

©1995

«СКРЫТЫЕ» МАГНИТОУПОРЯДОЧЕННЫЕ ФАЗЫ В МАТЕРИАЛАХ С КОНКУРИРУЮЩИМИ ФЕРРО-АНТИФЕРРОМАГНИТНЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ

С.А.Бужинский, В.И.Вальков, Э.А.Завадский,
Н.А.Романова, Е.А.Хапалюк

Донецкий физико-технический институт АН Украины
(Поступила в Редакцию 12 октября 1994 г.)

Исследованы изоструктурные переходы порядок-порядок, возникающие под воздействием высокого давления ($P = 20-60$ kbar) и закалки (от 800°C) в сплавах $\text{Fe}_{a-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($a = 1.95$), обладающих после обработки аномально большой намагниченностью. Установлена зависимость изменения магнитных свойств термобарически обработанных образцов от последовательности проведения цикла. Получены температурные и полевые зависимости намагниченности, построена $P-T$ -диаграмма. Предложена качественная картина изменений кристаллической и магнитной структур в исследуемом образце.

Длительное время исследования скрытых магнитоупорядоченных фаз (например, находящихся в области отрицательных давлений) проводились на сплавах, близких по магнитным и кристаллографическим свойствам к арсениду марганца [1,2]. Существование широких метастабильных областей, разделяющих по давлению и температуре фазовые границы при магнитных фазовых переходах первого рода, стало понятным после опубликования ряда работ [3,4]. Авторы [3,4] показали, что образование гистерезисных областей в реальных магнетиках происходит в результате магнитострикционной блокировки образования зародышей, хотя бы одной из фаз. В результате этой блокировки, вызванной большой спонтанной магнитострикцией, прямой и обратный переходы происходят не на линии равенства термодинамических потенциалов, а на линиях, приближающихся к границам лабильности этих фаз.

Подобный механизм допустим и для объяснения появления метастабильных областей при изоструктурных фазовых переходах первого рода порядок-порядок в ряде сплавов системы $\text{Fe}_{a-x}\text{Mn}_x\text{As}$ с тетрагональной кристаллической структурой $C38$. Это связано с тем, что переходы первого рода из высокотемпературной антиферромагнитной (АФ) фазы в низкотемпературную ферримагнитную (ФИМ) сопровождаются гигантской магнитострикцией, приводящей к изменению объема элементарной кристаллохимической ячейки [5]. В насто-

ящее время ФИМ фазу рассматривают как угловую ФИМ (УФИМ), структуру которую можно представить как фазу сосуществования ферри-антиферромагнитных микроскопических характеристик материала. Например, в УФИМ фазе в ячейке можно выделить сосуществующие векторы ферри-антиферромагнетизма [6], что приводит к сосуществованию ферри-антиферромагнитных компонент сверхтонкого поля, обнаруженного при мессбауэровских исследованиях [7]. При измерении магнитных свойств образцов в УФИМ фазе установлено, что намагниченность является возрастающей линейной функцией магнитного поля. Подобное возрастание наблюдается вплоть до самых низких температур и сохраняется до полей напряженностью порядка 450 кОе.

1. Экспериментальные результаты

В настоящей работе мы приводим результаты экспериментальных исследований магнитных и кристаллографических свойств сплавов $\text{Fe}_{0.765}\text{Mn}_{1.185}\text{As}$ ($a = 1.95$), в котором спонтанные переходы АФ-УФИМ не наблюдаются, однако УФИМ фаза может возникать необратимо при различных внешних воздействиях.

Ниже перечислены основные результаты, полученные нами на этом образце.

1) При нормальных условиях (атмосферное давление и слабые магнитные поля) этот сплав является антиферромагнетиком во всем диапазоне температур ниже $T_N = 460$ К. Результат следует из измерений магнитной восприимчивости χ в статических магнитных полях, проведенных на вибрационном магнитометре с вибрирующими катушками. На температурной зависимости $\chi(T)$ при $T = 460$ К наблюдается пик, характерный для фазового перехода ПМ-АФ.

2) При $T > 90$ К из кривых намагничивания, измеренных в импульсном магнитном поле, следует, что в полях $H_{K1} > H_{K2} > 0$ происходят обратимые индуцированные переходы первого рода из АФ фазы в УФИМ, которые сопровождаются изменением объема элементарной ячейки и резким возрастанием намагниченности в УФИМ фазе ($H > H_{K1}$).

3) При $T < 90$ К индуцированные переходы являются необратимыми ($H_{K2} < 0$). Необратимо индуцированная фаза сохраняется сколько угодно долго при $T < 90$ К и проявляет характерные свойства угловой магнитной структуры (рис. 1). Исчезает это состояние только при увеличении температуры или наложении давления. При этом для повторного возникновения УФИМ состояния необходимо и повторное

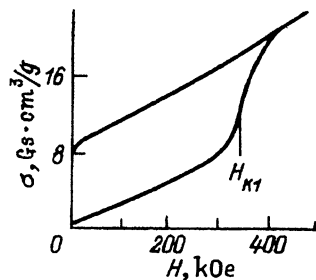


Рис. 1. Кривая намагничивания для исследуемого образца до термобарической обработки ($T = 77$ К).

наложение импульсного магнитного поля $H > H_{K1}$. Магнитная анизотропия типа трудная ось и величина намагниченности необратимо индуцированного состояния такие же, как и в образцах этой серии ($a = 1.95, x > 1.19$), в которых переход АФ–УФМ происходит спонтанно ($127 < T_2 < 153$ К). После анизотропии H_a , при котором происходит разворот результирующего магнитного момента из базисной плоскости S_a вдоль тетрагональной оси C_h , достигает порядка 39 кОе.

Таким образом, можно было полагать, что после сплавления $Fe_{0.765}Mn_{1.185}As$ будет находиться в метастабильной фазе, если $T = T_2 < 90$ К. Температура $T_2(P)$ является границей абсолютной неустойчивости УФМ фазы и находится в области положительных давлений. По-видимому, граница абсолютной неустойчивости АФ фазы протекает в области отрицательных давлений. Достижение этих давлений происходит в результате скачкообразного расширения образца в процессе увеличения его намагниченности.

4) Дальнейшее исследование этого образца показало, что обнаруженное нами метастабильное состояние не может характеризовать все разнообразие метастабильных фаз, присущих данному составу. Это удалось доказать измерениями магнитных свойств образцов после их термобарической обработки, которая сводилась к закалке образца от 800°C под давлением 30–40 кбар. При этом было установлено, что получаемые нами новые магнитные свойства зависят от последовательности проведения цикла, т.е. от последовательности обработки температурой и давлением.

Если сначала сжать образец до 30 кбар, затем нагреть до 800°C и закалить до комнатной температуры, то после снятия давления и при последующем его охлаждении ниже $T = T_0$ в образце появляется спонтанная намагниченность. Переход при $T = T_c$ — переход второго рода (и к тому же обратимый), т.е. воспроизводится после нагрева и охлаждения образца при атмосферном давлении (кривые 1, 2 на рис. 2). Низкотемпературная фаза ($T < T_c$) проявляет характерные свойства угловой магнитной структуры (кривая 1 на рис. 3). Все вышесказанное справедливо и в том случае, когда давление, при котором происходит закалка образца, достигает 40 кбар, но при этом наблюдаемая величина спонтанной намагниченности в низкотемпературной фазе меньше (кривые 3, 4 на рис. 2 и кривая 2 на рис. 3). При обработке давлением в 60 кбар спонтанная намагниченность низкотемпературной фазы не превышает $5 \text{ Gs}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$.

Если же сначала нагреть образец до 800°C , т.е. перевести его в парамагнитное состояние, а затем подвергнуть сжатию до 40 кбар и закалке при этом давлении, то после возвращения к атмосферному давлению температурная зависимость приобретает вид кривой 5 на рис. 2. К общим характеристикам кривых 3 и 5 (рис. 2) можно отнести одинаковую величину спонтанной намагниченности и род перехода в низкотемпературную фазу. Качественное различие между ними состоит в присутствии излома в районе $T = 190$ К и скорости нарастания намагниченности при понижении температуры. Более существенные различия наблюдаются на кривых намагничивания, измеренных в импульсных магнитных полях. Здесь в зависимости от температуры наблюдаются два типа индуцированных переходов. При $T > T_2 = 100$ К монотонное возрастание намагниченности, характерное для предыду-

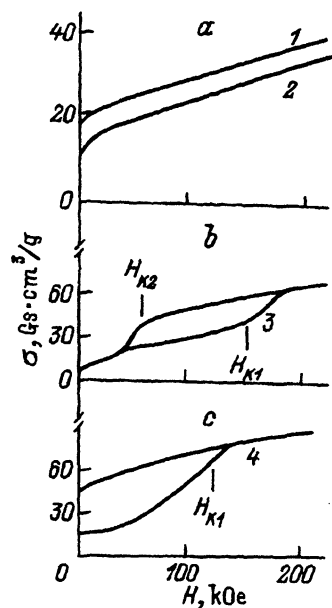
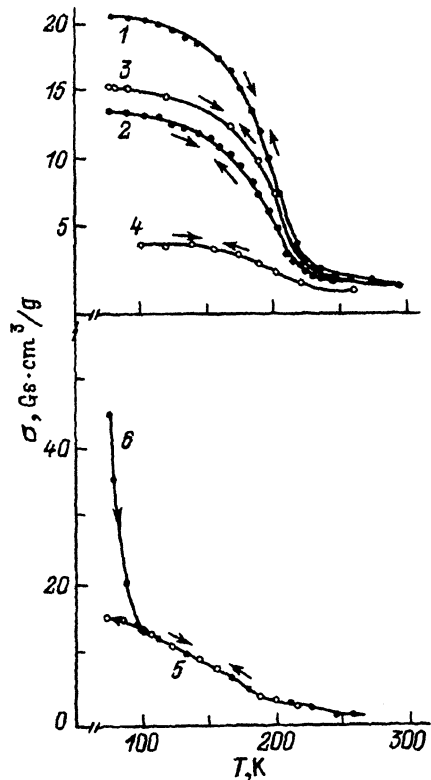


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности образца $\text{Fe}_{0.765}\text{Mn}_{1.185}\text{As}$ после различных режимов обработки.

1, 2 — закалка от 800°C после предварительного обжата до 30 kbar; 3, 4 — та же закалка, но под давлением 40 kbar; 5 — закалка под давлением 40 kbar после предварительного нагрева образца до 800°C при атмосферном давлении; 6 — поведение намагниченности необратимо индуцированной фазы. 1, 3, 6 — $H \perp C$, 2, 4, 5 — $H \parallel C$.

Рис. 3. Кривые намагничивания исследуемого образца после различных режимов термобарической обработки.

T (K): a, c — 77, b — 119.

ших случаев, наблюдается только до $H = H_{K1}$. Дальнейшее поведение кривой $\sigma(H)$ показывает существование индуцированного обратимого перехода первого рода, приводящего к возрастанию намагниченности (кривая 3 на рис. 3). Критические поля $H_{K1} > H_{K2} > 0$ — возрастающие функции температуры и давления. При $T < T_2$ индуцированные полем переходы необратимы (кривая 4 на рис. 3). Полученная фаза сохраняется во всем интервале температур при $T < T_2$ после окончания действия поля. Это позволило нам измерить температурную зависимость намагниченности в статическом поле (кривая 6 на рис. 2) и найти температуру $T_2 = 100\text{ K}$, при которой происходит переход первого рода в исходное слабомагнитное состояние. Если внешнее поле не превышает значения H_{K1} , то переход при T_2 не воспроизводим.

Описанные нами индуцированные переходы подобны переходам, наблюдаемым в образцах, не подвергавшихся термобарической обработке. Отличие их в том, что исходная фаза уже обладает спонтанной на-

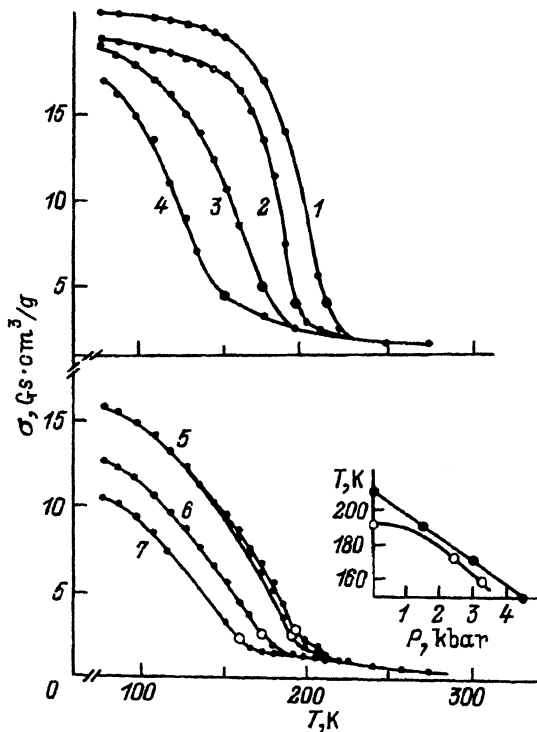


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности при различных давлениях, измеренные на образцах после термобарической обработки.

P (kbar): 1 — 0, 2 — 1.5, 3 — 3.0, 4 — 4.5, 5 — 1.5, 6 — 2.4, 7 — 3.2. Верхние кривые (1-4) относятся к образцу, закаленному после предварительного обжата до 30 kbar; нижние кривые — к образцу, обжатому до 40 kbar после предварительного нагрева до 800°C . На вставке приведены зависимости $T_c(P)$ для каждого из образцов.

магничностью, а переходы вызываются значительно меньшими критическими полями H_{K1} и H_{K2} .

5) Воздействие относительно небольшого гидростатического давления ($P < 5$ kbar) на намагниченность и температуру перехода T_c исследовано нами при измерении изобарических зависимостей $\sigma(T)$ в статическом магнитном поле $H = 10$ kOe с использованием вибрационного магнитометра (рис. 4).

6) Рентгеновские измерения образца $\text{Fe}_{0.765}\text{Mn}_{1.185}\text{As}$ проводились на монокристаллитах, полученных при медленном охлаждении трехкомпонентного расплава от температуры 1220°C . При комнатной температуре как исходные, так и термобарически обработанные образцы имеют тетрагональную симметрию $R\bar{4}/m\bar{m}$ (структура C38). Параметры решетки c и a до и после обработки практически не отличаются и имеют следующие значения: $c = 6.113 \text{ \AA}$, $a = 3.753 \text{ \AA}$. Однако для закаленных под давлением образцов наблюдается уширение основных рентгеновских пиков.

2. Обсуждение результатов

Модельное описание переходов порядок-порядок в сплавах системы $\text{Fe}_{a-x}\text{Mn}_x\text{As}$, не подвергнутых термобарической обработке, даны нами в [6]. В этой работе мы обобщили идеи Мория и Юзами [8] о взаимодействии и взаимной блокировке ферро-антиферромагнитных мод на случай материалов с неэквивалентными магнитоактивными ионами и сильной магнитоупругой взаимосвязью. В зависимости от величины

взаимодействия между модами и соотношения между затравочными температурами Кюри и Нееля, согласно модели, допустимы как спонтанные переходы первого и второго рода типа АФ-УФИМ, так и не-обратно индуцированные полем, наблюдаемые в исследуемом образце. В рамках модели получено качественное согласие между $P-T$ - и $H-T$ -диаграммами.

Совершенно иная ситуация с точки зрения понимания результатов экспериментальных исследований наблюдается для образцов, подвергшихся термобарической обработке. К настоящему времени мы можем высказать лишь некоторые исходные соображения по этому поводу.

Во-первых, полевые зависимости намагниченности показывают неколлинеарный характер основного состояния, т.е. состояния сосуществования ферро-антиферромагнитных сконденсированных мод. Большая величина спонтанной намагниченности и отсутствие высокотемпературного антиферромагнетизма свидетельствуют об изменении соотношения между затравочными температурами Кюри и Нееля в пользу увеличения первой по сравнению с необработанными образцами.

Во-вторых, сохранение тетрагональной симметрии и величины параметров решетки в исходном и обработанном образцах при совершенно различном их магнитном состоянии можно понять, если допустить, что термобарическое воздействие приводит к необратимому появлению нового распределения ионов железа и марганца по октаэдрическим и тетраэдрическим междуузлиям. Поясним сказанное. После кристаллизации из расплава термкомпонентных растворов типа $Fe_{a-x}Mn_xAs$ установлено, что при $x > 1$ ионы марганца занимают оба междуузлия, а ионы железа только тетраэдрические позиции. При $x < 1$ картина изменяется на прямо противоположную. При $x = 1$ и $a - x = 1$, т.е. для состава $FeMnAs$ ионы железа заселяют тетраэдрические, а ионы марганца — октаэдрические позиции. Итак, с одной стороны, при строгом порядке распределения разнотипных ионов по неэквивалентным кристаллографическим позициям АФ фаза всегда предшествует по температуре фазе УФИМ, а с другой стороны, вне зависимости от заселения этих позиций марганцем или железом симметрия решетки остается тетрагональной. Поэтому более равномерное распределение разнотипных ионов по этим позициям не приведет, согласно вышесказанному, к нарушению типа симметрии, но, естественно, может привести к изменению ферромагнитных и антиферромагнитных взаимодействий, увеличивая первые и подавляя последние.

Резюмируя вышесказанное, можно представить себе следующую картину магнитных и кристаллографических изменений исследуемого образца.

В исходном состоянии сплав $Fe_{0.765}Mn_{1.185}As$ обладает тетрагональной кристаллической структурой $C38$ со следующим распределением магнитных ионов. Ионы железа в количестве $2 \cdot 0.765 = 1.53$ на элементарную кристаллохимическую ячейку заселяют только тетраэдрические позиции (позиция \bar{I} на рис. 5,а). Здесь же присутствует 0.37 ионов марганца (позиция I на рис. 5,а). Оставшиеся два иона марганца заселяют только октаэдрические междуузлия (позиция II на рис. 5,а). Структура АФ фазы типа АФ(II) такая же, как у $FeMnAs$ с антипараллельным направлением суммарных магнитных моментов октаэдрической (μ) и тетраэдрической (n) подсистем.

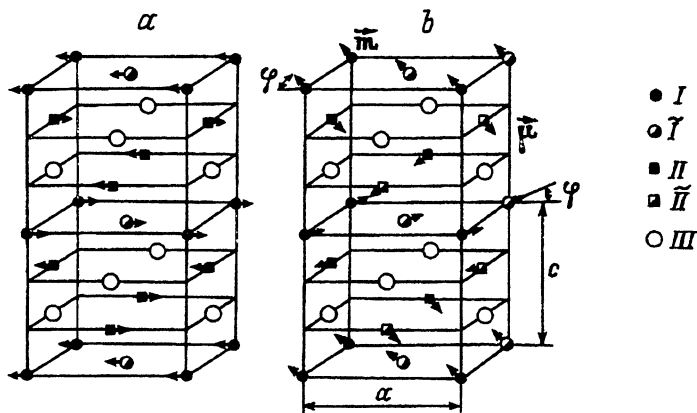


Рис. 5. Кристаллические и магнитные структуры сплава $\text{Fe}_{0.765}\text{Mn}_{1.185}\text{As}$ до (а) и после (б) термобарической обработки.

I, \bar{I} — ионы марганца и железа в тетраэдрических междуузлиях, II, \bar{II} — ионы марганца и железа в октаэдрических междуузлиях, III — ионы мышьяка.

После термобарической обработки часть ионов железа необратимо перемещается в октаэдрические междуузлия (позиция \bar{II} на рис. 5, б) вытесняя столько же ионов марганца в тетраэдрические междуузлия (позиция на рис. 5, б).

Низкотемпературную УФИМ фазу можно представить следующим образом результирующий магнитный момент $M = 2(\mu - m)$ каждой кристаллографической ячейки разворачивается на угол 2φ по отношению к ближайшим ячейкам, находясь при этом в базисной плоскости (рис. 5, б). Спонтанная намагниченность при этом пропорциональна $\sin 2\varphi$. Индуцированные магнитным полем переходы в состояние с большей намагниченностью можно объяснить, исходя из нескольких предположений. Одно из них, например, разворот векторов μ и m из антипараллельного в параллельное расположение. Допустимы также и другие варианты (см. [9,10]).

Различие между образцами, обработанными при разной последовательности наложения давления (до и после нагрева), по-видимому, связано с особенностью P - T -диаграмм при высоких давлениях и температурах.

Слабую связь между изменением намагниченности и параметров решетки можно понять, если допустить компенсацию суммарной магнитострикции в результате различного знака магнитоупругих постоянных для ферро- и антиферромагнитных мод. Например, известно, что в необработанных образцах с ростом давления растет температура Нееля, а температура перехода АФ-УФИМ понижается [8]. Естественно, что более точную информацию можно получить после измерения полной P - T -диаграммы образцов и характера переходов на линии необратимого изменения их состояния при давлениях порядка 30–50 кбар.

В заключение отметим, что полученные нами рентгеновские результаты находятся в некотором противоречии с результатами работы [11]. В [11] термобарическая обработка сплава FeMnAs (30 кбар 800 °С) приводила не только к появлению ферромагнитной фазы, но и к изменению

симметрии решетки от тетрагональной $C38$ к гексагональной $C22$ (типа Fe_2P). Настоящие измерения сплава $Fe_{0.765}Mn_{1.185}As$ и специально проведенные измерения сплава $FeMnAs$ не позволили нам убедиться в существовании кристаллографического перехода $C38-C22$. Как до, так и после обработки нами фиксируется тетрагональная ось четвертого порядка, которая на монокристаллическом образце $FeMnAs$ является осью трудного намагничивания в фазе УФММ. Намагниченность этого образца, измеренная в поле $H = 10 \text{ kOe}$, при $T = 77 \text{ K}$ достигает $27 \text{ Gs}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$. Сравнительно резкое возрастание намагниченности по температуре, которое можно интерпретировать как начало перехода в ФМ фазу, происходит при $T = 230 \text{ K}$ в поле $H = 10 \text{ kOe}$ и при $T = 207 \text{ K}$ в поле 1.7 kOe . Последняя величина хорошо согласуется с парамагнитной температурой Кюри $T_c = 211 \text{ K}$, приведенной в [11].

Список литературы

- [1] Галкин А.А., Завадский Э.А., Смирнов В.М., Вальков В.И. ДАН СССР **218**, 3, 552 (1974).
- [2] Галкин А.А., Завадский Э.А., Смирнов В.М., Вальков В.И. Письма в ЖЭТФ **20**, 4, 253 (1974).
- [3] Нечипоренко И.Н. ФНТ **1**, 11, 1481 (1975).
- [4] Барьяхтар В.Г., Боровик А.Н., Витебский И.М., Нечипоренко И.М., Яблонский Д.А. Изв. АН СССР. Сер. физ. **44**, 7, 1401 (1980).
- [5] Rosenberg R.M., Cloud W.N., Darnell F.J., Flippen R.B., Butler S.R. I. Appl. Phys. **40**, 1361 (1969).
- [6] Вальков В.И., Завадский Э.А. ФТВД **1**, 4, 5 (1991).
- [7] Gato T. J. Magn. Magn. Mater. **54-57**, 931 (1986).
- [8] Moriya T., Usami K. Solid State Commun. **237**, 935 (1977).
- [9] Вальков В.И., Завадский Э.А., Сиефановский Е.П. ФТВД **2**, 3, 19 (1992).
- [10] Sugiyama K., Kanomata T., Ido H., Date M. J. Phys. Soc. Jap. **57**, 5, 1558 (1988).
- [11] Senateur J.P., Rousult A., Fruchart R., Capponi J.J., Perroux M. Mat. Res. Bull. **11**, 631 (1976).