JINR-P17-99-215

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

JAN 03 2000

P17-99-215

Б.Р.Гаджиев

ГЕНЕЗИС СТРУКТУР И МАГНИТНЫЕ УПОРЯДОЧЕНИЯ В СОЕДИНЕНИЯХ ТИПА $ThCr_2Si_2$

Направлено в журнал «Кристаллография» Kristallografiya

Fermilab Library
0 1160 0071454 7

1999

Введение

Изучение результатов нейтронографических исследований структур соединений с переменным составом показывает, что несмотря на то, что в достаточно широком температурном интервале пространственная группа симметрии кристалла остается неизменной, магнитное упорядочение в структуре претерпевает последовательность фазовых переходов типа парамагнитная - несоразмерная - соразмерная фаза[1,2,3,4]. Кроме того, нейтронографические исследования показывают, что в кристаллах с переменным составом с изменением концентрации допирующего вещества x в интервале $0 \le x \le 1$ волновой вектор магнитной структуры изменяется[3,4]. Как правило, изменение волнового вектора магнитной структуры принадлежит определенному направлению в зоне Бриллюэна, соответствующей пространственной группы симметрии структуры. Причем, изменение значения волнового вектора происходит между точками зоны Бриллюэна, обладающими максимальной симметрией. Последнее позволяет заключить, что, при изменении значения волнового вектора магнитной структуры вдоль направления соединяющей точки максимальной симметрии, группа симметрии волнового вектора понижается[2,3].

Изменение значения волнового вектора наблюдается в изоструктурных соединениях, которые могут рассматриваться определенным искажением одной прафазы[5,6]. Кроме этого, в кристаллах с переменным составом наблюдается изменение значения волнового вектора, вызванное изменением концентрации допирующего вещества[1,2,3]. Нейтронографические исследования структур соединений UPd_2Si_2, UPd_2Ge_2, URh_2Si_2 и URh_2Ge_2 показывают, что эти кристаллы имеют структуру, общую для интерметаллических соединений типа $ThCr_2Si_2$[1]. Пространственной группой симметрии этих структур в парамагнитной фазе является группа I4/mmm. Экспериментальные исследования показывают, что в этих изоструктурных соединениях магнитное упорядочение связано с атомами урана, а кристаллы UPd_2Si_2 и UPd_2Ge_2 проявляют несоизмеримую фазу. Нейтронное дифракционное изучение также проявило, что в UPd_2Si_2, UPd_2Ge_2 и URb_2Si_2 ниже температур 150 , 140 и 137 K соответственно возникает антиферромагнитное упорядочение. Причем, в этих соединениях волны намагниченности направлены вдоль оси c в тетрагональной объемноцентрированной решетке. Волновые векторы модуляции в соединениях UPd_2Si_2, UPd_2Ge_2 являются $\vec{q} = (0,0,0.662\pm0,010)c^*$, $\vec{q} = (0,0,0,748\pm0,010)c^*$, соответственно, и при T=40 K в UPd_2Si_2 возникает магнитный фазовый переход в соразмерную фазу с волновым вектором $\vec{q} = (0,0,1)c^*$. В этих структурах модуляция является одномерной в виде LSW[1]. Дальнейшие нейтронографические исследования UPd_2Ge_2 выявили в них последовательность модулированных магнитоупорядоченных фаз ниже $T_N \approx 135$ K, причем, при 80 K волновой вектор модуляции захлопывается в соразмерном значении $\vec{q} = (0,0,k_z=3/4)$ [2,3]. Затем, используя нейтронографические исследования, было показано, что 2% атомов Fe, замещающих Pd, при неизменной пространственной группе симметрии структуры радикально меняют магнитную

структуру UPd_2Ge_2 [3,4]. Так, если в недопированном соединении магнитная структура при T<50 K представляет собой фазу LSDW с квадратной модуляцией, то в $U(Pd_{0,98}Fe_{0,02})_2Ge_2$ ниже 65 K обнаружена 'простая' антиферромагнитная фаза. В работе /7/ изучена концентрационная зависимость температур фазовых переходов из парамагнитной в несоразмерную (T_N) и из несоразмерной в соразмерную (T_c) фазы. Показано, что зависимость $T_N = T_N(x)$ почти постоянна, тогда как $T_c = T_c(x)$ увеличивается и достигает значения ~ 110 K. Кроме этого, с ростом x значение волнового вектора модуляции изменяется, причем, изменение $\vec{q}$ принадлежит определенному направлению в зоне Бриллюэна.

С точки зрения генезиса структур кристаллов с переменным составом необходимо отметить, что в общем случае симметрия сложных соединений, структура которых является производной от структуры плотных упаковок, обладающих одной из пространственных групп симметрии O^0_h, O^5_h, O^9_h, реально ниже, чем симметрия аналогичных структур, построенных из одинаковых шаров[6]. В теоретическом рассмотрении всегда можно ввести чисто геометрическую характеристику - параметр порядка, - которая описывает то или иное конкретное понижение симметрии. Подчеркнем, что по определению параметр порядка-это чисто кристаллографическое понятие, которое позволяет описать симметрийное различие между плотностью вероятности распределения заряда или тока в вырожденной и производной структурах.

Как известно[8], симметрийный анализ магнитных структур использует идею о том, что любая магнитная структура может рассматриваться как результат магнитного фазового перехода из некоторой исходной фазы. Последнее утверждение означает, что при симметрийном анализе магнитных структур используется теория фазовых переходов Ландау[8,4]. В частности, теория Ландау позволяет предсказать общие особенности фазовой диаграммы структур с переменным составом на плоскости x - T (концентрация - температура).

Пусть точки Г и Н-зоны Бриллюэна-обладают максимальной симметрией структуры G_0. Это означает, что группой волновых векторов Г и Н является пространственная группа G_0. Пусть волновой вектор $\vec{q}$ определяет линию, соединяющую точки Г и Н. В этом случае группа симметрии G_q волнового вектора $\vec{q}$ ниже, чем симметрия точек Г и Н, и является подгруппой группы G_0. Очевидно, что точки направления $\vec{q}$ являются внутренними точками зоны Бриллюэна. Следовательно, размерность неприводимых представлений пространственной группы симметрии G_0, соответствующих точке $\vec{q}$, больше - равна размерности неприводимых представлений группы G_0, соответствующих точкам Г и Н. Неприводимые представления группы G_0, соответствующие внутренним точкам зоны Бриллюэна, являются пассивными и, следовательно, условию Лифшица не удовлетворяют[9]. Так как анализ Ландау основывается на знании функционала свободной энергии, который составляется из целого рационального базиса инвариантов и который определяет класс универсальности, то изменение волнового вектора $\vec{q}$, обусловленное изменением концентрации допирующего вещества, вызывает изменение класса универсальности. Применительно к реальным структурам с переменным составом последнее утверждение означает, что при различных значениях концентрации допирующего вещества магнитное упорядочение в структуре может существенно различаться[4]. С точки зрения теоретического описания магнитных фазовых переходов в кристаллах с переменным

составом можно использовать аналогию с теорией фазовых переходов Ландау сегнетоэлектриков-полупроводников[10]. В этом случае, по существу, коэффициенты термодинамического потенциала приобретают зависимость от концентрации допирующего вещества. Анализ показывает[4,11], что значения волнового вектора модуляции и температурная область существования несоизмеримой фазы становятся функцией концентрации допирующего вещества. Так, с увеличением x температурная ширина существования несоизмеримой фазы сужается и в пределе захлопывается. Кроме этого, с увеличением x значения $\vec{q}$ стремятся к нулю. Последнее означает, что на (x - T)-диаграмме должен наблюдаться фазовый переход порядок - порядок, а именно, антиферромагнитная фаза. Вышеизложенное рассмотрение позволяет понять природу генезиса структур и магнитных фазовых переходов в кристаллах с переменным составом. Данная работа посвящена конкретному анализу последовательности магнитных фазовых переходов типа парамагнитная - несоразмерная - соразмерная фаза и возможных изменений фазовой диаграммы структуры с увеличением концентрации допирующего вещества.

Последовательность магнитных фазовых переходов в тетрагональных структурах

В теории фазовых переходов необходимость представления одних структур как производных от более высокосимметричных обусловлена следующими двумя обстоятельствами[6].

Во-первых, если реально наблюдается обратимый переход между фазами с вырожденной и производной структурами, то выявление параметра порядка необходимо для определения функционала свободной энергии, который позволяет вычислить аномалии термодинамических функций. Во-вторых, в тех случаях, когда реально наблюдается только одна фаза, структура которой может быть представлена как производная от некоторой вырожденной, изучение симметрийных свойств параметра порядка, связывающего вырожденную и производную структуры, позволяет понять целый ряд физических свойств, которые без этого кажутся случайными.

В этом контексте фазы симметрии I4/mmm и P4/mmm, соответствующие реальным тетрагональным структурам, возникают в результате фазового перехода из прафазы с пространственной группой симметрии Im3m[5]. В этом случае переход из прафазы в сверхструктуры описывается параметром порядка, который преобразуется по неприводимому представлению Im3m, соответствующему точке $\vec{k}_8 = (0,0,2\pi/na)$, а параметр кубической ячейки прафазы n равен отношению объемов элементарных ячеек тетрагональной структуры и прафазы. Звезда вектора $\vec{k}_8$ содержит шесть лучей и соответствующий параметр порядка преобразуется по шестимерному неприводимому представлению $\tau_1(\vec{k}_8)$, индуцированному полносимметричным малым представлением группы волнового вектора $G_{\vec{k}_8} = C_{4v}$. Фазы I4/mmm и P4/mmm возникают для нечетных и четных значений $n \geq 3$ соответственно, когда активны только два луча $\vec{k}_8$ (например, $\vec{k}_8^{(1)}$ и $-\vec{k}_8^{(1)}$), т.е. отличны от нуля только две сопряженные компоненты параметра порядка.

Подчеркнем, что вектор $\vec{k}_8$ характеризует линию Δ, которая начинается в центре зоны Бриллюэна Г и заканчивается в вершине H[12]. Группы волновых векторов,

соответствующие точкам Г и Н,совпадают и являются Im3m. Таким образом, точки Г и Н обладают максимальной симметрией структуры Im3m, а на линии Δ симметрия понижается и является группа C_{4v}. Так как линия Δ является внутренней в зоне Бриллюэна, шестимерное неприводимое представление группы Im3m,соответствующее линии Δ, является пассивным, следовательно, фазовый переход Im3m->I4/mmm в общем случае осуществляется через несоизмеримые фазы.

Рассмотрим структуру с пространственной группой симметрии I4/mmm в парамагнитной фазе. В зоне Бриллюэна линия, характеризуемая вектором $\vec{k}_{10}$ = $(0,0,2\mu\pi/\tau_z)$, начинается в центре $\vec{k}_{14} = (0,0,0)$ и заканчивается в точке $\vec{k}_{15} = (0,0,\pi/\tau_z)$ /4,12/.

Группы волновых векторов $\vec{k}_{14}$ и $\vec{k}_{15}$ совпадают и обладают полной симметрией структуры $G_{\vec{k}}$ = I4/mmm. Группа $G_{\vec{k}_{10}}$ волнового вектора $\vec{k}_{10}$ является C_{4v}. Неприводимые представления малой группы C_{4v}^9 вектора $\vec{k} = (0,0,k_s)$ представлены в таблице .

Таблица

C_{4v}^9	E	C_2'	σ_h	σ_v	σ_h'	σ_v'	C_n	C_v'
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
B_1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
B_2	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
E	1 0	−1 0	1 0	−1 0	0 1	0 −1	0 −1	0 1
	0 1	0 −1	0 −1	0 1	1 0	−1 0	1 0	−1 0

Следовательно, пространственная группа I4/mmm имеет четыре двумерных и одно четырехмерное неприводимые представления,соответствующие волновому вектору $\vec{k}_{10}$= = $(0,0,2\mu\pi/\tau_z)$. Пространственная группа I4/mmm имеет восемь одномерных и два двумерные неприводимые представления A_{1g}, A_{2g}, B_{1g}, B_{2g}, E_g, A_{1n}, A_{2n}, B_{1n}, B_{2n}, E_n, которые соответствуют центру зоны Бриллюэна /13/.Так как группа I4/mmm является симморфной группой, то неприводимые представления I4/mmm, соответствующие точке $\vec{k}_{15} = (0,0,\pi/\tau_z)$, определяются как /14/

$$D_{\vec{k}_{15},i}(\{\beta|\vec{b}\}) = e^{-i\vec{k}_{15}\vec{b}}\Gamma_i,$$

где $\vec{b}$ – вектор обратной решетки и $\Gamma_i \in [A_{1g}, A_{2g}, B_{1g}, B_{2g}, E_g, A_{1n}, A_{2n}, B_{1n}, B_{2n}, E_n]$ /13/.

Непосредственным вычислением можно показать, что двумерное T_4 и четырехмерное T_5 неприводимые представления пространственной группы I4/mmm, индуцированные из представлений A_2 и E соответственно, также содержатся в магнитном представлении. Разложение псевдовекторного представления τ по неприводимым представлениям группы I4/mmm имеет вид

$$\tau = A_{2g} \oplus E_g.$$

Далее мы обсудим магнитные фазовые переходы с несоизмеримой фазой, связанные одномерным $D_{\vec{k}_{15},2}$ и двумерным неприводимым представлением T_4 группы 14/mmm, соответствующими векторам $\vec{q}=(0,0,\pi/\tau_z)$ и $\vec{q}=(0,0,2\pi\mu/\tau_z)$ соответственно, которые содержатся в магнитном представлении. В случае одномерного неприводимого представления $D_{\vec{k}_{15},2}$, так как соответствующая L-группа состоит из двух матриц, а именно, (1) и (-1), в соответствии с условием инвариантности, функционал термодинамического потенциала представляется выражением

$$\Phi_0=\frac{1}{d}\int_0^d\tilde{\Phi}_0(z)dz \text{ , где}$$

$$\tilde{\Phi}_0(z)=\frac{\alpha_0}{2}\eta^2(z)+\frac{\beta_0}{4}\eta^4(z)+\frac{\gamma_0}{6}\eta^6(z)+\frac{\delta_0}{2}(\eta')^2+\frac{\lambda_0}{2}(\eta'')^2+\frac{\chi_0}{2}\eta^2(\eta')^2, \qquad (1)$$

где d - период $\tilde{\Phi}_0(z)$ и штрих означает производную по z[15].

Введем в термодинамический потенциал дополнительный член, характеризующий энергию электронной подсистемы E_g допируемых в структуру атомов. Тогда член mE_g (m - концентрация допируемых атомов) включает в себя изменение термодинамического потенциала электронной подсистемы за счет взаимодействия матрицы и допированных атомов. Полагая, что $E(\eta)$ инвариантно по отношению к тем же преобразованиям симметрии, можно написать

$$E_g(\eta)=E_0+\frac{a}{2}\eta^2(z)+\frac{b}{4}\eta^4(z)+\frac{\gamma'}{6}\eta^6(z)+\frac{\delta'}{2}(\eta')^2+\frac{\lambda'}{2}(\eta'')^2+\frac{\chi'}{2}\eta^2(\eta')^2. \qquad (2)$$

Следовательно, функционал термодинамического потенциала представляется выражением

$$\Phi=\frac{1}{d}\int_0^d\bar{\Phi}(z)dz \text{ ,}$$

где $\bar{\Phi}(z)=\frac{\alpha}{2}\eta^2+\frac{\beta}{4}\eta^4+\frac{\gamma}{6}\eta^6+\frac{\delta}{2}(\eta')^2+\frac{\lambda}{2}(\eta'')^2+\frac{\chi}{2}\eta^2(\eta')^2,$ (3)

где $\alpha=\alpha_0+ma$, $\beta=\beta_0+mb$, $\gamma=\gamma_0+m\gamma'$, $\delta=\delta_0+m\delta'$, $\lambda=\lambda_0+m\lambda'$, $\chi=\chi_0+m\chi'$.

Равновесные фазы системы определяются из условия минимума термодинамического потенциала. Так, для исходной парамагнитной фазы получаем

$$\eta=0,\ \Phi=0. \qquad (4)$$

В соразмерной антиферромагнитной фазе $\eta'=0$ и,следовательно,

$$\Phi=\frac{\alpha}{2}\eta^2+\frac{\beta}{4}\eta^4+\frac{\gamma}{6}\eta^6, \qquad (5)$$

и из условия минимума определяем, что

$$\eta_c = \pm\left(\frac{-\beta + (\beta^2 - 4\alpha\gamma)^{1/2}}{2\gamma}\right)^{1/2}$$, вследствие которого

$$\Phi_c = -\frac{6\alpha\beta\gamma - \beta^2 + (\beta^2 - 4\alpha\gamma)^{1/2}}{24\gamma^2} \quad . \qquad (6)$$

В несоразмерной фазе уравнение для $\eta(z)$, которое обеспечивает минимум Φ, получаем из уравнения Эйлера:

$$\lambda\eta^{IV} - \delta\eta'' - \chi[\eta^2\eta'' + \eta(\eta')^2] + \alpha\eta + \beta\eta^3 + \gamma\eta^5 = 0 . \qquad (7)$$

Последнее уравнение может иметь периодические решения с различным периодом d. Равновесный период d определяется условием $\frac{\delta\Phi}{\delta d} = 0$, которое имеет вид

$$\lambda\eta'''\eta' - \frac{\lambda}{2}(\eta'')^2 - \frac{\delta}{2}(\eta')^2 - \frac{\chi}{2}\eta^2(\eta')^2 + \frac{\alpha}{2}\eta^2 + \frac{\beta}{4}\eta^4 + \frac{\lambda}{6}\eta^6 = \Phi . \qquad (8)$$

Условию равновесности (8) можно придать другой вид, если проинтегрировать по z от нуля до d и подставить выражение Φ:

$$\int_0^d [2\lambda(\eta'')^2 + \delta(\eta')^2 + \chi(\eta')^2\eta^2]dz = 0 . \qquad (9)$$

В синусоидальном режиме несоразмерной фазы, где $\eta \to 0$, с помощью стандартных разложений в первом приближении находим

$$\eta = \rho_0\cos(qx),\ \rho_0^2 = \frac{4(\alpha_0 - \alpha)}{3\beta + 2\chi q_0^2} ,\quad q = q_0\left(1 + \frac{\rho_0^2\chi}{8\delta}\right) ,\quad \alpha_0 = \frac{\delta^2}{4\lambda} ,$$

$$q_0^2 = -\frac{\delta}{2\lambda} ,\quad \Phi = -\frac{(\alpha_0 - \alpha)^2}{2(3\beta + 2\chi q_0^2)} \quad . \qquad (10)$$

Следовательно, волновой вектор модуляции является функцией температуры и концентрации допирующего вещества.

Нахождение точного решения уравнения (8) осуществляется введением замены $Z = (\eta')^2$, и в результате получаем

$$\frac{\lambda}{8}\left[4Z\frac{d^2Z}{d\eta^2} - \left(\frac{dZ}{d\eta}\right)^2\right] - \frac{\delta}{2}Z - \frac{\chi}{2}\eta^2 Z + \frac{\alpha}{2}\eta^2 + \frac{\beta}{4}\eta^4 + \frac{\gamma}{6}\eta^6 = \Phi . \qquad (11)$$

Если известно решение этого уравнения, зависимость $\eta = \eta(z)$ находится из соотношения

$$\int [Z(\eta)]^{-1/2} d\eta = z - z_0 . \qquad (12)$$

Решение будем искать в виде

$$Z = \frac{\chi}{8\lambda} c\eta^4 + \frac{\beta}{\chi} g_1 \eta^2 + \frac{\beta^2 \lambda g_0}{\chi^3} , \qquad (13)$$

где неизвестные константы c, g_0 и g_1 сделаны безразмерными.

Для определения c, g_0 и g_1 подставим (13) в (11) и получим уравнения

$$\begin{aligned} &3c(c-1)+8\gamma = 0; \\ &2g_1(5c-4) = \delta c - 4; \\ &g_0(2-3c) = 2(g_1^2 - \delta g_1 + \alpha); \\ &\Phi = \frac{\beta^2 \lambda^2 g_0 (2g_1 - \delta)}{2\chi^4} . \end{aligned} \qquad (14)$$

Уравнение (12) дает действительное решение лишь при Z>0. Кроме этого, интервал значений, при которых Z>0, должен быть ограниченным, так как иначе величина η достигла бы бесконечных значений. В результате, в зависимости от знака χ и числа действительных корней уравнения $Z(\eta)=0$, возможны три представляющих интерес случая:

I. При $\chi>0$ и $\beta g_1<0$ многочлен $Z(\eta)$ имеет четыре действительных корня, из уравнения (12) находим

$$\eta = \rho Sn(pz,k), \quad \rho^2 = -8\frac{\beta\lambda k^2 g_1}{\chi^2 c(1+k^2)} , \quad p^2 = -\frac{\beta g_1}{\chi(1+k^2)} ,$$

$$k^2 = \frac{1-\sqrt{1-cg_0/2g_1^2}}{1+\sqrt{1-cg_0/2g_1^2}} , \qquad (15)$$

где Sn(pz,k) - эллиптическая функция Якоби с модулем k, p - волновой вектор.

II. При $\chi<0$, если $g_0<0$, многочлен $Z(\eta)$ имеет только два действительных корня. Имеется только одна область, где Z>0, и после некоторых вычислений из уравнения (12) определяем

$$\eta = \rho cn(pz,k) , \quad \rho^2 = 8\frac{\beta\alpha k^2 g_0}{\chi^2 c} , \quad p^2 = -\frac{\beta g_1}{\chi} ,$$

$$k^2 = \frac{1}{2}\left[1 \pm \left(1 - \frac{cg_0}{2g_1^2}\right)^{-1/2}\right] , \qquad (16)$$

где $\tilde{g}_1 = \frac{g_1}{1-2k^2}$ и, следовательно, $\beta g_1>0$. Здесь cn(pz,k) - эллиптическая функция Якоби. Необходимо подчеркнуть, что фазы, соответствующие решениям I и II, разделены линией точек Лифшица, определяемой уравнением $\chi=0$.

III. При $\chi<0$, $\beta g_1<0$ многочлен $Z(\eta)$ имеет четыре действительных корня. В этом случае из уравнения (12) находим, что

$$\eta = \rho dn(pz,k)\ ,\quad \rho^2 = -8\frac{\lambda\beta g_1}{\chi_2 c(2-k^2)}\ ,\quad p^2 = \frac{\beta g_1}{\chi(2-k^2)}\ ,$$

$$k^2 = \frac{2\sqrt{1-cg_0/zg_1^2}}{1+\sqrt{1-cg_0/2g_1^2}}\ . \qquad (17)$$

Так как эллиптическая функция $dn(pz,k)>0$, в магнетиках такая несоизмеримая фаза обладает средней намагниченностью,отличной от нуля.
Непосредственной подстановкой решений (15),(16),(17) в уравнение (9) определяются температурные зависимости параметра k в фазах I, II, III соответственно, причем $0 \le k \le 1$. Значения k=0 и k=1 соответствуют температуре перехода из парамагнитной фазы в несоразмерную фазу T_N и из несоразмерной в соразмерную фазу T_c соответственно. Кроме этого, (9) определяет температурный интервал существования несоразмерной фазы. Вследствие концентрационной зависимости коэффициентов термодинамического потенциала,(T_N - T_c) зависит от m и с увеличением m сужается.Из явного вида решений (15) и (16) следует, что в фазах I и II магнитные моменты упорядочены антиферромагнитно. В фазе III упорядочение является ферромагнитным.

Необходимо подчеркнуть, что, так как коэффициенты термодинамического потенциала являются функцией концентрации допирующего вещества m,с изменением m на фазовой диаграмме x - T возможно наблюдение смены фаз I, II и III. Кроме этого, необходимо подчеркнуть, что соразмерная фаза, определяемая функционалом (3), является антиферромагнитно упорядоченной. Причем магнитная ячейка в соразмерной фазе удваивается.

Рассмотрим двумерное неприводимое представление пространственной группы I4/mmm,соответствующее вектору $\vec{q} = (0,0,k_s)$, который является внутренней точкой зоны Бриллюэна[16,17]. Следовательно, рассматриваемое неприводимое представление условию Лифшица не удовлетворяет. Поэтому фазовый переход в системе описывается двухкомпонентным параметром порядка и соответствующий функционал термодинамического потенциала содержит инвариант Лифшица.
Предположим, что структура однородна в направлениях x и y, тогда функционал термодинамического потенциала представляется одномерным интегралом вдоль направления z.

В соответствии с симметрийными аргументами функционал термодинамического потенциала представляется выражением

$$F = \frac{1}{d}\int_0^d \tilde{f}(z)dz\ , \qquad (18)$$

где $\tilde{f}(z) = \frac{\alpha_0}{2}\rho^2 + \frac{\beta_0}{4}\rho^4 + \gamma_0\rho^8\cos 8\varphi - \delta_0\rho^2\varphi' + \frac{k}{2}\rho^2(\varphi')^2 + \frac{\lambda}{2}\rho^2(\varphi'')^2$,

здесь ρ и φ-амплитуда и фаза параметра порядка.

Снова введем в термодинамический потенциал дополнительный член, характеризующий энергию электронной подсистемы E_g допируемых в структуру атомов. Тогда член mE_g включает в себя изменение термодинамического потенциала

электронной подсистемы за счет взаимодействия матрицы и допированных атомов.
Полагая, что $E(\eta)$ инвариантно по отношению к тем же преобразованиям симметрии, можно написать

$$E_g = E_0 + \frac{a}{2}\rho^2 + \frac{b}{4}\rho^4 + \Gamma\rho^8\cos 8\varphi - \Delta\rho^2\varphi' + \frac{k'}{2}\rho^2(\varphi')^2 + \frac{\lambda'}{2}\rho^2(\varphi'')^2. \qquad (19)$$

С учетом изменения энергии системы при допировании функционал термодинамического потенциала можно представить в виде

$$F = \frac{1}{d}\int_0^d f(z)dz\ , \qquad (20)$$

$$f(z) = \frac{\alpha}{2}\rho^2 + \frac{\beta}{4}\rho^4 + \gamma\rho^8\cos 8\varphi - \delta\rho^2\varphi' + \frac{k}{2}\rho^2(\varphi')^2 + \frac{\lambda}{2}\rho^2(\varphi'')^2,$$

где $\alpha=\alpha_0 + am$, $\beta = \beta_0 + bm$, $\gamma = \gamma_0 + \Gamma m$, $\delta = \delta_0 + m\Delta$, $\lambda = \lambda_0 + m\lambda'$, $k = k_0 + mk'$.

Гармоническим решением, представляющим несоизмеримую фазу, является $\varphi = \kappa x$ и из условия равновесия термодинамического потенциала находим

$$k_0 = \frac{\delta}{k}\ ,\ \rho^2 = \frac{1}{\beta}(\alpha_0 - \alpha)\ ,\ \alpha_0 = \frac{\delta^2}{k}. \qquad (21)$$

Минимизация функционала термодинамического потенциала (20) по отношению фазы приводит к уравнению Эйлера в виде

$$\lambda\varphi^{IV} - k\varphi'' - 16\gamma\rho^6\sin 4\varphi\cos 4\varphi = 0. \qquad (22)$$

Прежде, чем решать уравнение (22), заметим, что на фазовой диаграмме системы, описываемой функционалом (20), линия точек Лифшица определяется уравнением $k(p,T,m) = 0$. Следовательно, линия точек Лифшица разделяет фазы с $k(p,T,m) < 0$ и $k(p,T,m) > 0$. Сперва определим решение уравнения (22), описывающее несоизмеримую фазу, для которого $k(p,T,m) < 0$.
Первый интеграл уравнения (22) имеет форму

$$\lambda\left[\varphi'\varphi''' - \frac{1}{2}(\varphi'')^2\right] - \frac{k}{2}(\varphi')^2 + 2\gamma\rho^6\cos^2 4\varphi = \xi\ , \qquad (23)$$

где ξ-постоянная интегрирования.
После подстановки

$$S(\varphi) = (\varphi')^2,$$
$$\cos 4\varphi = t \qquad (24)$$

уравнение (23) представляется в виде

$$\lambda\left[8(1-t^2)S(t)S''(t) - 8tS(t)S'(t) - 2(1-t^2)(S'(t))^2\right] - \frac{k}{2}S(t) + 2\gamma\rho^6 t^2 = \xi\ . \qquad (25)$$

Решение уравнения (25) будем искать в виде

$$S(t) = A + Bt. \tag{26}$$

Непосредственной подстановкой находим

$$(\varphi')^2 = A + B\cos 4\varphi, \tag{27}$$

где $A = -k/16\lambda$, $B = (w/6\lambda)^{1/2}$, $w = 2\gamma\rho^6$.
Решение уравнения (20) имеет вид

$$z = \int_0^{\varphi} \frac{dt}{[A + B\cos 4t]^{1/2}}. \tag{28}$$

Межсолитонное расстояние определяется выражением

$$z_0 = \frac{2}{\pi} K(k) d_0, \tag{29}$$

где ширина солитона представляется выражением

$$d_0 = \frac{\pi}{8(A + B)^{1/2}}. \tag{30}$$

Здесь $K(k)$ - эллиптический интеграл первого рода.
Несоизмеримую фазу, описываемую решением (28) с $k(p,T,m) < 0$ будем называть несоизмеримой фазой II.
Определим решение уравнения (22) при $k(p,T,m) > 0$ и в первом приближении будем считать (λ/k) малым. Тогда фаза параметра порядка определяется как решение одномерного уравнения синус Гордона:

$$k\varphi'' + 16\gamma\rho^6 \sin 4\varphi \cos 4\varphi = 0. \tag{31}$$

Первый интеграл этого уравнения имеет вид

$$\frac{k}{2}(\varphi')^2 + 2\gamma\rho^6 \sin 4\varphi = \mu, \tag{32}$$

где μ - постоянная интегрирования.
После введения функции $g(u)=w \sin u$, где $u = 4\varphi$, решение уравнения (32) представляется в виде

$$z = \frac{1}{4}\left(\frac{k}{2}\right)^{1/2} \int_0^{4\varphi} \frac{du}{[\mu - g(u)]^{1/2}}. \tag{33}$$

Несоизмеримую фазу, описываемую решением (33), будем называть несоразмерной фазой I.

В соразмерной фазе выражение магнитного момента в n-й элементарной ячейке кристалла через магнитный момент в первой ячейке имеет вид

$$\vec{M}_n = \vec{M}_1 e^{i\vec{k}\vec{t}_n} + \vec{M}_1 e^{-i\vec{k}\vec{t}_n}.$$

Из этого выражения при $\vec{M}_1 = \frac{M}{2}\left(\vec{m}_1 + ip\vec{m}_2\right)$, $(\vec{m}_1 \cdot \vec{m}_2) = 0$, $\vec{m}_1^{\,2} = \vec{m}_2^{\,2}$ и с параметром эллиптичности $p \neq 0$ следует, что

$$\vec{M}_n = M[\vec{m}_1 \cos(\vec{k}\vec{t}_n) - p\vec{m}_2 \sin(\vec{k}\vec{t}_n)],$$

который описывает эллиптическую спираль.
Если положить p =0,то получим структуру типа спиновой волны SW, для которой

$$\vec{M}_n = M\vec{m}_1 \cos \vec{k}\vec{t}_n .$$

При $\vec{m}_1 \parallel \vec{k}$ последнее выражение описывает структуру LSW, а при $\vec{m}_1 \perp \vec{k}$ – структуру TSW. Изменение объема магнитной ячейки в соразмерной фазе определяется соразмерным значением волнового вектора.
Температурная ширина существования несоразмерной фазы определяется соотношением

$$\frac{E(k)}{k} = \frac{1}{a}\left[c + \frac{1}{1 + b\left(1 - T_N/T\right)}\right]^{-1}\left(1 - T/T_N\right)^{-3/2},$$

где E(k) - эллиптический интеграл второго рода, $0 \le k \le 1$ и a,b,c - некоторые параметры термодинамического потенциала. Очевидно, что с ростом концентрации допирующего вещества температурная область существования несоразмерной фазы сужается.

Выводы

Производная тетрагональная структура с пространственной группой симметрии I4/mmm, являющаяся магнитной группой симметрии парамагнитной фазы, возникает в результате структурного фазового перехода из плотноупакованной прафазы с пространственной группой симметрии Im3m .

Трансформационные свойства параметра порядка, описывающего структурный фазовый переход Im3m → I4/mmm, определяются шестимерным неприводимым представлением группы Im3m, соответствующем вектору $\vec{k}$=(0,0,2π/na), причем фаза

I4/mmm возникает для нечетных значений $n \geq 3$ и когда активны только два луча $\vec{k}_8$, т.е. отличны от нуля только две сопряженные компоненты параметра порядка. Линия Δ характеризуется вектором $\vec{k}_8$, группой волнового вектора которой является C_{4v}, начинается в центре и заканчивается в вершине H зоны Бриллюэна. Группы симметрии точек Γ и H являются максимальными в том смысле, что обладают максимальной симметрией структуры. Поскольку линия Δ является внутренней для зоны Бриллюэна, следовательно, шестимерное неприводимое представление является пассивным и условию Лифшица не удовлетворяет. Поэтому, в принципе, структурный фазовый переход Im3m → I4/mmm осуществляется через промежуточную несоизмеримую фазу и I4/mmm является симметрией соразмерной фазы.

В тетрагональной парамагнитной фазе с симметрией I4/mmm в зоне Бриллюэна, центр $\vec{k}_{14} = (0,0,0)$ и поверхностная точка $\vec{k}_{15} = (0,0,\pi/\tau_z)$ обладают максимальной симметрией структуры. Линия, соединяющая эти точки, характеризуется вектором $\vec{k}_{10} = (0,0,2\mu\pi/\tau_z)$, группой волнового вектора которого является C_{4v}. Одномерное неприводимое представление $D_{\vec{k}_{15},2}$ группы I4/mmm, соответствующее вектору $\vec{k}_{15}$, который входит в магнитное представление, в соответствии с условием инвариантности определяет функционал термодинамического потенциала без инварианта Лифшица. Этот функционал определяет структуру типа LSW. Условия равновесия функционала определяют несоизмеримые фазы с антиферромагнитным упорядочением типа $\eta = \rho\, sn(pz,k)$ и $\eta = \rho\, cn(pz,k)$ соответственно и фазу с ферромагнитным упорядочением типа $\eta = \rho\, dn(pz,k)$. Соответствующая этим фазам соразмерная фаза антиферромагнитно упорядочена, и магнитная ячейка удвоена. Необходимо подчеркнуть, что в случае функционалов без инварианта Лифшица распространенным механизмом магнитного упорядочения является обменный механизм.

Функционал термодинамического потенциала, составленный из инвариантов неприводимого представления группы I4/mmm, соответствующего вектору $\vec{k}_{10} = (0,0,2\mu\pi/\tau_z)$, входящему в магнитное представление, содержит инвариант Лифшица. Минимизация этого функционала приводит к двум различным решениям, которые соответствуют различным несоизмеримым фазам. На фазовой диаграмме эти фазы разделены линией точек Лифшица.

Отметим, что в магнетиках физической причиной возникновения инвариантов Лифшица является релятивистское взаимодействие Дзялошинского–Мария [8]. В случае функционала с инвариантом Лифшица решение типа LSW возникает, если параметр эллиптичности равен нулю и магнитные моменты направлены вдоль волнового вектора модуляции.

В результате допирования структуры коэффициенты рассмотренных функционалов термодинамических потенциалов приобретают зависимость от концентрации допирующего вещества. Вследствие этого волновой вектор модуляции приобретает зависимость от концентрации допирующего вещества. Кроме этого, температурные ширины существования рассмотренных несоизмеримых фаз являются зависимыми от концентрации допирующего вещества, с увеличением которой сужаются. Полученные результаты позволяют понять особенности фазовой диаграммы кристаллов с переменным составом на плоскости концентрация - температура.

Так, структуру соединений UPd_2Si_2, UPd_2Ge_2, URh_2Si_2, URh_2Ge_2 и $U(Pd_{1-x}Fe_x)Ge_2$ с пространственной группой симметрии I4/mmm можно рассмотреть как производную от вырожденной структуры плотной упаковкой с группой симметрии Im3m. Необходимо подчеркнуть, что рассматриваемые соединения являются структурными аналогами высокотемпературных сверхпроводящих соединений, структуры которых являются производными от вырожденной кубической фазы с группой симметрии Im3m[5]. Различие волновых векторов модуляции магнитного упорядочения в этих соединениях связано с различием ионных радиусов составляющих атомов и соответствующим несоответствием их размеров размерам занимаемых ими пор.

Нейтронографические исследования соединений с переменным составом показывают, что волновой вектор модуляции является функцией температуры и концентрации допирующего вещества.

Кроме этого, температурная область существования несоразмерной фазы в этих соединениях зависит от концентрации допирующего вещества. Магнитное упорядочение зависит от значения волнового вектора модуляции, с изменением которого магнитные группы симметрии в соразмерной фазе меняются. Так, удвоение магнитной ячейки соразмерной фазы наблюдается в кристаллах $U(Pd_{0.98}Fe_{0.02})_2Ge_2$. В соединениях $U(Pd_{1-x}Fe_x)_2Ge_2$ объем магнитной ячейки в соразмерной фазе учетверяется. Для детального сравнения полученных результатов необходимо проведение прецизионных экспериментов по уточнению взаимосвязи значения волнового вектора модуляции как функции концентрации допирующего вещества и магнитного упорядочения в этих семействах соединений.

Автор выражает благодарность проф. В.Л.Аксенову и проф. В.П.Дмитриеву за плодотворные обсуждения результатов работы.

Литература

1. H.Ptasiewicz-Bak, J.Leciejewicz, A.Zygmunt - J. Phys. F: Metal Phys. 11, p.1225 (1981).
2. G.Andre et al. - Solid State Communications 97, №11, p. 923 (1996).
3. А.М.Балагуров и др. - Письма в ЖЭТФ т.66, в.9, с. 615 (1997).
4. В.А.Аксенов, Б.Р.Гаджиев - Препринт ОИЯИ Р17-98-256 (1998).
5. В.П.Дмитриев, Н.Толедано - Кристаллография т.40, №3, с. 548 (1995).
6. Ю.М.Гуфан и др. - Фазы Ландау в плотноупакованных структурах. изд. Ростовского университета, 1990, 256 с.
7. H.M.Duh et al. - J. Magn. and Magn. Mater. 153, p. 86 (1996).
8. Ю.А.Изюмов-Дифракция нейтронов на длиннопериодических структурах. М., Энергоатомиздат, 1997, 200 с.
9. Г.Я.Любарский-Теория групп в физике твердого тела. М., Наука, 1958, 354 с.
10. В.М.Фридкин-Сегнетоэлектрики - полупроводники. М., Наука, 1976, 408 с.
11. Р.Ф.Мамин, Г.Б.Тейтельбаум-ФТТ, т.30, в.12, с. 3536 (1988).
12. Д.В.Ковалев-Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. М., Наука, 1986, 367 с.
13. А.Пуле, Ж.-П.Матье-Колебательные спектры и симметрия кристаллов. М., Мир, 1973, 437 с.
14. Г.Штрайвольф-Теория групп в физике твердого тела. М., Мир, 1971, 262 с.
15. В.А.Головко-ЖЭТФ, т.94, в.2, с. 182 (1988).
16. Б.Р.Гаджиев, Г.Ю.Сендов-ФТТ, т.38, в.1, с. 3 (1996).
17. Б.Р.Гаджиев, Г.Ю.Сендов-ФНТ т.21, с. 1241 (1995).

Рукопись поступила в издательский отдел
27 июля 1999 года.

Гаджиев Б.Р. P17-99-215

Генезис структур и магнитные упорядочения в соединениях типа $ThCr_2Si_2$

В рамках феноменологического подхода показано, что пространственная группа симметрии парамагнитной фазы I4/mmm соединений типа $ThCr_2Si_2$ возникает в результате структурного фазового перехода из плотноупакованной прафазы с группой симметрии Im3m. Показано, что реальные магнитные упорядочения в соединениях типа $ThCr_2Si_2$ описываются параметрами переходов, принадлежащими одному направлению, соединяющему точки максимальной симметрии в зоне Бриллюэна группы I4/mmm. Показано, что изменение значения волнового вектора является следствием изменения концентрации допирующего вещества. Получены пространственные зависимости параметра порядка в несоизмеримых фазах, определена магнитная фазовая диаграмма соединений типа $ThCr_2Si_2$ на плоскости концентрация – температура для соответствующих классов универсальности.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И.М.Франка ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 1999

Перевод автора

Gadjiev B.R. P17-99-215

Genesis of Structure and Magnetic Ordering in Crystals of Type $ThCr_2Si_2$

In the framework of the phenomenological approach it has been shown that the space group symmetry I4/mmm of paramagnetic phase of structures of type $ThCr_2Si_2$ arise as a result of structural phase transitions from latent phase with the group symmetry Im3m. It is shown, that the magnetic ordering in compounds of type $ThCr_2Si_2$ described by the order parameters, which belong to the direction the end point of which has the maximal symmetry of structure, namely Im3m. It is shown, that the wave vector of magnetic structure is the function of the concentration of the doping element. The spatial dependence of the order parameter in corresponding incommensurate phases is determined. The concentration – temperature magnetic phase diagrams for different classes of universality is determined.

The investigation has been performed at the Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 1999