego $P_{kr} \cong (1{,}00 \pm 0{,}01)$ GPa i temperatury krytycznej $T_k \cong (330 \pm 2)$ K, obserwuje się zanikanie fazy ferromagnetycznej. W pracach [5, 10] dyskutowano wyniki pomiarów ciśnieniowych

izostrukturalnych związków $R_{1-x}R'_xMn_2Ge_2$. Otrzymane eksperymentalnie diagramy (P,T) i (x,T) wykazują jakościowe podobieństwo. Obserwowane wartości temperatur krytycznych T_k punktów potrójnych diagramów (P,T**)** niewiele zmieniają się ze składem, natomiast zależność ciśnienia krytycznego P_{kr} zależy liniowo od odległości międzyatomowych w podsieci manganu. Wykonana na tej podstawie analiza zależności przyłożonego ciśnienia krytycznego (przy którym zanika uporządkowanie ferromagnetyczne) w funkcji objętości komórki elementarnej dana jest zależnością [10]:

$$\Delta V = -3{,}81 \cdot 10^{-3} \left[\frac{nm^{-3}}{GPa} \right] \cdot P\left[GPa\right] \tag{14}$$

gdzie: V_0=0,175(8) (nm^3) – jest objętością komórki elementarnej przy braku ciśnienia hydrostatycznego. Zatem względna zmiana objętości wynosi:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = -2{,}16 \cdot 10^{-3} \left[\frac{1}{GPa} \right] \cdot P\left[GPa\right] \tag{15}$$

Powyższe oszacowania są niezbędne do analizy modelu fenomenologicznego. Pozwalają porównywać magnetyczne diagramy fazowe (P,T) oraz (x,T) i tym samym badać wpływ zmian parametrów sieci krystalicznej na oddziaływania magnetyczne.

W pracach [5, 9, 10] były dyskutowane szczegółowo granice fazowe dla przejść w temperaturach T_C i T_N oraz przejść porządek–porządek AF1-F2 w temperaturze T_2. Eksperymentalne diagramy fazowe (P,T, x) uzyskano na podstawie przebiegów podatności zmiennoprądowej, a zatem w przybliżeniu $B \approx 0$ dla granicy porządek-nieporządek otrzymujemy z równania (8):

$$\frac{T_N}{T_0} = \frac{(1+R) - (n+1)P\kappa\beta}{(n+1)\alpha\beta T_0} \tag{16}$$

i równocześnie:

$$\frac{dT_N}{dP} = -T_{0N} \cdot \beta_{AF} \cdot \frac{d}{dP}\left(\frac{V - V_0}{V_0} \right) = T_{0N} \cdot \beta_{AF} \cdot \underbrace{\frac{1}{V_0}\frac{dV}{dP}}_{\kappa} = -\beta_{AF} \cdot \kappa \cdot T_{0N} \tag{17}$$

Zgodnie z obserwowanymi wynikami eksperymentalnymi [5] zmniejszanie objętości komórki elementarnej (wzrost ciśnienia hydrostatycznego) powoduje wzrost oddziaływania antyferromagnetycznego w próbce. Znajomość eksperymentalnej zależności $T_N(P)$ oraz współczynnika nachylenia dT_C/dP = 18±3 (K/GPa) pozwoliła oszacować parametry modelu: T_{0N} = 312 K, β_{AF} = 2,67. Analogiczna analiza dla granicy fazowej T_C(P) daje: T_{0C} = 341 K β_F = 1,49.

Porównanie stałych $\beta_F/\beta_{AF} \cong 0{,}56$ potwierdza również fakt eksperymentalny, że oddziaływanie antyferromagnetyczne w płaszczyźnie (001) manganu jest znacznie większe od międzypłaszczyznowego sprzężenia ferromagnetycznego pomiędzy płaszczyznami [4].

Zgodnie z wyznaczonymi z modelu fenomenologicznego kryteriami określającymi charakter przejścia fazowego, w T_C i T_N muszą być spełnione następujące nierówności [7, 8]:

$$\eta > \eta^* \text{ dla przejść I rodzaju,} \tag{18}$$

$$\eta < \eta^* \text{ dla przejść II rodzaju} \tag{19}$$

gdzie:

$$\eta_i = \frac{3}{3}\frac{j}{j+1} N\kappa T_{0i} k_B \beta_i^2 \tag{20}$$

$$\eta_i^* = 1 + P\kappa\beta_i \tag{21}$$

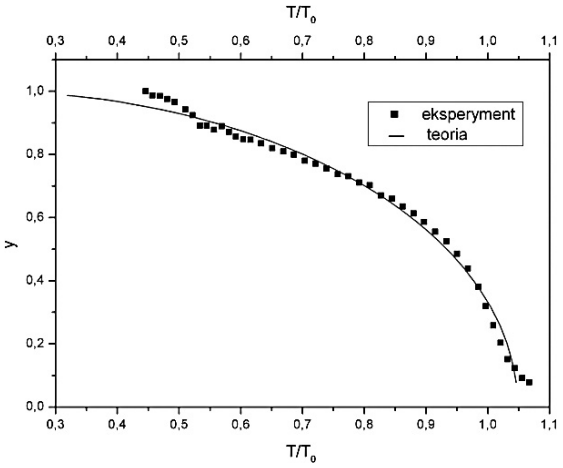
dla *i=AF,F*. Jeżeli uwzględnimy wartość koncentracji atomów manganu w jednostce objętości $N = 2{,}23 \cdot 10^{28}$ (m^{-3}) wyznaczoną dla związku $SmMn_2Ge_2$ oraz wyznaczone wcześniej parametry modelu T_{0C}, T_{0N}, β_F i β_{AF}, to wartość η_{AF} dla przejścia fazowego jest rzędu $0{,}6 \cdot 10^{-5}$ natomiast $\eta^* = 1{,}015$. Wartość η_F jest rzędu $0{,}2 \cdot 10^{-5}$,$\eta^* = 1{,}008$. Oznacza to spełnienie kryterium (19), a zatem w temperaturach T_C,T_N, zgodnie z modelem, powinniśmy obserwować przejścia fazowe II rodzaju.

Na podstawie równań (7) i (8) można wyznaczyć teoretyczną wartość skoku objętości próbki w temperaturze przejścia porządek-porządek (AF1 - F2):

$$\frac{V_F - V_{AF}}{V_{AF}} = I_0\kappa\left[\beta_F y_F^2 (n-1) + \beta_{AF} y_{AF}^2 (n+1)\right] \tag{22}$$

Wartość względnej zmiany objętości towarzyszącej przemianie metamagnetycznej w przejściu AF1- F2 dla próbki $SmMn_2Ge$ została wyznaczona eksperymentalnie z pomiarów rentgenograficznych i wynosi 0,3% [5]. Znajomość tych danych eksperymentalnych oraz równań (8) i (22) również umożliwia wyznaczanie kolejnych parametrów modelu.

Powyższa analiza dała możliwość porównania eksperymentalnych zależności namagnesowania próbki $SmMn_2Ge_2$ w zakresie temperatur (100–341) K i polu B=1,2 T z przebiegiem teoretycznym uzyskanym z równania (8). Wyniki przedstawia rysunek 5.



Rys. 5. Wyznaczony z modelu przebieg namagnesowania w funkcji temperatury $y(T/T_0)$ oraz punkty eksperymentalne dla próbki $SmMn_2Ge_2$. Parametry modelu: $T_0 = T_{0C} = 341$ K, β_F=1,49, R=1,1*10^{-2}, K_0=(4,0–9,0)*10^{-5}, B=1,2 T, P=0 GPa

Fig. 5. Calculated magnetization $y(T/T_0)$ and experimental data points for $SmMn_2Ge_2$ compound. The values of parameters: $T_0 = T_{0C} = 341$ K, β_F=1,49, R=1,1*10^{-2}, K_0=(4,0÷9,0)*10^{-5}, B=1,2 T, P=0 GPa

4. Wnioski

W pracach [9–12] omawiano własności magnetyczne związków $R_{1-x}R'_xMn_2(Ge,Si)_2$, w szczególności przedstawiono zastosowanie modelu fenomenologicznego w przybliżeniu $B \approx 0$ do analizy wyników eksperymentalnych. Dyskutowano jakościowo przebiegi granic fazowych porządek–porządek diagramu fazowego (P,T) oraz wpływ ciśnienia hydrostatycznego (zmian objętości komórki elementarnej) na wartość międzypodsieciowego kąta 2θ w podsieci manganu.

Niniejszy artykuł jest kontynuacją powyższych prac. Przedstawiony w pracy model uwzględnia w potencjale termodynamicznym człon zeemanowski i jego konsekwencje: teoretyczną zależność namagnesowania w funkcji temperatury, pola magnetycznego i ciśnienia oraz równania granic fazowych przejść I i II rodzaju.

Wyznaczona na podstawie danych eksperymentalnych wartość zmian objętości komórki elementarnej ΔV równoważna przyłożonemu zewnętrznemu ciśnieniu hydrostatycznemu P była podstawą do szacowania parametrów modelu fenomenologicznego, które pozwalają, w ograniczonym zakresie temperatur (100–350)K, ciśnień hydrostatycznych (0–1,5) GPa i pół magnetycznych (0–1,2)T opisywać sekwencję faz magnetycznych występujących w podsieci manganu. Wyniki te są podstawą do dalszej analizy modelu. Analiza równań granic fazowych porządek–nieporządek dla przejść typu: antyferromagnetyk–paramagnetyk (AF2 – P) i ferromagnetyk–paramagnetyk (F2 – P) przy warunku $y \rightarrow 0$ oraz granic fazowych porządek–porządek dla przejść typu: antyferromagnetyk–ferromagnetyk (AF1 – F2) pozwala szacować parametry modelu. Uzyskano zgodność eksperymentalnej i teoretycznej zależności namagnesowania $y(T/T_0)$ w funkcji temperatury dla określonych wartości pola magnetycznego i zewnętrznego ciśnienia hydrostatycznego (dla kąta $2\theta = 0$ otrzymujemy przebiegi namagnesowania w funkcji temperatury w fazie ferromagnetycznej dla określonego pola B i zewnętrznego ciśnienia P). Model daje jakościową zgodność z obserwowanym eksperymentalnie diagramem (rys.4), ale wymaga dokładnej analizy numerycznej granic fazowych (B, T, P).

Literatura

[1] Szytuła A., In: K.H.J. Bushow (Eds.), *Handbook of Magnetic Materials*, vol. 6, Elsevier, Amsterdam 1991.

[2] Venturini G., Welter R., Ressouche E., Malaman B., *Neutron diffraction study of the ferromagnetic to antiferromagnetic transition in $La_{0.3}Y_{0.7}Mn_2Ge_2$phenomenological description of the magnetic behaviour of Mn in $ThCr_2Si_2$ silicides and germanides*, J. Alloys Comp., 223, 1995, 101.

[3] Durman E., Acet M., Dincer I., Elmali A., Elerman Y., *Competing magnetic interactions in rare-earth manganese silicides and germanides*, J. Magn. Magn. Mater., 309, 2007, 40-53.

[4] Dincer I., Elerman Y., Elmali A. et al., *Neutron diffraction study of the $La_{1-x}Pr_xMn_2Si_2$ (x=0.4,0.7 and 1) compounds and the general description of the magnetic behavior of Mn in RMn_2Ge_2 and RMn_2Si_2*, J. Magn. Magn. Mater., 313, 2007, 342.

[5] Duraj M., *Własności magnetyczne związków $Sm_{1-x}R_xMn_2Ge_2$ (R=Y, Nd, Gd)*, Monografia 213, Politechnika Krakowska, Kraków 1997.

[6] Cofta H., *Metamagnetyki*, PWN, Warszawa 1971.
[7] Kuźmin E.W., Pietrakovski G.A., Zawadzki G.A., *Fizika magnitouporiadocziennych vieszczestv*, Novosibirsk 1976.
[8] Zawadzki G.A., Walkov I., *Magnitnije fazowyje pieriechody*, Kijev 1980.
[9] Duraj M., Szytuła A., *Non-collinear magnetic structures under pressure*, Phys. Stat. Sol.(b) 236. No.2, 2003, 470-473.
[10] Duraj M., Szytuła A., *Magnetic properties of $R_{1-x}R'_xMn_2(Si,Ge)_2$ (R,R' = rare earth) compounds*,. J. Alloys Comp. 442, 2007, 108-110.
[11] Duraj M., Szytuła A., *Magnetic properties and magnetic entropy change in ternary rare earth intermetallics*, The European Conference Physics of Magnetism 2008, Poznań 2008.
[12] Duraj M., Szytuła A., *Własności magnetyczne i efekt magnetokaloryczny w związkach $R_{1-x}R'_xMn_2Ge_2$*, Czasopismo Techniczne, 1-NP/2010, Wydawnictwo PK, Kraków 2010.