

537.61

ЗОННЫЙ МЕТАМАГНЕТИЗМ

Р. З. Левитин, А. С. Маркосян

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	623
2. Теория Стонера и зонный метамагнетизм (феноменологическое описание)	625
2.1. Магнетизм коллективизированных электронов в модели Стонера. 2.2. О возможности возникновения ферромагнетизма в зонном парамагнетике в магнитном поле. 2.3. Теория зонного метамагнетизма. 2.4. Учет флуктуации.	
3. Метамагнетизм парамагнетиков во внешнем магнитном поле: экспериментальные данные и зонные расчеты	632
3.1. Особенности парамагнитного поведения зонных метамагнетиков. 3.2. Зонный метамагнетизм в системе $\text{Co}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$. 3.3. Зонный метамагнетизм в фазах Лавеса $\text{R}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Lu}$). 3.4. Термически индуцированный ферромагнетизм в зонных системах с парамагнитным основным состоянием.	
4. Метамагнетизм в многоподрешеточных магнетиках	643
4.1. Зонный метамагнетизм в эффективном поле. 4.2. Фазы Лавеса RCo_2 (R — магнитная редкая земля). 4.3. Системы на основе ThCo_3 и CeCo_3 . 4.4. Некоторые другие случаи зонного метамагнетизма в эффективном поле.	
5. Заключение	653
Список литературы	654

1. ВВЕДЕНИЕ

Для описания свойств магнетиков в настоящее время используются два полярных теоретических подхода. Один из них, впервые предложенный Гейзенбергом¹, исходит из того, что носители магнитного момента (магнитные электроны) локализованы, и их энергетический спектр описывается квантовой статистикой Больцмана. Согласно другой модели (она получила название модели Стонера по имени автора, рассмотревшего ее наиболее последовательно)² считается, что магнитные электроны коллективизированы и подчиняются статистике Ферми — Дирака. Применение той или другой модели для описания свойств конкретного магнетика зависит от его энергетической структуры. Если ширина электронных уровней в кристалле много меньше, чем энергетическое расстояние между ними, то «работает» модель локализованных моментов Гейзенберга; если же расстояние между электронными уровнями в кристалле сравнимо с шириной этих уровней, то магнитные свойства описываются зонной моделью.

Хотя зонная модель магнетизма была сформулирована почти одновременно с моделью локализованных магнитных моментов, долгое время магнитные свойства магнетиков интерпретировались почти исключительно в модели Гейзенберга. Это обусловлено тем, что модель Стонера в ее первоначальном виде была предложена для простейшего приближения, в рамках которого магнитные электроны в кристалле рассматривались как почти свободные, и в ней не учитывались коллективные возбуждения. Это, конечно, совершенно нереалистично для подавляющего большинства магнетиков *).

*) Интересно отметить, что сам Стонер прекрасно понимал приближенность такого подхода. В своей основополагающей работе² он писал: «Из-за особенностей формы электронных энергетических зон нельзя утверждать, что результаты применимы к любому

В последние 10—15 лет ситуация резко изменилась. Различными методами была определена зонная структура многих d-металлов и сплавов и проведены расчеты их магнитных свойств в модели коллективизированных электронов при учете реальной зонной структуры и спин-волновых возбуждений. Существенный прогресс был достигнут с развитием методов расчета эффектов, обусловленных флуктуациями спиновой плотности (теория ферми-жидкости³, метод функционального интеграла⁴ и т. д.) в зонных магнетиках.

Все это привело к тому, что зонная модель является в настоящее время общепринятой моделью d-магнетиков и широко применяется для описания магнитных свойств d-металлов, сплавов и интерметаллидов.

Одной из важных особенностей модели коллективизированных электронов, по настоящему осознанной лишь в самое последнее время, является то, что свойства зонного магнетика чрезвычайно сильно зависят от особенностей структуры d-зоны. Например, в простейшем приближении среднего поля (т.е. даже без учета спин-флуктуационных эффектов) удается при соответствующем выборе зависимости плотности d-состояний от энергии описать кюри-вейссовское поведение парамагнитной восприимчивости и получить близкие к экспериментальным значения температур Кюри некоторых d-металлов и сплавов⁵ (объяснить эти факты в рамках простейшей модели Стонера не удавалось). В аналогичном приближении находит качественное объяснение и такое необычное явление, как существование зонного ферромагнетизма в температурном интервале между двумя парамагнитными фазами (термически индуцированный ферромагнетизм)⁶.

Специфическим проявлением зонной природы магнетизма, впервые теоретически рассмотренным Вольфартом и Роудсом⁷, является метамагнетизм коллективизированных электронов (зонный метамагнетизм парамагнетиков). Авторы⁷ показали, что возможна ситуация, когда в магнитном поле (внешнем или эффективном) парамагнитная система зонных электронов скачком перейдет в ферромагнитное состояние *). В дальнейшем теоретические представления о зонном метамагнетизме были значительно углублены и, главное, это явление было обнаружено экспериментально.

В данном обзоре мы попытались систематизировать имеющиеся в литературе сведения о зонном метамагнетизме, как теоретические, так и экспериментальные. Нам представляется, что такая систематизация весьма полезна, так как зонный метамагнетизм не только интересен сам по себе, но, кроме того, исследования этого явления позволяют глубже понять некоторые аспекты зонной теории магнетизма, раскрыть заключенные в ней возможности описания различных необычных эффектов, наблюдаемых в экспериментах.

Обзор строится следующим образом. Сначала в рамках приближения Стонера формулируются основные положения теории зонного магнетизма. Далее качественно рассматриваются условия, когда в этой модели возможно явление зонного метамагнетизма. Количественные соотношения для условий возникновения и характеристика зонного метамагнетизма приводятся для случая слабого зонного магнетизма. Кратко обсуждается роль спин-флуктуационных эффектов. Затем последовательно излагаются данные по зонному метамагнетизму в электронных парамагнетиках и обсуждаются особенности магнитного поведения магнитоупорядоченных веществ, где d-подсистема обладает метамагнитными свойствами. Приведены результаты численного расчета этого явления для некоторых интерметаллидов с учетом их конкретной зонной структуры. Рассмотрены также другие эффекты, близкие по своей природе к зонному метамагнетизму.

реальному ферромагнетизму ... Трудно сказать, насколько можно обобщить полученные в таком приближении [приближении свободных электронов] результаты ... Во всяком случае, для каждого конкретного металла надо иметь свой конкретный вид зоны».

*) Обращаем внимание на качественное отличие понятия зонного метамагнетизма от понятия метамагнетизма в модели локализованных моментов, где метамагнитный переход — это переход в поле из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние.

2. ТЕОРИЯ СТОНЕРА И ЗОННЫЙ МЕТАМАГНЕТИЗМ (ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ)

2.1. Магнетизм коллективизированных электронов в модели Стонера

В зонной теории магнетизма рассматривается система коллективизированных электронов. Намагниченность в такой системе возникает в результате того, что в магнитном поле энергия электронов со спинами, ориентированными вдоль поля (спины «+»), становится меньше энергии электронов со спинами, ориентированными против поля (спины «—»), происходит сдвиг подзон электронов со спинами «+» и «—», соответственно, вниз и вверх по энергетической шкале, и часть электронов из подзоны со спином «—» переходит в подзону со спином «+»². Введя стандартные обозначения $N_{\pm}(\epsilon)$, $n_{\pm}$ и $\zeta_{\pm}$ — плотность состояний с данной энергией ϵ , число электронов и химпотенциал в подзонах, можем записать, что намагниченность

$$M = \mu_B (n_+ - n_-), \quad (1)$$

$$n_{\pm} = \int_0^{\zeta_{\pm}} N_{\pm}(\epsilon) f_{\pm}(\epsilon) d\epsilon, \quad (2)$$

где $f_{\pm}(\epsilon)$ — функция распределения Ферми — Дирака в подзонах «+» и «—». Паулиевская восприимчивость невзаимодействующего электронного газа в стонеровском приближении равна^{3,9}

$$\chi_{\Pi}(T) = \chi_{\Pi}(0) [1 - g_A T^2 + O(T^4)]; \quad (3)$$

здесь

$$\chi_{\Pi}(0) = 2\mu_B^2 N(\epsilon_F) \quad (4)$$

— восприимчивость при абсолютном нуле. Зависимость восприимчивости от температуры в первом приближении квадратична и определяется коэффициентом g_A , равным

$$g_A = \frac{(k\pi)^2}{6} \left[\left(\frac{N'(\epsilon_F)}{N(\epsilon_F)} \right)^2 - \frac{N''(\epsilon_F)}{N(\epsilon_F)} \right]. \quad (5)$$

В формулах (4) и (5) $N(\epsilon_F)$, $N'(\epsilon_F)$ и $N''(\epsilon_F)$ — плотность состояний и ее производные на уровне Ферми ϵ_F .

Если между электронами существует обменное взаимодействие, то восприимчивость электронного газа возрастает и выражение для обменно-усиленной паулиевской восприимчивости имеет вид⁹

$$\chi(T) = \frac{\chi_{\Pi}(T)}{1 - \lambda \chi_{\Pi}(T)}, \quad (6)$$

где λ — коэффициент молекулярного поля в выражении для обменной энергии

$$F_{обм}(M) = -\frac{1}{2} \lambda M^2. \quad (7)$$

Ферромагнитное упорядочение в зонной модели будет термодинамически устойчивым, если при расщеплении подзон со спинами «+» и «—» магнитная часть свободной энергии, состоящая из обменной энергии $F_{обм}(M)$ и дополнительной кинетической энергии $F_{\kappa}(M)$,

$$F(M) = F_{\kappa}(M) + F_{обм}(M) \leq 0. \quad (8)$$

Из (8) совместно с условиями равновесия $\partial F / \partial M = 0$, $\partial^2 F / \partial M^2 \geq 0$ определяются равновесное значение намагниченности M_s (спонтанная намагниченность) и условие устойчивости ферромагнитного состояния (его называют критерием Стонера). При малом энергетическом расщеплении $\delta\epsilon$ подзон в обменном поле, когда можно считать, что

$$\begin{aligned} F_K &= \frac{1}{2} (n_+ - n_-) \delta\epsilon, \\ N(\epsilon_F) \delta\epsilon &= \frac{1}{2} (n_+ - n_-), \end{aligned} \quad (9)$$

критерий зонного ферромагнетизма Стонера принимает особенно простой вид

$$\lambda \chi_n(0) \geq 1. \quad (10)$$

Иногда его записывают через $N(\epsilon_F)$ как

$$IN(\epsilon_F) \geq 1 \quad (11)$$

($I = 2\mu_B^2 \lambda$ — параметр обмена).

Отметим, что приведенные соотношения, полученные в стонеровском приближении, во многих случаях недостаточно хорошо описывают экспериментальные данные для конкретных зонных магнетиков. Не ставя своей задачей детальный анализ модели Стонера, укажем лишь, что достигнуть значительно лучшего согласия теории с экспериментальными результатами можно, включив в $F(M)$ флуктуации спиновой плотности^{4,10}, а также приняв во внимание реальную структуру энергетической зоны^{5,11}. В частности, в⁵ показано, что даже без учета флуктуации можно объяснить сильную температурную зависимость восприимчивости в зонной модели (этот вопрос является наиболее сложным для «классической» теории Стонера) в магнетиках с сильной энергетической зависимостью плотности состояний, имеющей сингулярности вблизи энергии Ферми (например, особенность типа Ван-Хова: $\delta N'(\epsilon_0) = N'_2(\epsilon_0) - N'_1(\epsilon_0)$, $|\epsilon_0 - \epsilon_F| \approx kT$). Более того, сами флуктуации очень сильно зависят от вида $N(\epsilon)$ и, по-видимому, могут давать существенный вклад в магнитные свойства в тех же самых случаях резкой зависимости $N(\epsilon)$, при которых возникает сильная зависимость $\chi(T)$ ¹⁰.

2.2. О возможности возникновения ферромагнетизма в зонном парамагнетике в магнитном поле

Поведение зонного парамагнетика в магнитном поле зависит от формы зависимости $N(\epsilon)$ вблизи уровня Ферми. Возможна ситуация, когда внешнее магнитное поле вызывает увеличение плотности состояний на уровне Ферми. Если в такой парамагнитной системе критерий Стонера¹¹ близок к выполнению, то при сильной энергетической зависимости $N(\epsilon)$ магнитные свойства во внешнем поле могут существенно изменяться, вплоть до возникновения магнитного упорядочения.

На рис. 1 схематически показаны участки кривой $N(\epsilon)$ вблизи $\epsilon = \epsilon_F$ для некоторых характерных случаев, когда $N(\epsilon_F)$ уменьшается (случай *a*) либо увеличивается (случаи *b* — *г*) при расщеплении спиновых подзон в поле. Как видно из этого рисунка, условие

$$[N(\epsilon_F) = N_+(\epsilon_F) + N_-(\epsilon_F)]_{H=0} < [N(\epsilon_F) = N_+(\epsilon_F) + N_-(\epsilon_F)]_{H>0} \quad (12)$$

выполняется, когда функция $N(\epsilon)$ имеет положительную кривизну вблизи $\epsilon = \epsilon_F$, т. е. когда $N''(\epsilon_F) > 0$.

В магнитном поле, когда энергетические спиновые подзоны смещены друг относительно друга и значения $N_+(\epsilon)$ и $N_-(\epsilon)$ при одинаковых значениях энергии уже не равны, вместо критерия Стонера в нулевом поле (см.

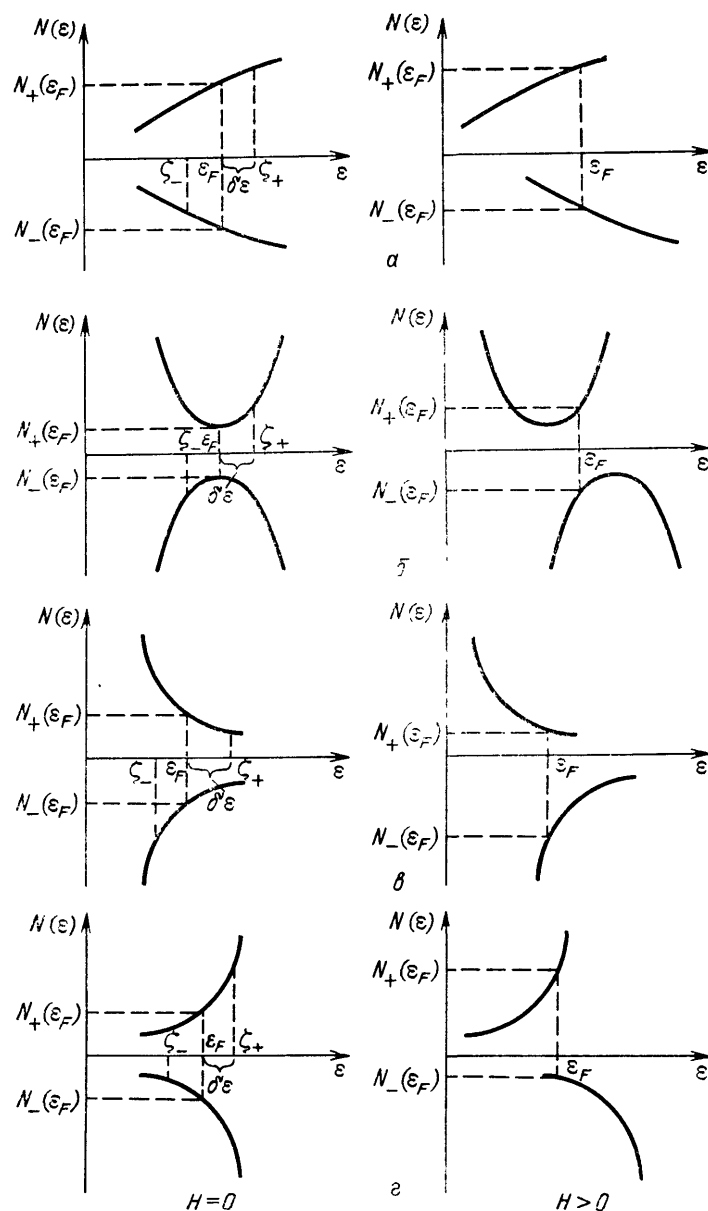


Рис. 1. Схематический вид зависимости плотности состояний от энергии $N(\epsilon)$ вблизи $\epsilon = \epsilon_F$ для случаев отрицательной кривизны $N(\epsilon)$ (а) и положительной кривизны $N(\epsilon)$ (б — г) при $H = 0$ (слева) и $H > 0$ (справа)

формулу (11)) для возникновения ферромагнетизма необходимо выполнение следующего соотношения («обобщенного» критерия Стонера)¹²:

$$I \left(\frac{1}{N_+(\epsilon_F)} + \frac{1}{N_-(\epsilon_F)} \right)^{-1} \geq 1. \quad (13)$$

Ясно, что для парамагнитной системы выполнение (13) во внешнем магнитном поле возможно, только если выполняется условие (12).

2.3. Теория зонного метамагнетизма

Наиболее просто теория зонного метамагнетизма выглядит в том случае, когда результирующее расщепление подзон много меньше их ширины, т. е. в том случае, когда применимо приближение слабого зонного магнетизма Вольфарта^{13,14}. Тогда расщепление подзон, а следовательно, и намагниченность являются малыми параметрами и, разлагая $F(M)$ в ряд по степеням M , получим для магнитной части свободной энергии

$$F(M) = \frac{(A-\lambda)}{2} M^2 + \frac{B}{4} M^4 + \frac{C}{6} M^6 - HM, \quad (14)$$

где коэффициенты разложения $A(T)$, $B(T)$, $C(T)$ определяются характеристиками кривой плотности состояний $N(\epsilon)$ вблизи уровня Ферми и могут быть представлены в виде рядов по четным степеням температуры:

$$A(T) = \chi_{\pi}^{-1}(T) = A(0) (1 + g_A T^2 + O(T^4))$$

(см. формулу (3)),

$$B(T) = B(0) (1 + g_B T^2 + O(T^4)), \quad (15)$$

$$C(T) = C(0) (1 + g_C T^2 + O(T^4)),$$

где

$$B(0) = \frac{1}{48\mu_B^4 N_F^3} \left[3 \left(\frac{N_F'}{N_F} \right)^2 - \frac{N_F''}{N_F} \right], \quad (16)$$

$$C(0) = \frac{1}{256\mu_B^6 N_F^5} \left[7 \left(\frac{N_F'}{N_F} \right)^4 - 7 \frac{N_F'^2 N_F''}{N_F^3} + \right. \\ \left. + \frac{N_F' N_F'''}{N_F^2} + \frac{2}{3} \left(\frac{N_F''}{N_F} \right)^2 - \frac{4}{15} \frac{N_F''''}{N_F} \right],$$

$$g_B = \frac{(k\pi)^2}{6[3(N_F' N_F)^2 - (N_F'' N_F)]} \left[15 \left(\frac{N_F'}{N_F} \right)^4 + \right. \\ \left. + 25 \frac{N_F'^2 N_F''}{N_F^3} + 4 \left(\frac{N_F''}{N_F} \right)^2 + 7 \frac{N_F' N_F'''}{N_F^2} - \frac{N_F''''}{N_F} \right]; \quad (17)$$

здесь символами N_F , N_F' , N_F'' , N_F''' и N_F'''' обозначены для краткости $N(\epsilon_F)$ и ее производные. Выражение для g_C весьма громоздко, и мы его не выписываем.

Критерий Стонера для возникновения слабого зонного ферромагнетизма, выведенный из (14), имеет вид

$$A(0) - \lambda \leq 0. \quad (18)$$

Род фазового перехода из ферромагнитного в парамагнитное состояние при повышении температуры определяется знаком коэффициента $B(T_c)$ (T_c — температура Кюри). Если $B(T_c) > 0$, переход в T_c является фазовым переходом второго рода, а температура Кюри определяется из условия

$$A(T_c^{\text{II}}) - \lambda = 0. \quad (19)$$

Если же $B(T_c) < 0$, этот переход становится фазовым переходом первого рода и T_c^{I} задается соотношением¹²

$$1 = 4(A(T_c^{\text{I}}) - \lambda) \left[1 - \frac{4(A(T_c^{\text{I}}) - \lambda) C(T_c^{\text{I}})}{B^2(T_c^{\text{I}})} \right]. \quad (20)$$

В случае, когда $A(0) - \lambda > 0$, зонный магнетик будет парамагнитным при 0 К.

Зависимость намагниченности от внешнего поля находится из условия минимума свободной энергии (14):

$$H = (A(T) - \lambda) M + B(T) M^3 + C(T) M^5. \quad (21)$$

Характер этой зависимости для зонного парамагнетика определяется знаками коэффициентов $A(T) - \lambda$, $B(T)$, $C(T)$ и соотношениями между их величинами. Рассмотрим, как, например, меняется восприимчивость парамагнетика в поле. Согласно (21) ее можно представить в виде⁹

$$\chi(T, H) \approx \chi(T, 0) (1 - B(T) \chi^3(T, 0)) H^2 + \dots, \quad (22)$$

где

$$\chi(T, 0) = (A(T) - \lambda)^{-1} \quad (23)$$

— обменно-усиленная восприимчивость (см. также (6)). Отсюда видно, что наряду с «тривиальным» случаем, когда восприимчивость уменьшается при возрастании поля (этот случай осуществляется, когда $B(T) > 0$), возможен рост восприимчивости зонного парамагнетика при увеличении поля. Для этого коэффициент $B(T)$ должен быть отрицателен. В последнем случае при некоторых условиях возможен переход парамагнетика во внешнем поле в ферромагнитное состояние. Анализ выражения для намагниченности (21), проведенный в работе¹⁴, показывает, что при $A(T) - \lambda > 0$, $B(T) < 0$, $C(T) > 0$ кривая намагничивания имеет S-образный вид, т. е. происходит метамагнитный переход I рода по полю из пара- в ферромагнитное состояние, если выполняется следующее условие:

$$\frac{3}{16} < \frac{(A - \lambda) C}{B^2} < \frac{9}{20}. \quad (24)$$

На рис. 2 показаны изотермы намагниченности зонного парамагнетика для различных случаев, когда намагничивание происходит метамагнитным образом и когда такой переход отсутствует. Кривая 1 здесь соответствует «нормальному» парамагнитному ходу $M(H)$, который реализуется при энергетической зависимости $N(\epsilon)$, изображенной на рис. 1, а для плотности состояний на уровне Ферми, убывающей с увеличением поля ($B(T) > 0$). Линейная зависимость $M(H)$ (кривая 2) осуществляется в том случае, когда изменение $N(\epsilon_F)$ в магнитном поле является несущественным. Наконец, кривые 3—5 изображают различные случаи, когда $B(T) < 0$ и плотность состояний на уровне Ферми растет при увеличении магнитного поля (они соответствуют зависимостям $N(\epsilon)$, показанным на рис. 1, б — г). Для всех этих случаев восприимчивость возрастает с полем, хотя скачкообразный метамагнитный переход имеет место лишь на изотерме $M(H)$, показанной кривой 5 на рис. 2. У такого парамагнетика во внешнем поле $H = H_K$ намагниченность скачком возрастает, и система переходит в ферромагнитное состояние. Обратный переход происходит с гистерезисом в поле $H'_K < H_K$. Поле H_K соответствует такому состоянию, когда свободные энергии парамагнитной и ферромагнитной фаз равны друг другу. Это поле фазового перехода, тогда как поля H'_K и H''_K являются полями лабильности парамагнитной и ферромагнитной фаз соответственно. Кривая 4 на рис. 2 показывает предельный случай $(A - \lambda) C/B^2 = 9/20$ (см. формулу (24)) зонного метамагнетизма, когда на зависимости $M(H)$ возникает перегиб. Другой предел $(A - \lambda) C/B^2 = 3/16$ условия (24) соответствует случаю, когда парамагнитная система переходит в ферромагнитное состояние при возрастании поля,

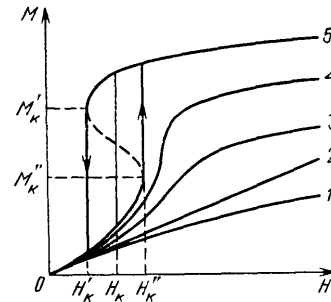


Рис. 2. Изотермы намагничивания зонного парамагнетика ($A - \lambda > 0$), описываемого уравнением (21)⁹.

1 ($B > 0$, $C > 0$), 2 ($B = 0$, $C = 0$) и 3 ($B < 0$, $C > 0$) — отсутствие метамагнитного перехода; 4 ($B < 0$, $C > 0$) — критический случай $(A - \lambda) C/B^2 = 9/20$; 5 ($B < 0$, $C > 0$) — метамагнитное поведение (штриховые линии — метастабильные состояния)

а при снятии внешнего поля, большего H_K'' , остается в магнитоупорядоченном состоянии: $H_K' < 0$, $H_K \geq 0$ (на рис. 2 этот случай не показан).

Выражения для критических полей H_K' , H_K и H_K'' и соответствующие им значения намагниченности в парамагнитном и ферромагнитном состояниях, выраженные через $A - \lambda$, B , C , даны в ¹⁴:

$$M_K'^2 = -\frac{3B}{10C} \left\{ 1 - \left[1 - \frac{20}{9} \frac{(A-\lambda)C}{B^2} \right]^{1/2} \right\} \approx \frac{A-\lambda}{3B}, \quad (25)$$

$$M_K''^2 = -\frac{3B}{10C} \left\{ 1 + \left[1 - \frac{20}{9} \frac{(A-\lambda)C}{B^2} \right]^{1/2} \right\}, \quad (26)$$

$$H_K' = \frac{2}{5} [2(A-\lambda) + BM_K'^2] M_K' \approx \frac{2}{3\sqrt{3}} \left[\frac{(A-\lambda)^3}{|B|} \right]^{1/2}, \quad (27)$$

$$H_K'' = \frac{2}{5} [2(A-\lambda) + BM_K''^2] M_K'', \quad (28)$$

$$H_K \approx \left[\frac{7}{15} (A-\lambda) + \frac{3}{20} BM_K'^2 \right] M_K' \approx \frac{5}{12\sqrt{3}} \left[\frac{(A-\lambda)^3}{|B|} \right]^{1/2}. \quad (29)$$

Приведенные формулы достаточно громоздки, и их полный анализ затруднен. Укажем только, что из (29) следует: критическое поле перехода в метамгнитное состояние тем меньше, чем больше парамагнитная восприимчивость и кривизна $N(\epsilon)$ на уровне Ферми.

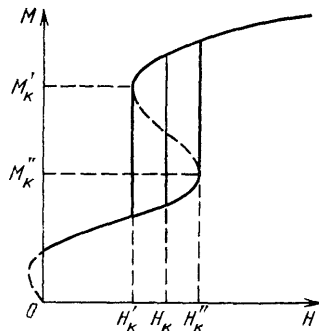


Рис. 3. Схематическая зависимость намагниченности от внешнего поля слабоферромагнитной системы, испытывающей метамгнитный переход в сильноферромагнитное состояние во внешнем магнитном поле ⁹.

Следует отметить, что в рассмотренной модели магнитные переходы I рода, индуцированные внешним полем, могут возникать и когда исходное состояние является магнитоупорядоченным $A(0) = -\lambda < 0$. Это переходы в поле из слабомагнитного в сильномагнитное состояние. Как показано в ¹⁴, для описания такого перехода нужно учесть в разложении свободной энергии (14) член $(D(T)/8) M^8$. Тогда, если $B > 0$, $C < 0$ и $D > 0$, при определенном соотношении между величинами этих коэффициентов такой переход будет фазовым переходом I рода. Поведение намагниченности такой слабоферромагнитной в нулевом поле системы схематически показано на рис. 3.

Отметим, что разложение (14) для свободной энергии слабого зонного магнетика, из которого, в частности, следует явление зонного метамгнетизма, аналогично разложению свободной энергии ферромагнетика вблизи температуры Кюри в теории фазовых переходов Ландау, которая описывает как магнетизм коллективизированных электронов, так и магнетизм систем с локализованными моментами. Поэтому если выше температуры Кюри, когда согласно теории Ландау $A - \lambda > 0$, из-за особенностей обменного взаимодействия в магнетике с локализованными моментами $B < 0$, то в некоторой области температур при выполнении условий (24) переход в поле из парамагнитного в ферромагнитное состояние будет фазовым переходом I рода, т. е. в системах с локализованными моментами также возможны явления, аналогичные зонному метамгнетизму.

Обратим внимание на то, что ферромагнетизм в системе коллективизированных электронов является пороговым явлением: ферромагнитное упорядочение в такой системе будет происходить только при величине обменного взаимодействия, достаточной для выполнения критерия Стонера. Этим зонный магнетик качественно отличается от магнетика с локализованными моментами: согласно модели Гейзенберга в системе локализованных электронов ферромагнетизм возникает даже при очень малом обменном взаимодей-

ствии (T_c в этой модели пропорциональна параметру обмена). Поэтому, в отличие от зонных магнетиков, метаманитный переход в поле из парамагнитного в ферромагнитное состояние почти всегда может быть только выше 0 К *).

2.4. Учет ф л у к т у а ц и и

В изложенной выше модели мы не рассматривали влияние флуктуации спиновой плотности на свойства зонного парамагнетика. Между тем, как известно, роль спин-флуктуационных механизмов во многих случаях очень велика, особенно для систем с сильной энергетической зависимостью плотности состояний $N(\epsilon)$ вблизи уровня Ферми ¹⁰.

В настоящее время развиты различные способы учета спин-флуктуационных поправок для описания магнитных свойств зонных магнетиков ^{4,9,16-19}, однако их изложение не входит в задачу данного обзора. Мы рассмотрим феноменологический подход, который позволяет хотя бы качественно понять влияние спиновых флуктуации на свойства зонного метамангнетика.

При учете спин-флуктуационных эффектов уже нельзя считать намагниченность однородной по объему и не зависящей от времени и вместо свободной энергии (14) зонного магнетика необходимо рассматривать плотность свободной энергии на единицу объема $F(\mathbf{r})$. Тогда свободная энергия магнетика равна

$$\mathcal{F} = \frac{1}{V} \int d^3\mathbf{r} F(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \int d^3\mathbf{r} \left[\frac{1}{2} (A(T) - \lambda) M^2(\mathbf{r}) + \frac{1}{4} B(T) M^4(\mathbf{r}) + \frac{1}{6} C(T) M^6(\mathbf{r}) + \dots + \frac{1}{2} K |\nabla \mathbf{M}(\mathbf{r})|^2 + \dots \right]; \quad (30)$$

здесь $\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \mathbf{M}_0 + \delta \mathbf{M}(\mathbf{r})$, где $\mathbf{M}_0$ — средняя намагниченность (по объему), $\delta \mathbf{M}(\mathbf{r})$ — флуктуация спиновой плотности. Градиентный член, описывающий скорость изменения направления $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ в пространстве, обеспечивает зависимость свободной энергии от частоты флуктуации $\nu = 2\pi/q$ (q — волновой вектор).

Для относительно слабых длинноволновых флуктуации (30) переписывается в виде ¹⁰

$$\mathcal{F} \approx \frac{1}{V} \int d^3\mathbf{r} \left[\frac{A-\lambda}{2} M_0^2 + \frac{B}{4} M_0^4 + \dots + \frac{A-\lambda}{2} (\delta \mathbf{M})^2 + \frac{B}{4} (\delta \mathbf{M})^4 + \frac{5}{6} B M_0^2 (\delta \mathbf{M})^2 + \dots + \frac{K}{2} (\nabla \delta \mathbf{M})^2 \right]. \quad (31)$$

Введя статистическое среднее $\xi_{i,q}^2 = \langle \delta M_{i,q} \delta M_{i,-q} \rangle$ ($\delta M_{i,q}$ — фурье-преобразование $\delta \mathbf{M}_i$ ($i = x, y, z$)), которое является функцией температуры, вместо среднего по объему $(\delta \mathbf{M})^2$ в (31), мы получим новый источник температурных и полевых зависимостей намагниченности и восприимчивости.

Уравнение состояния такой системы следует из минимизации (31) и имеет вид разложения, аналогичного приведенному выше для зонного магнетика без учета флуктуации (см. формулу (14)) ⁹:

$$H_i = (\tilde{A} - \lambda) M_i + \tilde{B} M_i^3 + \tilde{C} M_i^5, \quad (32)$$

т. е. в этом приближении спин-флуктуационная поправка сводится к перенормировке коэффициентов разложения в уравнении состояния (14):

$$\begin{aligned} \tilde{A} &= A + \frac{5}{3} \left(B \xi^2 + \frac{7}{3} C \xi^4 + \dots \right), \\ \tilde{B} &= B + \frac{14}{3} \left(C \xi^2 + \frac{9}{2} D \xi^4 + \dots \right), \\ \tilde{C} &= C + 9 (D \xi^2 + \dots); \end{aligned} \quad (33)$$

*) Исключением являются системы с синглетным основным состоянием, которые могут быть парамагнитны при 0 К (более подробно см. в ¹⁵).

здесь $\xi^2 = \sum_{i,q} \xi_{i,q}^2$ — средняя квадратичная флуктуация намагниченности — равна⁹

$$\xi^2 = \frac{3}{2} \pi^{-2} k T q_m K^{-1} \{1 - q_m^{-1} (K\tilde{\chi})^{-1/2} \operatorname{th} [q_m (K\tilde{\chi})^{1/2}]\}, \quad (34)$$

где q_m — граничный волновой вектор, а $\tilde{\chi}(T) = (\tilde{A} - \lambda)^{-1}$ — парамагнитная восприимчивость с учетом флуктуаций:

$$\tilde{\chi}(T) \approx \frac{\chi_n(T)}{1 - \lambda \chi_n(T)} \left(1 - \frac{1}{1 - \lambda \chi_n(T)} \frac{5}{3} B \xi^2\right). \quad (35)$$

Изложенная теория показывает, что в зонном парамагнетике влияние флуктуации спиновой плотности становится существенным при высоких температурах. Однако в почти ферромагнитных системах, где коэффициент обменного усиления $\lambda \chi_n(0)$ близок к единице, роль флуктуаций в формировании магнитных свойств может быть велика и при сравнительно низких температурах. Это в полной мере относится к зонным метамагнетикам, которые в большинстве случаев являются почти ферромагнитными системами. Так как в зонном метамагнетике $B < 0$, то спин-флуктуационная перенормировка коэффициентов разложения свободной энергии (14) приводит к возрастанию восприимчивости и, следовательно, к уменьшению критического поля метамагнитного перехода. Кроме того, флуктуационные поправки могут привести к выполнению критерия зонного метамагнетизма при температуре выше 0 К в системах, где при абсолютном нуле он не выполняется.

3. МЕТАМАГНЕТИЗМ ПАРАМАГНЕТИКОВ ВО ВНЕШНЕМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ЗОННЫЕ РАСЧЕТЫ

3.1. Особенности парамагнитного поведения зонных метамагнетиков

Еще в своей первой работе⁷ Вольфарт и Роудс сформулировали те признаки, которые позволяют предсказать метамагнетизм зонных парамагнетиков по измерениям в сравнительно слабых полях. По существу, эти признаки опираются на вывод теории слабого зонного магнетизма, изложенной выше в разделе 2, согласно которой в зонном метамагнетике коэффициент B разложения свободной энергии (14) меньше нуля. Как уже отмечалось, из этого условия следует, что восприимчивость зонного метамагнетика в парамагнитном состоянии возрастает при увеличении поля (см. формулу (22)). Кроме того, сопоставление формул (3), (5) и (16) показывает, что если $B < 0$, начальная восприимчивость должна расти при повышении температуры от 0 К (а при более высоких температурах проходить через максимум).

Именно исходя из этих простых соображений, в ранних работах в качестве «кандидатов» в зонные метамагнетики предлагались металлический палладий^{7,20,21} и интерметаллическое соединение TiBe_2 ²⁰, у которых экспериментально наблюдались оба признака: восприимчивость растет как при возрастании поля, так и при повышении температуры. Однако попытки обнаружить метамагнитный переход в этих веществах пока успехом не увенчались.

В палладии это обусловлено в первую очередь тем, что по теоретическим оценкам поле метамагнитного перехода (1100 кЭ согласно²⁰ и 3220 кЭ согласно²¹) значительно больше, чем те поля, в которых исследовались магнитные свойства этого металла (до 325 кЭ²²), и вряд ли достижимо в настоящее время.

Сложнее ситуация в TiBe_2 . Измерения намагниченности^{23,24} показывают, что в этом соединении происходит переход в ферромагнитное состояние в полях до 200 кЭ, но не скачком, как это должно быть при метамагнитном

Более обоснованным представляется применение концепции зонного метамгнетизма при анализе свойств соединений CoSe_2 и RCo_2 ($\text{R} = \text{Y}, \text{Lu}$) ^{12,29–31}. Ниже мы рассмотрим метамгнитные переходы, обнаруженные экспериментально в псевдобинарных системах $\text{Co}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$, $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ и $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$.

По-видимому, впервые метамагнетизм коллективизированных электронов экспериментально наблюдался в металлической системе диселенид-дихалькогенид кобальта со структурой типа пирита: $\text{Co}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)$,³². В этой

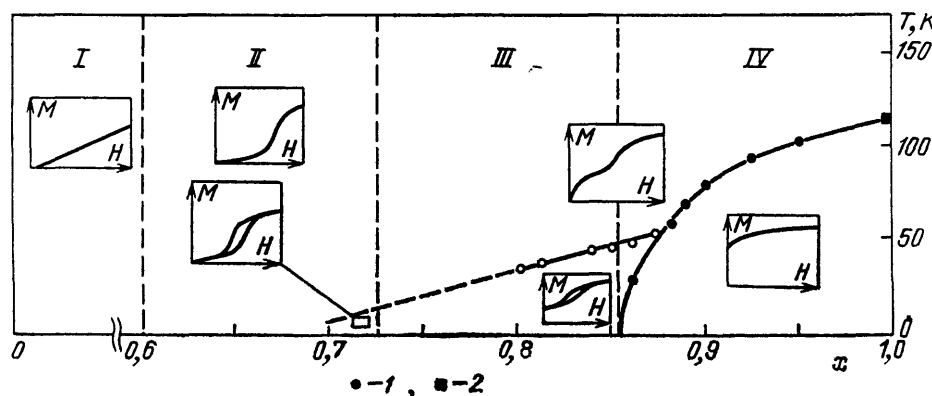


Рис. 4. Магнитная фазовая (x , T)-диаграмма системы $\text{Co}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ по данным^{38, 42}. I — парамагнитная фаза, II — парамагнитная фаза с зонным метамагнетизмом во внешнем поле, III — слабоферромагнитная фаза, IV — сильноферромагнитная фаза. Темные значки — температуры Кюри (1 — переход I рода, 2 — переход II рода), светлые кружки — температура изменения вида метамагнитного перехода в слабоферромагнитной фазе

системе CoS_2 — ферромагнетик с температурой Кюри 124 К и моментом насыщения $0,84 \mu_B$ на атом кобальта³³. При замещении серы на селен фазовый переход в ферромагнитное состояние становится переходом первого рода, температура перехода резко уменьшается до 0 К при $x = 0,85$ (рис. 4). CoSe_2 не имеет спонтанной намагниченности, его восприимчивость проходит через максимум при примерно 40 К, и в ранних работах это соединение считали антиферромагнетиком^{34,35}. Поэтому, когда в 1970 г. впервые был обнаружен метаманитный переход в смешанных соединениях $\text{Co}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ ³², этот переход интерпретировался в модели локализованных магнитных моментов как переход из антиферро- в ферромагнитное состояние. Однако

*) Кроме того, в реальных образцах к «размыванию» перехода на конечный интервал полей могут приводить побочные явления (локальные неоднородности, особенности зародышеобразования и т. д.). Мы далее при описании экспериментальных данных будем рассматривать и такие переходы из парамагнитного в ферромагнитное состояние, называя их для краткости метамagnetными.

в 1976 г. нейтронографическими и ЯМР исследованиями было установлено, что как чистый CoSe_2 , так и смешанные соединения, богатые селеном, парамагнитны³⁶, и стало ясно, что в смешанных составах $\text{Co}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ происходит метамгнитный переход из парамагнитного в ферромагнитное состояние. Это стимулировало подробные теоретические и экспериментальные исследования соединений $\text{Co}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ ³⁷⁻⁴⁴.

На рис. 5 приведены кривые намагничивания системы $\text{Co}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ ($x \geq 0,7$) при 4,2 К в полях до 500 кЭ. Видно, что во внешнем магнитном

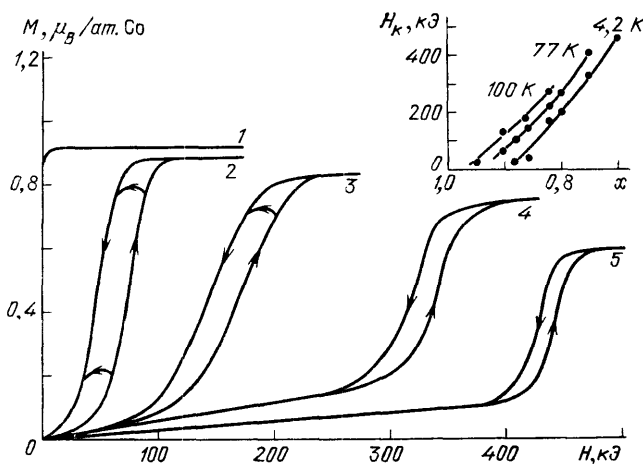


Рис. 5. Кривые намагничивания $\text{Co}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ при 4,2 К⁴⁰.
 $x = 1,0$ (1), 0,86 (2), 0,82 (3), 0,75 (4) и 0,70 (5). На вставке — зависимость H_K (v) при различных температурах

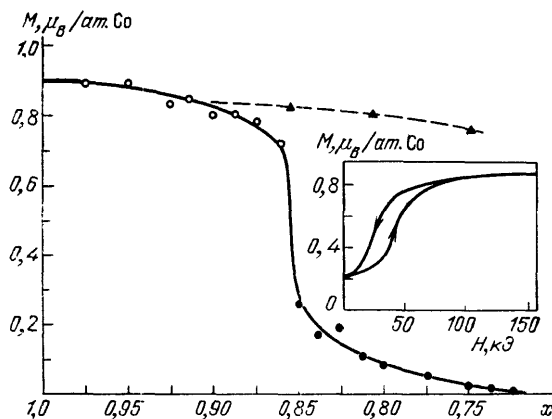


Рис. 6. Зависимость спонтанной намагниченности M_s (сплошная линия) и намагниченности M_0 после метамгнитного перехода (штриховая) системы $\text{Co}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ от содержания серы x при 4,2 К^{38, 40}.

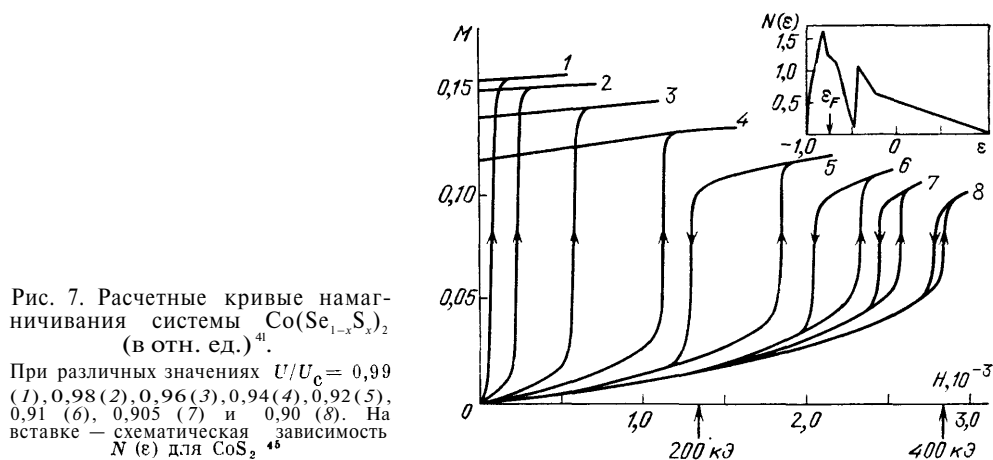
На вставке — кривая намагничивания состава $\text{Co}(\text{Se}_{0,183}\text{S}_{0,817})_2$ ³⁸

поле парамагнитные соединения скачком переходят в магнитоупорядоченное состояние. После этого перехода растет, а величина скачка намагниченности уменьшается при увеличении содержания селена, и экстраполяция, проведенная в работе⁴², показала, что метамгнитными являются только составы с $x \geq 0,6$, а составы с большим содержанием селена парамагнитны (см. рис. 5).

Более тщательные исследования^{38,39} обнаружили, что внутри метамгнитной области концентраций имеются составы ($0,725 < x < 0,86$), в которых метамгнетизм проявляется на фоне небольшой спонтанной намагниченности (вставка на рис. 6), т. е. ферромагнетизм не обрывается резко

при $x = 0,85$, а имеется «хвост» спонтанной намагниченности в области метамagnetизма (см. рис. 6). Природу этой очень малой намагниченности в настоящее время нельзя считать выясненной окончательно. Нам представляются весьма убедительными выводы работы³⁹, сделанные на основании результатов нейтронографических и ЯМР исследований, что эта намагниченность связана с магнитной неомогенностью образцов из-за статистических эффектов локального окружения. Об этом также свидетельствует весьма высокая (порядка 100 K) температура магнитного упорядочения этой слабоферромагнитной фазы и очень размытый характер ферромагнитного упорядочения, что препятствует более точному установлению точки Кюри. Полная фазовая диаграмма системы $\text{Co}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ показана на рис. 4.

Зонная модель позволяет убедительно объяснить метамagnetизм в системе $\text{Co}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ ^{30,31,42}. Согласно расчетам зонной структуры, выполненным



Асано^{41,45}, уровень Ферми CoS_2 расположен вблизи пика плотности состояний в области с положительной кривизной $N(\epsilon)$ (см. вставку на рис. 7). Предполагается, что эволюция магнитных свойств в системе $\text{Co}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ обусловлена уширением 3d-зоны при движении от CoS_2 к CoSe_2 (примерно на 30 %) из-за увеличения параметра кристаллической решетки (недавно такое уширение 3d-зоны было обнаружено экспериментально измерениями оптических спектров отражения смешанных соединений этой системы⁴⁴). Вследствие этого значение $N(\epsilon_F)$ уменьшается и возникает ситуация, при которой возможен зонный метамagnetизм. Для упрощения расчетов, проведенных в приближении Хартри — Фока, в⁴¹ предполагалось, что ширина 3d-зоны не зависит от состава, а в качестве параметра выбирался эффективный интеграл кулоновского взаимодействия U . На рис. 7 показаны расчетные изотермы намагниченности соединений $\text{Co}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$, из которых видно, что в некотором интервале значений U/U_c (U_c — критическое значение возникновения ферромагнетизма) в них возникает зонный метамagnetизм. Наилучшее согласие с экспериментом получается, если считать, что для составов с $x = 0,85$; 0,79 и 0,74 U/U_c равно 0,94; 0,92 и 0,91 соответственно, а при U/U_c меньше 0,9 метамagnetизм исчезает.

Важным результатом, также полученным в⁴¹, является вывод о том, что при повышении температуры существенными становятся эффекты, обусловленные спиновыми флуктуациями. Они приводят к сильной температурной зависимости критических полей метамagnetного перехода, обнаруженной в системе $\text{Co}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$, а также позволяют объяснить закон Кюри — Вейсса для парамагнитной восприимчивости, наблюдаемый в этих соединениях при высоких температурах.

Несмотря на убедительность объяснения метамagnetизма в системе $\text{Co}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ в зонной модели, необходимо указать, что имеются довольно

успешные попытки описать это явление в модели локализованных моментов, считая, что кобальт в парамагнитных составах находится в немагнитном синглетном основном состоянии, а первое возбужденное состояние, представляющее собой триплет, является магнитным и отделено от него узкой энергетической щелью³⁹. Хотя такая модель, по мнению ее авторов³⁹, мало обоснована и вряд ли применима к металлическим системам, каковой является $\text{Co}(\text{Se}, \text{S})_2$, желательно было бы провести более детальный анализ этого вопроса.

В заключение укажем, что метамагнитные переходы, подобные наблюдаемым в системе $\text{Co}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$, обнаружены в другой смешанной системе со структурой пирита $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ ⁴⁶. Однако ситуация здесь отличается от описанной выше, так как оба крайних состава в этой системе магнитоупорядочены (NiS_2 является антиферромагнетиком) и для описания парамагнетизма смешанных составов и метамагнитных переходов в них с успехом применяется модель обменно скомпенсированного парамагнетизма локализованных магнитных моментов³⁴.

3.3. Зонный метамагнетизм в ф а з а х Л а в е с а $\text{R}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Lu}$)

Следующей и, по-видимому, последней группой парамагнитных соединений, где в настоящее время наблюдался метамагнетизм коллективизированных электронов во внешнем магнитном поле, являются соединения

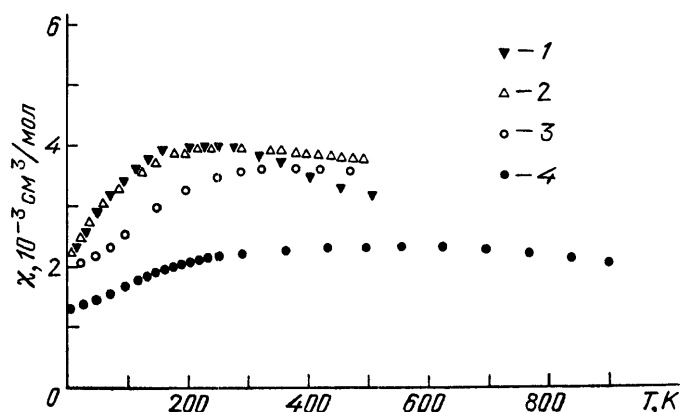


Рис. 8. Восприимчивость YCo_2 (1)⁴⁷ и (2)⁴⁸, LuCo_2 (3)⁴⁹ и ScCo_2 (4)⁵⁰ в зависимости от температуры

$\text{R}(\text{Co}, \text{Al})_2$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Lu}$) с кубической структурой типа фазы Лавеса MgSi_2 . В отличие от описанной выше системы $\text{Co}(\text{Se}, \text{S})_2$, в которой метамагнетизм сначала был экспериментально обнаружен, а уже затем получил теоретическое объяснение в зонной модели, ситуация с соединениями $\text{Y}(\text{Co}, \text{Al})_2$ и $\text{Lu}(\text{Co}, \text{Al})_2$ складывалась иначе: в них сначала был теоретически предсказан зонный метамагнетизм, а уже потом это явление было найдено экспериментально.

Гипотеза о возможности перехода в поле обменно усиленных зонных парамагнетиков YCo_2 и LuCo_2 скачком в ферромагнитное состояние была высказана в работе²⁹, когда было установлено, что эти соединения обладают характерными признаками зонных метамагнетиков, отмеченными Вольфартом и Роудсом⁷: их восприимчивость растет при повышении температуры от абсолютного нуля, а при более высоких температурах проходит через максимум (рис. 8) *). Восприимчивость увеличивается также при возрастании

*) На рис. 8 показана также зависимость $\chi(T)$ для ScCo_2 , который, как следует из теоретических расчетов (см. ниже), может быть зонным метамагнетиком.

внешнего магнитного поля⁵¹. Хотя экспериментально в исследованном интервале полей (до 380 кЭ) наблюдать метамagnetный переход не удалось, гипотеза о том, что такой переход происходит в более сильных полях, оказалась весьма плодотворной при объяснении свойств магнитоупорядоченных соединений RCO_2 с магнитными редкими землями^{12,29} (эти исследования мы опишем ниже в разделе 4).

Возможность зонного метамagnetизма вытекает из самого грубого качественного анализа зонной структуры YCo_2 и LuCo_2 ^{12,52}. d-зона этих соеди-

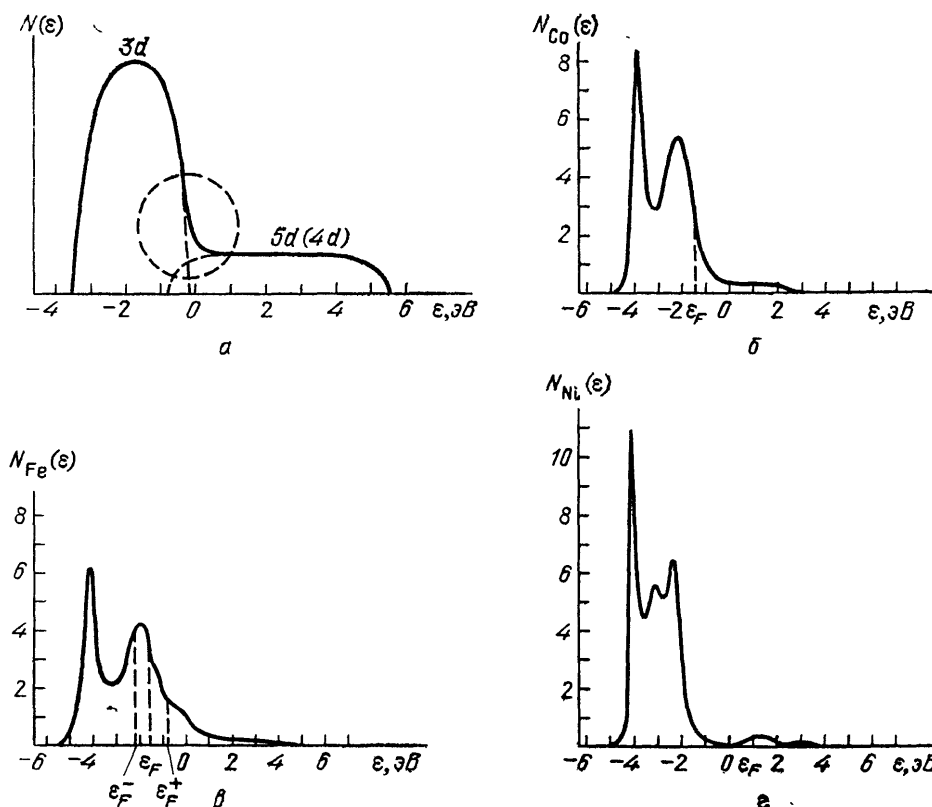


Рис. 9. а — Гибридизация зон переходного и редкоземельных металлов (R) в соединениях RCO_2 (штриховая окружность — область расположения ϵ_F , удовлетворяющая условиям зонного метамagnetизма). б — г — Локальная плотность состояний d-электронов соединений YCo_2 , YFe_2 и YNi_2 соответственно¹²

нений образуется в результате гибридизации сравнительно узкой (ширина примерно 4 эВ) низкоэнергетической 3d-зоны кобальта с высокой плотностью состояний $N_{3d}(\epsilon)$ **вблизи** ϵ_F и более широкой (ширина примерно 7 эВ) высокоэнергетической 5d (4d)-зоны Lu(Y) со сравнительно низкой плотностью состояний $N_{5d}(\epsilon)$ ($N_{4d}(\epsilon)$) **вблизи** ϵ_F (рис. 9, а). Различие электроотрицательностей образующих элементов (т. е. их уровней Ферми) приводит к переносу 5d (4d)-электронов в незаполненную 3d-зону. На полученной суммарной кривой $N(\epsilon)$ имеется область с положительной кривизной $N''(\epsilon) > 0$ (выделена на рис. 9, а штриховой окружностью), и если уровень Ферми лежит в этой области, то реализуется случай, рассмотренный нами ранее в разделе 2 и изображенный на рис. 1, в: во внешнем магнитном поле $N_-(\epsilon_F)$ возрастает сильнее, чем уменьшается $N_+(\epsilon_F)$, полная плотность состояний на уровне Ферми $N(\epsilon_F) = N_+(\epsilon_F) + N_-(\epsilon_F)$ увеличивается и возможен переход в ферромагнитное состояние.

Впервые плотность состояний соединения YCo_2 , а также изоструктурных соединений YFe_2 и YNi_2 была рассчитана численными методами в при-

ближении сильной связи в работе ¹². Для упрощения расчетов авторы использовали одинаковый обменный параметр (4 эВ) для всех соединений. Количество d-электронов, вносимых атомами кобальта, железа и никеля, бралось таким же, как в чистых металлах (8,3; 7 и 9, 4 электронов на атом соответственно), а количество d-электронов на атом иттрия предполагалось равным 1,7. Полученные зависимости $N(\epsilon)$ и положения уровня Ферми для трех исследованных соединений приведены на рис. 9, б — г.

Как видно из рис. 9, б, в YCo_2 уровень Ферми расположен на спадающем участке с положительной кривизной. Расчеты показывают, что в YCo_2 критерий Стонера не выполняется ($IN(\epsilon_F) = 0,85$), и это соединение является обменно усиленным зонным парамагнетиком. Согласно проведенным в ¹² вычислениям, в YCo_2 метамагнитный переход в ферромагнитное состояние происходит в поле 1000 кЭ.

В YFe_2 уровень Ферми расположен вблизи пика плотности состояний (рис. 9, в), критерий Стонера выполнен (параметр обменного усиления $IN(\epsilon_F) = 1,4$), и это соединение, согласно расчетам, ферромагнитно с моментом $1,48\mu_B$ на атом железа.

Как видно из рис. 9, г, плотность состояний на уровне Ферми в YNi_2 мала (параметр обменного усиления равен 0,033), и это соединение парамагнитно в основном состоянии.

Рассчитанные магнитные характеристики YFe_2 и YNi_2 хорошо согласуются с данными экспериментальных исследований, что подтверждает достоверность вывода о зонном метамагнетизме YCo_2 , сделанного в работе ²⁹.

Мы обращаем также внимание на то, что зависимости $N(\epsilon)$ всех трех соединений качественно аналогичны и изменения магнитных свойств обусловлены, главным образом, изменением степени заполнения d-зоны. Такая ситуация, как показано в ^{53,54}, имеет место и в интерметаллидах иттрий-3d-переходный металл другой стехиометрии. Отсюда можно сделать вывод, что приближение жесткой зоны является вполне приемлемым при качественном анализе магнитных свойств таких соединений.

После работы ¹² расчеты зонной структуры соединения YCo_2 неоднократно проводились другими авторами различными более точными методами (с учетом локальной плотности состояний 4d-электронов иттрия, орбитального вклада в магнитный момент и т. д.) ⁵⁵⁻⁵⁷. Качественно зависимости плотности состояний от энергии, полученные в разных расчетах, согласуются с данными работы ¹², приведенными на рис. 9, б, и отличаются друг от друга только в деталях. Важно, что все работы предсказывают для YCo_2 метамагнитный переход в поле из парамагнитного в ферромагнитное состояние, хотя параметры этого перехода у разных авторов различаются весьма существенно (табл. I).

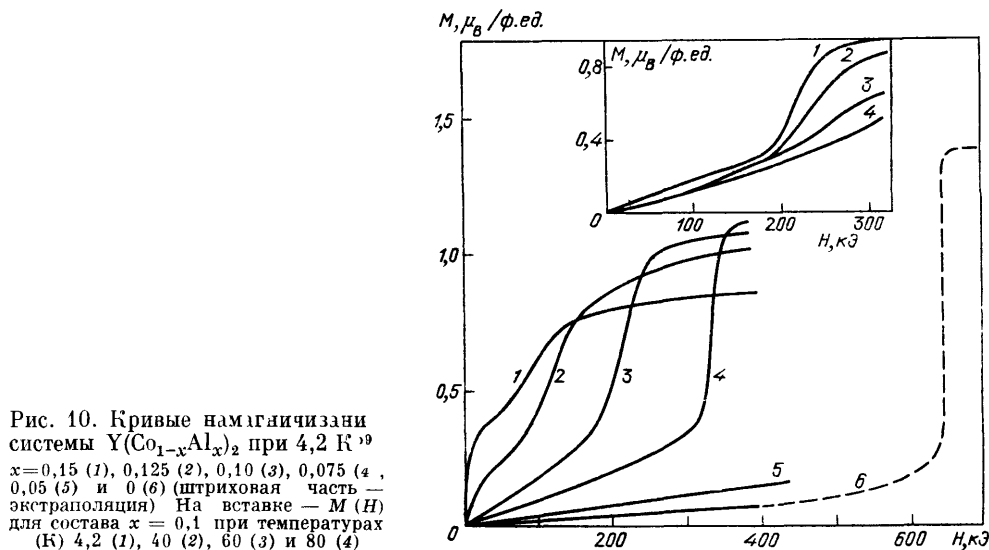
Таблица I. Расчетные значения поля метамагнитного перехода H_K и намагниченности ферромагнитного состояния после перехода M_{Co} соединений RCo_2 ($R = \text{Y}, \text{Lu}, \text{Sc}$)

Соединение	H_K , кЭ	M_{Co} , μ_B на атом Co
YCo_2	1000 ¹²	1,0
	800 ⁵²	1,0
	3500 ⁵⁵	0,88
	1500 *) ⁵⁶	0,4
	900 ⁵⁷	0,38
LuCo_2	2000 *) ⁵⁸	0,4
ScCo_2	3000 ⁵⁸	Не оценивалась

*) Метамагнитный переход в ферромагнитное состояние является плавным и происходит без гистерезиса

Расчеты зонной структуры обменно усиленных парамагнетиков LuCo_2 и ScCo_2 ⁵⁸ указывают на сходство их магнитных свойств со свойствами YCo_2 и также предсказывают метамагнитный переход в сильных магнитных полях (см. табл. I).

Как следует из табл. I, ожидаемые из теоретических расчетов поля метамагнитного перехода из парамагнитного в ферромагнитное состояние в YCo_2 , LuCo_2 и ScCo_2 по большинству оценок превышают 1000 кЭ и, по-видимому, в настоящее время экспериментально недостижимы. Согласно модели зонного метамагнетизма, изложенной выше в разделе 2, критическое поле перехода H_k можно понизить, увеличив плотность состояний на уровне Ферми (см. формулу (29)), при этом увеличивается также и парамагнитная



восприимчивость χ . Так как в YCo_2 , LuCo_2 и ScCo_2 уровень Ферми расположен на спадающем участке зависимости $N(\epsilon)$, повысить плотность состояний на уровне Ферми можно, опорожня д-зону (если при этом выполняется приближение жесткой зоны).

Высказанные выше соображения побудили авторов работы⁵⁹ исследовать магнитные свойства смешанных интерметаллидов $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$. Предполагалось, что частичное замещение кобальта алюминием с незаполненной 3d-зоной (электронная конфигурация $3d^0$) уменьшит концентрацию d-электронов и сместит уровень Ферми в сторону низких энергий с большей плотностью состояний. Таким образом, ожидалось внешне парадоксальное явление: введение в YCo_2 «немагнитного» алюминия вместо «магнитного» кобальта должно было привести к усилению магнетизма.

На рис. 10 показаны зависимости намагниченности соединений системы $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ от поля при 4,2 К в полях до 450 кЭ. Из рисунка видно, что в исследованных полях YCo_2 и состав с малым содержанием алюминия $\text{Y}(\text{Co}_{0,95}\text{Al}_{0,05})_2$ остаются в парамагнитном состоянии — их намагниченность почти линейно меняется с полем. Намагниченность составов с большим содержанием алюминия ($x \geq 0,075$) ведет себя иначе: она резко возрастает в некотором интервале полей — это указывает на то, что в поле происходит метамагнитный переход в ферромагнитное состояние. Как видно из вставки на рис. 10, при повышении температуры область перехода, практически не смещаясь, размывается на больший интервал полей.

В согласии с вышесказанными соображениями при увеличении содержания алюминия восприимчивость в парамагнитном состоянии возрастает, метамагнитный переход смещается в сторону слабых полей и область перехода уширяется. В интервале концентраций $0,075 \leq x \leq 0,15$ параметры

метамагнитного перехода (поля начала и конца перехода, величины намагниченности в начале и в конце перехода и т. д.) линейно зависят от содержания алюминия. Это позволило авторам⁵⁹ линейной экстраполяцией «восстановить» кривую намагниченности YCo_2 (показана на рис. 10 штрихами). Согласно такой экстраполяции метамагнитный переход в YCo_2 происходит скачком в поле 660 кЭ, и его момент в ферромагнитном состоянии равен $0,7\mu_B$ на атом кобальта. Эти параметры качественно согласуются с результатами, полученными из зонных расчетов (см. табл. I). Впрочем, линейная экстраполяция не является теоретически обоснованной и возможны другие способы экстраполяции экспериментальных данных. Так, в⁶⁰ критические поля $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ экстраполировались по степенному закону и для YCo_2 было найдено $H_K = 1000$ кЭ.

Как уже указывалось, парамагнитная восприимчивость $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ возрастает при замещении кобальта алюминием. Оказалось, что обратная величина восприимчивости при 4,2 К линейно зависит от концентрации x

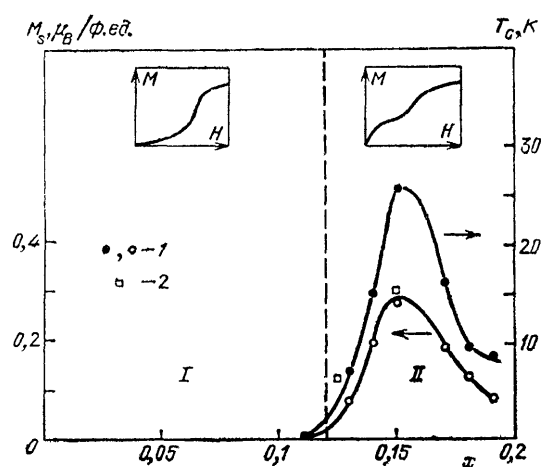


Рис. 11. Магнитная фазовая (x , T)-диаграмма системы $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ при 4,2 К по данным (I) и (2).

На вставках — схематический вид кривых $M(H)$ в парамагнитной фазе с зонным метамагнетизмом (I) и в слабоферромагнитной (II) фазе

и обращается в нуль при $x = 0,13$, следовательно, составы с $x \geq 0,13$ должны быть ферромагнитными. Действительно, как видно из рис. 10, соединения с большим содержанием алюминия имеют спонтанную намагниченность порядка $0,1—0,3\mu_B$ на формульную единицу. Отметим, что в ферромагнитных составах также наблюдаются метамагнитные переходы (см. рис. 10).

Более подробно ферромагнитное состояние в системе $\text{Y}(\text{Co}, \text{Al})_2$ изучено в работе⁶¹. Установлено, что температура Кюри и спонтанная намагниченность немонокотонно зависят от концентрации алюминия и проходят через максимум при $x = 0,15$. Свойства этих соединений очень хорошо описываются моделью слабого зонного ферромагнетизма Вольфарта¹⁵ (зависимость намагниченности от поля во всей области существования ферромагнитного состояния подчиняется соотношению Белова — Аррота $H/M = A + BM^2$, отношение эффективного момента в парамагнитном состоянии к моменту насыщения в ферромагнитном состоянии много больше единицы и т.д.). Некоторые особенности поведения ферромагнитных составов системы $\text{Y}(\text{Co}, \text{Al})_2$ при высоких температурах были объяснены в рамках теории спиновых флуктуаций Мория^{62,63}.

На рис. 11 приведена магнитная фазовая диаграмма системы $\text{Y}(\text{Co}, \text{Al})_2$ во всей области существования кубической кристаллической фазы MgCu_2 (предельная концентрация $x_{\text{пр}} = 0,2$), построенная по данным работ^{59,61}.

Проявление зонного метамагнетизма в системе $\text{Lu}(\text{Co}, \text{Al})_2$ ⁶⁴ во многом напоминает особенности, обнаруженные в системе $\text{Y}(\text{Co}, \text{Al})_2$. Из рис. 12, где показаны кривые намагничивания соединений $\text{Lu}(\text{Co}, \text{Al})_2$ при 4,2 К, видно, что увеличение содержания алюминия приводит к возникновению ферромагнитного упорядочения, причем в некоторых составах наблюдаются

метамагнитные переходы, размытые на широкий интервал полей и происходящие с гистерезисом. В отличие от системы с иттрием в системе с лютецием при большом содержании алюминия ($x \geq 0,1$) магнитоупорядоченное состояние становится сильномагнитным: магнитный момент достигает $0,55\mu_B$ на атом кобальта.

На рис. 13 показана магнитная фазовая диаграмма системы $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ (в области кубических составов до $x_m = 0,2$). Составы с $x \leq 0,07$ являются парамагнитными, в составах с $0,075 \leq x \leq 0,095$ наблюдается слабый ферромагнетизм с метамагнитным переходом в поле в состояние сильного ферромагнетизма. Отметим, что в сильномагнитном состоянии имеется область концентрации ($0,1 \leq x \leq 0,12$), где переход в точку Кюри является фазовым переходом первого рода, и в некотором интервале температур парамагнитная и ферромагнитная фазы сосуществуют.

Из изложенного видно, что многие особенности проявления зонного метамагнетизма $\text{Co}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$, $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ являются общими и могут быть объяснены в зонной модели. По мере увеличения x возрастает фактор обменного усиления, т. е. мы приближаемся к выполнению критерия зонного ферромагнетизма Стонера. Одновременно происходит смещение критического поля метамагнитного перехода в область меньших полей, доступную для экспериментальных исследований. Во всех системах при

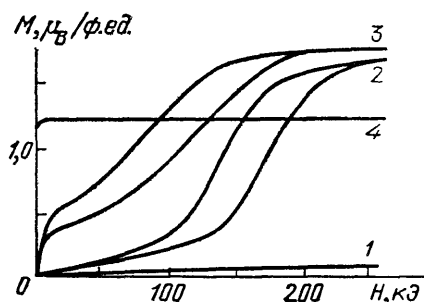


Рис. 12. Кривые намагничивания системы $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ при $4,2 \text{ K}^{64}$. $x = 0$ (1), $0,075$ (2), $0,09$ (3) и $0,12$ (4)

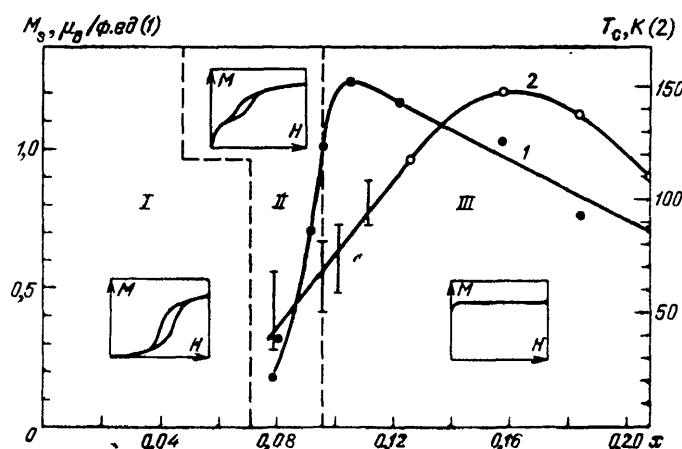


Рис. 13. Магнитная фазовая (x , T)-диаграмма системы $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ при $4,2 \text{ K}^{64}$. На вставках — схематический вид $M(H)$ в парамагнитной с зонным метамагнетизмом (I), слабоферромагнитной (II) и сильноферромагнитной (III) фазах. Вертикальными сплошными и штриховыми отрезками показаны области сосуществования магнитной и немагнитной фаз вблизи температуры магнитного упорядочения

замещении наблюдается переход парамагнетизм — слабый ферромагнетизм, а в смешанных соединениях на основе CoSe_2 и LuCo_2 при дальнейшем изменении концентрации x возникает сильноферромагнитное состояние с магнитным моментом на атом кобальта $0,9$ и $0,55\mu_B$ соответственно (в соединениях на основе YCo_2 сильноферромагнитная фаза не возникает, вероятно, из-за того, что критическая концентрация ее появления превышает предельное значение $x_m = 0,2$ существования кристаллической кубической фазы MgCu_2 в $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$).

В рамках теории зонного метамагнетизма может быть понято происхождение фазовых переходов первого рода в точке Кюри, наблюдаемых в составах с большими замещениями систем $\text{Co}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ и $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ (см. рис. 4 и 13). Как и в метамагнитных составах, коэффициент $B(T)$ разложения свободной энергии (14) в них является отрицательным.

По-видимому, общей является природа слабоферромагнитной фазы в системах $\text{Co}(\text{Se}, \text{S})_2$ и $\text{Lu}(\text{Co}, \text{Al})_2$: это как бы «хвост» сильноферромагнитной фазы, обусловленный эффектами локального окружения, приводящими к магнитной гетерогенности при низких температурах. Об этом свидетельствуют такие особенности свойств этой фазы в обеих системах, как сильное размытие ферромагнитного превращения, высокая температура Кюри (порядка температуры Кюри сильноферромагнитной фазы) и т.д.

В противоположность этому в системе $\text{Y}(\text{Co}, \text{Al})_2$ согласно ⁶¹ слабоферромагнитное состояние очень хорошо описывается в рамках модели слабого зонного ферромагнетизма, и эффекты магнитной гетерогенности здесь несущественны. Возможно, аналогичный вклад имеется и в системах $\text{Co}(\text{Se}, \text{S})_2$ и $\text{Lu}(\text{Co}, \text{Al})_2$ в области слабоферромагнитного состояния, однако он маскируется вкладом, обусловленным магнитной гетерогенностью. В этой связи весьма интересно было бы проследить, как меняются параметры слабоферромагнитной фазы исследованных систем при изменении условий синтеза и гомогенизирующего отжига.

Отметим, что природа возникновения зонного метамагнетизма в изученных системах является различной. В системе $\text{Co}(\text{Se}, \text{S})_2$ количество d-электронов остается постоянным. Поэтому предположение о том, что зонный метамагнетизм в CoSe_2 при увеличении содержания серы возникает из-за сужения 3d-зоны (за счет увеличения расстояний кобальт — кобальт при замещениях) и возрастания вследствие этого плотности состояний на уровне Ферми, представляется весьма обоснованным. Этот же механизм является главным механизмом уменьшения поля метамагнитного перехода. В системах $\text{Y}(\text{Co}, \text{Al})_2$ и $\text{Lu}(\text{Co}, \text{Al})_2$ при увеличении количества алюминия число d-электронов уменьшается, и это, как предполагалось, влечет за собой возрастание плотности состояний на уровне Ферми. Но в этих системах замещения алюминием приводят, кроме того, к увеличению объема элементарной ячейки (т. е. возрастанию расстояний кобальт — кобальт). Поэтому механизм сужения d-зоны при замещениях также может способствовать увеличению $N(\epsilon_F)$. Представляется весьма интересным разделение вкладов этих механизмов как экспериментально, путем исследования влияния других замещений на свойства YCo_2 и LuCo_2 , так и теоретически — расчетами зонной структуры смешанных соединений.

3.4. Термически индуцированный ферромагнетизм в зонных системах с парамагнитным основным состоянием

К рассмотренному выше явлению зонного метамагнетизма тесно примыкает явление термически индуцированного ферромагнетизма в электронных системах, которые парамагнитны при 0 К.

Качественно явление термически индуцированного ферромагнетизма (впервые оно было теоретически рассмотрено в ⁶ и затем несколько другом аспекте в ⁶⁵) может быть понято из самых простых соображений. В системе с парамагнитным основным состоянием критерий Стонера зонного ферромагнетизма не выполняется: $IN(\epsilon_F) < 1$. Если при повышении температуры восприимчивость растет, то система приближается к выполнению критерия Стонера и при температуре T_c , когда $IN(\epsilon_F) = 1$, парамагнетик перейдет в ферромагнитное состояние. Таким образом, в этом случае ферромагнетизм существует в ограниченном интервале температур от T_c до точки Кюри T_c .

До настоящего времени термически индуцированный ферромагнетизм экспериментально наблюдался только в одном соединении — интерметаллиде Y_2Ni_7 (ромбоэдрическая структура типа Gd_2Co_7)^{66,67}. На рис. 14 показаны температурные зависимости спонтанной намагниченности и парамагнитной восприимчивости этого соединения. Видно, что ниже температуры Кюри $T_c = 58$ К намагниченность возрастает, проходит через максимум при 40 К и обращается в нуль при $T_s = 7$ К. Отсутствие ферромагнитного упорядочения при более низких температурах подтверждено в работе⁶⁶ опытами по деполяризации нейтронного пучка, прошедшего через образец Y_2Ni_7 .

Возможность термически индуцированного ферромагнетизма в Y_2Ni_7 подтверждается расчетами зонной структуры⁵³. Уровень Ферми d-зоны этого соединения лежит на участке с резкой положительной кривизной зависимости $N(\epsilon_F)$. Термическое размытие поверхности

Ферми приводит к возрастанию плотности состояний на уровне Ферми и, при определенных условиях, к выполнению критерия Стонера⁵³.

Следует, однако, отметить, что использованное в вышеперечисленных работах при обсуждении термически индуцированного ферромагнетизма приближение Стонера является грубым, поскольку при конечных температурах существенной становится роль спиновых флуктуаций. Недавно Мория⁶⁸ рассмотрел это явление с учетом длинноволновых спиновых флуктуаций. Им показано, что такие флуктуации налагают существенно более строгие ограничения на условия возникновения термически индуцированного ферромагнетизма. Мория также определил, сопоставляя экспериментальные данные с теоретическими соотношениями, что в данной модели термически индуцированный ферромагнетизм в Y_2Ni_7 может возникнуть только при очень сильной и, по-видимому, нереалистичной кривизне $N(\epsilon)$ на уровне Ферми ($N'(\epsilon_F)/N(\epsilon_F) \approx N''(\epsilon_F)/N(\epsilon_F) \approx 4000$ эВ⁻²). Возможно, при возникновении термически индуцированного ферромагнетизма в этом соединении существенную роль играют более коротковолновые антиферромагнитные моды спиновых флуктуаций⁶⁸.

Вопрос о термически индуцированном ферромагнетизме зонных систем требует дальнейшего теоретического и экспериментального исследования.

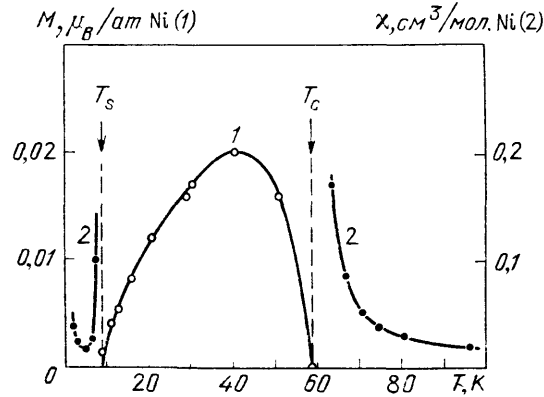


Рис. 14. Температурный ход восприимчивости (темные значки) и спонтанной намагниченности (светлые значки) Y_2Ni_7 ⁶⁶

4. МЕТАМАГНЕТИЗМ В МНОГОПОДРЕШЕТОЧНЫХ МАГНЕТИКАХ

4.1. Зонный метамагнетизм в эффективном поле

Выше мы рассмотрели метамагнитные переходы в зонных парамагнетиках. Из приведенных результатов следует, что в большинстве случаев в чистых соединениях критические поля этих переходов очень велики и наблюдать зонный метамагнетизм можно лишь в узком интервале концентраций в смешанных соединениях, подбирая их компоненты так, чтобы снизить поля перехода в достижимую область магнитных полей.

Наряду с наиболее очевидным, но, к сожалению, труднодоступным способом, позволяющим расширить круг веществ, в которых можно исследовать

зонный метамагнетизм, — увеличить напряженность внешнего магнитного поля, имеется и другой, более эффективный, хотя и не такой очевидный метод — изучать магнитоупорядоченные многоподрешеточные вещества, одна из подсистем которых обладает свойствами зонного метамагнетика.

Действительно, в многоподрешеточных магнитоупорядоченных магнетиках на зонную подсистему действует, наряду с внешним полем $\mathbf{H}$, внутреннее молекулярное поле $\mathbf{H}_m$, обусловленное взаимодействием с другими магнитными подсистемами, и полное эффективное поле равно

$$\mathbf{H}_{\text{эфф}} = \mathbf{H}_m + \mathbf{H}. \quad (36)$$

Варьируя (изменяя состав или температуру) величину H_m так, чтобы $H_m \approx H_K$, мы, в принципе, получаем возможность индуцировать метамагнитный переход сравнительно небольшим, достижимым экспериментально, внешним полем. Кроме того, даже если такой переход не удастся наблюдать во внешнем магнитном поле, метамагнитный характер зонной подсистемы существенно влияет на магнитные свойства многоподрешеточного магнетика, приводя к ряду необычных явлений.

В настоящее время зонный метамагнетизм в эффективном поле изучен достаточно подробно (возможно, даже подробнее, чем метамагнетизм зонных парамагнетиков) как теоретически, так и экспериментально. Ниже мы опишем наиболее яркие проявления этого явления.

4.2. Фазы Лавеса RCo_2 (R — магнитная редкая земля)

В этих интерметаллидах, которые изоструктурны описанным выше YCo_2 и LuCo_2 , зонная d-подсистема, образованная 3d-электронами кобальта и 5d-электронами редкой земли (далее для краткости мы будем называть ее кобальтовой), находится во внутреннем поле, действующем со стороны магнитной подсистемы, образованной локализованными 4f-электронами редкой земли. Если d-подсистема соединений RCo_2 (так же, как в YCo_2 и LuCo_2) является метамагнитной (это, по-видимому, так, по крайней мере для соеди-

Таблица II. Основные магнитные характеристики соединений RCo_2

R	M_s, μ_B на формульную единицу	M_{Co}, μ_B на атом Co	M_R, μ_B на атом R	T_c, K	Род магнитного перехода
Pr	3,0 ⁷⁰	0,3 ⁷¹	2,9 ⁷¹	46 ⁷⁰	Второй
Nd	3,5 ⁷¹			34 ⁷²	»
	3,4 ⁷⁰			98 ⁷²	
Sm	3,1 ⁷¹	0,2 ⁷¹	2,7 ⁷¹	116 ⁷³	»
	1,5 ⁷⁰	0,5 ⁷⁰	0,5 ⁷⁰	115 ⁷⁴	
				211 ⁷⁰	
Gd	4,96 ⁷⁰	—1,02 ⁷⁰	7,0 ⁷⁰	204 ⁷²	»
				395 ⁷⁰	
				405 ⁴⁷	
Tb	6,25 ⁷⁵	—1,34 ⁷⁵	8,93 ⁷⁶	398 ⁷²	»
	6,65 ⁷⁶			237 ⁷³	
				240 ⁷⁵	
Dy	6,8 ⁷⁰	—1,0 ⁷⁰	8,8 ⁷⁰	230 ⁷⁴	Первый
	7,5 ⁷³	—1,0 ⁷³	9,5 ⁷³	135 ⁷⁰	
	7,7 ⁷⁸	—1,0 ⁷³	9,5 ⁷³	140 ⁷⁰	
Er	6,9 ⁷³	—1,0 ⁷³	8,9 ⁷³	74 ⁷⁰	»
				87 ⁷³	
				78 ⁷⁷	
Tm	3,8 ⁸⁰	—0,8 ⁸⁰	5,4 ⁸⁰	33 ⁷⁰	»
				30 ⁷²	
				4—7 ⁷⁹	
				4 ⁷²	

нений с тяжелыми редкими землями¹²), то здесь должны наблюдаться эффекты зонного метамагнетизма во внутреннем эффективном поле.

Магнитные свойства соединений RCO_2 хорошо изучены различными методами⁶⁹. При низких температурах в этих интерметаллидах упорядочены обе магнитные подсистемы (с легкими редкими землями магнитные моменты редкой земли и кобальта параллельны, а с тяжелыми редкими землями — антипараллельны друг другу). Основные магнитные характеристики этих интерметаллидов приведены в табл. II.

Необычные экспериментальные особенности магнитного поведения соединений RCO_2 с тяжелыми редкими землями, не нашедшие своего объяснения

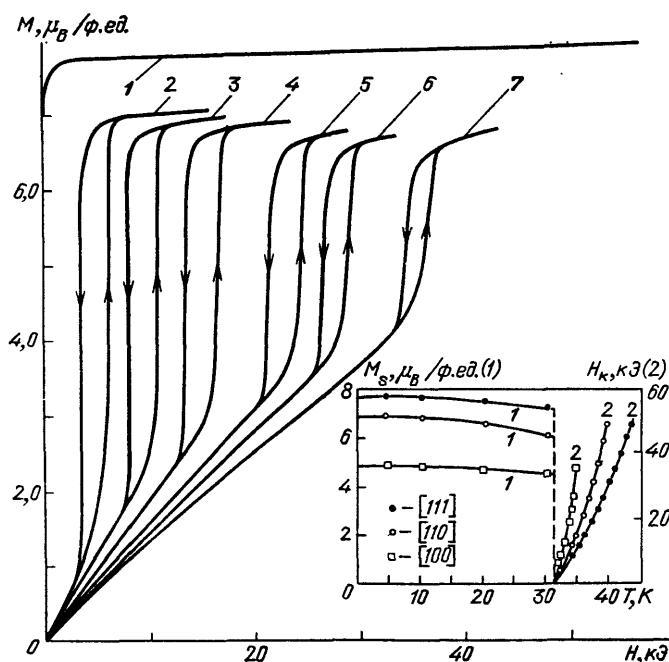


Рис. 15. Кривые намагничивания монокристалла ErCo_2 вдоль оси [111] при различных температурах⁸⁴.

T (K) = 4,2 (1) 36,2 (2), 34,1 (3), 35,9 (4), 38,0 (5), 38,9 (6) и 41,0 (7). На вставке — температурные зависимости спонтанной намагниченности M_s (1) и критического поля метамагнитного перехода H_c (2) вдоль осей [111], [110] и [100]. Вертикальная штриховая линия — температура Кюри T_c .

в модели локализованных моментов (модель деформационно-зависимого обменного взаимодействия Вина — Родбелла⁸¹, теория эпамагнетизма⁸² и т. д.) и получившие адекватное описание в модели зонного метамагнетизма во внутреннем поле, заключаются в следующем. Если в GdCo_2 и TbCo_2 с высокими точками Кюри переход в магнитоупорядоченное состояние является фазовым переходом второго рода, как у обычных ферро- и ферримагнетиков, — намагниченность при переходе меняется плавно, то в других соединениях с тяжелыми редкими землями (DyCo_2 , HoCo_2 , ErCo_2 , TmCo_2), температуры Кюри которых ниже, намагниченность в точке магнитного упорядочения возникает скачком — происходит фазовый переход первого рода (см. обзор⁶⁹ и табл. II). Кривые намагничивания соединений второй группы выше температуры магнитного упорядочения носят метамагнитный характер^{47,83}. В качестве примера на рис. 15 показаны изотермы намагничивания и температурная зависимость спонтанной намагниченности монокристалла ErCo_2 ⁸⁴.

Мы опишем особенности поведения RCO_2 в рамках простейшей теории, предложенной в работе²⁹, где, по-видимому, впервые была показана возможность метамагнитного перехода в зонной подсистеме многоподрешеточного магнетика в эффективном поле.

Будем считать, что структура d-зоны одинакова во всех RCo_2 , из обменных взаимодействий существенным является только взаимодействие редкая земля — кобальт, и, наконец, пренебрежем эффектами кристаллического поля. Тогда уравнение состояния зонной кобальтовой подсистемы выражается в виде, аналогичном²¹:

$$(A - \lambda) M_d + BM_d^3 + CM_d^5 = H_{\text{эфф}}, \quad (37)$$

где M_d — намагниченность кобальтовой подсистемы. Эффективное поле $H_{\text{эфф}}$ описывается формулой (36), а молекулярное поле, действующее на кобальтовую подсистему со стороны редкоземельной, пропорционально намагниченности редкоземельной подсистемы:

$$H_M = \lambda_{\text{R-Co}} M_R;$$

здесь коэффициент молекулярного поля $\lambda_{\text{R-Co}}$ может быть выражен через параметр обменного спин-спинового взаимодействия $I_{\text{R-Co}}$, одинаковый для всего ряда редких земель:

$$\lambda_{\text{R-Co}} = \frac{g_R - 1}{g_R} I_{\text{R-Co}}.$$

Намагниченность редкоземельной подсистемы равна

$$M_R = g_R J_R \mu_B B_J \left[\frac{g_R J_R \mu_B}{kT} (\lambda_{\text{R-Co}} M_d + H) \right], \quad (38)$$

где g_R — g-фактор, а J_R — полное квантовое число редкой земли.

Разлагая правую часть (37) в ряд, находим (при $H = 0$)

$$(A' - \lambda) M_d + B' M_d^3 + C' M_d^5 = 0, \quad (39)$$

где

$$\begin{aligned} A' &= A - (g_R \mu_B \lambda_{\text{R-Co}})^2 (kT)^{-1} J_R (J_R + 1) \cdot \frac{1}{3}, \\ B' &= B + (g_R \mu_B \lambda_{\text{R-Co}})^4 (kT)^{-3} [(2J_R + 1)^4 - 1] \cdot \frac{1}{72}, \\ C' &= C + (g_R \mu_B \lambda_{\text{R-Co}})^6 (kT)^{-5} [(2J_R + 1)^6 - 1] \cdot \frac{1}{30240}. \end{aligned} \quad (40)$$

Таким образом, роль редкоземельной подсистемы в данной модели сводится к тому, что она модифицирует параметры разложения свободной энергии A , B , C , описывающего магнетизм кобальтовой подсистемы зонных металлов YCo_2 и LuCo_2 . При низких температурах кобальтовая подсистема в RCo_2 с магнитными редкими землями магнитоупорядочена, следовательно, $A' - \lambda < 0$ (напомним, что $A - \lambda > 0$, так как YCo_2 и LuCo_2 парамагнитны). Характер перехода в магнитоупорядоченное состояние, как уже отмечалось (см. раздел 2.3), зависит от знака B' . Если $B'(T_c) > 0$, то этот переход является фазовым переходом II рода и температура Кюри определяется из формулы (19). Учитывая (40), ее можно представить в виде

$$T_c = \frac{I_{\text{R-Co}}^2}{\mu_B^2} \chi(T_c) (g_R - 1)^2 J_R, \quad (41)$$

где χ — обменно усиленная восприимчивость кобальтовой подсистемы. Если $B'(T_c) < 0$, то переход в магнитоупорядоченное состояние становится фазовым переходом I рода и температура Кюри определяется из формулы (20). Приближенно ее можно выразить через параметры метамгнитного перехода кобальтовой подсистемы H_K и M_K в виде¹²

$$T_c \approx \frac{I_{\text{R-Co}}^2 (g_R - 1)^2 J_R (J_R + 1) M_K(T_c)}{6k\mu_B^2 H_K(T_c)} \left[1 - \frac{3\mu_B^2 H_K(T_c) [(2J_R + 1)^4 - 1]}{20I_{\text{R-Co}}^2 (g_R - 1)^2 J_R^3 (J_R + 1)^3} \right]. \quad (42)$$

Различный характер магнитного превращения в соединениях RCo_2 (в GdCo_2 и TbCo_2 — переход II рода, в DyCo_2 , HoCo_2 , ErCo_2 , TmCo_2 — переход I рода) обусловлен тем, что знак B' изменяется с температурой. Это изменение имеет вполне ясную физическую природу: при повышении температуры возрастают термические эффекты, приводящие к «размытию» уровня Ферми (другими словами, заселяются состояния, лежащие выше уровня Ферми), и метамагнитный характер намагничивания кобальтовой подсистемы исчезает. Такая интерпретация подтверждается экспериментальными данными для YCo_2 и LuCo_2 : изменение знака коэффициента B в результате термических эффектов приводит к уменьшению восприимчивости этих соединений при высоких температурах (см. рис. 8).

Развитая теория естественным образом объясняет наблюдаемый экспериментально метамагнетизм RCo_2 выше температуры фазового перехода I рода

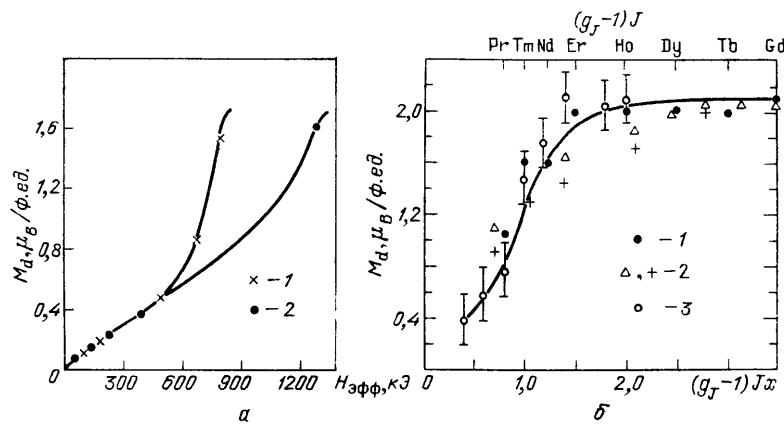


Рис. 16. Зависимость намагниченности кобальтовой подсистемы в RCo_2 от эффективного поля.

a — Нейтронографические данные для TmCo_2 (1) и HoCo_2 (2)⁸⁰. b — Магнитные данные по RCo_2 (1), системам $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{Co}_2$ (2) и $\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{Co}_2$ (3)⁸⁵.

в магнитоупорядоченное состояние, который имеет ту же природу, что и в зонных парамагнетиках. Однако в этом случае на кобальтовую подсистему наряду с внешним полем действует еще и внутреннее поле, обусловленное подмагниченной редкоземельной подсистемой.

Помимо расчетов, метамагнетизм кобальтовой подсистемы в RCo_2 подтверждается нейтронографическими исследованиями магнитного момента кобальта в TmCo_2 и HoCo_2 при различных температурах⁸⁰ (рис. 16, a). Из рисунка видно, что увеличение внутреннего поля, действующего на кобальтовую подсистему со стороны редкоземельной (в данных экспериментах изменение внутреннего поля обусловлено температурной зависимостью намагниченности редкоземельной подсистемы (см. ³⁶)), приводит к нелинейному возрастанию магнитного момента этой подсистемы.

О метамагнитном характере намагничивания кобальтовой подсистемы свидетельствует также зависимость ее магнитного момента в различных RCo_2 от параметра $(g_{\text{R}} - 1) J_{\text{R}}$, характеризующего, согласно (37), внутреннее поле, действующее на эту подсистему (рис. 16, b). Обратим внимание, что магнитный момент ферромагнитного кобальта в RCo_2 равен $\sim 1 \mu_B$ на атом и примерно вдвое больше момента кобальта в ферромагнитном состоянии в YCo_2 и LuCo_2 , как определенного экспериментально (см. рис. 10 и 12), так и вычисленного теоретически (см. табл. I), хотя параметры парамагнитной d -зоны в обеих группах соединений одинаковы³⁶. Это различие обусловлено грубостью использованной модели, в которой предполагалось, что обменное поле в RCo_2 влияет на зонную структуру так же, как внешнее: смешивает подзоны со спинами «+» и «—» друг относительно друга как целое.

Между тем необходимо учитывать, что обменное взаимодействие модифицирует атомный потенциал кобальта. Это приводит к тому, что при смещении подзона в обменном поле происходит их деформация, вызывающая возрастание магнитного момента кобальтовой подсистемы.

Нелинейная зависимость намагниченности зонной подсистемы в обменном поле, созданном редкоземельными моментами, была обнаружена и в

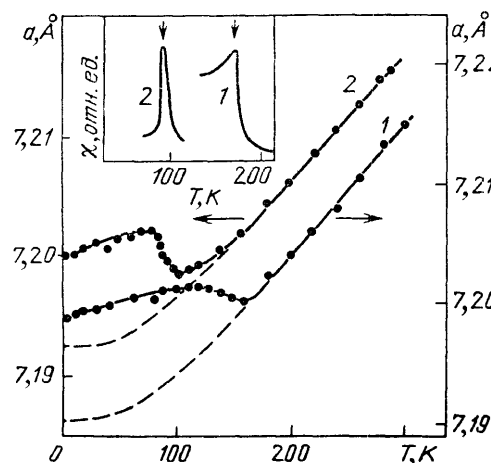


Рис. 17. Температурная зависимость параметра решетки соединений $\text{Tb}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Co}_2$ (1) и $\text{Tb}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{Co}_2$ (2) ⁸⁹.

На вставке — $\chi(T)$ для этих же составов

RCo_2 , изображенной на рис. 16, б. Возможно, что в системе $(\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x)_4\text{Co}_3$ кобальтовая подсистема также является метамагнитной.

Важные экспериментальные данные, подтверждающие представления зонного метамагнетизма d-электронов в RCo_2 , были получены на смешанных соединениях $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Co}_2$ и $\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x\text{Co}_2$ ⁸⁹⁻⁹¹.

Исследования на первой системе $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Co}_2$ позволили проверить теоретические представления о том, что изменение рода перехода в магнитоупорядоченное состояние связано с влиянием термических эффектов на параметры d-зоны. Если это предположение верно, то, уменьшая содержание тербия в смешанных соединениях и тем самым смещая точку магнитного перехода в более низкие температуры, мы должны изменить род перехода со второго, как в TbCo_2 , на первый. Действительно, результаты работ ^{89,91} подтвердили это: при переходе от состава с $x = 0,5$ к составу с $x = 0,6$ резко изменяются характер магнитообъемной аномалии, а также температурного хода начальной восприимчивости вблизи T_c (рис. 17). Магнитообъемная аномалия первого состава ($x = 0,5$), как и в других соединениях, богатых тербием, плавно возрастает при понижении температуры, как и должно быть при фазовом переходе II рода. В составе с $x = 0,6$ магнитообъемная аномалия меняется более резко в небольшом интервале температур, что характерно для «размытых» фазовых переходов I рода. Это размытие обусловлено статистическим распределением атомов иттрия и тербия в смешанных соединениях, из-за чего возникает магнитная гетерогенность ⁸⁹ (аналогичный механизм обсуждался выше при рассмотрении особенностей магнитных свойств смешанных систем $\text{Co}(\text{Se}, \text{S})_2$ и $\text{Lu}(\text{Co}, \text{Al})_2$).

Исследования системы $\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x\text{Co}_2$ ⁹¹ преследовали аналогичную цель: показать, что фазовый переход I рода в соединениях RCo_2 определяется состоянием кобальтовой подсистемы. Согласно представлениям о зонном метамагнетизме изменение рода перехода с первого на второй в составах системы $\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x\text{Co}_2$ произойдет из-за уменьшения молекулярного поля при замещениях, когда выполняется условие $H_m < H_k$ (т.е. при 0 K кобальтовая

системе $(\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x)_4\text{Co}_3$ ⁸⁶. Согласно последним исследованиям соединение Y_4Co_3 (иногда его формулу из-за существования узкой области гомогенности записывают в виде Y_9Co_7) является зонным парамагнетиком ⁸⁷. При замещении иттрия гадолинием в системе $(\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x)_4\text{Co}_3$ возникает ферромагнитное упорядочение (моменты гадолиниевой и кобальтовой подсистем антипараллельны), причем магнитный момент кобальта резко возрастает от $0,1\mu_B$ до $0,6\mu_B$ в диапазоне концентраций гадолиния от 70 до 100 ат. %. Таким образом, зависимость магнитного момента кобальта от концентрации гадолиния, а следовательно, и от внутреннего поля, действующего на кобальтовую подсистему, нелинейна и качественно аналогична зависимости $M_d(H)$ для

подсистема находится в парамагнитном состоянии). Изменение рода перехода должно приводить к аномалиям на концентрационных зависимостях различных магнитных параметров. На рис. 18 экспериментальные изменения T_c , магнитообъемной аномалии и константы анизотропной магнитострикции от содержания иттрия в системе $\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x\text{Co}_2$ при 5,5 К сопоставлены с теоретически рассчитанными в рамках несколько усовершенствованной теории⁹¹ (наряду с обменом редкая земля — кобальт учитывался обмен внутри редкоземельной подсистемы). Видно, что действительно при уменьшении содержания эрбия до $x = 0,3$ переход в ферромагнитное состояние становится фазовым переходом II рода, и при этой концентрации возникают анома-

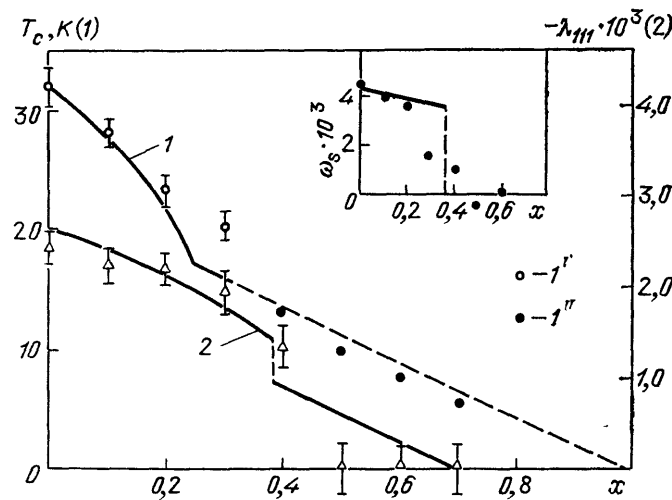


Рис. 18. Концентрационные зависимости некоторых магнитных характеристик системы $\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x\text{Co}_2$ ⁹¹. 1 — T_c (1' — фазовый переход I рода, 1'' — фазовый переход II рода), 2 — константа анизотропной магнитострикции λ_{111} . На вставке — магнитообъемная аномалия $\omega_s = \Delta V/V$. Сплошные и штриховые линии — теоретический расчет

лии на зависимостях различных магнитных характеристик от x . Теоретические зависимости описывают эти аномалии по крайней мере качественно.

До сих пор мы обсуждали проявления метамагнетизма кобальтовой подсистемы в RCo_2 во внутреннем поле, действующем на эту подсистему со стороны редкоземельной. Между тем возможно, в принципе, перевести кобальтовую подсистему в этих соединениях из ферромагнитного в парамагнитное состояние внешним магнитным полем (напомним, что в RCo_2 с тяжелыми редкими землями магнитный момент кобальтовой подсистемы антипараллелен моменту редкоземельной подсистемы, а следовательно, и полю). До недавнего времени такие явления не наблюдались. Это в значительной степени связано с экспериментальными трудностями измерений в сильных магнитных полях малых намагниченностей, обусловленных изменением магнитного момента кобальтовой подсистемы, на фоне большой намагниченности RCo_2 . Кроме того, в поликристаллических образцах соединений RCo_2 с анизотропными редкими землями переход кобальтовой подсистемы в размагниченное состояние должен «размываться» на некоторый интервал полей из-за анизотропии H_k вдоль различных кристаллографических направлений (о такой анизотропии свидетельствуют экспериментальные данные по метамагнитным переходам выше T_c в ErCo_2 ⁸⁴). Несмотря на эти трудности, удалось наблюдать рост магнитострикции текстурованного образца $\text{Er}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{Co}_2$ в сильных магнитных полях⁹¹, который трактуется как обусловленный метамагнитным переходом кобальтовой подсистемы из ферро- в парамагнитное состояние.

4.3. Системы на основе ThCo_5 и CeCo_5

Другой группой соединений, в которых метамагнетизм зонной d-подсистемы удается наблюдать благодаря действию внутреннего молекулярного поля, являются интерметаллиды на основе ThCo_5 и CeCo_5 , в которых с 3d-зоной кобальта гибридизируются 6d- и 5d-зоны четырехвалентных тория и церия соответственно⁹².

Если в RCo_2 на зонную метамагнитную подсистему действуют локализованные моменты редкоземельной подсистемы, то в интерметаллических соединениях ThCo_5 и CeCo_5 зонную природу имеют как метамагнитная, так и подмагничивающая магнитные подсистемы, состоящие из атомов кобальта, расположенных в двух неэквивалентных 3g- и 2c-положениях гексагональной кристаллической структуры типа CaCu_5 . Магнитные моменты M_{3g} и M_{2c} этих подсистем параллельны друг другу⁹³.

Важным моментом для нас является существование значительной области гомогенности в TbCo_5 : часть атомов тория может замещаться «гантелями»

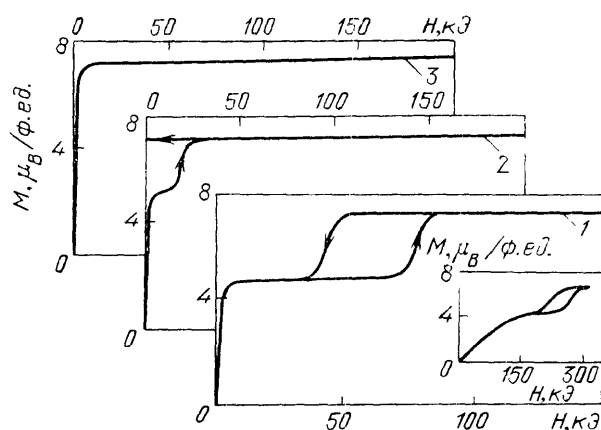


Рис. 19. Кривые намагничивания соединений $\text{Th}_{1-\delta}\text{Co}_{5+2\delta}$ при 4,2 К⁹².

$\delta = 0,035$ (1), 0,04 (2) и 0,05 (3). На вставке — $M(H)$ состава с $\delta = 0,035$ вдоль оси трудного намагничивания⁹³.

из двух атомов кобальта и, в соответствии с этим, общую формулу ThCo_5 можно представить в виде $\text{Th}_{1-\delta}\text{Co}_{5+2\delta}$, где $0 \leq \delta \leq 0,09$ ⁹⁴. Таким образом, варьируя концентрацию кобальта внутри области гомогенности, можно менять величину молекулярного поля, действующего на 3g- и 2c-кобальтовые подсистемы (и, отчасти, на параметры d-зон).

Как показывают эксперименты^{92,93}, во всей области гомогенности $\text{Th}_{1-\delta}\text{Co}_{5+2\delta}$ для кобальтовой 2c-подсистемы в собственном внутреннем поле выполняется критерий Стонера — эта подсистема ферромагнитна. Для 3g-метамагнитной кобальтовой подсистемы критерий Стонера в собственном поле не выполняется, и ее состояние зависит от величины обменного взаимодействия между 2c- и 3g-подсистемами, меняющегося при изменении стехиометрии. Поэтому магнитное поведение соединений $\text{Th}_{1-\delta}\text{Co}_{5+2\delta}$ оказывается существенным образом зависящим от x .

На рис. 19 показаны изотермы намагничивания трех типичных составов системы $\text{Th}_{1-\delta}\text{Co}_{5+2\delta}$, снятые при 4,2 К на монокристаллах вдоль направления легкого намагничивания (гексагональная ось кристалла)⁹². Видно, что спонтанная намагниченность состава с большим избытком кобальта ($\delta = 0,05$) существенно больше, чем в двух других составах: молекулярное поле H_m , действующее на 3g-подсистему этого состава, больше критического поля метамагнитного перехода H_k , и 3g-подсистема ферромагнитна. У составов с $\delta = 0,04$ и $\delta = 0,35$ $H_m < H_k$ и 3g-подсистема парамагнитна. Такая интерпретация подтверждается эволюцией намагниченности составов с $\delta = 0,035$ и 0,04 в поле: при возрастании поля их намагниченность скачком возрастает, что обусловлено переходом в поле 3g-подсистемы из парамагнит-

ного в ферромагнитное состояние. Переход происходит с гистерезисом, а в составе с $\delta = 0,04$ 3g-подсистема остается в ферромагнитном состоянии и при снятии поля. Изложенная картина получила прямое экспериментальное доказательство в опытах по исследованию магнитной структуры состава $\delta = 0,035$ нейтронографическим методом во внешнем магнитном поле⁹⁶. Было показано, что в поле возрастает, главным образом, магнитный момент 3g-подсистемы.

Мы обращаем внимание на то, что в соединениях ThCo_5 имеет место большая анизотропия поля метамангнитного перехода вдоль разных направлений (см. вставку на рис. 19, где показана кривая намагничивания состава с $\delta = 0,035$ в направлении трудного намагничивания в базисной плоскости кристалла)⁹⁵. Сильное возрастание критического поля метамангнитного перехода в направлении трудного намагничивания связано, как показано в⁹⁵, со значительной магнитной анизотропией в кобальтовой 3g-подсистеме.

Поскольку магнитные моменты 2с- и 3g-подсистем в ThCo_5 параллельны, внешнее поле всегда увеличивает эффективное поле, действующее на метамангнитную 3g-подсистему. Эффекты, обусловленные уменьшением внутреннего поля, удастся наблюдать на температурных зависимостях спонтанной намагниченности соединений $\text{Th}_{1-\delta}\text{Co}_{5+2\delta}$ ⁹². Так как при повышении температуры намагниченность 2с-подсистемы уменьшается, то при достижении некоторой температуры в составе с $\delta = 0,05$ H_m , действующее на 3g-подсистему, становится меньше H_k . Это приводит к переходу 3g-подсистемы в парамагнитное состояние и скачкообразному уменьшению намагниченности состава с $\delta = 0,05$ до величины, близкой к намагниченности двух других соединений.

В системе $\text{Ce}_{1-\delta}\text{Co}_{5+2\delta}$ ожидалась зависимость магнитных свойств от состава, принципиально аналогичная рассмотренной выше в $\text{Th}_{1-x}\text{Co}_{5+2\delta}$ (четырёхвалентный церий, так же как и четырёхвалентный торий, немагнитен). Однако оказалось, что в CeCo_5 обе магнитные подсистемы находятся в ферромагнитном состоянии во всей области существования кристаллической структуры типа CaCu_5 (различие двух систем обусловлено тем, что 5d-электроны церия более локализованы, чем 6d-электроны тория, поэтому плотность состояний вблизи ϵ_F в CeCo_5 выше). Тем не менее особенности d-зоны, имеющие место в ThCo_5 , сохраняются в CeCo_5 . Это следует из результатов исследований смешанных соединений $\text{Ce}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$ ⁹²: увеличение содержания никеля приводит к резкому уменьшению намагниченности, причем в составе с $x = 0,075$ наблюдается метамангнитный переход, качественно аналогичный тому, который наблюдался в системе $\text{Th}_{1-\delta}\text{Co}_{5+2\delta}$. Эволюцию свойств $\text{Ce}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$ можно понять, считая, что при увеличении содержания никеля (который в соединениях 1 : 5 немагнитен⁹⁷) 3g-кобальтовая подсистема переходит из ферромагнитного в парамагнитное состояние, а в составе с $x = 0,075$ мы осуществляем обратный переход во внешнем магнитном поле.

Приведенные результаты демонстрируют метамангнитный характер намагничивания d-зонной подсистемы в ThCo_5 и CeCo_5 . Структура этой зоны в ThCo_6 и CeCo_5 , а также в изоструктурных редкоземельных соединениях RCO_5 описывается качественной схемой, приведенной на рис. 9, а⁹². В рамках жесткой зоны различие магнитных свойств соединений этих двух групп (ThCo_5 и CeCo_5 , с одной стороны, RCO_5 — с другой) обусловлено тем, что в RCO_5 с трехвалентными редкими землями уровень Ферми d-зоны расположен в области максимума плотности состояний, поэтому d-подсистема в этих соединениях ферромагнитна. В ThCo_5 и CeCo_5 с четырехвалентным торием и церием соответственно наличие одного дополнительного 6d (5d)-электрона смещает уровень Ферми d-зоны в область более высоких энергий с низкой плотностью состояний и с большой положительной кривизной $N(\epsilon)$ (пунктирная окружность на рис. 9, а), что благоприятствует возникновению зонного метамангнетизма^{12,92}.

К сожалению, в настоящее время эта качественная картина не подтверждена количественными расчетами зонной структуры ThCo_5 и CeCo_5 . Поэтому остаются окончательно не выясненными роли различных механизмов в формировании магнитных свойств этих соединений.

4.4. Некоторые другие случаи зонного метамагнетизма в эффе́ктивном поле

Как видно из вышеизложенного, зонный метамагнетизм наиболее подробно изучен в соединениях кобальта, хотя это явление может проявляться и в соединениях других 3d-переходных металлов. В данном параграфе мы рассмотрим некоторые другие системы, где метамагнетизм связан не только с кобальтом, но и с никелем или железом.

4.4.1. Интерметаллиды Y_2Ni_{17}

Эти соединения имеют много общего с описанной выше системой ThCo_5 . В гексагональной кристаллической структуре Y_2Ni_{17} (типа $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$) возможно замещение пары атомов никеля в одном из четырех неэквивалентных мест (4f) атомом иттрия, что обуславливает существование области гомогенности (общая формула $\text{Y}_{2+x}\text{Ni}_{17-2x}$).

Соединения $\text{Y}_{2+x}\text{Ni}_{17-2x}$ ферромагнитны при низких температурах, и их магнитные свойства сильно зависят от количества избыточного иттрия⁹⁸. Так, при возрастании x от 0 до 0,36 спонтанная намагниченность уменьшается от 0,25 до 0,15 μ_B на атом никеля, а температура Кюри падает от 150 до 120 К.

В соединениях с промежуточной концентрацией иттрия ($x = 0,16$) при низких температурах наблюдается увеличение намагниченности в сильных полях, очень напоминающее аналогичное явление в ThCo_5 и, особенно, в $\text{Ce}(\text{Co}, \text{Ni})_5$ при метамагнитном переходе (рис. 20).

Существенным фактором, подтвердившим высказанное в работе⁹⁸ предположение о зонном метамагнетизме в Y_2Ni_{17} , являются результаты расчетов зонной структуры интерметаллидов Y_2Ni_{17} ⁵³. Согласно этим расчетам уровень Ферми d-зоны соединений типа Y_2Ni_{17} лежит вблизи пика на зависимости плотности состояний от энергии. Этот пик обусловлен, главным образом, локальной плотностью состояний никеля в 4f-положениях, и поэтому замещения никеля в этих положениях на иттрий, которые уменьшают локальную плотность состояний, а следовательно, и плотность состояний на уровне Ферми, сильно влияют на магнитные свойства. Из⁵³ следует, что в стехиометрическом соединении Y_2Ni_{17} возможно одно устойчивое ферромагнитное состояние с моментом 0,29 μ_B на атом никеля. В $\text{Y}_{2,17}\text{Ni}_{16,33}$ наряду с основным слабоферромагнитным состоянием (момент 0,18 μ_B на атом никеля) имеется еще одно, отвечающее минимуму энергии состояние с большим магнитным моментом (0,26 μ_B на атом никеля), отделенное от основного небольшим энергетическим барьером.

Наложение внешнего магнитного поля переводит систему из слабо- в сильномагнитное состояние.

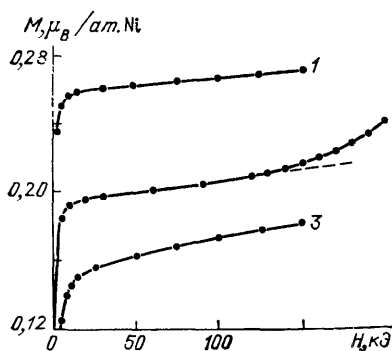


Рис. 20. Кривые намагничивания соединений Y_2Ni_{17} (1), $\text{Y}_{2,17}\text{Ni}_{16,66}$ (2) и $\text{Y}_{2,36}\text{Ni}_{16,28}$ (3) при 4,2 К⁹⁸

4.4.2. Система $\text{Sc}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Fe}_2$

В соединениях этой системы в узкой области концентраций вблизи $x = 0,65$ ниже точки Кюри (360 К) при понижении температуры до 70 К возникает переход из слабо- в сильноферромагнитное состояние (момент железа скачком возрастает от 0,9 до $1,3\mu_B$), а несколько выше температуры перехода сильноферромагнитное состояние может быть индуцировано внешним полем⁹⁹, т.е. поведение $\text{Sc}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Fe}_2$ качественно аналогично поведению $\text{Th}_{1-\delta}\text{Co}_{5+2\delta}$.

Полученные результаты анализировались в¹⁰⁰ в рамках спин-флуктуационной теории, и было показано, что переход в сильномагнитное состояние сопровождается увеличением степени локализации d-электронов, хотя сама природа магнитного фазового перехода в этой работе не обсуждалась. Из самых качественных соображений структура d-зоны $\text{Sc}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Fe}_2$, образованной 3d-электронами железа и титана, а также 4d-электронами скандия, должна иметь вид, показанный на рис. 9, а. Учитывая, что в кристаллической структуре $\text{Sc}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Fe}_2$ (гексагональная типа MgZn_2) имеются два типа неэквивалентных мест атомов железа (6h и 2a), представляется весьма вероятным, что одна из магнитных подсистем проявляет зонный метамагнетизм в эффективном поле. Однако вопрос о зонном метамагнетизме $(\text{Sc}, \text{Ti})\text{Fe}_2$ следует считать открытым до тех пор, пока не будут проведены расчеты зонной структуры этих соединений и пока не будет экспериментально установлено (например, нейтронографически), как меняются магнитные моменты обеих подсистем при переходе в сильноферромагнитное состояние.

4.4.3. Гидриды YCo_3H_x и $\text{Y}_2\text{Co}_7\text{H}_x$

Резкое изменение параметров d-зоны соединений переходных металлов может быть достигнуто при их гидрировании. Во-первых, гидрирование приводит к сужению d-зоны и возрастанию $N(\epsilon_F)$ из-за увеличения межатомных расстояний. Кроме того, 1s-электрон водорода может выступать в качестве донора либо акцептора для d-зоны и сдвигать ϵ_F по кривой $N(\epsilon)$. В веществах с резкой энергетической зависимостью $N(\epsilon)$ это приведет к существенному изменению плотности состояний на уровне Ферми и при определенных условиях может способствовать возникновению метамагнитных свойств.

К сожалению, в настоящее время отсутствуют систематические теоретические и экспериментальные исследования влияния гидрирования на зонную структуру интерметаллидов d-металлов, а наблюдения метамагнетизма в гидридах интерметаллических соединений являются весьма отрывочными и допускают другие интерпретации. Мы отметим лишь две системы $\text{Y}_2\text{Co}_7\text{H}_x$ ($0 \leq x \leq 6,6$) и YCo_3H_x ($0 \leq x \leq 3,8$)¹⁰¹. В первой системе в зависимости от содержания водорода в поле наблюдались как переходы парамагнетизм — слабый ферромагнетизм, так и слабый ферромагнетизм — сильный ферромагнетизм, а в YCo_3H_x — только переходы II типа^{102,103}.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Явление метамагнетизма коллективизированных электронов, которому посвящен обзор, является одним из следствий резкой энергетической зависимости плотности состояний, когда имеется положительная кривизна $N(\epsilon)$ вблизи уровня Ферми. Использование простой качественной модели для интерпретации экспериментальных данных дает возможность установить общие закономерности свойств зонных метамагнетиков, принадлежащих к различным классам соединений, указать те признаки, по которым можно предсказать явление зонного метамагнетизма по измерениям в сравнительно слабых

полях. Несмотря на то что в чистом виде (как переход парамагнетика в ферромагнитное состояние во внешнем магнитном поле) зонный метамагнетизм представляется явлением довольно экзотическим, сформулированные в обзоре характерные признаки позволяют вести более направленный поиск таких магнетиков. В частности, несомненно важным фактором, способствующим возникновению положительной кривизны $N(\epsilon)$, является гибридизация d-зон компонент, имеющих различную электроотрицательность.

Явление зонного метамагнетизма привлекает все более пристальное внимание исследователей именно в связи с успешными расчетами зонной структуры различных веществ. Такие расчеты все более уточняются и углубляются, и уже после подготовки данного обзора к печати появился ряд новых работ^{104–107}, посвященных как теоретическому, так и экспериментальному исследованию зонного метамагнетизма. При наличии теоретических предпосылок поиск метамагнитных переходов в системе зонных электронов значительно облегчается. В частности, обнаружение недавно аномальных метамагнитных кривых намагничивания в системах $Y_{1-x}La_xCo_2$ ¹⁰⁶, $Sc(Co_{1-x}Al_x)_2$ ¹⁰⁷, а также $Y(Co_{1-x}Fe_x)_2$ ¹⁰⁶ в значительной мере оказалось возможным благодаря теоретическому выяснению структуры и свойств d-зоны в соединениях YCo_2 и $ScCo_2$.

Сложившаяся в настоящее время ситуация свидетельствует о том, что скачкообразное изменение основного магнитного состояния системы зонных электронов во внешнем поле, частным случаем которого является зонный метамагнетизм, может оказаться распространенным эффектом, а малое количество подтверждающих это явление экспериментальных фактов обусловлено, главным образом, недостаточностью сведений о зонной структуре d-электронов в различных соединениях.

Необходимо отметить, что зонный метамагнетизм не исчерпывает всех качественных закономерностей, которые определяются особенностями структуры d-зоны вблизи уровня Ферми (даже без знания ее аналитического вида). Мы уже упоминали в обзоре о явлении термически индуцированного магнетизма. Близко к явлению метамагнетизма коллективизированных электронов лежит обнаруженное недавно явление гигантского возрастания температуры Кюри в смешанных соединениях $R(Co, Al)_2$, также обусловленное резкой энергетической зависимостью плотности состояний на уровне Ферми¹⁰⁸ и т.д.

По-видимому, общие закономерности, вытекающие из структуры d-зоны, можно сформулировать и для зонных систем, в которых во внешнем поле имеет место переход из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние (недавно такие переходы были обнаружены в $La(Fe, Al)_{13}$, $(Y, Th)Fe_3$, $FePt_3$ и др.^{109–111}).

Мы хотим подчеркнуть, что для обоснованных утверждений об истинной природе наблюдаемых магнитных фазовых переходов необходимо иметь сведения о природе магнитного состояния, так как эти переходы можно объяснить не только в зонной модели, но и в модели локализованных моментов. Несомненно, весьма важным является подтверждение зонного характера перехода количественными расчетами зонной структуры.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Heisenberg W. // Zs. Phys. 1926. Bd 38. S. 411; Bd 39. S. 499; 1927. Bd 41. S. 239.
2. Stoner E. C. // Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1936. V. 154. P. 656.
3. Силин В. П. // ЖЭТФ. 1956. Т. 33. С. 495.
4. Мория Т. // УФН. 1981. Т. 135. С. 117.
5. Irkhin Yu. P., Rosenfeld E. W. // Sol. State Commun. 1982. V. 44. P. 1371.
6. Shimizu M., Katsuki A. // Phys. Lett. 1964. V. 8. P. 7.

7. Wohlfarth E. P., Rhodes P.//Phil. Mag. 1962. V. 7. P. 1817.
8. Shimizu M.//Proc. Phys. Soc. 1964. V. 84. P. 397; 1965. V. 86. P. 147.
9. Shimizu M.//Rep. Prog. Phys. 1981. V. 44. P. 329.
10. Irkhin Yu. P., Rosenfeld E. W.//J. Magn. and Magn. Mat. 1985. V. 51. P. 165.
11. Ирхин Ю. П., Носкова Л. М., Розенфельд Е. В.//ФТТ. 1984. Т. 26. С. 787.
12. Cyrot M., Lavagna M.//J. de Phys. 1979. Т. 40. P. 763.
13. Edwards D. M., Wohlfarth E. P.//Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1968. V. 303. P. 127.
14. Shimizu M.//J. de Phys. 1982. Т. 43. P. 155.
15. Звездин А. К., Матвеев В. М., Мухин А. С., Попов А. И. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах.— М.: Наука, 1985. С. 167.
16. Murata K. K., Doniach S.//Phys. Rev. Lett. 1972. V. 29. P. 285.
17. Hertz J. A., Klenin M. A.//Phys. Rev. Ser. B. 1974. V. 10. P. 1084.
18. Hertz J. A., Klenin M. A.//Physica. Ser. B. 1976. V. 91. P. 49.
19. Takahashi Y., Moriya T.//J. Phys. Soc. Japan. 1979. V. 46. P. 1451.
20. Wohlfarth E. P.//J. de Phys. Lett. 1980. Т. 41. P. L563.
21. Jarlborg T., Freeman A. J.//Phys. Rev. Ser. B. 1981. V. 23. P. 3577.
22. Muller F. A., Gersdorf R., Roeland L. W.//Phys. Lett. Ser. A. 1970. V. 31. P. 424.
23. Monod P., Felner J., Chouteau G., Shaltiel D.//J. de Phys. Lett. 1980. Т. 41. P. L513.
24. Acker F., Fisk Z., Smith J. L., Huang C. J.//J. Magn. and Magn. Mater. 1981. V. 22. P. 250.
25. Matthias B. T., Giorgi A. L., Struebing V. O., Smith J. L.//Phys. Lett. Ser. A. 1978. V. 69. P. 221.
26. Jarlborg T., Freeman A. J.//Phys. Rev. Ser. B. 1980. V. 22. P. 2332.
27. De Groot R. A., Koelling D. D., Mueller F. M.//J. Phys. Ser. F. 1980. V. 10. P. L235.
28. Takagi S., Yasuoka H.//J. Phys. Soc. Japan. 1985. V. 54. P. 2287.
29. Bloch D., Edwards D. M., Shimizu M., Voiron J.//J. Phys. Ser. F. 1975. V. 5. P. 1217.
30. Wohlfarth E. P.//J. Magn. and Magn. Mater. 1980. V. 20. P. 77.
31. Wohlfarth E. P.//High Field Magnetism/Ed. M. Date.— Amsterdam: North-Holland, 1983.— P. 69.
32. Adachi K., Sato K., Matsuura M., Ohashi M.//J. Phys. Soc. Japan. 1970. V. 29. P. 323.
33. Sato K., Adachi K., Okamoto T., Tatsumoto E.//Ibidem. 1969. V. 26. P. 639.
34. Hattori M., Adachi K., Nakano H.//Ibidem. P. 642.
35. Hattori M., Adachi K., Nakano H.//Ibidem. 1973. V. 35. P. 1025.
36. Panisso P., Krill G., Lahrichi M., Lapierre M. F.//Phys. Lett. Ser. A. 1976. V. 59. P. 221.
37. Adachi K., Matsui M., Kawai M.//J. Phys. Soc. Japan. 1979. V. 46. P. 1474.
38. Krill G., Panissod P., Lahrichi M., Lapierre-Ravet M. F.//J. Phys. Ser. C. 1979. V. 12. P. 4269.
39. Panissod P., Krill G., Lahrichi M., Lapierre-Ravet M. F.//Ibidem. P. 4281.
40. Adachi K., Matsui M., Omata Y., Mollmotto J., Motokawa M., Date M.//J. Phys. Soc. Japan. 1979. V. 47. P. 675.
41. Takahashi Y., Tano M.//Ibidem. 1982. V. 51. P. 1792.
42. Adachi K., Matsui M.//³¹— P. 51.
43. Sekiguchi T., Miyadai T.//J. Magn. and Magn. Mater. 1983. V. 31—34. P. 163.
44. Sato K., Sekiguchi T., Miyadai T.//Ibidem. 1986. V. 54—57. P. 1033.
45. Asano S. Сообщение на заседании Японского физ. общ-ва. Октябрь 1981 г.//Цит. по ⁴².
46. Ogawa S., Waki S., Teranishi T.//Intern. J. Magn. 1974. V. 5. P. 349.
47. Lemaire R.//Cobalt. 1966. V. 33. P. 201.
48. Yoshimura K., Shimizu T., Takigawa M., Yasuoka H., Nakamura Y.//J. Phys. Soc. Japan. 1984. V. 53. P. 503.
49. Givord F., Lemaire R.//Sol. State. Commun. 1971. V. 9. P. 341.
50. Ishiyama K., Shinogi A., Endo K.//J. Phys. Soc. Japan. 1984. V. 53. P. 2456.

51. Schinkel C. J.//J. Phys. Ser. F. 1978. V. 8. P. L87.
52. Cyrot M., Lavagna M.//J. Appl. Phys. 1979. V. 50. P. 2333.
53. Shimizu M., Inoue J., Nagasawa S.//J. Phys. Ser. F. 1984. V. 14. P. 2673.
54. Inoue J., Shimizu M. //Ibidem. 1985. V. 15. P. 1511.
55. Schwarz K., Mohn P.//Ibidem. 1984. V. 14. P. L129.
56. Yamada H., Inoue J., Teraoka K., Kanda S., Shimizu M.//Ibidem. P. 1943.
57. Yamada H., Shimizu M.//Ibidem. 1985. V. 15. P. L175.
58. Yamada H., Inoue J., Shimizu M.//Ibidem. P. 169.
59. Александрян В. В., Лагутин А. С., Левитин Р. З., Маркосян А. С., Снегирев В. В.//ЖЭТФ. 1985. Т. 89. С. 271.
60. Sakakibara T., Goto T., Yoshimura K., Shiga M., Nakamura Y.//Phys. Lett. Ser. A. 1986. V. 117. P. 243.
61. Yoshimura K., Nakamura Y.//Sol. State Commun. 1985. V. 56. P. 767.
62. Moriya T., Kawabata A.//J. Phys. Soc. Japan. 1973. V. 34. P. 639; 1973. V. 35. P. 669.
63. Moriya T., Takahashi Y.//Ibidem. 1978. V. 45. P. 397.
64. Габелко И. Л., Левитин Р. З., Маркосян А. С., Снегирев В. В.//Письма ЖЭТФ, 1987. Т. 45. С. 360.
65. Ирхин Ю. П.//Ibidem. 1981. Т. 33. С. 122.
66. Gignoux D., Lemaire R., Molho P., Tasset F.//J. Appl. Phys. 1981. V. 52. P. 2087.
67. Beille J., Gignoux D., Lemaire R., Shimizu M., Voiron J.//Physica Ser. B. 1983. V. 119. P. 133.
68. Moriya T.//J. Phys. Soc. Japan. 1986. V. 55. P. 357.
69. Kirchmayr H. R., Poldy C. A.//J. Magn. and Magn. Mater. 1978. V. 8. P. 1.
70. Burzo E.//Intern. J. Magn. 1972. V. 3. P. 161.
71. Hendy P., Lee E. W.//Phys. Stat. Sol. Ser. a. 1978. V. 50. P. 101.
72. Klimker H., Rosen M.//J. Magn. and Magn. Mater. 1978. V. 7. P. 361.
73. Moon R. M., Koehler W. C., Farrel J.//J. Appl. Phys. 1965. V. 36. P. 978.
74. Chatterjee D., Taylor K. N. R.//J. Less-Comm. Met. 1971. V. 25. P. 423.
75. Gignoux D., Givord F., Schweizer J.//J. Phys. Ser. F. 1977. V. 7. P. 1823.
76. Gignoux D., Givord F., Perrier de la Bathie R., Sayetat F.//Ibidem. 1979. V. 9. P. 763.
77. Gignoux D., Givord F.//Ibidem. P. 1409.
78. Gignoux D., Givord F., Lemaire R.//Phys. Rev. Ser. B. 1975. V. 12. P. 3878.
79. Deportes J., Gignoux D., Givord F.//Phys. Stat. Sol. Ser. b. 1974. V. 64. P. 29.
80. Gignoux D., Givord D., Givord F., Koehler W. C., Moon R. M.//Phys. Rev. Ser. B. 1976. V. 14. P. 162.
81. Bean C. P., Rodbell D. S.//Phys. Rev. 1962. V. 126. P. 104.
82. Burzo E.//Rev. Roum. Phys. 1978. V. 23. P. 689.
83. Givord F., Shah J. S.//C. R. Ac. Sci., Paris, Ser. B. 1972. T. 274. P. 923.
84. Александрян В. В., Баранов Н. В., Козлов А. И., Маркосян А. С.//ФММ. 1988. Т. 66. С. 714.
85. Steiner W., Gratz E., Orthbauer H., Camen H. W.//J. Phys. Ser. F. 1978. V. 8. P. 1525.
86. Gratz E., Sechovsky V., Wohlfarth E. P., Kirchmayr H. R.//Ibidem. 1980. V. 10. P. 2819.
87. Rastogi A. K., Coles B. R.//Ibidem. 1985. V. 15. P. 1165.
88. Shimizu M., Kuniyama A., Inoue J.//Ibidem. 1986. V. 16. P. 1263.
89. Левитин Р. З., Маркосян А. С., Снегирев В. В.//ФТТ. 1984. Т. 26. С. 29.
90. Franse J. J. M., Hiên T. D., Ngàn N. H. K., Dúc N. H.//J. Magn. and Magn. Mater. 1983. V. 39. P. 275.
91. Левитин Р. З., Маркосян А. С., Снегирев В. В.//ФММ. 1984. Т. 57. С. 274.
92. Givord D., Laforest J., Lemaire R., Lu Q.//J. Magn. and Magn. Mater. 1983. V. 31—34. P. 191.
93. Givord D., Laforest J., Lemaire R.//Physica. Ser. B. 1977. V. 86—88. P. 204.
94. Van der Goot A. S., Buschow K. H. J.//Phys. Stat. Sol. Ser. a. 1971. V. 5. P. 665.

95. Андреев А. В., Дерягин А. В., Задворкин С. М., Левитин Р. З., Лемер Р., Ляфоре Ж., Маркосян А. С., Снегирев В. В.//ЖЭТФ. 1984. Т. 87. С. 2214.
96. Givord F., Laforest J., Lemaire R.//J. Appl. Phys. 1979. V. 50. P. 7489.
97. Gignoux D., Givord D., del Moral A.//Sol. State Commun. 1976. V. 19. P. 891.
98. Gignoux D., Lemaire R., Molho P.//J. Magn. and Magn. Mater. 1980. V. 21. P. 119.
99. Nishihara Y., Yamaguchi Y.//J. Phys. Soc. Japan. 1985. V. 54. P. 1689.
100. Nishihara Y., Yamaguchi Y.//Ibidem. 1986. V. 55. P. 920.
101. Yamaguchi M., Ikeda H., Ohta T., Katayama T., Goto T.//J. Less-Comm. Met. 1985. V. 106. P. 165.
102. Yamaguchi M., Ross D. K., Goto T., Ohta T.//Zs. Phys. Chem. 1985. Bd 145. S. 101.
103. Goto T., Sakakibara T., Yamaguchi M.//J. Magn. and Magn. Mater. 1986. V. 54—57. P. 1085.
104. Yamada H., Tohyama T., Shimizu M.//Ibidem. 1987. V. 70. P. 44.
105. Sakakibara T., Goto T., Yoshimura K., Shiga M., Nakamura Y., Fukamichi K.//Ibidem. P. 126.
106. Yoshimura K., Yoshimoto Y., Mekata M., Sakakibara T., Goto T.//Ibidem. P. 147.
107. Endo K., Ishiyama K., Shinogi A.//Ibidem. P. 157.
108. Александрян В. В., Белов К. П., Левитин Р. З., Маркосян А. С., Снегирев В. В.//Письма ЖЭТФ. 1984. Т. 40. С. 77.
109. Palstra T. T. M., Nieuwenhuys G. J., Mydosh J. A., Buschow K. H. J.//Phys. Rev. Ser. B. 1985. V. 31. P. 4622.
110. Kunesch C. J., Narasimhan K. S. V. L., Butera R. A.//J. Phys. and Chem. Sol. 1973. V. 34. P. 2003.
111. Винокурова Л. И., Веселаго В. Г., Иванов В. И., Родионов Д. П., Сагоян Л. И.//ФММ. 1979. Т. 45. С. 169.