

©1994

МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА YMn_2

А. П. Возмянин, А. З. Меньшиков, А. Н. Пирогов

На основе результатов измерений магнитного упругого рассеяния нейтронов при 4.2 К проведем сравнительный анализ возможных магнитных структур в основном состоянии YMn_2 . Показано, что наименьший фактор сходимости $R = 4.3\%$ соответствует компланарной структуре, в которой взаимно перпендикулярные магнитные моменты атомов марганца лежат в слоях, параллельных базисной плоскости. При этом антиферромагнитное упорядочение спинов наблюдается только в цепочках атомов типа $\langle 101 \rangle$. Магнитная структура модулирована в этом направлении с $\lambda \simeq 709$ АА и описывается волновым вектором $\mathbf{k} = (2\pi/a)(1 + 2\mu, 0.1 + 2\mu)$ с $2\mu = 0.0077$. Такая геликоида относится к типу скошенной спирали (SS) и соответствует наблюдаемым тетрагональным и ромбоэдрическим искажениям кубической решетки, возникающим при фазовом переходе I рода в YMn_2 .

Интерметаллическое соединение YMn_2 с кристаллической структурой $C15$ фаз Лавеса обладает ярко выраженным фазовым переходом I рода при температуре $T_s \simeq 100$ К. Этот переход сопровождается значительным изменением объема химической ячейки ($\Delta V/V \simeq 4.2\%$) [1,2], а также появлением антиферромагнитного упорядочения, сопровождаемого тетрагональными [3] и ромбоэдрическими [4] искажениями кубической решетки.

В первой работе [5], посвященной изучению магнитной структуры YMn_2 , основное магнитное состояние этого соединения описывалось как коллинеарный антиферромагнетик с направлением магнитных моментов вдоль одной из пространственных диагоналей типа $\langle 111 \rangle$. В последующем было найдено [6], что эта структура является модулированной вдоль оси a . Более того, в работе [7] достаточно хороший R -фактор был получен для структуры с направлением магнитных моментов по двум пространственным диагоналям типа $\langle 111 \rangle$. Однако все эти структуры, находясь в соответствии с наличием ромбоэдрических искажений решетки, противоречили большим тетрагональным искажениям кубической решетки ($\Delta c/c \simeq 10^{-3}$), существование которых было подтверждено в недавних подробных исследованиях [8]. В связи с этим в настоящей работе была поставлена задача провести более подробное изучение возможных типов магнитного упорядочения в YMn_2 с целью выявления магнитной структуры с наименьшим R -фактором, удовлетворяющей тетрагональным искажениям кубической решетки.

Для получения надежных данных об интегральных интенсивностях магнитных рефлексов, а также для выявления расщепления отражения

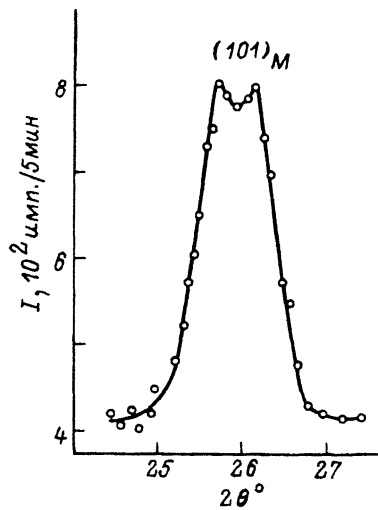


Рис. 1. Участок нейтронограммы YMn_2 области магнитного рефлекса (101).

(101), не наблюдавшегося в нашем предыдущем исследовании [7], были предприняты меры по улучшению разрешающей способности дифрактометра, установленного на одном из каналов реактора ИВВ-2М. Хорошо коллимированный пучок нейтронов с $\lambda = 2.42 \text{ \AA}$ был получен отражением от двух монокристаллов германия. Нейтрон-дифракционные измерения проводили на свежеприготовленном сплаве YMn_2 при 4.2 К. Они подтвердили существование расщепления рефлекса (101) (рис. 1), обнаруженного ранее в работе [6]. Предварительно на этом образце рентгенографическим методом было показано также существование тетрагональных искажений при $T < T_s$, но величина этих искажений $1 - c/a \simeq 2.3 \cdot 10^{-3}$ была недостаточна для объяснения расщепления, наблюдавшегося на магнитном отражении (101). Это означало, что на месте рефлекса (101) существует два сателлита, свидетельствующие о наличии длинно-периодической модулированной структуры в YMn_2 , которая должна описываться нелифшицевской звездой волнового вектора \mathbf{K} . Поскольку расщепление рефлекса (101) мало, такой волновой вектор можно представить как сумму волнового вектора соизмеримой структуры \mathbf{K}_0 и волнового вектора ее модуляции $\delta\mathbf{k}$

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \delta\mathbf{k},$$

где

$$\delta\mathbf{k} \ll \mathbf{k}_0.$$

Исходя из этого, использованную здесь процедуру расшифровки магнитной структуры YMn_2 можно разделить условно на два этапа. На первом этапе был проведен численный анализ возможных магнитных структур, у которых магнитные моменты атомов марганца были направлены либо по пространственным диагоналям типа $\langle 111 \rangle$ («пространственные» структуры), либо по направлениям типа $\langle 100 \rangle$ или $\langle 110 \rangle$ («планарные» структуры). На втором этапе соизмеримая магнитная структура с наименьшим R -фактором была подвержена модуляции в соответствии с найденными из величины расщепления рефлекса (101) ее параметрами.

1. Вычисления

Численные расчеты проекций магнитных моментов марганца на оси a , b и c элементарной ячейки для всех модельных структур были осуществлены путем минимизации функционала

$$\Phi = \sum_{hkl} w(hkl)(I_{\text{эксп}}^2 - I_{\text{расч}}^2)^2, \quad (1)$$

где $w(hkl)$ — весовой множитель; $I_{\text{эксп}}$, $I_{\text{расч}}$ — экспериментально определенные и теоретически вычисленные для ионной модели интенсивности отражений с индексами (hkl) соответственно. Все расчеты выполнены по одной программе с использованием магнитного форм-фактора для иона Mn^{++} [9].

Как видно из табл. 1, численные расчеты всех «пространственных» структур, в которых магнитные моменты располагались вдоль одной (структура I из работы [4]), двух (структура II из работы [7]) или четырех (структура III, предложенная в настоящей работе) диагоналей типа $\langle 111 \rangle$, привели к одному и тому же результату как по интенсивностям, так и по фактору сходимости $R = 5.4\%$. В тоже время модельные «планарные» структуры оказались различными по R -фактору для случая расположения спинов вдоль одного (структура IV) или двух направлений (структуры V–VI) типа $\langle 100 \rangle$ или $\langle 110 \rangle$. В последнем случае наблюдался наименьший фактор сходимости $R = 4.3\%$. Такой же фактор оказался и у структуры с произвольным направлением магнитных моментов по отношению к кристаллографическим осям, но с сохранением взаимно перпендикулярного расположения спинов (структура VII). При этом величина магнитного момента марганца оказалась равной $\mu_{Mn} = 2.6\mu_B$ (табл. 1).

Пространственное изображение «планарной» магнитной структуры с наименьшим R -фактором представлено на рис. 2 для случая расположения магнитных моментов по направлениям типа $\langle 110 \rangle$, а проекция этой структуры на плоскость (001) показана на рис. 3. Особенность ее состоит в том, что антиферромагнитное упорядочение спинов реализуется в цепочках атомов, совпадающих с кристаллографическими направлениями типа $\langle 101 \rangle$ и $\langle \bar{1}01 \rangle$ (линии CC' и DD' на рис. 3). Энергия обменного взаимодействия между спинами атомов, находящихся в соседних цепочках, равна нулю, поскольку все спины, лежащие в слоях, параллельных плоскости (001) , образуют угол, равный 90° (линии AA' и BB' на рис. 3).

Из рис. 2, где отмечены номера атомов, расположенных в 16 d -позициях, следует, что

$$\begin{aligned} S_1 &= -S_5 = S_9 = -S_{13}, \\ S_2 &= -S_6 = S_{10} = -S_{14}, \\ S_3 &= -S_7 = S_{11} = -S_{15} = -S_1, \\ S_4 &= -S_8 = S_{12} = -S_{16} = -S_2. \end{aligned} \quad (2)$$

Сравнение результатов расчета интенсивностей магнитных отражений на нейтронограммах для различных моделей магнитной структуры YMn_2 с результатами эксперимента

2Θ , град	hkl	Эксперимент	«Простран- ственная структура»	«Планарная структура»		Модулиро- ванная структура
		$I_{\text{эксп}}$	$I_{\text{расч}}(I-III)$	$I_{\text{расч}}(IV)$	$I_{\text{расч}}(V-VII)$	$I_{\text{расч}}(VIII)$
13.0	100	0	0	0	0	0
18.4	101	1542(1684)*	1441(1688)	1770	1537	1534
22.6	111	0	0	0	0	0
26.1	200	0	0	0	0	0
29.3	210	1795(2263)	1810(2120)	1784	1801	1798
32.2	211	683(712)	698(816)	290	579	578
37.3	220	0	0	0	0	0
39.7	221	0	0	0	0	0
	300					
41.9	310	370(448)	310(364)	378	331	330
44.1	311	0	0	0	0	0
46.1	222	0	0	0	0	0
48.1	320	338(355)	386(453)	136	317	316
50.1	321	307(335)	334(392)	268	323	322
53.8	400	0	0	0	0	0
55.6	322	0	0	0	0	0
	410					
57.3	330	168	148	58	127	127
	411					
59.1	331	0	0	0	0	0
60.8	420	0	0	0	0	0
62.4	421	285	275	234	288	288
64.1	332	57	62	44	62	61
		$R, \%$	5,4(8,5)	19,0	4,3	4,3
		μ, μ_B	2,7(2,9)	2,5	2,6	2,6

* В скобках приведены интенсивности отражений, полученные нами на основе данных о структурных факторах этих отражений [6] для условий нашего эксперимента, а также R -фактор и магнитный момент атома Mn для моделей I-III, следующие из этих интенсивностей.

Тогда компоненты волнового вектора магнитной структуры $\mathbf{k}_0 = (2\pi/a)(U, V, W)$ можно определить из системы трех уравнений с тремя неизвестными (U, V, W)

$$S_5 = S_1 \exp \left\{ i \frac{2\pi}{a} (U, V, W) a \left(0, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right) \right\},$$

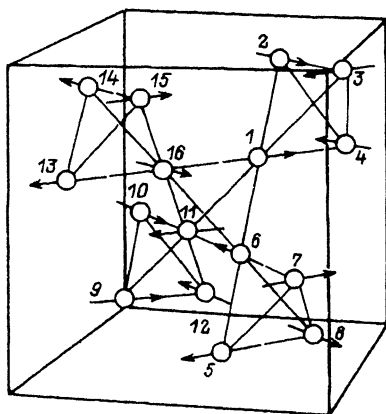


Рис. 2. Взаимная ориентация магнитных моментов в модельной соизмеримой магнитной структуре YMn_2 для случая расположения магнитных моментов марганца вдоль направлений типа $\langle 110 \rangle$.

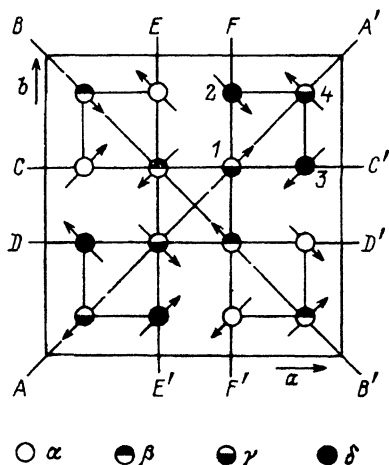


Рис. 3. Проекция магнитной структуры (рис.2) на базисную плоскость. $z = c/8$ (α), $3c/8$ (β), $5c/8$ (γ), $7c/8$ (δ).

$$S_9 = S_1 \exp \left\{ i \frac{2\pi}{a} (U, V, W) a \left(-\frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2} \right) \right\},$$

$$S_{13} = S_1 \exp \left\{ i \frac{2\pi}{a} (U, V, W) a \left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 0 \right) \right\}. \quad (3)$$

Эта система в первой зоне Бриллюэна имеет шесть решений

1.	$U = 1,$	$V = 0,$	$W = 1,$	(4)
2.	$U = 1,$	$V = 0,$	$W = -1,$	
3.	$U = -1,$	$V = 0,$	$W = 1,$	
4.	$U = -1,$	$V = 0,$	$W = -1,$	
5.	$U = 0,$	$V = 1,$	$W = 0,$	
6.	$U = 0,$	$V = -1,$	$W = 0$	

Так как все решения эквивалентны между собой, достаточно ограничиться первым из них

$$\mathbf{k}_0 = 2\pi/a(1, 0, 1). \quad (5)$$

Согласно Ковалеву [10], волновой вектор \mathbf{k}_0 принадлежит звезде $\{\mathbf{k}_{10}\}$ с лучами

$$\mathbf{k}_{01} = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2), \quad \mathbf{k}_{02} = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3), \quad \mathbf{k}_{03} = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$$

и с точностью до вектора \mathbf{b}_2 совпадает с лучом \mathbf{k}_{02}

$$\mathbf{k}_0 = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3) + \mathbf{b}_2 \quad (6)$$

Базисные функции неприводимых представлений группы O_h^7 на позиции 16 (d) для звезды волнового вектора $\mathbf{k}_{02} = 1/2 \cdot (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3)$, использованные для построения магнитной структуры

Неприводимые представления	Атом			
	1	2	3	4
τ'_2	010	0 $\bar{1}$ 0	0 $\bar{1}$ 0	010
τ_3	000	101	000	$\bar{1}$ 0 $\bar{1}$
	10 $\bar{1}$	000	$\bar{1}$ 01	000
τ_4	101	000	$\bar{1}$ 0 $\bar{1}$	000
	000	10 $\bar{1}$	000	$\bar{1}$ 01

Здесь \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 и \mathbf{b}_3 являются основными векторами обратной решетки, построенной для ГЦК-решетки Γ_c^+ .

Базисные функции неприводимых представлений τ'_2 , τ_3 и τ_4 для луча \mathbf{k}_{02} , рассчитанные в [11], приведены в табл. 2. Магнитная структура (рис. 2,3) может быть представлена в виде следующей комбинации магнитных мод:

$$\psi^{\tau'_2} + \frac{1}{2}(\psi^{\tau_3} + \psi^{\tau_4}) \quad (7)$$

и записана в виде

$$1-(110), \quad 2-(1\bar{1}0), \quad 3-(\bar{1}\bar{1}0), \quad 4-(\bar{1}10).$$

Как отмечалось выше, интенсивности магнитных отражений на нейтронограмме YMn_2 не зависят от ориентации магнитных моментов атомов относительно кристаллографических осей. Поэтому в общем случае магнитная структура может быть записана через угол α между магнитным моментом первого атома Mn и осью a

$$1.\alpha, \quad 2.\alpha \mp \pi/2, \quad 3.\alpha \pm \pi, \quad 4.\alpha \pm \pi/2. \quad (8)$$

Наличие расщепления магнитного рефлекса указывает на существование модуляции соизмеримой структуры. Волновой вектор $\delta\mathbf{k}$ этой модуляции является лучом $\delta\mathbf{k}_2 = \mu(\mathbf{b}_1 + 2\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$ звезды $\{\mathbf{k}_4\}$ [10]. Используя известные соотношения между параметрами прямой и обратной решеток, можно получить

$$\delta\mathbf{k} = \frac{2\pi}{a}(2\mu, 0, 2\mu). \quad (9)$$

Следовательно, полный волновой вектор несоизмеримой магнитной структуры запишется следующим образом:

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{a}(1 + 2\mu, 0, 1 + 2\mu). \quad (10)$$

Из данных по расщеплению рефлекса (101) следует, что $2\mu = 0.0077$. Это соответствует $|\delta\mathbf{k}| = (2\pi/a) \cdot 2\mu\sqrt{2} \simeq 0.0089 \text{ \AA}^{-1}$ и периоду спирали $\lambda = 2\pi/|\delta\mathbf{k}| \simeq 709 \text{ \AA}$.

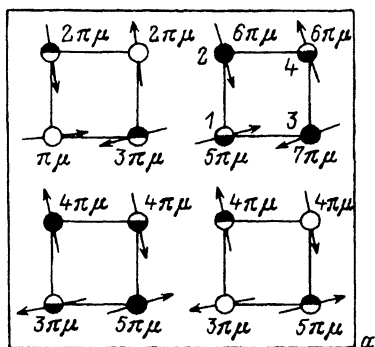


Рис. 4. Фазовые соотношения между атомными спинами для несоизмеримой магнитной структуры YMn_2 .

Соотношение интенсивностей магнитных отражений, состоящих только из спутников, свидетельствует о том, что магнитные моменты атомов Mn в YMn_2 образуют моделированную магнитную структуру типа спирали. В этой спирали магнитные моменты марганца совершают повороты в базисной плоскости вокруг оси C' . При этом ось спирали m и вектор модуляции несоизмеримой структуры δk не совпадают друг с другом, а потому подобная геликоида относится к типу скошенной спирали SS [12].

В случае несоизмеримой магнитной структуры, в которой, как известно, элементарная магнитная ячейка отсутствует, ее модуляция может быть описана следующим фазовым соотношением:

$$S_\nu = S_{0\nu} \exp(i\Phi_\nu), \quad (11)$$

где $S_{0\nu}$ — спин ν -го атома в соизмеримой структуре; S_ν — спин того же атома в модулированной структуре; $\Phi_\nu = (\delta k \cdot t_\nu)$ — фаза, которую приобретает ν -й атом в результате модуляции структуры; $\delta k = (4\pi\mu/a)(1, 0, 1)$ — волновой вектор модуляции; $t_\nu = a(x_\nu, y_\nu, z_\nu)$ — радиус-вектор, характеризующий положение ν -го атома в кристалле.

Воспользовавшись этим соотношением, вычислим, например, фазу Φ_ν , которую приобретает вследствие модуляции каждый спин в пределах элементарной ячейки соизмеримой структуры. Ее значения представлены на рис. 4. Видно, что в направлениях $t_a = a(1, 0, 0)$ и $t_c = a(0, 0, 1)$ дополнительный поворот осуществляется на угол $4\pi\mu = 3^\circ$, а при трансляции вдоль $t_{ac} = a(1, 0, 1)$ этот поворот в два раза больше. В то же время никакого накопления фазы не наблюдается при трансляции вдоль направлений $\langle \bar{1}, 0, 1 \rangle$ и $\langle 0, 1, 0 \rangle$, поскольку они перпендикулярны волновому вектору и лежат в плоскости, параллельной фронту спиновой модуляции.

Из представленных результатов следует вывод, что в реальном магнитном кристалле YMn_2 в случае волнового вектора $k(2\pi/a)(1+2\mu, 0, 1+2\mu)$ направления $\langle 101 \rangle$ и $\langle 011 \rangle$ не эквивалентны. Чтобы они были тождественны, кристалл должен разбиваться на домены, в каждом из которых направление волнового вектора определяется одним из решений выше рассмотренной системы уравнений (для определения k_0).

Результаты минимизации функционала (1) с учетом выражения для интенсивности спутников [11] (вариант VIII в табл. 1) приводит к R -фактору, совпадающему с таковым для соизмеримой структуры. Этот вывод следует из независимости интенсивности рефлексов от

угла поворота магнитных моментов атомов Mn при условии, что они остаются в базисной плоскости и отклонение угла между ними от прямого, возникающее при модуляции, не очень велико (на расстояниях порядка параметра элементарной ячейки).

2. Обсуждение

Обсудим теперь взаимосвязь расшифрованной здесь магнитной структуры с искажениями кубической решетки, возникающими при фазовом переходе I рода YMn_2 из парамагнитного состояния в магнитоупорядоченное. Эти искажения можно разделить на изотропные и анизотропные. Первые из них на порядок величины больше вторых.

Естественно, что представленная здесь несоизмеримая магнитная структура YMn_2 согласуется с анизотропными (тетрагональными) искажениями решетки, поскольку в этой структуре магнитные моменты атомов марганца лежат в базисной плоскости, а направление $\langle 001 \rangle$ является осью спирали. Существование антиферромагнитного взаимодействия между атомами марганца в цепочках типа $\langle 101 \rangle$ является также причиной неэквивалентности осей a и b и приводит к дополнительному ромбоэдрическому искажению, имеющему место в этой структуре [4]. Однако следует заметить, что наблюдаемые тетрагональные искажения ($\Delta c/c \simeq 10^{-3}$) являются достаточно большими для того, чтобы утверждать однозначно о магнитоэлектрической природе этих искажений. Как правило, для переходных металлов магнитообъемные эффекты существенно меньше (на порядок и более), поэтому, возможно, магнитное упорядочение является результатом изменения симметрии кристаллической решетки и соответственно электронно-энергетического спектра при фазовом переходе I рода, обусловленного «немагнитной» природой.

Обратим также внимание на то обстоятельство, что R -фактор «пространственных» магнитных структур отличается от наименьшего R -фактора для «планарных» структур всего на $\sim 1\%$. Казалось бы, эти структуры могут быть и вырожденными по энергиям и могут сосуществовать между собой. Однако, как показал Вильян [13], неискаженный тетраэдр является полностью фрустрированным и потому в кубической решетке $C15$ невозможно существование антиферромагнитного порядка. Действительно, в сплавах $(Y_{1-x}Lu_x)Mn_2$, где удается избежать структурного перехода, никаких признаков магнитного упорядочения по данным нейтронографии не наблюдается [14].

Авторы весьма признательны В.Н.Сыромятникову за полезные замечания при обсуждении данной работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (93-02-2808).

Список литературы

- [1] Nakamura Y. // J. Magn. Magn. Mater. 1983. V. 31-34. P. 829-834.
- [2] Shiga M., Wada H., Nakamura Y. // J. Magn. Magn. Mater. 1983. V. 31-34. P. 119-120.
- [3] Гайдукова И.Ю., Маркосян А.С. // ФММ. 1982. Т. 54. С. 2522-2524.
- [4] Tagawa Y., Sakurai J., Kamura Y., Wada H., Shiga M., Nakamura Y. // J. Phys. Soc. Japan. 1985. V. 54. P. 591-597.
- [5] Nakamura Y., Shiga M., Kowano S. // Physica B. 1983. V. 120. P. 212-218.

- [6] Ballon R., Deportes J., Lemaire R., Nakamura Y., Ouladdia B. // J. Magn. Magn. Mater. 1987. V. 70. P. 129-133.
- [7] Gaidukova I.Yu., Kelarev V.V., Markosian A.S., Menshikov A.Z., Pirogov A.N. // J. Magn. Magn. Mater. 1988. V. 72. P. 357-359.
- [8] Cywinski R., Kilcoyne S.H., Scott C.A. // J. Phys.: Condens. Matter. 1991. V. 3. P. 6473-6485.
- [9] Corlias L., Elliott N., Hastings J. // Phys. Rev. 1956. V. 104. P. 924-928.
- [10] Ковалев О.В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. М.: Наука, 1986. 367 с.
- [11] Изюмов Ю.А., Найш В.Е., Озеров Р.П. Нейтронография магнетиков. М.: Атомиздат, 1981. 311 с.
- [12] Изюмов Ю.А. Дифракция нейтронов на длиннопериодических структурах. М.: Энергоиздат, 1987. 198 с.
- [13] Villain J. // Z. Phys. B. 1979. V. 33. N 1. P. 31-42.
- [14] Гайдукова И.Ю., Дубенко И.С., Левитин Р.З., Маркосян А.С., Пирогов А.Н. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. С. 234-242.

Институт физики металлов УрО РАН
Екатеринбург

Поступило в Редакцию
19 июля 1993 г.