

## Обменный метамагнетизм в системах с треугольной структурой

Ю. Д. Заворотнев, Л. И. Медведева

Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины,  
Украина, 340114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72  
E-mail: kamenev@host.dipt.donetsk.ua

Статья поступила в редакцию 15 января 1997 г.

В результате рассмотрения двух моделей с потенциалом Ландау различной степени сложности получено расщепление скачков намагниченности в магнитном поле в метамагнитной фазе соединений на основе фосфида железа. Установлены условия реализации фазовых переходов между парамагнитной, метамагнитной и ферромагнитной фазами.

У результаті розгляду двох моделей з потенціалом Ландау різної ступені складності одержано розщеплення стрибків намагніченості в магнітному полі в метамагнітній фазі сполук на основі фосфіда заліза. Встановлено умови реалізації фазових переходів між парамагнітною, метамагнітною і ферромагнітною фазами.

PACS: 75.30.Kz

### Введение

Для описания поведения магнитных параметров порядка в зависимости от внешних условий наиболее целесообразно использовать разложение потенциала Ландау по степеням целого рационального базиса инвариантов (ЦРБИ) [1]. Для кристаллов с треугольным расположением магнитных атомов имеется девять таких инвариантов, которые допускают 15 физических состояний [2]. Ясно, что для описания конкретного состояния достаточно учесть только некоторые из инвариантов ЦРБИ. В работе [3] на основе феноменологической теории Ландау проведен анализ поведения ферромагнитного параметра порядка в магнитном поле структур с треугольным расположением магнитных атомов. При этом рассмотрении последовательно учитывались по одному каждый из смешанных инвариантов. Для сопоставления результатов теоретического анализа и эксперимента использовались соединения на основе фосфида железа,  $\text{Fe}_2\text{P}$ , обладающие группой симметрии  $D_{3h}^3$  [4]. Фосфид железа имеет гексагональную кристаллическую структуру, единичная ячейка которой содержит

шесть атомов железа, лежащих в двух трижды вырожденных кристаллографически неэквивалентных положениях  $\text{Fe}(1)$  и  $\text{Fe}(2)$  [5], различающихся тем, что они располагаются в чередующихся вдоль оси  $c$  базисных плоскостях. В каждой из плоскостей эти атомы образуют треугольную решетку.

При отклонении от стехиометричного состава в сторону дефицита атомов железа ( $\text{Fe}_{2-\epsilon}\text{P}$ ) либо при изменении состава за счет замещения железа марганцем в  $(\text{Fe}_{1-C}\text{Mn}_C)_2\text{P}$ , как и под воздействием внешнего давления, на  $T$ - $P$ -,  $\epsilon$ -,  $C$ -диаграммах появляется некая метамагнитная фаза  $\text{MM}_2$  [6] (в отличие от фазы  $\text{MM}_1$  [7], имеющей место и при  $P$ ,  $\epsilon$ ,  $C = 0$ ), демонстрирующая метамагнитное поведение в поле. При некотором критическом значении магнитного поля  $H_c$  в фазе  $\text{MM}_2$  соединений  $(\text{Fe}_{1-C}\text{Mn}_C)_2\text{P}$  и  $\text{Fe}_{2-\epsilon}\text{P}$  наблюдается скачок на кривой зависимости намагниченности от поля. Увеличение внешнего давления, так же как и параметра  $C$ , приводит к расщеплению этого скачка на два [8]. Такое поведение ферромагнитного параметра порядка в поле можно получить, если выбрать соответствующее

состояние из 15 физически допустимых и в разложении потенциала Ландау по степеням ЦРБИ оставить необходимые инварианты. Оказалось, что скачки намагниченности в поле могут иметь место, если выбрать состояние  $\mathbf{F} \parallel \mathbf{L}_1$  ( $\mathbf{L}_2 = 0$ ) для описания магнитной структуры фазы  $\text{MM}_2$  и включить в потенциал Ландау слагаемое  $F^2 L^4$  [3]. Однако при этом за рамками рассмотрения осталось расщепление скачка намагниченности в магнитном поле на два при изменении внешних условий ( $T, P, C$ ), а также поведение фазовой границы в магнитном поле. Теоретическому анализу этих фактов посвящена настоящая работа.

### Несимметричная модель ( $F^2, L^6$ )

Как известно [2], для кристалла с треугольной структурой ЦРБИ состоит из девяти инвариантов, среди которых шесть являются смешанными, т.е. зависят от трех параметров порядка  $\mathbf{F} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 + \mathbf{s}_3$ ;  $\mathbf{L}_1 = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 - 2\mathbf{s}_3$ ;  $\mathbf{L}_3 = \sqrt{3}(\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_2)$ , где  $\mathbf{F}$  — ферромагнитный;  $\mathbf{L}_1$  и  $\mathbf{L}_2$  — антиферромагнитные векторы;  $\mathbf{s}_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) — спиновый момент  $i$ -го иона. Среди возможных состояний выделим конфигурацию, при которой  $\mathbf{F} \parallel \mathbf{L}_1$  ( $\mathbf{L}_2 = 0$ ). Этот выбор основывается на результатах анализа, проведенного в работе [3]. Для объяснения нетривиального поведения ферромагнитного параметра порядка в зависимости от величины  $H$  сохраним в потенциале Ландау только два смешанных инварианта из шести и запишем его в виде

$$\Phi = \frac{1}{2} a_1 F^2 + \frac{1}{2} b_1 L^2 + \frac{1}{4} b_2 L^4 + \frac{1}{6} b_3 L^6 + v_1 F^2 L^4 + v_2 F L^3 - FH, \quad (1)$$

где  $H$  — напряженность внешнего магнитного поля;  $a_1, b_1, b_2, b_3, v_1, v_2$  — феноменологические коэффициенты обменного происхождения, из которых все, кроме  $a_1$  и  $b_3$ , могут являться функциями внешних условий. Необходимо отметить, что потенциал (1) слишком упрощен, так что в его рамках невозможно описание ферромагнитного (ФМ) состояния. Поэтому рассмотрим только особенности поведения метамагнитного состояния  $\text{MM}_2$  в поле и фазовый переход (ФП) между  $\text{MM}_2$  и парамагнитной (ПМ) фазами. Приводящее к изменению симметрии задачи пренебрежение четырьмя смешанными инвариантами допустимо, так как выбранная

структура  $\mathbf{F} \parallel \mathbf{L}_1$  ( $\mathbf{L}_2 = 0$ ) соответствует треугольной конфигурации магнитных атомов [2], в то же время их учет приводит к нарушению соответствия экспериментальной и теоретической зависимостей намагниченности состояния  $\text{MM}_2$  от поля. Из соответствующих уравнений состояния легко установить, что для фазы  $\text{MM}_2$  имеет место соотношение

$$F = \frac{H - v_2 L^3}{a_1 + 2v_1 L^4}, \quad (2)$$

где  $L$  есть решение уравнения 12-ой степени. При  $H = 0$ , как следует из (2), величины  $F$  и  $L$  имеют противоположные знаки, т.е.  $(\mathbf{F}\mathbf{L}) < 0$ . График зависимости  $F(H)$ , полученный в результате численного решения соответствующей системы уравнений в случае  $v_2 = 0$ , представлен на вставке рис. 1. Видно, что в окрестности критического поля  $H_c$  появляется  $S$ -образный излом. Следует отметить, что при  $v_2 = 0$  одной линии  $F(H)$  соответствуют две симметричные кривые  $\pm L(H)$ . Включение в (1) инварианта  $FL^3$  приводит к появлению двух ветвей решений,  $F_1, F_2$  и  $L_1, L_2$ , которые в отсутствие поля симметричны, и величина расщепления пропорциональна величине коэффициента  $v_2$ . Это означает, что при  $H = 0$  кристалл состоит из двух доменов, причем  $\mathbf{F}_1 \uparrow \downarrow \mathbf{L}_1, \mathbf{F}_2 \uparrow \downarrow \mathbf{L}_2, \mathbf{F}_1$  и  $\mathbf{F}_2$  также антипараллельны. В результате намагниченность при  $H = 0$  отсутствует. При этом каждая из кривых  $F(H)$  имеет сдвинутые относительно друг друга  $S$ -образные участки с различными гистерезисами (рис. 1). Намагниченность  $M$  получается суммированием значений ветвей  $F(H)$ .

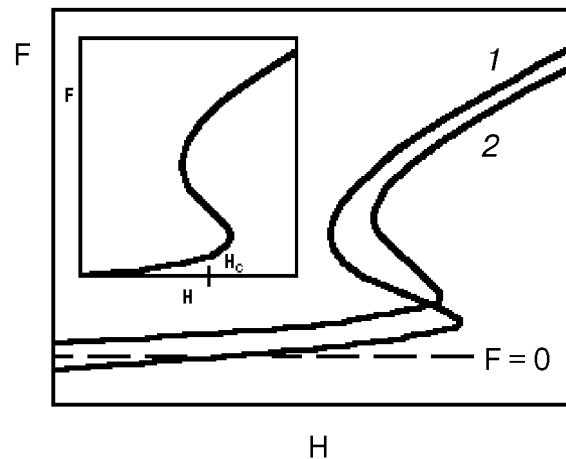


Рис. 1. Зависимости ветвей ферромагнитного порядка  $F$  от магнитного поля при  $v_2 \neq 0$ ,  $L > 0$  (1);  $L < 0$  (2). На вставке — зависимость ферромагнитного параметра порядка  $F$  от поля при  $v_2 = 0$ .

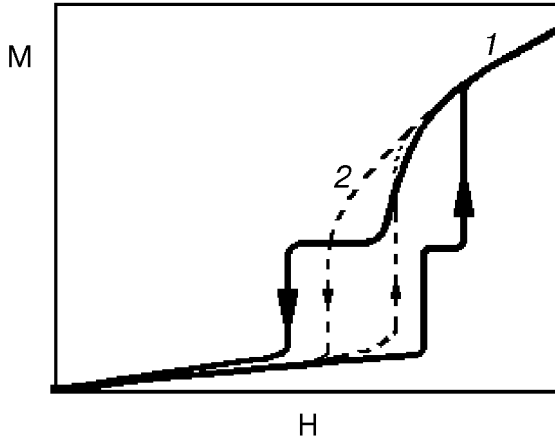


Рис. 2. Зависимость намагниченности  $M$  от поля — при  $v_2 = 0$  (1);  $v_2 \neq 0$  (2).

Сдвиг  $S$ -образных участков приводит к расщеплению в поле одного скачка намагниченности на два, что и наблюдается экспериментально в  $\text{Fe}_2\text{P}$  при наложении давления [8,9] или при изменении концентрации  $C$  [6]. Отсюда следует существенная зависимость коэффициента  $v_2$  от  $P$  или  $C$ . С ростом  $v_2$  скачки намагниченности при увеличении и уменьшении  $H$  смещаются друг относительно друга, причем скорость этого смещения различна. Это приводит к появлению различных величин гистерезиса первого и второго скачков (рис. 2).

Для определения границы устойчивости фазы  $\text{MM}_2$  имеем два уравнения

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial L} = & L \left[ L^{12} 4v_1^2 b_3 + L^{10} 4v_1^2 b_2 + L^9 (-6v_2^2 v_1) + \right. \\ & + L^8 4v_1 (a_1 b_3 + v_1 b_1) + L^6 2v_1 (2a_1 b_2 + 2v_2^2 + 3v_2 H) + \\ & + L^5 (-3v_2^2 a_1) + L^4 (a_1^2 b_3 + 4a_1 b_1 - 8v_1 v_2 H) + \\ & \left. + L^2 (a_1^2 b_2 + 4v_1 H^2 + 3v_2 H a_1) + a_1^2 b_1 \right] = 0, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial L^2} = & L \left[ L^{11} 16v_1^2 b_3 + L^9 8v_1^2 b_2 + L^7 8v_1 (2a_1 b_3 + v_2^2) + \right. \\ & + L^5 8v_1 a_1 b_2 + L^4 (-10v_1 v_2 H) + L^3 a_1 (4a_1 b_3 - 3v_2^2) + \\ & \left. + L^2 (a_1^2 b_2 + 4v_1 H^2) + 3v_2 a_1 H \right] = 0. \end{aligned}$$

В отсутствие поля ( $H = 0$ ), если  $4a_1 b_3 - 3v_2^2 > 0$  ( $a_1 > 0$ ,  $b_2 > 0$ ), возможно только решение  $L = 0$ , т.е. имеем ФП второго рода, при этом  $b_1 = 0$ . При  $4a_1 b_3 - 3v_2^2 < 0$  в ряду коэффициентов имеется два изменения знака. В уравнении состояния та-

кое изменение знака в ряду коэффициентов обусловлено коэффициентом  $v_2$ . Следовательно, возможно появление при  $b_1 > 0$  ( $T > T_N$ ,  $T_N$  — температура Нееля) отличного от нуля решения системы (3), т.е. имеем ФП первого рода между фазами ПМ и  $\text{MM}_2$ . Ситуация, приводящая к изменению знака при  $L^3$  в (3), (т.е. к ФП первого рода), может возникнуть при наложении давления или изменении концентрации. Необходимо отметить, что ФП первого рода при  $H = 0$  осуществляется также, если  $b_2 < 0$ .

Интересная особенность возникает при  $4a_1 b_3 - 3v_2^2 > 0$  ( $b_2 > 0$ ). В поле коэффициент при  $L^4$  в квадратных скобках (3) отличен от нуля и отрицателен, т.е. при некотором значении поля появляется решение  $L \neq 0$  и происходит изменение рода ФП со второго на первый (трикритическая точка на  $T$ - $H$ -плоскости). Изменение характера магнитного ФП в отсутствие структурных искажений предсказывалось обменнотрикционной моделью [10], в которой внешним параметром служило давление. Этот эффект возможен также и при изменении концентрации  $C$  ( $\text{Mn}_{1-C}\text{Ti}_C\text{As}$ ) [11]. В нашем случае роль внешнего параметра играет магнитное поле.

### Несимметричная модель ( $F^4$ , $L^6$ )

Минимальным усложнением модели является добавление к потенциалу слагаемого четвертой степени по  $F$ . В этом случае имеем

$$\begin{aligned} \Phi = & \frac{1}{2} a_1 F^2 + \frac{1}{4} a_2 F^4 + \frac{1}{2} b_1 L^2 + \frac{1}{4} b_2 L^4 + \\ & + \frac{1}{6} b_3 L^6 + v_1 F^2 L^4 + v_2 F L^3 - F H. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь все коэффициенты, кроме  $a_2$  и  $b_3$ , могут являться функциями внешних условий. Потенциал (4) описывает более реалистическую модель по сравнению с (1), так как в его рамках уже возможно ферромагнитное состояние. Решения системы уравнений состояний находились численным методом. При малых значениях коэффициента  $a_2$  зависимости  $F(H)$  и  $L(H)$  аналогичны приведенным на рис. 1. С увеличением  $a_2$  происходит постепенное сглаживание сначала той ветви  $F(H)$ , которой соответствуют отрицательные значения  $L(H)$  (рис. 3). По мере увеличения  $a_2$  исчезает  $S$ -образный участок и на второй ветви.

Рассмотрим ФП между фазами  $\text{MM}_2$  и ФМ. При определении линии устойчивости ФМ фазы получающийся результат представляет собой

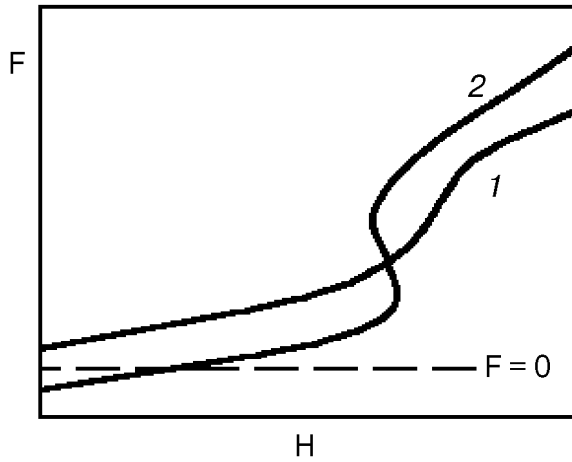


Рис. 3. Зависимости ветвей ферромагнитного параметра порядка  $F$  от поля для несимметричной модели ( $F^4L^6$ ),  $L < 0$  (1);  $L > 0$  (2).

определитель пятого порядка, который легко вычисляется и дает

$$a_1^3 = -\frac{27a_2H^2}{4}. \quad (5)$$

Согласно условию устойчивости метамгнитной фазы, на границе устойчивости должно выполняться соотношение

$$F^2 = -\frac{a_1 + 2v_1L^4}{3a_3}. \quad (6)$$

Из этого равенства видно, что необходимо выполнение условия  $-a_1 \gg 2v_1L^4$ . Следовательно, при  $H=0$  линии устойчивости ФМ и  $MM_2$  фаз не совпадают и ФП между ними — первого рода. Численное решение уравнения (6) совместно с системой уравнений состояний при  $H \neq 0$  показало, что с ростом поля разность температур, определяемых из (5) и (6), по модулю увеличивается, т.е. в поле линии устойчивости нигде не пересекаются. Отсюда следует, что независимо от величины поля ФП между ФМ и  $MM_2$  состояниями — первого рода.

Рассмотрим ФП между ПМ и  $MM_2$  фазами. Численный анализ системы уравнений состояний показал, что решения  $F(0)$  и  $L(0)$  имеют разные знаки и величина  $(FL)$  отрицательна. Это приводит к тому, что в уравнениях состояния и условии устойчивости при  $b_1 > 0$  имеются изменения знака в ряду коэффициентов. Отсюда следует, что благодаря учету инварианта  $FL^3$  имеется решение с  $L \neq 0$  при  $b_1 > 0$  ( $T > T_N$ ). В то же время, линия устойчивости ПМ фазы ( $L=0$ )

определяется условием  $b_1 = 0$ . Это означает, что ФП из  $MM_2$  в ПМ фазу — первого рода. Любопытная ситуация возникает при наложении магнитного поля. В этом случае, как видно из рис. 1, при некотором значении поля одно из решений  $F(H)$  меняет знак. Таким образом, в больших полях для этой ветви исчезает перемена знака в уравнениях, определяющих линию устойчивости, и возможно только решение  $F=L=0$ . Следовательно, для этого решения имеем ФП из ПМ в  $MM_2$  фазу второго рода, в то время как для другой ветви решения — это переход первого рода.

Необходимо отметить, что расщепление, аналогичное рассмотренному, дает также инвариант  $FL^5$ . Однако рассмотрение такого случая необходимо проводить с учетом в потенциале Ландау степеней разложения более высоких, чем шестая.

### Заключение

В работе [3] сделано предположение, что фаза  $MM_2$  описывается структурой  $\mathbf{F} \parallel \mathbf{L}_1$  ( $\mathbf{L}_2 = 0$ ). Исходя из этого в настоящей работе последовательно рассмотрены две модели с потенциалами Ландау различной степени сложности. При этом сделаны следующие выводы.

1. В рамках несимметричной модели ( $F^2L^6$ ) определены условия, при которых переход ПМ– $MM_2$  в фосфиде железа является переходом первого рода, и получено расщепление зависимости  $F(H)$  на две ветви, что находит отражение в появлении дополнительной ступеньки на кривой намагниченности от поля в экспериментах на образцах  $(\text{Fe}_{1-c}\text{Mn}_c)_2\text{P}$ , либо  $\text{Fe}_2\text{P}$  под давлением.

2. В рамках несимметричной модели ( $F^4L^6$ ) установлены условия реализации ФП первого рода между ПМ– $MM_2$  и  $MM_2$ –ФМ фазами. Оказалось, что из двух доменов только один претерпевает ФП из  $MM_2$  в ФМ фазу. Вопрос о переходе второго домена в ФМ фазу, возможно, удастся решить при рассмотрении симметричной модели ( $F^6L^6$ ).

1. Ю. М. Гуфан, *Структурные фазовые переходы*, Наука, Москва (1982).
2. А. В. Ведяшкин, Ю. М. Гуфан, *ФТТ* **34**, 714 (1992).
3. Ю. Д. Заворотнев, Л. И. Медведева, *ФТВД* **6**, 41 (1996).
4. J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **7**, 428 (1973).
5. R. Wappling, L. Haggstrom, and T. Ericsson, *J. Solid State Chem.* **13**, 258 (1975).
6. Л. И. Медведева, С. И. Харцев, *ФТТ* **31**, 78 (1989).

- 
7. E. A. Zavadskii, L. I. Medvedeva, and A. E. Filippov, *JMMM* **43**, 54 (1984).
  8. H. Kadomatsu, M. Isoda, K. Tohma, H. Fujii, T. Okamoto, and H. Fujiwara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 2690 (1985).
  9. Л. И. Медведева, С. И. Харцев, *ФТВД* **34**, 27 (1990).
  10. C. P. Bean and I. S. Rodbell, *Phys. Rev.* **126**, 104 (1967).
  11. Е. Г. Галкина, Э. А. Завадский, В. И. Каменев, Д. А. Яблонский, *Препринт ДонФТИ-83-8(63)*, Донецк (1983).

---

Exchange metamagnetism in triangular  
structure system

Yu. D. Zavorotnev and L. I. Medvedeva

Consideration of two different-complexity models with the Landau potential suggests that the

magnetization jumps are splitted at magnetic field in a metamagnetic phase of ferrous phosphide-based compounds. Conditions for realization of the phase transitions between para-, meta- and ferromagnetic phases are determined.