

NHIỆT ĐỘ TRẬT TỰ TỪ VÀ ĐẶC TÍNH CHUYỂN PHA TRONG CÁC HỢP CHẤT (RE-Y)Co₂ VÀ RE(Co, Cu)₂

(RE : các nguyên tố đất hiếm)

THÂN ĐỨC HIỀN

I. MỞ ĐẦU

Hợp chất RECo₂ (RE - các nguyên tố đất hiếm (4f) và Y) có cấu trúc lập phương loại MgCu₂/1/. Từ tính của hợp chất RECo₂ do các mômen từ định xứ 4f, các tính chất tập thể của các điện tử 3d và sự tương tác của chúng gây nên. Hợp chất YCo₂ có tính chất thuận từ Pauli mạnh (tăng cường) của giải 3d. Với YCo₂, tiêu chuẩn Stoner gần được thỏa mãn, $\bar{I} \approx 0,85$, giống như kim loại Paladi là chất thuận từ mạnh có $\bar{I} = 0,83 \div 0,98/2/$. Dưới tác dụng của từ trường ngoài cường độ cỡ 100 Tesla (T), giải 3d của Co trong YCo₂ bị tách mạnh gây nên hiện tượng từ giả bền của các điện tử 3d và Co có mômen từ /3/. Từ trường cỡ 100 T khó đạt được trong các phòng thí nghiệm. Song, trong hợp chất RECo₂ các nguyên tử Y được thay thế bằng RE, trường phân tử của phân mạng RE đủ mạnh để gây nên mômen từ cảm ứng của giải 3d. Trong hợp chất các đất hiếm nặng RECo₂, Co có mômen từ (μ_{Co}) cảm ứng là $1\mu_B$.

Cùng với sự phân cực của giải 3d, chuyển pha từ tại nhiệt độ Curie có những đặc điểm lý thú. Chuyển pha có đặc tính là loại I hay loại II tùy thuộc vào giá trị của nhiệt độ trật tự từ /3/. Chuyển pha là loại I trong DyCo₂, HoCo₂, ErCo₂ ($T_c < 200$ K) và là loại II khi $T_c > 200$ K, trong TbCo₂, GdCo₂. Ngoài ra, với các nguyên tố nhóm đất hiếm nhẹ, do ảnh hưởng của trường tinh thể, NdCo₂ và PrCo₂ có $T_c = 98$ K và 54 K nhưng chuyển pha lại là loại II.

Để hiểu sâu sắc thêm từ tính của các hợp chất RECo₂, trong bài này chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu các hợp chất (RE,Y)Co₂ và RE(Co, Cu)₂ có cấu trúc Laves, trong đó các nguyên tử RE và Co được thay thế bằng các nguyên tử không từ Y và Cu tương ứng.

Các mẫu nghiên cứu được tạo trong lò hồ quang có khí heli bảo vệ. Sau khi tạo, mẫu đều được ủ đồng nhất trong thời gian 200 h ở nhiệt độ 800 ÷ 900°C. Từ độ các mẫu được đo trong từ trường cuộn dây siêu dẫn có cường độ tới 6 T ở nhiệt độ 4,2 K. Hiện tượng trật tự từ được tiến hành khảo sát bằng các phép đo từ độ trong từ trường nhỏ ($1 \div 2 \times 10^{-1}$ T), hệ số từ hóa vi phân và giãn nở nhiệt /4, 5, 6/.

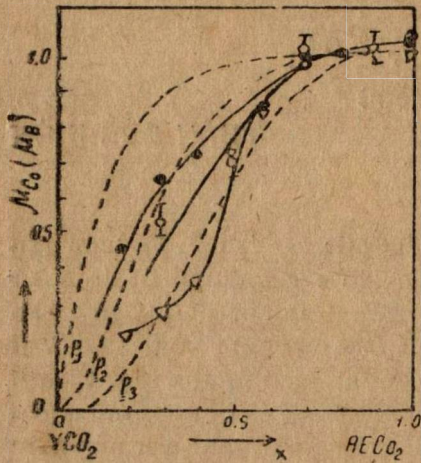
2. HỆ MẪU (RE_xY_{1-x})Co₂, RE = Gd, Tb, Dy, Ho, $0 < x \leq 1$

Trong các hợp chất RECo₂ trường phân tử (H_m) của phân mạng đất hiếm tác dụng lên các nguyên tử 3d có thể biểu diễn dưới dạng sau :

$$H_m = - N \cdot J_{f-d} \cdot \mu_B \cdot (g - 1) J \quad (1)$$

với N là nồng độ các nguyên tử đất hiếm, J_{f-d} - hằng số tương tác trao đổi 4f - 3d, μ_B - manhêton Bor, g - thừa số Lande của các nguyên tử đất hiếm và J là số lượng tử của RE.

Theo các tính toán của Voiron /7/ H_m của các hợp chất PrCo_2 , NdCo_2 , GdCo_2 , TbCo_2 , DyCo_2 , HoCo_2 và ErCo_2 có các giá trị tương ứng như sau: 62,5 96,97 230, 195, 155 và 110T. Dưới tác dụng H_m này, Co có mômen từ cảm ứng. Trong hợp chất $(\text{RE}, \text{Y})\text{Co}_2$, số phối vị gần nhất 4f của Co giảm khi tăng hàm lượng Do đó, trường phân tử tác dụng lên Co giảm theo. Có thể giả định rằng, với RECo_2 (RE - nguyên tố nhóm nặng), $\mu_{\text{Co}} = 1\mu_B$ khi nó có tối thiểu là p ($1 \leq p \leq 2$) nguyên tử từ là số phối vị gần nhất và Co không mang mômen từ khi $p < 1/7$



Hình 1

Mômen từ của Co trong các mẫu $\text{Tb}_x\text{Y}_{1-x}\text{Co}_2$ (○), $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Co}_2$ (□) và $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{Co}_2$ (▽). Đường chấm chấm là đường tính toán (xem trong bài)

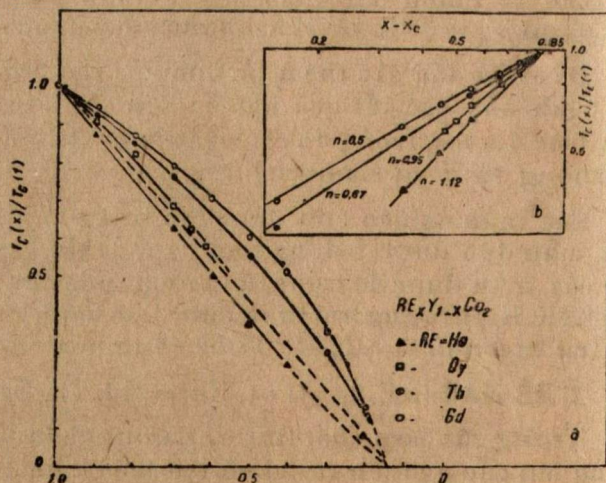
Hình 1 đưa ra các đường cong μ_{Co} phụ thuộc vào nồng độ RE trong các mẫu $(\text{RE}, \text{Y})\text{Co}_2$ (các số liệu tính toán μ_{Co} phụ thuộc nồng độ RE ứng với các giá trị $p = 1, 2, 3$ đưa ra ở hình 1). Nhận thấy rằng, các số liệu thực nghiệm về μ_{Co} phù hợp tương đối tốt với các giá trị lý thuyết khi $p = 2$ cho $(\text{Gd}, \text{Y})\text{Co}_2$, $p = 3$ cho $(\text{Ho}, \text{Y})\text{Co}_2$. Với $(\text{Tb}, \text{Y})\text{Co}_2$ sự phù hợp giữa lý thuyết và thực nghiệm tốt khi ta cho $2 < p < 3$. Sở dĩ như vậy do H_m trong $(\text{Tb}, \text{Y})\text{Co}_2$ có giá trị lớn hơn của $(\text{Ho}, \text{Y})\text{Co}_2$ và nhỏ hơn trong $(\text{Gd}, \text{Y})\text{Co}_2$ tương ứng /8/. Dựa trên các số liệu thực nghiệm và theo biểu thức 1 có thể nhận xét rằng trong các hợp

chất $(\text{NE}_x\text{Y}_{1-x})\text{Co}_2$ khi $H_m(x) < \frac{2}{3} H_m(1)$, $H_m(1)$ là trường phân tử ứng với $x = 1$ μ_{Co} giảm nhanh trong khi ấy $H_m(x) > \frac{2}{3} H_m(1)$ coban có mômen là $1\mu_B$.

Hình 2a đưa ra sự phụ thuộc vào thành phần của T_c của các mẫu $(\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x})\text{Co}_2$, $(\text{Tb}_x\text{Y}_{1-x})\text{Co}_2$, $(\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x})\text{Co}_2$ và $(\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x})\text{Co}_2$. Các mẫu $(\text{RE}_x\text{Y}_{1-x})\text{Co}_2$ đều có trật tự từ khi $x > 0,15$. Tại thành phần $x = 0,15$, với RE khác nhau, không quan sát thấy có mômen từ tự phát ở nhiệt độ tới 42K. Theo các tác giả /9/, trong $(\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x})\text{Co}_2$, khi Gd bị pha loãng ($x < 0,15$), có sự thăng giáng về nồng độ, tạo nên các miền spin, toàn bộ mẫu không còn trật tự từ xa. Có thể cho rằng nồng độ tới hạn để các mẫu có trật tự là $x_c = 0,15$. Ta biểu diễn T_c phụ thuộc vào nồng độ x dưới dạng sau:

$$\frac{T_c(x)}{T_c(1)} \approx (x - x_c)^n, \quad (2)$$

trong đó $T_c(1)$ là nhiệt độ Curie



Hình 2: Nhiệt độ Curie của các mẫu phụ vào thành phần $\text{RE}_x\text{Y}_{1-x}\text{Co}_2$, $0 < x \leq 1$, RE, = Gd (○), Tb (●) Dy (□) và Ho (Δ), a) thang thập phân; b) thang loga.

ứng với $x = 1$. Hình 2b đưa ra sự phụ thuộc loga của $T_c(x)/T_c(1)$ vào $(x - x_c)$. Kết quả thu được là: $n = 0,5, 0,67, 0,95$ và $1,12$ cho các hệ mẫu tương ứng: $(Gd_x Y_{1-x}) Co_2$, $(Tb_x Y_{1-x}) Co_2$, $(Dy_x Y_{1-x}) Co_2$ và $(Ho_x Y_{1-x}) Co_2$.

Theo lý thuyết trường phân tử /7/, nhiệt độ Curie của các mẫu $RECo_2$ có thể biểu diễn dưới dạng:

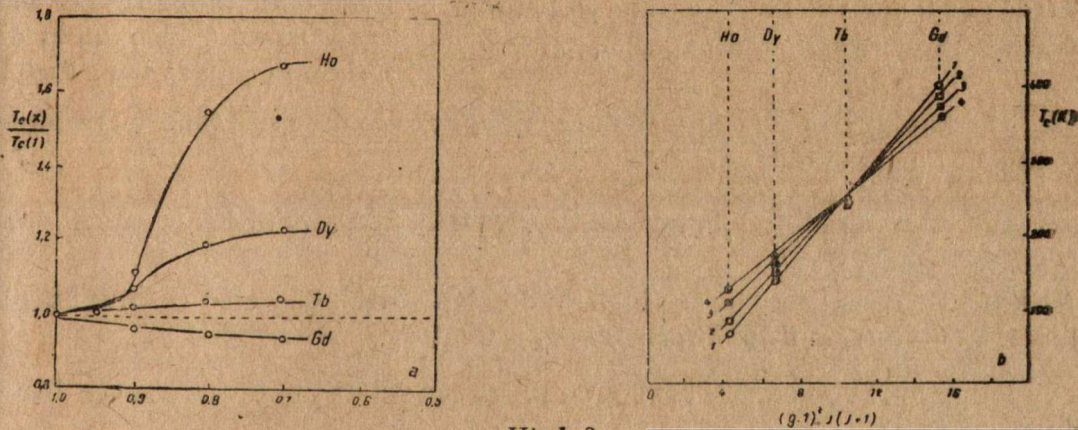
$$T_c(x) = \frac{x N \mu_B^2}{3k} (g - 1)^2 \cdot J(J - 1) \cdot J_{f-d}^2 \chi_{Co} \quad (3)$$

Nếu giả định J_{f-d} ít thay đổi cho từng loại hợp chất thì nhiệt độ Curie phụ thuộc một cách tuyến tính vào nồng độ x của các nguyên tử đất hiếm. Điều đó phù hợp khá tốt với các số liệu thực nghiệm của các mẫu $(Dy_x Y_{1-x}) Co_2$ ($x = 1$, có chuyển pha là loại I). Trong khi ấy, với $(Tb_x Y_{1-x}) Co_2$ và $(Gd_x Y_{1-x}) Co_2$, (mẫu $x = 1$ có chuyển pha loại II) sự phụ phi tuyến của T_c vào x có lẽ do χ_{Co} thay đổi mạnh khi trường phân tử tác dụng biến thiên.

3. HỆ MẪU $RE (Co_x Cu_{1-x})_2$, $RE = Gd, Tb, Dy$, và Ho , $0,7 \leq x \leq 1$.

Các mẫu có cấu trúc lập phương với $0,7 \leq x \leq 1$. Khi hàm lượng Cu tăng ($x < 0,7$) trong giản đồ Ronghen thấy xuất hiện các vạch đặc trưng cho pha trực thoi loại $CeCu_2$.

Một điều đáng lưu ý là, khi tăng nồng độ nguyên tử Cu trong $RE (Co, Cu)_2$, T_c giảm ở $Gd (Co, Cu)_2$, còn trong trường hợp $Tb (Co, Cu)_2$ đặc biệt là $Dy (Co, Cu)_2$ và $Ho (Co, Cu)_2$ T_c tăng lên một cách đáng kể (hình 3a). Hình 3b biểu diễn T_c là



Hình 3

Nhiệt độ Curie của các mẫu $RE (Co_x Cu_{1-x})_2$ phụ thuộc vào thành phần x (a) và phụ thuộc vào thừa số De-Gennes (b), $x = 1$ (1), $0,9$ (2), $0,8$ (3), $0,7$ (4).

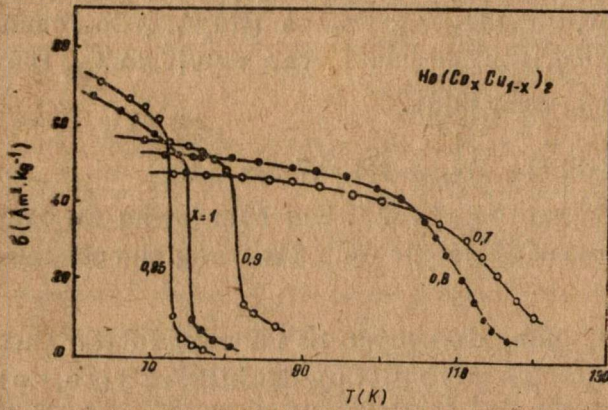
hàm số của thừa số De - Gennes, $(g - 1)^2 \cdot J(J - 1)$ cho các mẫu $RE (Co_x Cu_{1-x})_2$ với $x = 1,0, 0,9, 0,8, 0,7$. Các số liệu thực nghiệm ứng với các giá trị x như nhau trong mẫu có RE khác nhau đều nằm trên các đường thẳng. Lý thuyết RKKY áp dụng cho hệ $RECo_2$ biểu diễn T_c dưới dạng sau /10/:

$$T_c = \frac{3N^2(E_F)}{kE_F} G^2 \cdot (g - 1)^2 \cdot J(J - 1) \cdot \sum_i F_i \quad (4)$$

trong đó G là hàm số đặc trưng cho tương tác $s - f$, F_i là hàm RKKY, $N(E_F) =$
 $=$ nồng độ điện tử dẫn ở mức Fermi E_F .

Thực nghiệm đã chứng tỏ là độ nghiêng của đường thẳng $T_c(x)$ phụ thuộc
 vào thừa số De - Gennes (hình 3b) giảm dần khi tăng nồng độ Cu. Độ nghiêng
 giảm 30% khi giảm 30% Co trong RE (Co, Cu)₂, trong khi $(g - 1)^2 J(J - 1)$ không
 thay đổi. Căn cứ vào biểu thức (4) có thể giả định rằng khi tăng Cu, nồng độ điện
 tử dẫn ở mức Fermi thay đổi, do đó T_c tăng lên ở Dy (Co, Cu)₂ và Ho (Co, Cu)₂.

Hình 4 đưa ra những kết quả đo từ độ (6) ở từ trường 0,2 T của các mẫu
 Ho (Co_xCu_{1-x})₂. Đường cong $\sigma(T)$ cho các thành phần $x = 1, 0,95, \text{ và } 0,9$ có thể



Hình 4

Từ độ phụ thuộc vào nhiệt độ trong từ trường
 ngoài 0,2 T của các mẫu Ho (Co_xCu_{1-x})₂.

đổi đột ngột tại T_c (chuyển pha
 loại I). Với các mẫu $x = 0,8$
 $0,7, \dots$ ở T_c từ độ biến đổi từ
 từ (chuyển pha loại II). Các kết
 quả đo giãn nở nhiệt $\Delta l/l$
 khẳng định các đặc tính chuyển
 pha từ nêu trên. Với các mẫu
 chuyển pha loại I, $\Delta l/l$ có đặc
 tính Invar và gián đoạn tại T_c
 $\Delta l/l$ thay đổi gần như liên tục
 ở T_c trong các mẫu $x = 0,8$
 $0,7/10/$. Các mẫu Dy (Co,
 Cu_{1-x})₂ có những tính chất
 hoàn toàn tương tự (sự biến
 đổi $\Delta l/l$ và σ theo nhiệt độ
 khi Co được thay bằng Cu/11/

Khi không có ngoại lực tác dụng, năng lượng tự do của mẫu từ tính theo
 lý thuyết Landau có dạng sau:

$$F = \frac{1}{2} c_1(T) M^2 + \frac{1}{4} c_3(T) M^4 + \frac{1}{6} c_5(T) M^6, \quad (5)$$

M là từ độ, c_1, c_3 và c_5 là các biến số độc lập với M . Các mẫu có chuyển pha
 loại II ứng với $c_3 < 0$ và là loại I khi $c_3 > 0$ tại T_c .

Inoue và Shimizu /12/ dùng mẫu tương tác s-d đã tìm c_3 , tại T_c , của RECo
 dưới dạng:

$$c_3(T_c) = [b_3(T_c) + a_3(T_c) (\chi_{Co}(T_c) \widehat{J}_{f-d})^4 [1 - \chi_{Co}(T_c) \widehat{J}]^{-4}], \quad (6)$$

$$\text{với } a_3(T_c) = -8,696 \left[1 - \left(\frac{T_c}{250} \right)^2 \right] \times 10^{-10} \quad (7)$$

trong đó \widehat{J}_{f-d} là hằng số tương phân tử, đặc trưng cho tương tác giữa các spin
 định xứ $4f$ và các điện tử $3d$, $\chi_{Co}^{(T_c)}$ — hệ số từ hóa của các điện tử $3d$ ở T_c , $b_3(T_c)$
 là đại lượng phụ thuộc T_c , số lượng tử J và nồng độ các nguyên tử đất hiếm

Với HoCo₂, theo Bloch và Lemaire /13/ tìm được các giá trị sau:

$$T_w = 75 \text{ K}, b_3 = 1,13 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1},$$

$$\widehat{J}_{f-d} = -2,2 \cdot 10^6 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}, \chi_{\text{Co}}(T_c) = 4,9 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{và } c_3(T_c) = -15,9 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Thay thế Co bằng Cu, chuyển pha từ trong $\text{Ho}(\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x})_2$ thay đổi từ loại I sang loại II. Điều đó có nghĩa là $c_3(T_c)$ đã thay đổi dấu khi x biến thiên. Trong trường hợp của chúng tôi, c_3 thay đổi dấu ở nồng độ $x = 0,8$ đến $0,9$. Có thể giả định rằng \widehat{J}_{f-d} ít thay đổi trong khoảng nồng độ $0,8 \leq x \leq 1$, và $c_3(T_c) = 0$ ở $x = 0,85$, căn cứ vào biểu thức (6) và (7) ta tính được $\chi_{\text{Co}}(T_c) = 3,14 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^{-1}$. So sánh với giá trị χ_{Co} của HoCo_2 , khi thay thế 15% Co bằng Cu, hệ số từ hóa của $\text{Ho}(\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x})_2$ giảm đi khoảng 30% tương ứng với thành phần có đặc tính chuyển pha thay đổi.

Bằng phép tính toán tương tự cho hệ mẫu Dy $(\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x})_2$ ta nhận được sự thay đổi đặc tính chuyển pha ở thành phần $x = 0,05$ và $\chi_{\text{Co}}(T_c)$ giảm 30% so với DyCo_2 .

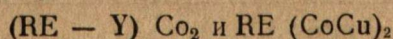
Rõ ràng χ_{Co} thay đổi có liên quan mật thiết đến sự thay đổi mật độ điện tử dẫn ở mức Fermi như đã nêu ở trên.

Công trình này là một phần trong báo cáo thực hiện đề tài nhà nước 48-04-03-04. Tham gia thực hiện phần đề tài này có Nguyễn Hữu Đức, Nguyễn Hoàng Lương và Nữ Hoa Kim Ngân thuộc Phòng thí nghiệm Vật lý nhiệt độ thấp khoa Vật lý.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. K. N. R. Taylor, *Advances in Physics* 20, 551 (1971).
2. M. Lavagna, Thesis, University of Grenoble (1978).
3. D. Bloch, D. M. Edwards, M. Shimizu and J. Voiron, *J. Phys.* F5 1217 (1975).
4. T. Đ. Hiền, N. H. Đức và N. H. Lương, *Tạp chí Vật lý*, tập IV (1983).
5. T. Đ. Hiền, N. H. Lương, N. H. Đức, Báo cáo tại Hội nghị khoa học kỹ thuật đo lường lần I, Hà nội, 11-1985.
6. N. H. Châu, T. Đ. Hiền, N. H. Lương, Báo cáo tại Hội nghị khoa học kỹ thuật đo lường lần I, Hà nội 11-1985.
7. J. Voiron, Thesis, University of Grenoble (1973).
8. J. J. M. Franse, T. Đ. Hiền, N. H. K. Ngân, N. H. Đức, *J. Magn. Magn. Mat.* 39 275 (1983).
9. Y. Muraoka, H. Okuda, M. Shiga, Y. Nakamura, *J. Phys. Soc. Japan* 53 1423 (1984).
10. T. Đ. Hiền, N. H. Đức, J. J. M. Franse, sẽ đăng ở *J. Magn. Mat.* (1985).
11. N. H. Đức, T. Đ. Hiền, J. J. M. Franse, *Acta Physica Polonica* A68 127 (1985).
12. J. Inoue, M. Shimizu, *J. Phys.* F 12 1811 (1982).
13. D. Bloch, R. Lemaire, *Phys. Rev.* B2 2648 (1970).

ТХАН ДЫК ХЬЕН. МАГНИТНЫЕ УПОРЯДОЧНЫЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ХАРАКТЕРИСТИКА ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В СОЕДИНЕНИЯХ



Магнитные упорядочные температуры (T_c) и характеристика фазового перехода в соединениях $(RE_x Y_{1-x}) Co_2$ и $RE (Co_x Cu_{1-x})_2$ были исследованы.

Спонтанные магнитные моменты были обнаружены во всех соединениях $(RE_x Y_{1-x}) Co_2$ с значением $x > 0,15$. Зависимость T_c от концентрации RE подчиняется закону $(x - x_c)^n$ $x_c = 0,15$ с значением $n = 0,5, 0,67, 0,95$ и $1,12$ для соединений $RE = Gd, Tb, Dy$ и Ho соответственно. Индукционный магнитный момент атома кобальта μ_{Co} равен $1\mu_B$ и μ_{Co} быстро убывает с уменьшением x ($x < 0,7$). В соединениях $RE (Co_x Cu_{1-x})_2$ T_c увеличивается с увеличением содержания Cu для $0,7 < x \leq 1$ и согласуется с функцией Де-Джена: восприимчивость полосы $3d$ уменьшается с увеличением Cu. Это объясняется изменением электронной плотности в уровне ферми,

Кроме того, в замещении Co атомами Cu характер фазового перехода изменяется от первого рода в второй род, в $Dy (Co, Cu)_2$ и $Ho (Co, Cu)_2$. Это поведение объясняется в рамках теории фазового перехода Ландау, который применяет в системе коллективных атомов $3d$ и локальных моментов $4f$

THAN DUC HIEN. MAGNETIC ORDERING TEMPERATURES AND CHARACTER OF THE PHASE TRANSITION IN $(RE - Y) Co_2$ AND $RE (Co, Cu)_2$ COMPOUNDS

Magnetic ordering temperatures (T_c) and character of the phase transition in $(RE_x Y_{1-x}) Co_2$ and $RE (Co_x Cu_{1-x})_2$ compounds were studied.

The spontaneous magnetic moment was observed in all $(RE_x Y_{1-x}) Co_2$ compounds with $x > 0.15$. The composition dependence of T_c obeys the expression $(x - x_c)^n$, $x_c = 0.15$ with $n = 0.50, 0.65, 0.95$ and 1.12 for $RE = Gd, Tb, Dy$ and Ho , respectively. The induced magnetic moment of cobalt atom (μ_{Co}) is estimated to be equal to $1\mu_B$ and it decreases steadily for $x < 0.7$ compounds.

In the $RE (Co_x Cu_{1-x})_2$ compounds T_c increases with increasing Cu content for $0.7 < x < 1$, in accordance with the De-Gennes function. By the substitution of Co by Cu the density of state at Fermi level changes and therefore the magnetic susceptibility of $3d$ band (χ_{Co}) decreased.

Furthermore, in $Dy (Co, Cu)_2$ and $Ho (Co, Cu)_2$ the character of magnetic phase transition is changed from first order into second one by decreasing x . That can be understood in Landau theory of local moment $4f$ and itinerant $3d$ atoms.

Nhận ngày 15-10-1985