

# Соотношение магнитных и структурных факторов при фазовых переходах в сплавах на основе MnAs

© С.К. Асадов, Э.А. Завадский, В.И. Каменев, Е.Р. Stefanovskii\*, А.Л. Сукстанский, Б.М. Тодрис

Донецкий физико-технический институт Академии наук Украины,  
83114 Донецк, Украина

\* Department of Physics Ben-Gurion University of the Negev,  
P.O.B. 653, Beer-Sheva, 84105, Israel

E-mail: asadov@host.dipt.donetsk.ua

(Поступила в Редакцию 25 февраля 2000 г.)

Проведен феноменологический анализ магнитных и структурных фазовых состояний, наблюдающихся в сплавах на основе арсенида марганца в широком интервале температур и давлений. Экспериментально обнаружены особенности реализации уникальных фазовых переходов 1-го рода из парамагнитного и метамагнитного состояний в ферромагнитное, обусловленные магнитоэстрокиционной блокировкой процесса зародышеобразования при условии отсутствия границы лабильности парамагнитной фазы и термодинамического "запрета" на переход из метамагнитного состояния. Предложена модель фазового поведения сплавов на основе арсенида марганца, последовательно учитывающая взаимосвязь их магнитных, структурных и упругих свойств, а также специфику смены фазовых состояний в реальных кристаллах.

Результаты многочисленных экспериментальных исследований арсенида марганца (MnAs) в широком интервале температур  $T$  и давлений  $P$  [1–4] обобщены на фазовой  $P$ – $T$ -диаграмме (рис. 1). Как видно из рис. 1, при атмосферном давлении реализуются три фазы с различными магнитными и структурными характеристиками: парамагнитные гексагональная  $PM(B8_1)$  и ромбическая  $PM(B31)$ , а также ферромагнитная гексагональная  $FM(B8_1)$  фазы. Воздействие гидростатического давления существенным образом влияет на устойчивость указанных фаз и приводит к появлению трех новых состояний с ромбической симметрией кристаллической решетки: ферромагнитной  $FM(B31)$  и двух метамагнитных модулированных длиннопериодических  $MMS(B31)$  и  $MMS'(B31)$  структур.

Для объяснения магнитных и структурных превращений, реализующихся в MnAs, было предложено несколько теоретических моделей [5–9]. Наиболее последовательной и результативной оказалась концепция определяющей роли конкурирующего взаимодействия двух параметров порядка: магнитного, описывающего возникновение ферромагнитного упорядочения, и структурного, характеризующего ромбические искажения кристаллической решетки [9]. В [9] и последующих публикациях [10,11], развивающих эту концепцию, были даны ответы на три весьма важных с точки зрения физики магнитных явлений вопроса, связанных с уникальным поведением MnAs при фазовом переходе (ФП)  $FM(B8_1) \Leftrightarrow PM(B31)$ . Во-первых, почему магнитный переход порядок–беспорядок является фазовым переходом 1-го рода. Во-вторых, почему вопреки соображениям релятивистской магнитоэстрокиции повышение магнитной симметрии при этом переходе от ферромагнитной к парамагнитной сопровождается понижением симметрии кристаллической решетки от гексагональной до ромбической. И наконец, почему линии этого ФП на  $P$ – $T$ -

диаграмме ( $cdf$  и  $klm$  на рис. 1) имеют особую форму кривизны. Однако возможность появления в MnAs фаз с другим магнитным упорядочением не рассматривалась.

В настоящей работе проведен последовательный термодинамический анализ всех экспериментально наблюдаемых в арсениде марганца фазовых состояний, в том числе и фаз с модулированной длиннопериодической магнитной структурой  $MMS$ . Построена обобщенная фазовая диаграмма равновесных магнитных и структурных состояний. Экспериментально выявлены особенности реализации ФП, обусловленных существованием метастабильных состояний. На основании сопоставления результатов анализа и экспериментальных данных предложена непротиворечивая картина фазовых переходов, наблюдаемых в MnAs.

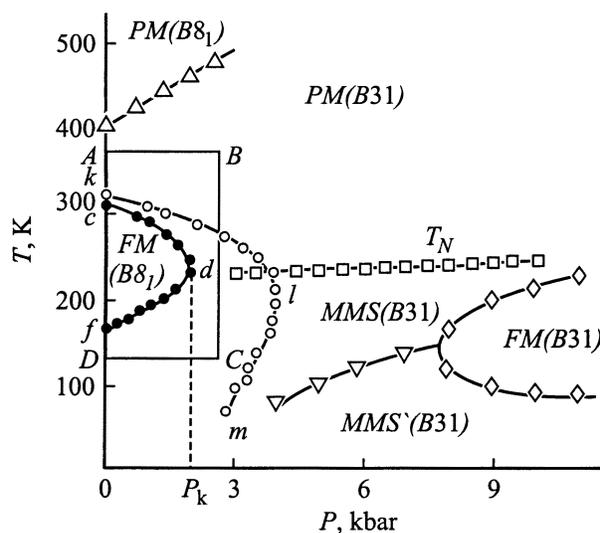


Рис. 1. Экспериментальная фазовая  $P$ – $T$ -диаграмма магнитных и структурных состояний арсенида марганца.

## 1. Модель

Для феноменологического описания наблюдаемых структурных и магнитных состояний и ФП между ними термодинамический потенциал системы MnAs, следуя работам [9–11], построим, используя два параметра порядка: структурный и магнитный. Они описывают появление ромбических искажений и магнитного упорядочения соответственно. В качестве параметра структурных искажений выбираем отличную от нуля компоненту трехмерного параметра порядка  $\varphi$ , соответствующую одному из трех лучей звезды волнового вектора  $k = b_1/2$ . Это обусловлено тем, что при ФП 2-го рода  $PM(B8_1) \Leftrightarrow PM(B31)$  изменение пространственной симметрии  $P6_3/mmc \Rightarrow Pmma$ , происходящее в результате смещения ионов Mn и As из симметричных позиций [3,12], реализуется именно по одному из трех лучей неприводимого представления  $i_4$  ( $k = b_1/2$ ) [13] группы  $P6_3/mmc$ . Понижение симметрии сопровождается образованием доменов, которые отличаются друг от друга поворотом на  $120^\circ$  в плоскости гексагонального базиса [3] и знаком параметра  $\varphi$ . Следовательно, между доменами существуют переходные области — доменные границы (ДГ), в пределах которых значения параметра  $\varphi$  изменяются.

Тогда, учитывая возможность описания неоднородного пространственного распределения параметра  $\varphi$  (случай малых градиентов), плотность термодинамического потенциала структурных искажений имеет вид

$$\Phi_\varphi = \frac{1}{2}\alpha_\varphi(\partial\varphi/\partial x_i)^2 + \frac{1}{2}a''_\varphi\varphi^2 + \frac{1}{4}b''_\varphi\varphi^4. \quad (1)$$

Здесь  $\alpha_\varphi$ ,  $a''_\varphi$  и  $b''_\varphi$  — феноменологические параметры теории.

В качестве магнитного параметра порядка можно использовать неприводимые магнитные вектора  $\mathbf{m} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3 + \mathbf{M}_4$  и  $\mathbf{l} = \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2 - \mathbf{M}_3 + \mathbf{M}_4$  ( $M_i$  — намагниченность четырех подрешеток). В этом случае запись полных плотностей термодинамических потенциалов магнитной подсистемы  $\Phi_m$  и взаимодействия магнитных характеристик со структурными искажениями  $\Phi_{m\varphi}$  принимает вид

$$\Phi_m = \frac{1}{2}\alpha_m(\partial\mathbf{m}/\partial x_i)^2 + \frac{1}{2}a_m\mathbf{m}^2 - \frac{1}{4}b_m\mathbf{m}^4 + \frac{1}{6}d\mathbf{m}^6 + \frac{1}{2}\alpha_1(\partial\mathbf{l}/\partial x_i)^2 + \delta_1\mathbf{l} + \mathbf{m}\mathbf{H}, \quad (2)$$

$$\Phi_{m\varphi} = \rho\varphi\left[\mathbf{m}(\partial\mathbf{l}/\partial x_i) + \mathbf{l}(\partial\mathbf{m}/\partial x_i)\right] + \frac{1}{2}\delta''\mathbf{m}^2\varphi^2. \quad (3)$$

(Градиентные слагаемые по  $\mathbf{m}$  и  $\mathbf{l}$  включены по тем же причинам, что и в (1)). Все феноменологические постоянные в (2) и (3) имеют обменное происхождение:  $a_m$ ,  $b_m$ ,  $d$ ,  $\alpha_m$ ,  $\alpha_1$ ,  $\delta_1$ ,  $\delta''$  — положительны, знак постоянной  $\rho$  — несуществен. Последнее слагаемое в (2) определяет зеемановскую энергию ( $H$  — напряженность

внешнего магнитного поля, полями размагничивания пренебрегаем).

В общем случае в выражении для полной плотности неравновесного термодинамического потенциала  $\Phi_{\text{tot}}$  системы MnAs необходимо включить также плотность упругой энергии  $\Phi_u$ , связь упругих деформаций со структурными искажениями  $\Phi_{u\varphi}$  и плотность энергии магнитострикции  $\Phi_{mu}$ . Слагаемое  $\Phi_u$  принимает вид

$$\Phi_u = \frac{1}{2}k_0u_{11}^2 + \frac{1}{2}k_zu_{zz}^2 + \frac{1}{2}k_1(u_{xx} - u_{yy})^2 + k_{0z}u_{11}u_{zz} + Pu_{11} - T(v_0u_{11} + v_2u_{zz}). \quad (4)$$

Здесь  $u_{ik}$  — компоненты тензора упругой деформации решетки,  $k_0$ ,  $k_z$ ,  $k_1$ ,  $k_{0z}$  — упругие модули,  $P$  — внешнее гидростатическое давление. Последнее слагаемое характеризует тепловое расширение.

Слагаемое  $\Phi_{u\varphi}$  построим из так называемых смешанных инвариантов, которые наряду с  $\varphi$  содержат компоненты  $u_{ik}$

$$\Phi_{u\varphi} = \varphi^2\left[\Lambda_0u_{11} + \Lambda_zu_{zz} + \Lambda_1(u_{xx} - u_{yy})\right]. \quad (5)$$

Здесь  $\Lambda_0$ ,  $\Lambda_1$ ,  $\Lambda_z$  — параметры, характеризующие связь упругих деформаций со структурными искажениями.

Наконец, плотность энергии магнитострикции

$$\Phi_{mu} = \mathbf{m}^2(\lambda_0u_{11} + \lambda_zu_{zz}). \quad (6)$$

Здесь  $\lambda_0$  и  $\lambda_z$  — постоянные магнитострикции, составленные из смешанных инвариантов, описывающих связь магнитной подсистемы с кристаллической решеткой.

Таким образом, выражение

$$\Phi_{\text{tot}} = \Phi_\varphi + \Phi_m + \Phi_{m\varphi} + \Phi_u + \Phi_{mu} + \Phi_{u\varphi} \quad (7)$$

представляет собой полную плотность неравновесного термодинамического потенциала, позволяющую описать все возможные фазовые состояния системы MnAs и ФП между ними.

Поскольку температуры структурного  $PM(B8_1) \Rightarrow PM(B31)$  ( $T_i = 400$  К) и магнитоструктурного  $PM(B31) \Rightarrow FM(B8_1)$  ( $T_c = 303$  К) ФП существенно отличаются, то возникает вопрос о правомерности разложения  $\Phi_{\text{tot}}$  одновременно по  $\mathbf{m}$  и  $\varphi$  вблизи  $T_c$ , где параметр  $\varphi$ , вообще говоря, может быть большим. Экспериментальные данные по температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости MnAs  $\chi^{-1}(T)$  свидетельствуют о том, что это линейная функция. Поскольку, согласно [9],  $\chi^{-1} \sim a_m + \delta\varphi^2$ , то и коэффициент  $a_m$  и величина  $\varphi^2$  линейно зависят от температуры. Это означает, что  $\varphi^2 \ll 1$ , так как в противном случае основную роль играли бы старшие члены разложения по  $\varphi$ , которые привели бы к нелинейной температурной зависимости  $\varphi^2$ . Поскольку  $\varphi^2 \sim |a_\varphi|/(b\varphi)$ , то малость  $\varphi^2$  свидетельствует о малости коэффициента  $|a_\varphi|$  во всем интервале температур от  $T_i$  до  $T_c$ . Этот результат физически обусловлен тем

обстоятельством, что структурные изменения в MnAs определяются электронной структурой кристалла (геометрией поверхности Ферми), которая при этих температурах изменяется достаточно медленно.

Для построения обобщенной картины равновесных структурных и магнитных состояний и ФП между ними, в которой бы учитывалось наличие модулированных магнитных структур, воспользуемся термодинамическим потенциалом, представленным выражением (7). Отметим, что неоднородность структурных искажений, как упоминалось ранее, возникает вследствие разбиения кристалла на кристаллографические домены при понижении симметрии решетки  $R6_3/mmc \Rightarrow P_{nma}$  и локализуется в доменных границах. Очевидно, наличие ДГ практически не влияет на равновесные фазовые состояния внутри доменов, поэтому при анализе (7) не будем рассматривать слагаемые, содержащие  $\partial\varphi/\partial x_i$ . Перейдя к равновесным значениям  $u_{ik}$ , перепишем (7) в следующем виде:

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{tot}} = & \Phi_0 + a'_\varphi(T, P)\varphi^2 + b'_\varphi\varphi^4 + \alpha_m(\partial\mathbf{m}/\partial x_i)^2 \\ & + \frac{1}{2}a_m(T, P)\mathbf{m}^2 - \frac{1}{4}b_m\mathbf{m}^4 + \frac{1}{6}d_m\mathbf{m}^6 + \delta_1\mathbf{l}^2 \\ & + \alpha_1(\partial\mathbf{l}/\partial x_i)^2 + \frac{1}{2}\delta'\varphi^2\mathbf{m}^2 \\ & + \rho\varphi[\mathbf{m}(\partial\mathbf{l}/\partial x_i) - \mathbf{l}(\partial\mathbf{m}/\partial x_i)]. \end{aligned} \quad (8)$$

Феноменологические коэффициенты  $a'_\varphi$ ,  $b'_\varphi$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_m$ ,  $a_m$ ,  $b_m$ ,  $d_m$ ,  $\delta_1$ ,  $\delta'$  и  $\rho$  в (8) являются результатом перенормировки соответствующих коэффициентов, входящих в выражения (1)–(6). Величина  $\Phi_0$  определяет начало отсчета термодинамического потенциала. Оси декартовой системы координат  $x$ ,  $y$ ,  $z$  совпадают с ромбическими осями  $a$ ,  $b$ ,  $c$  соответственно.

Обратим внимание на последнее слагаемое в выражении (8). Инварианты — линейные по первым пространственным производным от неприводимых магнитных векторов системы и их конкуренция с квадратичными инвариантами при определенных соотношениях между феноменологическими постоянными теории приводят, как будет показано далее, к появлению *MMS* с кристаллической симметрией  $P_{nma}$  (так называемой двойной спирали) с волновым вектором структуры  $q$  вдоль  $a$ -оси.

Решение задачи о равновесных структурных и магнитных состояниях потенциала (8) ищем в виде

$$\varphi = \text{const}, \quad (9)$$

$$m_y = m \sin(qx); \quad m_z = m \cos(qx);$$

$$l_y = l \sin(qx - \psi); \quad l_z = l \cos(qx - \psi); \quad \psi = \text{const}. \quad (10)$$

Отмеченный выше инвариант в (8) при учете (10) приводит к образованию *MMS* типа простой двойной спирали, а также фиксирует взаимную перпендикулярность  $m$  и  $l$  (т. е.  $\psi = \pm\pi/2$ ), что является естественным следствием используемого нами обменного приближения.

Вводя новые переменные

$$Q^2 = q^2(\alpha_1/\delta_1), \quad \tau^2 = \varphi^2\rho^2/(\alpha_m\delta_1) \quad (11)$$

и минимизируя по несущественному параметру  $l$  с учетом  $Q^2 \ll 1$  (напоминаем, что мы рассматриваем лишь случай малых пространственных неоднородностей), имеем окончательное выражение для плотности неравновесного термодинамического потенциала в системе MnAs в виде

$$\begin{aligned} \Phi = & \frac{1}{2}a_\varphi(T, P)\tau^2 + \frac{1}{4}b_\varphi\tau^4 + \frac{1}{2}a_m(T, P)\mathbf{m}^2 - \frac{1}{4}b_m\mathbf{m}^4 \\ & + \frac{1}{6}d_m\mathbf{m}^6 + \frac{1}{2}\delta\tau^2\mathbf{m}^2 + \frac{1}{2}\beta Q^2\mathbf{m}^2[1 - \tau^2(1 - Q^2)]. \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь феноменологические параметры  $a_\varphi(T, P)$ ,  $b_\varphi$ ,  $\delta$  и  $\beta$  являются комбинациями параметров исходного потенциала (8), а именно

$$\begin{aligned} a_\varphi(T, P) = & a'_\varphi(T, P)\alpha_m\delta_1/\rho^2, \quad b_\varphi = b'_\varphi(\alpha_m\delta_1/\rho^2)^2, \\ \delta = & \delta'(\alpha_m\delta_1/\rho^2), \quad \beta = 2(\alpha_m\delta_1/\alpha_1). \end{aligned} \quad (13)$$

При стандартном исследовании термодинамического потенциала (12) для нахождения его равновесных состояний и областей их устойчивости оказывается, что в системе реализуются лишь пять типов состояний, характеризующихся следующими комбинациями параметров  $m$ ,  $\varphi$  и  $Q$ :

$$\begin{aligned} m = 0; \quad \varphi = 0; \quad Q = 0. \\ m = 0; \quad \varphi \neq 0; \quad Q = 0. \\ m \neq 0; \quad \varphi = 0; \quad Q = 0. \\ m \neq 0; \quad \varphi \neq 0; \quad Q = 0. \\ m \neq 0; \quad \varphi \neq 0; \quad Q \neq 0. \end{aligned} \quad (14)$$

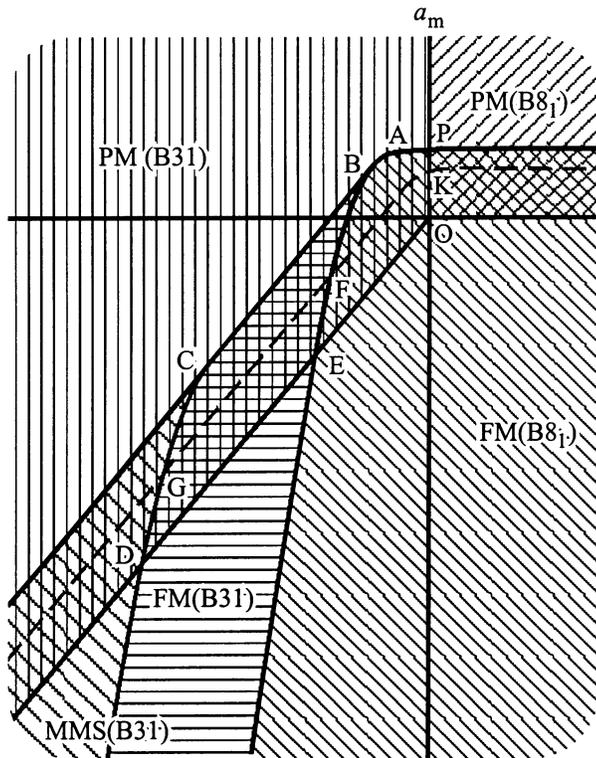
Очевидно, что первому типу состояний соответствует фаза  $PM(B8_1)$ , второму —  $PM(B31)$ , третьему —  $FM(B8_1)$ , четвертому —  $FM(B31)$  и, наконец, пятому —  $MMS(B31)$ . Взаимное расположение состояний на фазовой диаграмме системы MnAs в переменных  $a_m$  и  $a_\varphi$  показано на рис. 2.

Подчеркнем, что фаза  $MMS(B31)$  может быть реализована лишь при структурных искажениях  $\varphi^2 \geq 1$ , в то время как фаза  $PM(B31)$  существует при любых  $\varphi$  исходной фазы, а  $FM(B31)$  — в интервале  $0 \leq \varphi^2 \leq 1$ .

Из фазовой диаграммы (рис. 2) можно сделать заключение о возможных ФП в рассматриваемой системе MnAs и о характере этих переходов.

ФП 1–2, т. е.  $PM(B8_1)$ – $PM(B31)$ , происходит на линии  $a_\varphi = 0$ ,  $a_m \geq 3/16(b_m^2/d_m)$  на участке от точки  $K$  и имеет характер ФП 2-го рода.

ФП 1–3, т. е.  $PM(B8_1)$ – $FM(B8_1)$ , имеет место на линии  $a_\varphi \geq 0$ ,  $a_m = 3/16(b_m^2/d_m)$  на участке от точки  $K$  и представляет собой ФП 1-го рода.



**Рис. 2.** Обобщенная теоретическая фазовая диаграмма магнитных и структурных состояний арсенида марганца.

ФП 1–4, т.е.  $PM(B8_1)–FM(B31)$ , и ФП 1–5, т.е.  $PM(B8_1)–MMS(B31)$ , не имеют места.

ФП 2–3, т.е.  $PM(B31)–FM(B8_1)$ , происходит на линии  $3a_\varphi^2 = b_m m_3^2 (b_m m_3^2 - 4a_m)$  на участке между точками  $K$  и  $F$  и является ФП 1-го рода. Здесь  $m_3 = \{(1/2d_m)[b_m + (b_m^2 - 4a_m d_m)^{1/2}]\}^{1/2}$  — равновесное значение параметра магнитного порядка фазы  $FM(B8_1)$ .

ФП 2–4, т.е.  $PM(B31)–FM(B31)$ , происходит на линии  $a_m = \gamma a_\varphi + 3b_m^2 (1 + \gamma^2 b_\varphi / b_m)^2 16d_m$  на участке между точками  $F$  и  $G$  и является ФП 1-го рода. Здесь  $\gamma = \delta / b_\varphi$ .

ФП 2–5, т.е.  $PM(B31)–MMS(B31)$ , происходит на линии  $a_m = \gamma a_\varphi + 3b_m^2 (1 + \gamma^2 2b_\varphi / b_m)^2 16d_m$  на участке, начиная с точки  $G$ , и является ФП 1-го рода.

ФП 3–4, т.е.  $FM(B8_1)–FM(B31)$ , происходит на линии  $a_m = -\gamma b_\varphi m_3^2$  вниз от точки  $F$  и является ФП 2-го рода.

ФП 3–5, т.е.  $FM(B8_1)–MMS(B31)$ , отсутствует.

ФП 4–5, т.е.  $FM(B31)–MMS(B31)$ , происходит на линии  $a_\varphi = -b_\varphi \{1 + (1/2d_m)\gamma [b_m + (b_m^2 - 4d_m a_m + 4d_m a_\varphi \gamma)^{1/2}]\}$  вниз от точки  $D$  и имеет характер ФП 2-го рода.

Из всей совокупности перечисленных результатов неадекватным отражением известных экспериментальных данных является утверждение, что состояния  $MMS(B31)$  и  $FM(B8_1)$  не граничат между собой. На первый взгляд, теоретический результат об отсутствии границы противоречит экспериментальной  $P–T$ -диаграмме  $MnAs$ , согласно которой смена фаз  $MMS(B31) \Rightarrow FM(B8_1)$

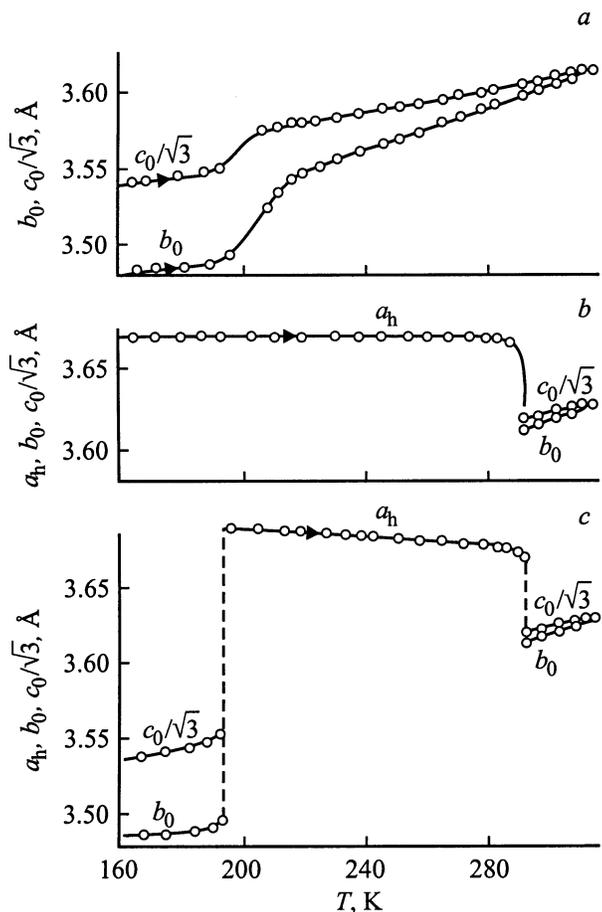
наблюдается на линии  $df$  (рис. 1). Однако необходимо напомнить, что при построении теоретической  $P–T$ -диаграммы не учитывалось наличие  $\varphi \neq \text{const}$  в кристаллографических ДГ, что вполне оправдано при рассмотрении равновесных фазовых состояний (хотя бы из-за малости занимаемого ДГ объема в кристалле) и недопустимо при анализе механизмов ФП. Как оказалось, даже качественный учет роли ДГ в представленном выше теоретическом анализе позволяет установить непротиворечивую схему фазовых превращений, объясняющую как смену фаз  $MMS(B31)–FM(B8_1)$ , так и проявление обнаруженного нами процесса блокировки  $FM(B8_1)$ -состояния.

Согласно этой схеме на линии  $df$   $P–T$ -диаграммы (рис. 1) ФП  $MMS(B31) \Rightarrow FM(B8_1)$  происходит через промежуточное  $PM(B31)$ -состояние, которое в этой области  $P–T$ -диаграммы является метастабильным относительно фазы  $FM(B8_1)$ . Объем образца пронизан сетью междвойниковых границ, где значение структурного параметра  $\varphi = 0$ . Именно такие ДГ являются центрами зародышеобразования фазы  $FM(B8_1)$  [11]. Поэтому в зависимости от результата взаимодействия зародышей фазы  $FM(B8_1)$  с матрицей  $PM(B31)$ -состояния либо рост зародышей будет заблокирован, либо магнитная фаза как более стабильная распространится на весь объем кристалла.

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Рассмотрим случай, когда возникающее  $PM(B31)$ -состояние сохраняется как метастабильное, т.е. происходит блокировка  $FM(B8_1)$ -фазы. Иллюстрацией такого явления служат результаты измерения температурной зависимости параметров кристаллической решетки (ПКР) соединения  $Mn_{0.99}Fe_{0.01}As$  (рис. 3, *a*). Известно, что незначительное замещение в арсениде марганца атомов  $Mn$  атомами  $Fe$  или  $Ni$  не приводит к качественному изменению фазовой  $P–T$ -диаграммы исходного образца, а лишь смещает границы фаз в сторону низких давлений [14,15] и упрощает техническую проблему достижения линии фазового перехода  $MMS(B31) \Rightarrow FM(B8_1)$ .

На первом этапе эксперимента монокристаллический образец  $Mn_{0.99}Fe_{0.01}As$  при  $T = 300$  К подвергался гидростатическому сжатию до  $P > P_k = 0.1$  kbar ( $P_k$  — пороговое давление, выше которого при последующем охлаждении образца  $FM(B8_1)$  модификация не реализуется), затем изобарически охлаждался до  $T = 160$  К. После изотермического снятия давления монокристалл оказывался в исходном состоянии в фазе  $MMS(B31)$  (схема перевода аналогична обозначенной линией  $ABCD$  на рис. 1). Измерения ПКР, проведенные при последующем нагреве образца при атмосферном давлении, показывают, что во всем интервале температур кристалл остается в ромбической модификации



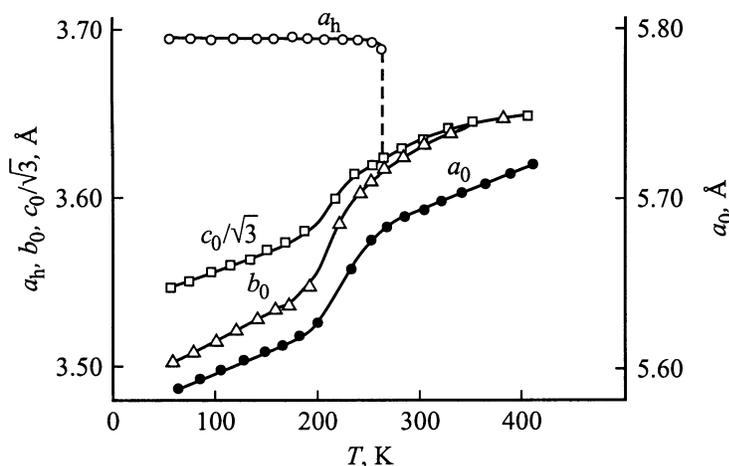
**Рис. 3.** Температурные зависимости параметров кристаллической решетки сплава  $Mn_{0.99}Fe_{0.01}As$  на различных этапах исследований.

( $c_0/\sqrt{3} \neq b_0$ ), т.е.  $FM(B8_1)$ -состояние не возникает (рис. 3, а). Аномалии на кривых  $b_0(T)$  и  $(c_0/\sqrt{3})(T)$  в районе  $T = 190$  К свидетельствуют о реализации в кристалле только ФП  $MMS(B31) \Rightarrow PM(B31)$ .

Для того чтобы ФП  $MMS(B31) \Rightarrow PM(B31)$  развился в последующий ФП  $PM(B31) \Rightarrow FM(B8_1)$  и ферромагнитная фаза образовалась вблизи температуры первоначального перехода  $MMS(B31) \Rightarrow PM(B31)$ , исследуемый образец необходимо предварительно хотя бы один раз перевести в  $FM(B8_1)$ -состояние (например, охладить при  $P = 0$  и вновь нагреть до комнатной температуры). При нагреве гексагональная симметрия сохранится до 290 К, после чего путем ФП 1-го рода сменится ромбической, характерной для  $PM(B31)$ -состояния (рис. 3, б). Затем, повторяя первый этап исследований (перевод образца в  $MMS(B31)$ -состояние по траектории, аналогичной  $ABCD$  на рис. 1), при последующем повышении температуры были обнаружены два структурных ФП 1-го рода  $MMS(B31) \Rightarrow FM(B8_1)$  и  $FM(B8_1) \Rightarrow PM(B31)$  при  $T = 190$  и 290 К соответственно. Температурные изменения ПКР при таких превращениях показаны на рис. 3, с. Следовательно, известной  $P-T$ -диаграмме  $Mn_{0.99}Fe_{0.01}As$  [14] соответствуют результаты, полученные после того как образец хотя бы однажды пересек линию ФП  $PM(B31) \Rightarrow FM(B8_1)$  со стороны высоких температур. В противном случае происходит блокировка  $FM(B8_1)$ -фазы, ферромагнетизм не возникает, а при  $T = 190$  К реализуется ФП  $MMS(B31) \Rightarrow PM(B31)$ .

Еще более наглядно процесс блокировки  $FM(B8_1)$ -состояния проявляется в соединении  $Mn_{0.95}Ni_{0.05}As$ . Здесь ФП  $PM(B31) \Leftrightarrow MMS(B31)$  наблюдается уже при атмосферном давлении, а ферромагнитное упорядочение вообще не реализуется [15]. Анализируя поведение температурных зависимостей ПКР (кривые  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0/\sqrt{3}$  на рис. 4) и  $\chi^{-1}(T)$  (кривая  $\chi^{-1}$  на рис. 5) этого сплава, удалось установить, что во всем диапазоне исследованных температур кристаллическая решетка остается ромбической, а вблизи  $T = 190$  К, где имеет место аномальное изменение ПКР, наблюдается магнитное фазовое превращение  $PM \Leftrightarrow MMS$ .

$FM(B8_1)$ -состояние в  $Mn_{0.95}Ni_{0.05}As$  можно индуцировать с помощью магнитного поля  $H$ , превышающего кри-



**Рис. 4.** Температурные зависимости параметров кристаллической решетки сплава  $Mn_{0.95}Ni_{0.05}As$ .

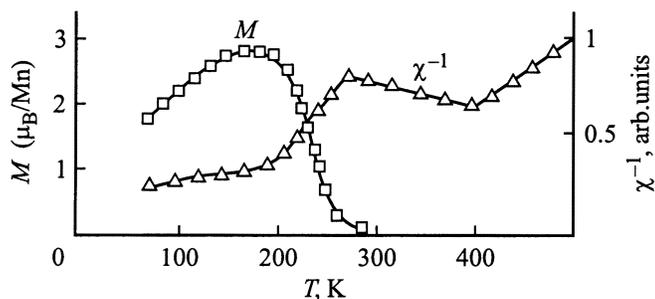


Рис. 5. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости в исходном состоянии ( $\chi^{-1}$ ) и намагниченности в индуцированном состоянии ( $M$ ) сплава  $\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{As}$ .

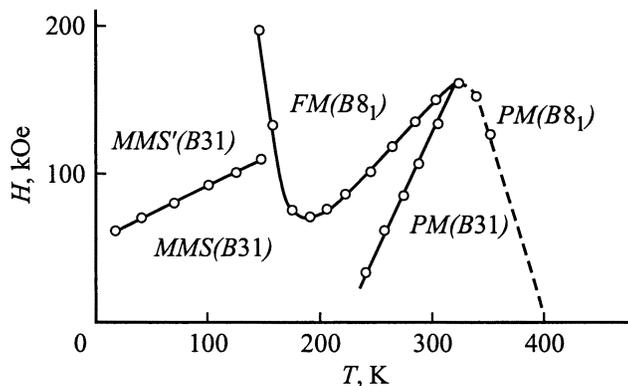


Рис. 6. Экспериментальная фазовая  $H-T$ -диаграмма магнитных и структурных состояний сплава  $\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{As}$ .

тическое значение  $H_k$ . Наиболее эффективно его воздействие вблизи температуры ФП  $PM(B31) \Leftrightarrow MMS(B31)$ . Об этом свидетельствует резкий минимум на кривой зависимости  $H_k(T)$  (рис. 6). Наблюдаемый в магнитном поле переход характеризуется возникновением  $FM$ -упорядочения с моментом насыщения  $\mu = 2.8 \mu_B$  при  $T = 195 \text{ K}$  (кривая  $M$  на рис. 5), резким скачком объема, вызывающим разрушение исходного монокристалла, а также изменением кристаллической структуры от ромбической к гексагональной (кривая  $a_h$  на рис. 4). Появление индуцированной  $FM(B8_1)$ -фазы носит необратимый характер, поскольку она сохраняется и при снятии магнитного поля. Но при нагреве образца выше температуры ФП  $FM(B8_1) \Rightarrow PM(B31)$  это состояние исчезает путем ФП 1-го рода, более не возникая, если  $H < H_k$ . Следует заметить, что при последующих циклах намагничивания критические поля индуцирования ферромагнитной фазы уменьшаются. По средству экстраполяции изотермических зависимостей  $H_k(P)$  на нулевое поле [16] были определены границы существования метастабильной для данного соединения  $FM(B8_1)$ -фазы в  $P-T$ -координатах. Оказалось, что граница спонтанного возникновения магнитоупорядоченного состояния расположена в области "отрицательных" давлений, тогда как граница исчезновения — в области положительных.

Для установления причин приоритетности одного из двух указанных путей ФП  $MMS(B31) \Rightarrow PM(B31)$  остановимся на анализе взаимодействия зародышей фазы  $FM(B8_1)$  с матрицей  $PM(B31)$ -состояния. Во взаимодействии зародышей с матрицей можно выделить ряд факторов, совокупное действие которых и будет определять исход рассматриваемых ФП.

2.1. Фактор стрикционной блокировки зародышей [17]. При ФП 1-го рода зародышеобразование сопровождается возникновением неоднородных деформаций из-за различия параметров и симметрии кристаллической решетки сменяющихся фаз. Увеличение упругой энергии кристалла приводит к тому, что энергия исходной фазы остается ниже, чем у образца с зародышами энергетически более выгодной фазы. Таким образом, в зависимости от свойств кристалла зародыши новой фазы либо возникнут на существенном удалении от точки энергетического равновесия фаз, либо вовсе не возникнут (останутся заблокированными).

2.2. Фактор дислокационной разблокировки зародышей [18]. В реальных кристаллах возникающие при образовании зародышей напряжения будут частично релаксировать за счет движения дислокаций. Дислокации снижают упругую энергию гетерофазного состояния, смягчают стрикционные эффекты и тем самым сужают область блокировки зародышей.

2.3. Фактор запираания дислокаций. Движущиеся в результате возникновения зародышей новой фазы дислокации вследствие торможения на неоднородностях кристалла будут скапливаться вокруг зародышей. Их взаимодействие в местах скопления приведет к упрочнению материала (своего рода "самонаклепу"). Вокруг зародышей образуется запирающий слой дислокаций, препятствующий их дальнейшему движению. Логично предположить существование в первом приближении шарового слоя запирающих дислокаций с диаметром  $d_c$ . От соотношения величины  $d_c$  с линейными размерами образца  $d$  зависит степень релаксации напряжения. При  $d > d_c$  напряжение вокруг зародыша релаксирует частично, и в таких образцах будет преобладать механизм блокировки зародышей. Если  $d < d_c$ , то дислокации будут выходить за пределы образца, не образуя запирающего слоя. Исходный размер исследованного образца  $\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{As}$   $d \sim 2 \text{ mm}$ , вероятно, превышал диаметр слоя запирающих дислокаций и процесс роста зародышей фазы  $FM(B8_1)$  в нем при первом цикле исследований был затруднен. Если же образец хотя бы однажды охладить в  $FM(B8_1)$ -состоянии либо индуцировать это состояние магнитным полем, то при переходе в гексагональную фазу происходит скачкообразное изменение симметрии и удельного объема кристаллической решетки. Возникающие при этом механические напряжения приводят к разрушению образца на блоки, размеры которых, вероятно, меньше характерных размеров слоя запирающих дислокаций. В таких блоках действует фактор дислокационной разблокировки зародышей, поэтому при последующих циклах исследований фактор

дислокационной блокировки зародышей  $FM(B8_1)$ -фазы отсутствует.

Рентгенографические исследования показывают, что этот переход происходит путем ФП 1-го рода, близкого к переходу 2-го рода. Подтверждением этому служит не только скачкообразное изменение ПКР, как показано на рис. 3, *a*, но и сосуществование дифракционных максимумов от сменяющихся фаз в окрестности температуры ФП, которое удалось зафиксировать на рентгенограммах от плоскостей (440). Поскольку удельный объем фазы  $PM(B31)$  больше, чем фазы  $MMS(B31)$ , то смена этих фаз приведет к проявлению следующего фактора.

2.4. Фактор асимметричного изменения прочности кристалла. Его действие состоит в следующем. При ФП  $MMS(B31) \Rightarrow PM(B31)$  рост зародышей фазы  $PM(B31)$ , имеющей больший удельный объем, приведет к упрочнению образца вследствие действия фактора запираания дислокаций. При обратном превращении зародыши фазы  $MMS(B31)$  с меньшим удельным объемом будут отслаиваться от матрицы, а это приведет к росту концентрации дислокаций и "размягчению" образца. О том, что действие такого фактора должно приводить к резкому различию между прямым и обратным переходом, указывалось в работе [18]. Следовательно, данный фактор будет препятствовать росту зародышей фазы  $FM(B8_1)$  вблизи ФП  $MMS(B31) \Rightarrow PM(B31)$  и, наоборот, способствовать их росту при обратном переходе.

Рентгенограммы, снятые в направлении гексагонального базиса кристалла  $Mn_{0.95}Ni_{0.05}As$ , показывают, что в районе температуры ФП  $MMS(B31) \Rightarrow PM(B31)$  контраст дифракционных линий  $(040)_0$  и  $(026)_0$  исчезает вследствие их уширения. Это свидетельствует о том, что деформации в кристалле распределены неоднородно. Местами скопления деформаций, как уже отмечалось, в первую очередь являются границы между кристаллографическими доменами. Здесь величина неоднородностей может достигать величины ромбических деформаций. Высокий контраст линий  $(040)_0$  и  $(026)_0$  вдали от температуры этого ФП показывает, что неоднородные деформации, сравнимые по величине с ромбическими, если они есть, локализованы в малой части объема кристалла. Потеря контраста дифрактограммы вблизи температуры ФП свидетельствует о распространении таких деформаций на весь объем образца. При этом увеличивается объем образца, в котором структурный параметр порядка обращается в нуль, а следовательно, резко увеличивается вероятность образования зародышей  $FM(B8_1)$ -фазы в  $PM(B31)$ -матрице. Эта особенность ФП  $MMS(B31) \Rightarrow PM(B31)$  представляет еще один фактор, способствующий переходу  $MMS(B31) \Rightarrow FM(B8_1)$ .

Итак, мы указали несколько факторов которые, по нашему мнению, определяют направления процессов образования и роста зародышей  $FM(B8_1)$ -фазы в матрице  $PM(B31)$ -состояния вблизи ФП  $MMS(B31) \Rightarrow PM(B31)$ . К сожалению, проведение количественной оценки совокупного действия рассмотренных выше факторов не представляется возможным из-за сложности соответ-

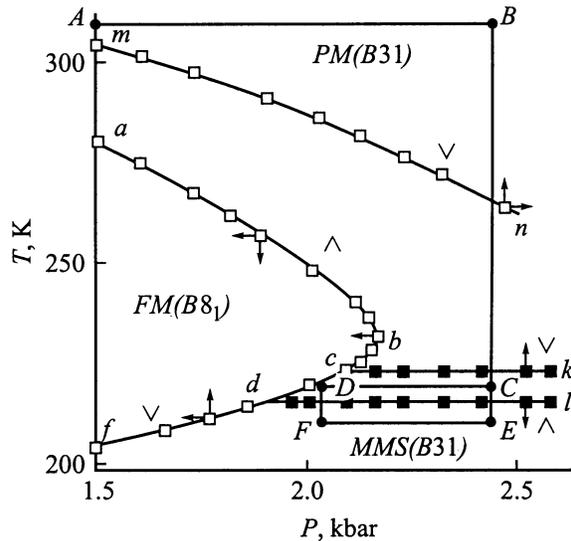


Рис. 7. Фрагмент экспериментальной фазовой  $P$ - $T$ -диаграммы арсенида марганца.

ствующего математического аппарата и недостатка экспериментальных данных.

В этой связи методом дифференциально-термического анализа (ДТА) были проведены дополнительные исследования  $MnAs$ . Данные ДТА подтвердили возможность реализации ФП  $MMS(B31) \Rightarrow FM(B8_1)$  через промежуточное  $PM(B31)$ -состояние. Для наглядности результаты измерений представлены на  $P$ - $T$ -диаграмме, для которой  $P \geq 1.5$  kbar (рис. 7). Здесь светлыми и зачерненными квадратами обозначены точки тепловых аномалий, а стрелками возле них — направление изменения  $T$  либо  $P$ , при которых эти аномалии зарегистрированы. Значки  $\wedge$  и  $\vee$  указывают на то, что фазовое превращение происходит либо с выделением, либо с поглощением тепла соответственно.

Прежде всего, следует отметить, что ФП  $PM(B31) \Leftrightarrow MMS(B31)$  является фазовым переходом 1-го рода с температурным гистерезисом  $\sim 7$  К. Температура перехода, по крайней мере до  $P = 2.6$  kbar, практически не зависит от давления. Видно, что при охлаждении кристалла в момент фазового превращения (линия  $dl$ ) происходит выделение тепла, а при нагревании (линия  $ck$ ) — его поглощение. Амплитуды пиков выделения и поглощения тепла на эксперименте равны по величине и в исследованном диапазоне давлений незначительно уменьшаются с ростом величины  $P$ .

Независимо от того, какова последовательность изменения в процессе эксперимента термодинамических параметров  $T$  и  $P$ , ФП  $PM(B31) \Rightarrow FM(B8_1)$  на участке  $abc$   $P$ - $T$ -диаграммы всегда сопровождается выделением тепла. При ФП  $MMS(B31) \Rightarrow FM(B8_1)$ , который реализуется на участке  $df$  диаграммы, происходит поглощение тепла. И наконец, на линии  $dc$  могут реализоваться как ФП  $PM(B31) \Rightarrow FM(B8_1)$ , так и ФП  $MMS(B31) \Rightarrow FM(B8_1)$ , и зависит это от

того, по какой термодинамической траектории образец переводится в  $FM(B8_1)$  упорядочение. Например, следуя по траектории  $ABCD$ , в точке  $D$  будем иметь фазовый переход  $PM(B31) \Rightarrow FM(B8_1)$ , сопровождающийся выделением тепла. Если образец переводить в ту же точку  $D$  по траектории  $ABCEFD$ , то это приведет к ФП  $MMS(B31) \Rightarrow FM(B8_1)$ , который происходит с поглощением тепла. Таким образом, вблизи  $T \approx 215$  К и  $P \approx 2.0$  кбар имеет место тройная точка фазовых переходов 1-го рода.

Теперь определим зависимость от давления амплитуды тепловых эффектов, которые сопровождают исследованные нами фазовые превращения в MnAs. По мере увеличения действующего на образец давления амплитуда пиков выделения тепла при ФП  $PM(B31) \Rightarrow FM(B8_1)$  на участке  $abcd$   $P$ - $T$ -диаграммы уменьшается. Это считается обычным явлением и объясняется увеличением скорости диссипации тепловой энергии вследствие повышения плотности передающей давление среды. Однако для ФП  $MMS(B31) \Rightarrow FM(B8_1)$  с ростом давления величина пиков поглощения тепла возрастает. Отметим, что вблизи тройной точки, где величины  $T$  и  $P$  для всех фазовых превращений практически не отличаются, амплитуды пиков при ФП  $PM(B31) \Leftrightarrow MMS(B31)$  незначительно превышают амплитуды при ФП  $MMS(B31) \Rightarrow FM(B8_1)$ , а при ФП  $PM(B31) \Rightarrow FM(B8_1)$  они приблизительно в 3 раза меньше первых.

Аномальное увеличение с ростом  $P$  амплитуды пиков поглощения тепла при ФП  $MMS(B31) \Rightarrow FM(B8_1)$  можно объяснить, предположив, что данное превращение происходит через промежуточное  $PM(B31)$ -состояние. Схематично это выглядит следующим образом. Первоначально развивается фазовый переход  $MMS(B31) \Rightarrow PM(B31)$ , который сопровождается поглощением тепла. Далее  $PM(B31)$ -состояние переходит в  $FM(B8_1)$ -фазу и при этом имеет место выделение тепла. Таким образом, на экспериментальных кривых будет зафиксирован суммарный эффект от указанных тепловых процессов. И именно потому, что амплитуды пиков различны по величине, знаку, а тепловые эффекты, вероятно, и по скорости диссипации энергии, может реализоваться наблюдаемая аномальная ситуация, когда по мере уменьшения давления амплитуда суммарного теплового эффекта при двухэтапном фазовом переходе  $MMS(B31) \Rightarrow PM(B31) \Rightarrow FM(B8_1)$  уменьшается.

Таким образом, в настоящей работе предпринята попытка представить особенности реализации фазовых переходов в арсениде марганца и сплавах на его основе как результат взаимодействия его магнитных и структурных параметров. Предложена новая модель зарождения фазы  $FM(B8_1)$  при ФП 1-го рода  $PM(B31) \Rightarrow FM(B8_1)$  в условиях метастабильности  $PM(B31)$ -состояния. Показано, что термодинамически выгодным является зародышеобразование  $FM(B8_1)$ -фазы в границах, разделяющих кристаллические домены, образовавшиеся в образце при понижении симметрии кристаллической решетки от  $B8_1$  к  $B31$ , в которых структурный параметр порядка обращается в нуль и не оказывает влияния на магнитные

процессы, в том числе и на образование  $FM$ -состояния. Не все выводы и положения развиваемых нами суждений полностью доказаны. Непонятным остается, например, каковы энергетические аспекты двухэтапного фазового перехода из  $MMS(B31)$ - в  $FM(B8_1)$ -состояние. Однако не вызывает сомнений общий итог работы: магнитные и структурные свойства тесно связаны между собой. Эта связь во многом определяет количественные характеристики материала, а также приводит к качественно новым свойствам и явлениям, которые не могут быть результатом проявления только магнитной либо только структурной подсистемы. В этом и состоит главный результат представленных в работе исследований. Заметим также, что последовательный учет взаимодействия магнитной и структурной подсистем является одним из важных и результативных направлений развития представлений о фазовых переходах в твердом теле.

Благодаря особенностям свойств арсенида марганца и сплавов на его основе влияние структурных свойств на фазовые превращения в нем проявляются ярко и эффективно. Однако нет нужды доказывать универсальный характер такого влияния и необходимость его учета при рассмотрении широкого круга явлений, выходящих за рамки магнетизма.

## Список литературы

- [1] A.T. Serres. J. Phys. et Rad. **8**, 2, 146 (1947).
- [2] G.I. Gulliond. J. Phys. et Rad. **12**, 3, 223 (1951).
- [3] R.H. Wilson, Y.S. Kasper. Acta Cryst. **17**, 95 (1964).
- [4] J.B. Goodenough, J.A. Kafalas. Phys. Rev. **157**, 2, 389 (1967).
- [5] N. Menyuk, J.A. Kafalas, K.D. Wight, J.B. Goodenough. Phys. Rev. **177**, 2, 942 (1969).
- [6] C. Kittel. Phys. Rev. **120**, 335 (1960).
- [7] C.P. Bean, I.S. Rodbell. Phys. Rev. **126**, 1, 104 (1967).
- [8] M. Blum. Phys. Rev. **141**, 571 (1966).
- [9] И.М. Витебский, В.И. Каменев, Д.А. Яблонский. ФТТ **23**, 1, 215 (1981).
- [10] Е.Г. Галкина, Э.А. Завадский, В.И. Каменев, Д.А. Яблонский. ФТТ **25**, 1, 79 (1983).
- [11] Е.Г. Галкина, Э.А. Завадский, В.И. Каменев, А.Л. Сукстанский, Д.А. Яблонский. ФТТ **28**, 6, 1723 (1986).
- [12] F.H. Franzen, C. Haas, F. Jelinek. Phys. Rev. **10**, 4, 1248 (1974).
- [13] О.В. Ковалев. Неприводимые представления пространственных групп. Изд-во АН УССР, Киев (1961). 156 с.
- [14] В.И. Вальков, Е.Г. Галкина, Э.А. Завадский, В.И. Каменев, Б.М. Тодрис. ФТТ **23**, 7, 2209 (1981).
- [15] Б.М. Тодрис. Всес. конф. по физ. магн. явлен. Тез. докл. Ч. 2. Донецк (1977). С. 139.
- [16] А.А. Галкин, Э.А. Завадский, В.М. Смирнов, В.И. Вальков. Письма в ЖЭТФ **20**, 4, 253 (1974).
- [17] В.Г. Барьяхтар, И.М. Витебский, Д.А. Яблонский. ФТТ **19**, 2, 347 (1977).
- [18] И.М. Каганова, А.Л. Ройтбурд. ФТТ **31**, 4, 1 (1989).