

ОЦЕНКА ВАРИАЦИИ ЛОКАЛЬНОЙ СПИНОВОЙ ПЛОТНОСТИ В ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

И. Ф. Грибанов

Предложен простой метод оценки амплитуды локального магнитного момента в интерметаллических соединениях, основанный на сравнении магнитообъемных эффектов в изучаемом объекте и близком к нему опорном материале. Рассмотрены конкретные примеры и показано удовлетворительное согласие с результатами, полученными другими методами.

С развитием теории спиновых флуктуаций выяснилось, что термодинамические свойства металлических сплавов во многом определяются поведением локальной спиновой плотности (ЛСП) $S_L \equiv \langle S_j^2 \rangle^{1/2}$ или локального магнитного момента $M_L = g\mu_B S_L$ (S_j — оператор ЛСП на узле j) [1]. Изменение амплитуды ЛСП при изменении внешних условий — характерная особенность магнетизма коллективизированных электронов, порождающая такие аномальные явления, как инвариный эффект, температурное индуцирование локальных магнитных моментов и связанный с этим скачок константы Кюри и другие [1]. Поэтому необходимость экспериментального определения поведения ЛСП очевидна. Прямым методом измерения M_L является дифракция нейтронов. Однако из-за обрезания энергетического спектра спиновой корреляционной функции в реальных экспериментах получаемые значения M_L могут отличаться от истинных [2, 3]. В работе [2] теоретически показано, что фотоэлектронные спектры также содержат необходимую информацию для оценки M_L , однако на практике такой способ пока не реализован. Третья возможность связана с анализом магнитообъемных эффектов [4] — наиболее доступным методом детектирования M_L , имеющим, к сожалению, ограниченную применимость из-за трудностей разделения различных вкладов в объемную магнитострикцию кристалла. Таким образом, ясно, что для надежного определения величины локального магнитного момента следует использовать разные возможности. С другой стороны, для выявления характера электронного состояния и тенденций к его изменению достаточно приближенной оценки поведения ЛСП. В настоящей работе предлагается простой метод для такой оценки, основанный на сравнительном анализе магнитообъемных эффектов в изучаемом соединении и близком к нему опорном материале. Этот подход особенно полезен при исследовании интерметаллических соединений (в частности, вариации M_L при магнитных фазовых переходах 1-го рода), когда затруднен корректный учет разных вкладов в общее изменение объема кристалла.

Согласно [4], магнитообъемный эффект в ферромагнитных металлах по отношению к полностью немагнитному основному состоянию можно представить в виде

$$\omega = \omega^{\text{band}} + \omega^{\text{int}} = C^{\text{band}} M_L^2 + \sum_{i,j} C^{\text{int}}(i, j) \langle M_i M_j \rangle, \quad (1)$$

первый член связан с поляризацией локальных спиновых подзон, второй — с пространственной корреляцией спинов. Определяя константы C^{band} и C^{int}

из измерений вынужденной магнитострикции и сильнополевой восприимчивости при разных температурах, удается разделить эти вклады и тем самым не только установить поведение M_L , но и получить важные выводы относительно выбора адекватного описания магнитных свойств изучаемого объекта. Такой анализ выполнен, в частности, для MnAs [5, 6]. Очевидно, что этот метод пригоден лишь для материалов, магнитные структуры которых сравнительно легко насыщаются во внешнем поле. В противном случае появляется дополнительный вклад в вынужденную объемную магнитострикцию, что затрудняет их разделение и требует иных подходов к определению M_L . Как показывает анализ экспериментальных данных, часто можно достаточно корректно оценить поведение ЛСП в магнетиках с произвольным типом упорядочения, если предположить, что ω^{band} пропорционален общему магнитообъемному эффекту ω (обычно содержащему несколько вкладов). Когда другие вклады малы или в совокупности тоже пропорциональны ω , это предположение выполняется строго, как например, в слабых зонных магнетиках (Cr, MnSi и др.), в которых $\omega \simeq \omega^{\text{band}}$ [7-10]. Нормировочную константу C , связывающую изменение M_L с общим изменением объема, можно определить, сопоставляя в основном состоянии объем элементарной ячейки и величину локального магнитного момента изучаемого соединения с соответствующими характеристиками подходящего опорного материала. Его выбор осуществляется по правилу: тенденции в изменении кристаллографических параметров при переходе от интересующего нас к опорному материалу в основном состоянии должны быть аналогичны тенденциям, реализующимся в исследуемом магнитообъемном эффекте. То же относится и к корреляционной функции $\langle M_i M_j \rangle$, хотя здесь требования менее жесткие. Поясним сказанное примерами. CrAs в основном состоянии имеет кристаллическую структуру В31 (пространственная группа P_{3ma} , $c > a > b$) и магнитную структуру типа двойная спираль с волновым вектором, направленным вдоль c -оси решетки. С ростом температуры при $T_N = 260$ К происходит фазовый переход 1-го рода в парамагнитное состояние, сопровождающийся скачкообразным уменьшением объема. При этом параметры a и c увеличиваются, b — уменьшается. Для оценки величины M_L в парамагнитном состоянии необходимо установить корреляцию между изменением M_L и изменением объема. В качестве опорного материала выбираем немагнитный сплав $\text{Cr}_{0.93}\text{V}_{0.07}\text{As}$, изоморфный CrAs. При концентрационном переходе $\text{CrAs} \rightarrow \text{Cr}_{0.93}\text{V}_{0.07}\text{As}$ в основном состоянии имеют место те же тенденции в изменении кристаллографических параметров, что и при указанном температурном переходе в CrAs, а именно увеличение a и c , уменьшение b и объема. Кроме того, и там и здесь в среднем уменьшается величина спиновой корреляционной функции. При этом можно ожидать, что механизмы магнитообъемных эффектов в обоих случаях будут аналогичны. Предполагая пропорциональность различных вкладов, в частности ω^{band} , общему магнитообъемному эффекту и учитывая, что ω^{band} в свою очередь пропорционален M_L^2 , получаем для оценки вариации M_L соотношение, аналогичное соотношению Морья—Юзами [7]

$$\Delta\omega = C [M_L^2(1) - M_L^2(2)] = C\Delta M_L^2, \quad (2)$$

где $\Delta\omega = \omega(1) - \omega(2)$ и $\omega(i) = [V(i) - V_0]_m / V_0$, V_0 — объем кристалла в полностью немагнитном основном состоянии, i — индекс текущего состояния, m означает магнитный вклад. Нормировочную константу C находим, зная $\Delta\omega$ и ΔM_L^2 для перехода $\text{CrAs} \rightarrow \text{Cr}_{0.93}\text{V}_{0.07}\text{As}$ и пренебрегая малым геометрическим фактором, связанным с изменением ионного радиуса части катионов (заметим, что определение C из низкотемпературных данных наиболее достоверно, поскольку в этом случае обычно надежно измеряется величина M_L). Теперь по известному скачку объема в точке Нееля можно оценить величину M_L в CrAs в парамагнитном состоянии. Результат представлен в таблице.

Подчеркнем, что рассматриваемый подход не накладывает ограничений на тип зонного магнетика (так как суть его — подбор аналога изучаемого

Соединение	Вид перехода	Опорный материал	$C_{10^{-2}, \mu\text{Б}}$	$M_L(0), \mu\text{Б}$	$\Delta\omega (T_k), \%$	$M_L(T_k + \delta T), \mu\text{Б}$	Ссылки
YMn ₂	АФ—ПМ	Y _{0.98} Sc _{0.02} Mn ₂	0.71	2.7	4.2	1.1 (1.6)	[18, 17]
NiS	АФ—ПМ	Ni _{1-δ} S	0.92	1.45	1.9	0.3	[18, 19]
MnAs	ФМ—ПМ	MnAs _{1-t} P _t	1.65	3.4	2.1	($M_L < 0.5$)	[11, 13, 15]
CrAs	ДС _c —ПМ	Cr _{0.93} V _{0.07} As	1.14	1.7	1.8	3.0 (3.1)	[14]
Mn _{0.63} Cr _{0.37} As	ДС _a —ДС _c	Mn _{1-t} Cr _t As	17.2	1.84	-2.8	0.9	[20-22]
CrAs _{0.5} Sb _{0.5}	ДС _c —ПМ	CrAs _{1-t} Sb _t	2.25	2.06	-2.2	1.84 2.3	[23, 24]

магнитообъемного эффекта) и во всех случаях дает вполне разумные оценки поведения M_L , о чем свидетельствует сравнение с имеющимися в литературе данными нейтронографии (см. ниже). Тем не менее очевидно, что наиболее достоверных результатов следует ожидать в случае слабых зонных магнетиков, когда соотношение $C\Delta M_L^2 = \Delta\omega$ выполняется достаточно строго, поскольку ω^{band} является основным вкладом в ω .

Пример анализа температурной вариации M_L представлен на рис. 1, на котором показана зависимость $M_L(T)$ для MnAs_{0.92}P_{0.08} (кривая 1), полученная описанным методом исходя из температурного хода объема элементарной ячейки, взятого из работы [13]. Фононный вклад в расширение решетки учитывался аналогично [6, 14] без коррекции на изменение сжимаемости при структурном превращении В8₁—В31. Для определения нормировочной константы строились низкотемпературные концентрационные зависимости объема и локального момента в системе MnAs_{1-t}P_t (вставка к рис. 1) по данным [13, 15]. Как видим, скачку объема $\Delta\omega \approx 12.8\%$ при $t \approx 0.03$ соответствует $\Delta M_L^2 \approx 7.76\mu_B^2$, т. е. $C = 1.65 \cdot 10^{-2} \mu_B^2$. Считая, что соотношение между $\Delta\omega$ и ΔM_L^2 остается неизменным в ряду родственных материалов для сходных магнитообъемных эффектов, и зная величину магнитного момента в основном состоянии, можно получить температурный ход амплитуды ЛСП в MnAs_{0.92}P_{0.08} или в другом конкретном соединении этой системы в области концентраций, близкой к MnAs. Оцененный таким образом ход $M_L(T)$, нормированный при низких температурах в соответствии с [12], вполне удовлетворительно согласуется с данными нейтронографии [11, 12] (рис. 1, кривая 2). Результаты недавних экспериментов по парамагнитному рассеянию нейтронов в сплавах системы MnAs_{1-t}P_t [15] подтверждают это согласие. Следует заметить, что расхождение между кривыми 1 и 2 на рис. 1 отчасти может быть вызвано выбором нормировки интегральной интенсивности парамагнитного диффузного рассеяния. Так, например, в [15] интенсивность в высокотемпературной области нормируется на $S = 1.85$ (S — спиновое число, оцененное из закона Кюри—Вейсса), что соответствует $M_L = 3.7\mu_B$. Однако авторы [13] получили для той же области концентраций $0 < t < 0.2$ значения $1.45 < S < 1.68$, причем температурный интервал измерения восприимчивости у них был существенно шире, чем в [15]. Если принять для нормировки значение $S = 1.65$, примерно соответствующее MnAs_{0.92}P_{0.08}, то при $T = 500$ К получим $M_L = 3.3\mu_B$ (магнитообъемный анализ дает $3.2\mu_B$). Кроме того, остается вопрос вообще о корректности нормировки интегральной интенсивности по эффективному парамагнитному моменту при определении амплитуды ЛСП в металлических сплавах.

Яркой демонстрацией возможности предлагаемого эмпирического подхода служит оценка вариации M_L в MnAs при фазовом переходе (ФП) 1-го рода из ферромагнитного ФМ(В8₁) в парамагнитное ПМ(В31) состояние. Ранее путем строгого разделения вкладов установлено, что большие магнитообъемные эффекты в этом соединении имеют в основном обменно-стрикционную природу (т. е. соответствуют второму члену в соотношении (1)) [5, 6]. Изменение величины локального магнитного момента ΔM_L при фазовом переходе не превышает $0.14\mu_B$, если считать, что выше

температуры Кюри T_c момент в соответствии с нейтронографией равен $3.1 \mu_B$ [11]. Оценка с использованием полученной выше константы C дает $\Delta M_L \approx 0.19 \mu_B$ и $M_L(T_c + \delta T) \approx 3.0 \mu_B$ (δT мало), т. е. достаточно хорошее согласие с другими методами получается даже в том случае, когда ω^{band} не является основным вкладом в магнитообъемный эффект.

Другие примеры оценки изменения M_L при различных ФП 1-го рода в интерметаллических соединениях приведены в таблице вместе с данными нейтронографии (в скобках). Здесь T_k — температура перехода, $\Delta \omega(T_k) = \omega(T_k - \delta T) - \omega(T_k + \delta T)$, АФ — антиферромагнитная структура, ДС_a и ДС_c — двойные спирали a - и c -типов. В последнем столбце собраны ссылки на работы, содержащие необходимую для анализа информацию и результаты нейтронографии. При определении $M_L(T_k \pm \delta T)$, кроме

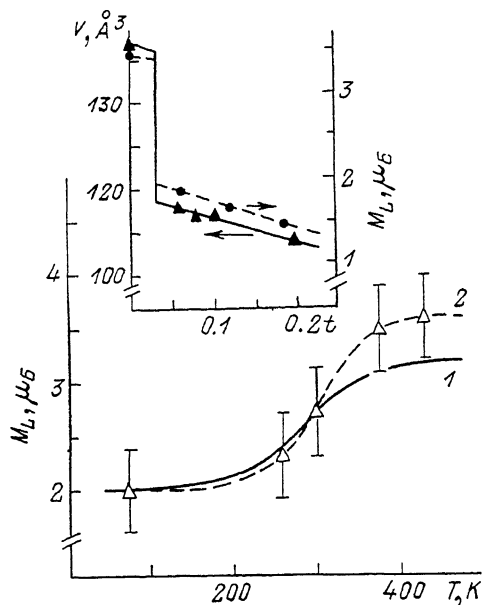


Рис. 1. Зависимость M_L от температуры в $\text{MnAs}_{0.92}\text{P}_{0.08}$.

1 — настоящая работа, 2 — данные нейтронографии [11, 12]. На вставке — объем элементарной ячейки и амплитуда локального магнитного момента для сплавов системы $\text{MnAs}_{1-t}\text{P}_t$ при низких температурах.

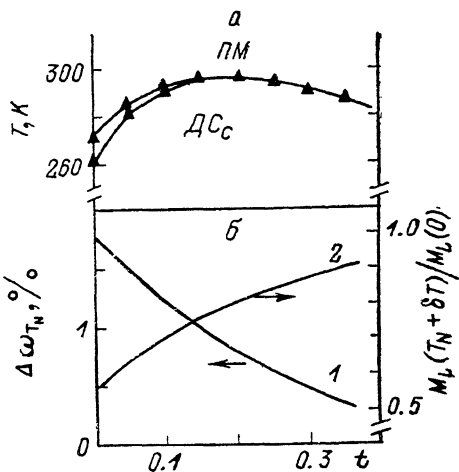


Рис. 2. Магнитная фазовая диаграмма системы $\text{Sr}_{1-t}\text{Mn}_t\text{As}$ (а). Скачок объема при фазовом переходе порядок—беспорядок и относительная величина локального магнитного момента выше T_N .

$\Delta \omega(T_k)$, учитывался также магнитообъемный эффект в интервале $0 < T < T_k$, который иногда весьма значителен (например, в MnAs). Как видно из таблицы, во всех случаях, когда имеется возможность сопоставления с литературными данными, согласие вполне удовлетворительное.

Поскольку поведение ЛСП непосредственно связано с характером электронных состояний, изучая изменение M_L в ряду твердых растворов, можно выявить тенденции этих состояний к локализации или коллективизации, что важно для понимания природы многих физических явлений. В качестве примера рассмотрим систему $\text{Sr}_{1-t}\text{Mn}_t\text{As}$, магнитная фазовая диаграмма которой со стороны SrAs приведена на рис. 2, а. Как известно, в области $0 \leq t < 0.6$ ниже температуры магнитного упорядочения реализуется магнитная структура ДС_c с параметрами, слабо зависящими от состава [21]. Переход в парамагнитное состояние для $t < 0.3$ является переходом 1-го рода и сопровождается скачком объема, уменьшающимся с ростом t [25] (рис. 2, кривая 1). При этом тенденции в изменении кристаллографических параметров аналогичны наблюдаемым в SrAs ; следовательно, для оценки вариации M_L при переходе можно воспользоваться найденной для него нормировочной константой. Результат представлен кривой 2 на рис. 2. Видно, что с ростом t отношение величин локальных

моментов в парамагнитном (вблизи температуры Нееля) и в основном состояниях приближается к единице, т. е. к значению, соответствующему локализованным магнитным моментам. Вывод об увеличении степени локализации электронных состояний при переходе от CrAs к MnAs подтверждается измерениями теплоемкости, а именно магнитная энтропия, связанная с переходом в парамагнитное состояние, составляет по сравнению с ожидаемой для локализованных моментов 35, 70 и 80 % соответственно для CrAs, $Mn_{0,63}Cr_{0,37}As$ и MnAs [25].

Л и т е р а т у р а

- [1] Мория Т. // УФН. 1981. Т. 135. № 1. С. 117—170.
- [2] Kakehashi Y. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. N 11. P. 7482—7483.
- [3] Takahashi Y., Moriya T. // J. Phys. Soc. Jap. 1983. V. 52. N 12. P. 4342—4348.
- [4] Shiga M. // J. Phys. Soc. Jap. 1981. V. 50. N 8. P. 2573—2580.
- [5] Грибанов И. Ф., Завадский Э. А. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 3. С. 949—952.
- [6] Gribanov I. F., Zavadskii E. A. // Phys. St. Sol. (b). 1987. V. 142. N 1. P. 559—568.
- [7] Moriya T., Usami K. // Sol. St. Commun. 1980. V. 34. N 2. P. 95—99.
- [8] Kaizer A. B. // JMMM. 1984. V. 43. N 2. P. 213—216.
- [9] Fawcett E., Kaizer A. B., White G. K. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. N 9. P. 6248—6257.
- [10] Matsunaga M., Ishikawa Y., Nakajima T. // J. Phys. Soc. Jap. 1982. V. 51. N 4. P. 1153—1161.
- [11] Schwartz L., Hall E., Felcher G. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. N 4. P. 1621—1622.
- [12] Haneda S., Kazama N., Yamagushi Y., Watanabe H. // J. Phys. Soc. Jap. 1977. V. 42. N 1. P. 31—35.
- [13] Suzuki T., Ido H. // J. Phys. Soc. Jap. 1982. V. 51. N 10. P. 3149—3156.
- [14] Грибанов И. Ф. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 4. С. 977—982.
- [15] Andresen A. F., Fjellvag H., Steinsvoll O. et al. // JMMM. 1986. V. 62. N 2. P. 241—246.
- [16] Wada H., Nakamura H., Fukami E. et al. // JMMM. 1987. V. 70. N 1—3. С. 17—19.
- [17] Deportes J., Ouladdiaf B., Ziebeck K. R. A. // JMMM. 1987. V. 70. N 1—3. P. 14—16.
- [18] Coey J. M. D., Brusetti R., Kallel A. et al. // Phys. Rev. Lett. 1974. V. 32. N 22. P. 1257—1260.
- [19] Sparks J. T., Komoto T. // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. N 4. P. 1191—1192.
- [20] Zieba A., Fjellvag H., Kjekshus A. // JMMM. 1987. V. 68. N 1. P. 115—132.
- [21] Fjellvag H. F., Kjekshus A. // Acta Chem. Scand. 1984. V. A38. N 1. P. 1—13.
- [22] Komada N., Westrum E. F. Jr., Fjellvag H., Kjekshus A. // JMMM. 1987. V. 65. N 1. P. 37—52.
- [23] Kallel A., Boller H., Bertant E. F. // J. Phys. Chem. Sol. 1974. V. 35. N 9. P. 1139—1152.
- [24] Kallel A., Boller H. // Sol. St. Commun. 1973. V. 12. N 7. P. 665—671.
- [25] Fjellvag H., Kjekshus A., Zieba A. // JMMM. 1987. V. 67. N 3. P. 354—364.

Донецкий физико-технический
институт АН УССР
Донецк

Поступило в Редакцию
10 мая 1988 г.
В окончательной редакции
10 августа 1988 г.