

УДК 537.621+539.89

©1995

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ФЕРРИМАГNETИК-АНТИФЕРРОМАГNETИК В СПЛАВАХ $Mn_2Sb(As)$ В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

В.М.Рыжковский

Институт физики твердого тела и полупроводников
Академии наук Белоруссии,
220072, Минск, Белоруссия
(Поступила в Редакцию 19 января 1995 г.
В окончательной редакции 26 апреля 1995 г.)

Методами резистометрии и нейтронографии проведено исследование магнитного фазового перехода ферримагнетик-антиферромагнетик ($\Phi \rightarrow A\Phi$) в $Mn_2Sb_{0.9}As_{0.1}$ и возможности его реализации в Mn_2Sb при воздействии высоких давлений до 90 kbar. На экспериментальных кривых зависимости электросопротивления от давления при $T = 295$ К не обнаружено характерных аномалий, существование которых следовало ожидать в случаях инициирования давлением фазового перехода $\Phi \rightarrow A\Phi$ в Mn_2Sn и барического смещения температуры этого перехода T_t в сплавах $Mn_2Sb(As)$. Зависимость $T_t = f(P)$ имеет нелинейный характер. Предлагается механизм влияния давления на магнитное состояние исследованных материалов, качественно объясняющий экспериментальные результаты.

Соединение Mn_2Sb кристаллизуется в тетрагональной структуре типа Cu_2Sb (С38, пр. гр. $P4/nmm$) и является ферримагнетиком во всем температурном интервале магнитного упорядочения ($T_k = 550$ К). Обменные взаимодействия атомов Mn в такой своеобразной слоевой структуре с двумя неэквивалентными положениями катионов — атомов металла — носят конкурирующий характер и обладают повышенной чувствительностью к изменению структурных характеристик. В твердых растворах замещения на основе этого соединения, которые можно представить в виде обобщенной системы $Mn_{2-x}A_xSb_{1-y}B_y$ ($A = Cr, Cu, Zn, V, Co$; $B = As, Sn, Ge, Bi$), при понижении температуры происходит магнитный фазовый переход первого рода ферримагнетик-антиферромагнетик ($\Phi \rightarrow A\Phi$). Известная феноменологическая теория Киттеля (обменно-инверсионная модель) [1] связывает изменения знака эффективного обменного взаимодействия в таких структурах с критическим значением параметра решетки c_{cr} , которое в указанных твердых растворах достигается при термическом и химическом сжатиях решетки исходной матрицы. Исходя из принятых модельных представлений, можно ожидать, что воздействие высокого давления, сжимающего решетку до критических размеров, может инициировать фазовый переход $\Phi \rightarrow A\Phi$ и в самом соединении Mn_2Sb , а также сдвигать температуру перехода $\Phi \rightarrow A\Phi$ в тех сплавах, где он происходит при нормальном давлении, в сторону более высоких температур.

Магнитный переход $\Phi \rightarrow A\Phi$ как фазовый переход первого рода характеризуется резкими изменениями ряда термодинамических, структурных, электрических и других характеристик материала. Это позволяет использовать соответствующие измерения в качестве косвенных методов идентификации таких переходов. В частности, фазовый переход $\Phi \rightarrow A\Phi$ в твердых растворах на основе Mn_2Sb при нормальных условиях сопровождается существенным увеличением удельного электросопротивления материала, что объясняется различным по величине рассеянием электронов проводимости ферримагнитными и антиферромагнитными магнонами [2]. Поэтому метод резистометрии успешно используется при исследовании магнитных фазовых переходов порядок-порядок такого типа [3]. Однако при этом следует отметить, что однозначную и наиболее полную информацию об изменении магнитного состояния, особенно в сложных случаях, могут дать только прямые методы исследования: магнитометрия и нейтронография.

В настоящей статье приводятся и обсуждаются некоторые результаты, характеризующие влияние высоких давлений на фазовый переход $\Phi \rightarrow A\Phi$ в сплавах $Mn_2Sb_{1-x}As_x$ и возможность его реализации в соединении Mn_2Sb .

1. Методика эксперимента

Для получения экспериментальных результатов в работе были использованы методы резистометрических и нейтронографических измерений при воздействии на исследуемые объекты квазигидростатических давлений до 90 и 8 kbar соответственно.

Измерения электросопротивления проводились при комнатной температуре двухзондовым методом в аппарате высокого давления из двух твердосплавных матриц с центральными углублениями, в которых находились прессованные контейнеры из литографского камня. В качестве среды, передающей давление, использовалось хлористое серебро. Образец для исследования был вырезан из поликристаллического слитка и имел сварные электрические контакты. Используемая аппаратура позволяла проводить измерения электросопротивления в барическом диапазоне 2–90 kbar.

Нейтронографические измерения проводились при длине волны монокроматизированных нейтронов $\lambda = 1.17 \text{ \AA}$ в интервале температур 200–300 К с использованием поликристаллических образцов. Установка для нейтронографических исследований при высоких давлениях состояла из насоса низкого давления, мультипликатора и сосуда высокого давления, достаточно «прозрачного» для нейтронов, в котором помещался исследуемый образец. В качестве среды, передающей давление, использовался сероуглерод, имеющий низкую температуру замерзания и небольшое сечение выведения нейтронов. Барический коэффициент $\frac{dT}{dP}$ фазового перехода $\Phi \rightarrow A\Phi$ определяется по смещению кривых температурной зависимости магнитного рефлекса ($00\frac{3}{2}$) при наложении давления.

Объектами исследования были поликристаллические образцы Mn_2Sb и $Mn_2Sb_{0.9}As_{0.1}$, полученные методом прямого сплавления исходных компонент в вакуумированных кварцевых ампулах. Образцы после синтеза были подвергнуты гомогенизирующему отжигу в течение 70 часов при $T = 750^\circ\text{C}$ и закалены в воду. Удельное сопротивление их при $T = 295 \text{ K}$ составляло $2 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$.

Для проверки предположения о возможности реализации в Mn_2Sb при воздействии высокого давления магнитного фазового перехода $\Phi \rightarrow A\Phi$ было исследовано поведение его электросопротивления как функции давления. Экспериментально полученная зависимость $R = f(P)$ приведена на рис. 1 (кривая 1). Как видно из этого рисунка, электросопротивление существенно уменьшается при наложении давления до 10 кбар, что можно связать с происходящим уплотнением образца, и далее идет его сравнительно слабое монотонное уменьшение вплоть до 90 кбар. При снижении давления ход зависимости практически повторяется. Аномалий на кривой $R = f(P)$, присутствие которых следовало ожидать в случае наличия фазового перехода $\Phi \rightarrow A\Phi$, не обнаруживается. Следует отметить, что увеличение электросопротивления при переходе $\Phi \rightarrow A\Phi$ в нормальных условиях составляет 20–30% и четко фиксируется в условиях эксперимента [3].

Полученный результат кажется неожиданным, так как в [4] было сообщено о том, что в Mn_2Sb при $P = 35$ кбар наблюдается аномальное изменение параметров решетки c и a , которое авторы связали с фазовым переходом $\Phi \rightarrow A\Phi$. Кроме того, оценка ожидаемых значений параметра c при $P = 90$ кбар с использованием данных по сжимаемости Mn_2Sb [5] показала, что эти значения должны быть значительно ниже критических, при которых обычно происходит переход $\Phi \rightarrow A\Phi$ в твердых растворах на основе Mn_2Sb .

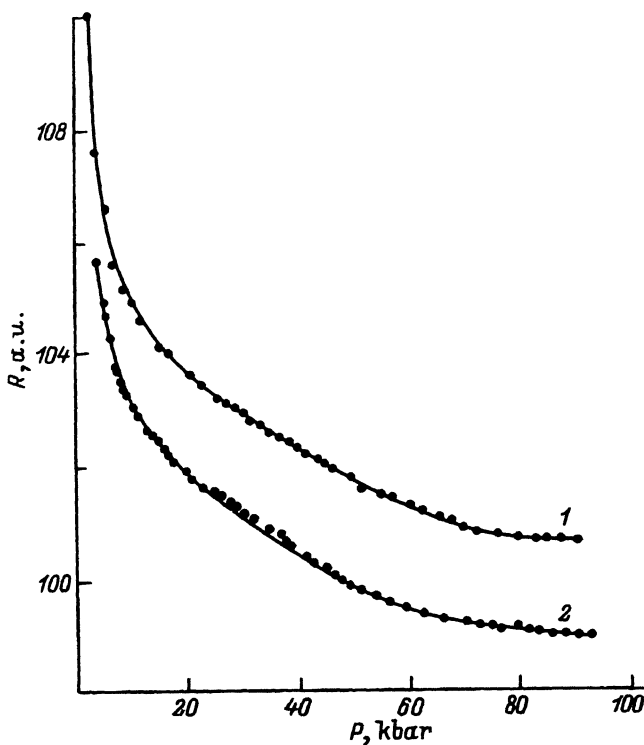


Рис. 1. Зависимость $R = f(P)$ для Mn_2Sb (1) и $Mn_2Sb_{0.9}As_{0.1}$ (2).

Поскольку электрические измерения являются косвенным методом исследования магнитного состояния материала, интерпретация полученных результатов может иметь два принципиально возможных варианта: 1) магнитный фазовый переход $\Phi \rightarrow A\Phi$ в Mn_2Sb при наложении давления не происходит, что свидетельствует о неадекватности принятых модельно-теоретических представлений истинному механизму такого перехода; 2) воздействие высокого давления, внося изменения в электронную подсистему соединения, приводит к нарушению корреляции в изменении магнитных и электрических свойств, наблюдающейся в нормальных условиях. В [5] нами отмечалось, что по ряду причин наиболее вероятным представляется первый вариант объяснения.

Для прояснения вопроса дополнительно мы провели резистометрические исследования сплава $Mn_2Sb_{0.9}As_{0.1}$, где переход $\Phi \rightarrow A\Phi$ происходит при нормальном давлении в окрестности $T = 255$ К. Если принять $\frac{dT}{dP} = +2.4$ К/кбар, как это следует из приводимых далее результатов нейтронографических измерений, переход $\Phi \rightarrow A\Phi$ при $T = 295$ К должен наблюдаться в условиях воздействия давлений 15–20 кбар. Однако полученная зависимость $R = f(P)$ для $Mn_2Sb_{0.9}As_{0.1}$ также не содержит аномалий, качественно повторяя аналогичную зависимость для Mn_2Sb (кривая 2 на рис. 1).

Обсуждая результаты, обратим внимание на работу [6] по нейтронно-дисперсионному анализу соединения Mn_2Sb и некоторых твердых растворов на его основе. В [6] показано, что эффективное обменное взаимодействие J в Mn_2Sb , определяющее ферромагнитное состояние Φ , не уменьшается при термическом сжатии решетки, а наоборот, при $T < 200$ К резко возрастает. К сожалению, механизм такого поведения эффективного обменного взаимодействия пока неясен, но установленный факт заслуживает самого серьезного внимания.

На основании результата [6], учитывая, что существует экспериментально установленная корреляция в характере изменения параметров решетки c и a при термическом и барическом сжатиях решетки Mn_2Sb [5], можно полагать, что при определенной степени барического сжатия решетки здесь также будет стабилизироваться Φ -состояние, т. е. фазовый переход $\Phi \rightarrow A\Phi$ происходить не будет. Этот вывод подтверждается также выполненными недавно в [7] энергетическими расчетами, которые показывают, что Φ -состояние в Mn_2Sb является стабильным в широких размерных пределах решетки.

Почему же не наблюдается при $T = 295$ К фазовый переход $\Phi \rightarrow A\Phi$ в сплаве $Mn_2Sb_{0.9}As_{0.1}$, находящемся под воздействием давлений до 90 кбар?

Из нейтронографических измерений для $Mn_2Sb_{0.9}As_{0.1}$ нами определен барический коэффициент $\frac{dT_t}{dP} = +2.4$ К/кбар. Полученная зависимость температуры фазового перехода $\Phi \rightarrow A\Phi$ от приложенного давления представлена на рис. 2 (кривая 1). Обратим внимание на явно выраженное отклонение ее от линейного характера при $P > 5-8$ кбар с уменьшением $\frac{\Delta T_t}{\Delta P}$. Такой же вид в диапазоне давлений 1–14 кбар, по данным работы [8], имеет зависимость $T_t = f(P)$ и для сплавов $Mn_2(Cr)Sb$ (кривые 2, 3 на рис. 2). Есть основания ожидать, что при увеличении P уменьшение $\frac{\Delta T_t}{\Delta P}$ по экстраполированной кривой $T_t = f(P)$ приведет в определенном барическом диапазоне к практиче-

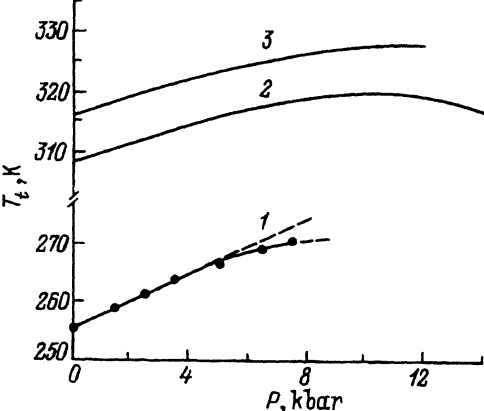


Рис. 2. Зависимость температуры фазового перехода $\Phi \rightarrow A\Phi$ от давления. 1 — $Mn_2Sb_{0.9}As_{0.1}$, 2 — $Mn_{1.88}Cr_{0.12}Sb$ (поликристалл) [8], 3 — $Mn_{1.88}Cr_{0.12}Sb$ (монокристалл) [8].

ской независимости температуры перехода $\Phi \rightarrow A\Phi$ от давления. И далее, если учесть конкурирующий характер обменных взаимодействий противоположных знаков в системе и принять во внимание результат [6], становятся реальными дальнейшая стабилизация Φ -состояния и соответствующее изменение знака $\frac{dT_t}{dP}$, что практически и наблюдается на рис. 2 (кривая 2).

Следует отметить, что экспериментальные данные по влиянию высоких давлений на свойства соединений Mn_2Sb и твердых растворов на их основе, полученные различными авторами, имеют значительный количественный и даже качественный разброс. При их анализе и интерпретации надо иметь в виду, что магнитные свойства материалов со структурой Cu_2Sb в большой степени структурно чувствительны, и степень структурного совершенства, дефектность и кристаллохимическое состояние исследуемых образцов могут существенным образом сказываться на их магнитных характеристиках, в том числе сдвигать или расширять барическую область стабилизации Φ -состояния.

Суммируя изложенное выше, можно сделать заключение о том, что эффект воздействия давления на фазовый переход $\Phi \rightarrow A\Phi$ определяется в результате конкуренции двух механизмов: 1) ослабления обменных связей, обуславливающих Φ -состояние вблизи критического значения параметра решетки c (обменно-инверсионный механизм Киттеля); 2) стабилизации Φ -состояния при барическом сжатии в определенных размерных пределах решетки.

Зависимость температуры фазового перехода T_t от давления P , имеющая нелинейный характер, описывается выражением вида $T_t = T_0 + AP - BP^2$, где T_0 — температура перехода при нормальном давлении, а второй и третий члены характеризуют действие первого и второго механизмов соответственно. При этом численные значения коэффициентов A и B зависят как от химического состава, так и от степени структурного совершенства образцов.

Есть ряд экспериментальных результатов по влиянию давления на фазовые переходы $\Phi \rightarrow A\Phi$, которые труднообъяснимы с позиции принятых модельно-теоретических представлений о механизме таких переходов, но находят качественное объяснение в свете предлагаемого подхода.

Одним из таких результатов является обнаружение эффекта снижения температуры перехода $\Phi \rightarrow A\Phi$ при увеличении давления в

образце $Mn_{1.95}Cr_{0.05}Sb$ ($\frac{dT_t}{dP} = -1$ K/bar) [9]. Магнитный фазовый переход $\Phi \rightarrow A\Phi$ в сплавах $Mn_2(Cr)Sb$ наиболее изучен, и хотя все предыдущие исследования влияния давления на температуру перехода давали положительное значение коэффициента $\frac{dT_t}{dP}$, количественный разброс был значительным (от 1.86 [8] до 5.0 K/kbar [10]). Отрицательный коэффициент $\frac{dT_t}{dP}$ был получен для сплава $Mn_{1.9}Co_{0.1}Sb$ в [11].

Весьма широк диапазон значений $\frac{dT_t}{dP}$ для твердых растворов на основе Mn_2Sb с различными химическими замещениями, где при малых и практически одинаковых концентрациях замещающего элемента (3–5%) смещение температуры перехода при наложении давления изменяется в широких пределах. Заметим, что во всех теоретических рассматриваниях, основанных на обменно-инверсионной модели Киттеля, роль растворяемого в матрице Mn_2Sb элемента сводится к химическому сжатию–расширению решетки, а его химическая природа никак не учитывается.

Таким образом, результаты настоящей работы и работ других авторов свидетельствуют об ограниченности основанных на [1] модельно-теоретических подходов при описании процессов магнитных фазовых превращений ферромагнетик–антиферромагнетик в твердых растворах на основе Mn_2Sb в условиях воздействия высоких давлений. Для выработки представлений, адекватных истинному механизму переходов $\Phi \rightarrow A\Phi$, необходимо дальнейшее накопление экспериментального материала по этой тематике. К сожалению, использование прямых методов исследования (магнитометрии и нейтронографии), позволяющих получать наиболее достоверные и однозначные экспериментальные данные, крайне затруднено в широком диапазоне давлений вследствие больших технических сложностей.

При рассмотрении реальных ситуаций необходимо учитывать, что эффективное обменное взаимодействие является результатом одновременного действия многих факторов, определяющих его механизм. В частности, так как проводимость исследуемых образцов близка к металлической, важную роль здесь играет обмен через электроны проводимости. Воздействие высокого давления, сжимающего решетку, вызывает изменение кристаллического потенциала и как следствие электронной энергетической структуры, что в свою очередь сказывается на величине и характере сил обменной связи. Это обстоятельство также может вносить существенный вклад в формирование механизма влияния давления на магнитное состояние исследуемых материалов.

Принимая во внимание повышенную структурную чувствительность магнитных характеристик сплавов, к числу очень важных следует отнести вопрос аттестации исследуемых образцов по таким показателям, как структурное совершенство, наличие примесей, условия термообработки и др.

В заключение отметим, что в силу упомянутых выше причин интерпретация обсуждаемых в настоящей работе результатов пока в значительной мере базируется на предположениях, которые хотя и обоснованы, но тем не менее не могут претендовать на исчерпывающее описание реально протекающих процессов. Однако, на наш взгляд, предлагаемый подход, безусловно, заслуживает внимания, хотя и требует для проверки и уточнения постановки дальнейших целенаправленных исследований.

Авторы выражают благодарность В.Б.Шипило, И.М.Бельскому, А.И.Галясу за помощь в организации и проведении эксперимента.

Работа выполнена при частичной поддержке Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь.

Список литературы

- [1] Kittel C. Phys. Rev. **20**, 2, 335 (1960).
- [2] Biersted P.E. Phys. Rev. **132**, 2, 669 (1963).
- [3] Маковецкий Г.И., Рыжковский В.М., Дымонт В.П., Ерофеев З.Л. ФТТ **27**, 12, 3703 (1985).
- [4] Kanomata T., Kawashima T., Kaneko T., Takahashi H., Mori N. Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 3, 541 (1991).
- [5] Рыжковский В.М. ДАН Белоруси **37**, 3, 39 (1993).
- [6] Funahashi S. J. Magn. Magn. Mater. **31/34**, 595 (1983).
- [7] Suzuki N., Yoshida K., Shirai M., Motizuki K. Jpn. J. Appl. Phys. **32**, Suppl, 3, 245 (1993).
- [8] Гражданкина Н.П., Бурханов А.М., Берсенев Ю.С., Зайнуллина Р.И., Матвеев Г.А. ЖЭТФ **58**, 4, 1178 (1970).
- [9] Endo S., Wakisaka T., Ono F. Jpn. J. Appl. Phys. **32**, Suppl, 3, 278 (1993).
- [10] Kamigaichi T., Masumoto K., Hihara T. J. Sci. Hiroshima Univ. Ser. A, Div. 2, **29**, 2, 53 (1965).
- [11] Kanomata T., Jto T., Hasebe Y., Yoshida H., Kaneko T. J. Magn. Magn. Mater. **90/91**, 719 (1990).