

УДК 537.638.214

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ПРЕВРАЩЕНИЙ В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ $MnAs_{1-x}Sb_x$

Г. А. Говор

Получены монокристаллы непрерывного ряда твердых растворов $MnAs_{1-x}Sb_x$ и исследованы в интервале температур от 150 до 600 К их структурные и магнитные свойства.

Показано, что кристаллическая структура $MnAs$, $MnSb$ и сплавов с небольшими добавками характеризуется наличием в ферромагнитном состоянии одноосных смещений атомов, имеющих обменно-стрикционную природу. При температуре фазового перехода 1-го рода T_u наблюдаются разупорядочение смещений в $[001]$, $[011]$, $[0\bar{1}1]$ и переход к слоевой магнитной структуре с упорядоченным произвольным, кратным 60° расположением моментов в (100) в соседних слоях. Разрушение последней с переходом в парамагнитное состояние происходит в результате фазового перехода 2-го рода при температуре T_c . Для монокристаллов средних составов, в которых статические смещения атомов разупорядочены структурными дефектами, температурные зависимости намагнитченности описываются бриллюэновской функцией. По результатам исследования построена фазовая диаграмма превращений в монокристаллах системы $MnAs_{1-x}Sb_x$.

Исследования по проблеме арсенида марганца связаны в первую очередь с выяснением механизма и кинетики фазового магнитного перехода 1-го рода при $T_u = 313$ К, изучением природы аномального поведения магнитной восприимчивости выше T_u , влиянием различного рода добавок $[1-3]$. В результате показано, что фазовый переход в T_u относится к магнито-структурным переходам, для которых в соответствии с подходом Бина—Родбелла $[4]$ температура перехода связана с изменением удельного объема линейной зависимостью вида

$$T_u = T_0 \left(1 - \beta \frac{V - V_0}{V_0} \right),$$

где β — коэффициент, равный для арсенида марганца $\beta = 18.9$. Правомерность подхода Бина—Родбелла для оценки изменения температуры перехода T_u для удельного объема во многом дискуссионна. Все же на сегодня это единственный подход, позволяющий описать переход в T_u как фазовое магнитное превращение 1-го рода. Дальнейший прогресс в объяснении механизма и кинетики фазового перехода в T_u основывается на экспериментальных исследованиях монокристаллов, и в особенности на изучении как статических, так и динамических магнитоупругих и структурных искажений кристаллической решетки в связи с изменением магнитных свойств кристаллов $[5]$.

Особый интерес в этом плане представляет изучение влияния на указанные фазовые переходы добавок, например сурьмы, приводящей к увеличению объема элементарной ячейки. Ранее выполненные исследования фазовых переходов в сплавах системы $MnAs_{1-x}Sb_x$ при использовании поликристаллических образцов показали, что температура перехода T_u с увеличением содержания сурьмы понижается $[6, 7]$. Однако полученные здесь диаграммы фазовых превращений во многом противоречивы, отсутствуют данные об изменении кристаллической структуры с составом. Все это обусловило проведение настоящих исследований.

1. Результаты экспериментальных исследований

Монокристаллы твердых растворов $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ с шагом $x=0.1$ были выращены по методу Стокбаргера—Бриджмена в двойных отпаянных кварцевых ампулах.

Из исходных монокристаллических булей вырезались ориентированные образцы для кристаллографических исследований (столбики диаметром 0.1—0.2 и высотой 2—3 мм) и магнитных измерений (диски диаметром 6 и высотой 2—3 мм). Рентгеноструктурные исследования монокристаллов в интервале температур от 150 до 600 К проводились на автодифрактометре (излучение MoK_α , графитовый монохроматор). При этом определялись температурные зависимости периодов трансляции решетки, измерялись интенсивности отражений от узлов обратной решетки плоскостей (100), (001) и т. д. По результатам измерений интенсивностей отражений определялись координаты атомов в решетке, выполнялось построение полярных диаграмм динамических среднеквадратичных смещений атомов \bar{u}_i^2 . Методика проведения рентгеноструктурных исследований ранее была описана в [8].

Магнитные измерения сводились к исследованию анизотропии намагниченности и температурных зависимостей остаточной магнитной индукции монокристаллов.

Изучение температурных зависимостей периодов трансляции решетки монокристаллов показало, что в сплавах наблюдается фазовый переход 1-го рода при температуре T_u вплоть до состава $\text{MnAs}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$. Переход сопровождается скачком в изменении объема кристаллической решетки, величина которого уменьшается от $\Delta V/V = 0.022$ для арсенида марганца до $\Delta V/V_0 = 0.005$ для $\text{MnAs}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$. Причем температурный коэффициент для линии равновесия T_u отрицателен: $dT_u/dx = -2$ К/ат. %.

Результаты исследования статической деформации решетки представлены на рис. 1. Из рассмотрения приведенных результатов следует, что кристаллическая структура арсенида марганца в ферромагнитном состоянии, например при 293 К, характеризуется наличием одноосных смещений атомов марганца $z_{\text{Mn}} = 0.015$ в [001] (отклонение от [001] для всех составов составляет $\alpha = 8^\circ$) и мышьяка $x_{\text{As}} = 0.014$ в [100] (структура типа MnP). При понижении температуры смещение атома мышьяка плавно уменьшается до значения $x_{\text{As}} = 0.008$, а атома марганца — скачком до $z_{\text{Mn}} = 0.01$ при $T_f = 240$ К.

Как показали исследования, смещение атомов марганца с точностью до долей градуса определяет направление легкого намагничивания монокристалла.

При фазовом переходе 1-го рода в $T_u = 313$ К наблюдаются как рост величин смещений атомов, так и разориентация смещений атомов марганца от одноосного в [001] к смещениям в [001], [011], [01 $\bar{1}$] с соотношением вероятностей смещений $\eta_1 : \eta_2 : \eta_3 = 0.5 : 0.25 : 0.25$. При дальнейшем повышении температуры происходит некоторое уменьшение величин смещений атомов. Причем атом мышьяка смещается плавно до величины $x_{\text{As}} = 0.019$, атом марганца — скачком при $T_c = 350$ К до значения $z_{\text{Mn}} = 0.02$. Одновременно с этим наблюдается дальнейшая разориентация смещений атомов марганца в [001], [011], [01 $\bar{1}$] до соотношения вероятностей $\eta_1 : \eta_2 : \eta_3 = 0.4 : 0.3 : 0.3$.

Для монокристаллов с содержанием сурьмы $0 \leq x \leq 0.2$ температурные зависимости статических смещений атомов (рис. 1, кривые 3, 4) подобны поведению их для эквиатомного арсенида марганца. Отличительной особенностью этих сплавов является некоторое увеличение смещений атомов, вызванное ростом количества структурных дефектов. При введении добавок сурьмы в количестве $0.3 \leq x \leq 0.5$ (рис. 1, кривые 5, 6) наблюдается дальнейшее увеличение смещений атомов вследствие роста дефект-

ности кристаллической решетки. Неупорядоченность структурных дефектов определяет разупорядоченный характер смещений атомов марганца во всем исследованном температурном интервале от 150 до 600 К. Фазовый переход при температуре T_u в этом случае сопровождается незначительным изменением как величин смещений атомов марганца и мышьяка, так и степени разупорядоченности.

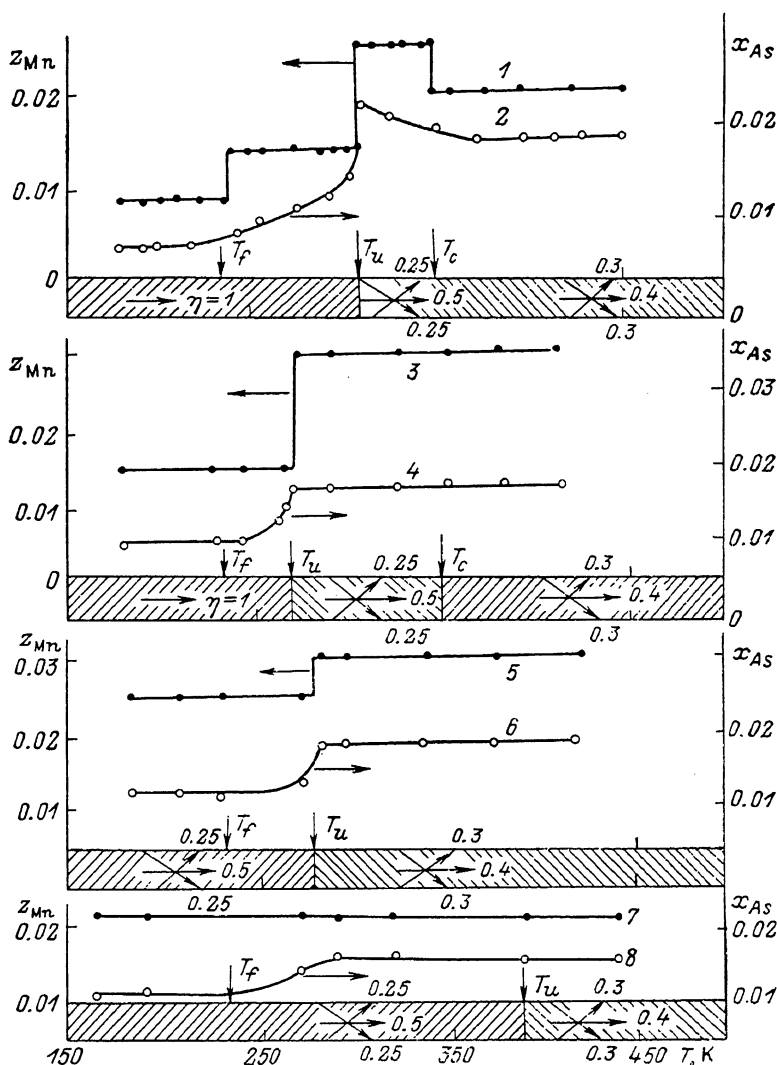


Рис. 1. Температурные зависимости смещений атомов марганца z_{Mn} в [001] и мышьяка x_{As} в [100] с позиций равновесия в NiAs структуре для монокристаллов.

1, 2 — MnAs, 3, 4 — $MnAs_{0.95}Sb_{0.05}$ ÷ $MnAs_{0.9}Sb_{0.2}$, 5, 6 — $MnAs_{0.7}Sb_{0.3}$ ÷ $MnAs_{0.4}Sb_{0.5}$, 7, 8 — $MnAs_{0.2}Sb_{0.8}$.

В монокристаллах с содержанием сурьмы $x > 0.5$ фазовый переход при температуре T_u сопровождается аномальным изменением коэффициента термического расширения и некоторым разупорядочением смещений атомов марганца (рис. 1, кривые 7, 8 для $MgAs_{0.2}Sb_{0.8}$).

В соединении антимонида марганца магнитоупругие смещения атомов незначительны по величине ($x_{As}=0.006$, $z_{Mn}=0.008$). В этом случае разупорядочение смещений при $T_u=480$ К не приводит к разрушению ферромагнитного упорядочения.

Особенности поведения динамических искажений кристаллической решетки с температурой можно представить из рассмотрения рис. 2, а, где приведены диаграммы среднеквадратичных смещений \bar{u}_s^2 в (100) для

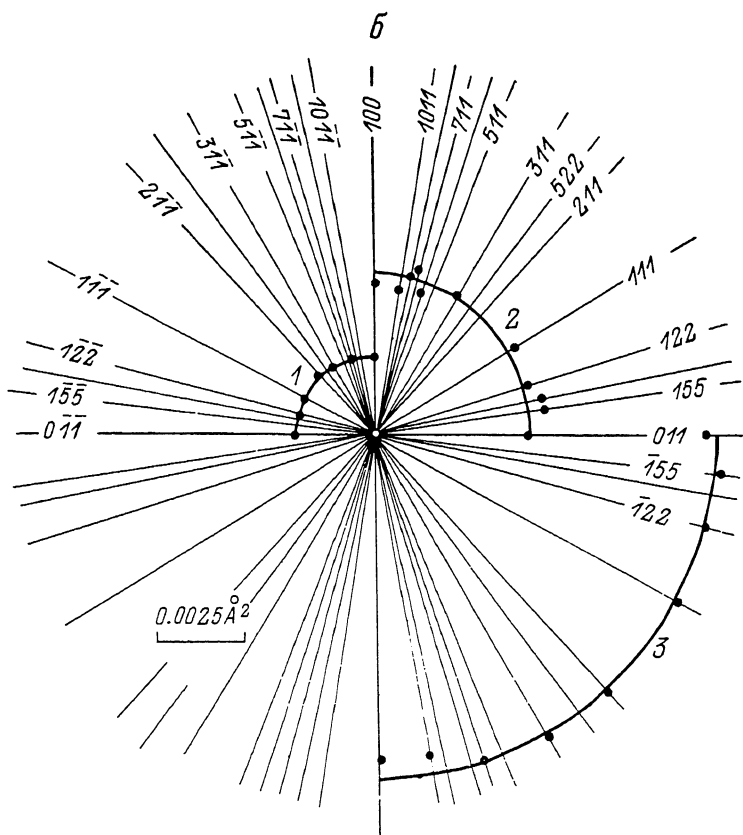
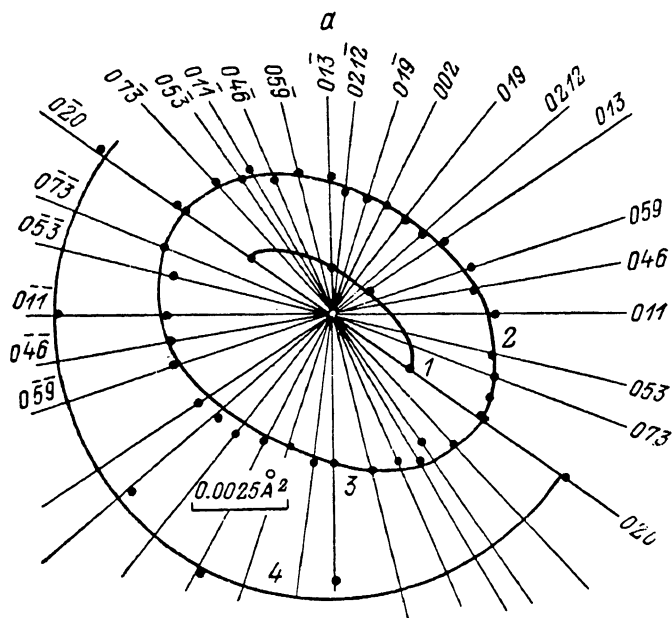


Рис. 2. Полярные диаграммы средневекторных смещений атомов при T , K .
 Для монокристалла $MnAs_{0.85}Sb_{0.05}$ в (100): 1 — 195, 2 — 293, 3 — 315, 4 — 468 (а); для монокристалла
 $MnAs_{0.8}Sb_{0.8}$ в (0.13): 1 — 150, 2 — 293, 3 — 530 (б).

$\text{MnAs}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$. Одноосная магнитоупругая деформация кристаллической решетки приводит при температурах ниже T_u к анизотропному характеру распределения среднеквадратичных смещений \bar{u}_s^2 в (100). При температурах выше T_u разупорядоченный характер смещений атомов марганца определяет переход к изотропному распределению среднеквадратичных смещений \bar{u}_s^2 в (100). При больших значениях добавок сурьмы ($x > 0.05$) разупорядоченный характер статических смещений атомов из положений равновесия в NiAs-структуре определяет изотропную картину среднеквадратичных смещений \bar{u}_s^2 . Это видно из рис. 2, б, где приведены полярные диаграммы среднеквадратичных смещений в (013) для монокристалла $\text{MnAs}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$.

Магнитные исследования монокристаллов системы $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ состояли в измерении анизотропии намагничивания и остаточной магнитной

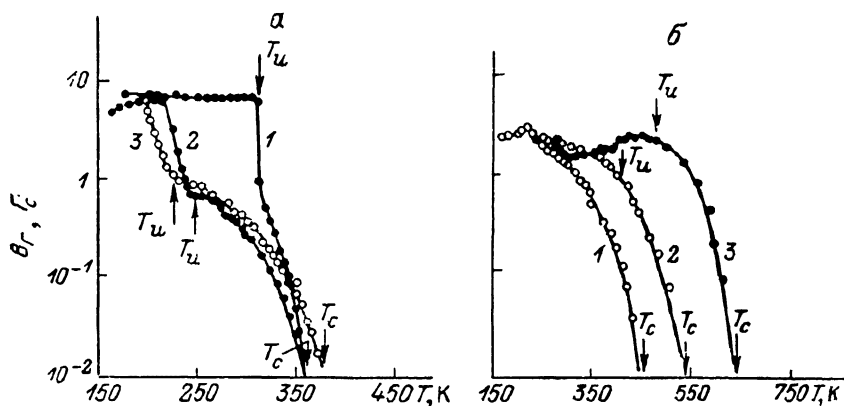


Рис. 3. Температурные зависимости остаточной магнитной индукции для монокристаллов.

1 — MnAs , 2 — $\text{MnAs}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}$, 3 — $\text{MnAs}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}$ (а) и 1 — $\text{MnAs}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}$, 2 — $\text{MnAs}_{0.2}\text{Sb}_{0.8}$, 3 — MnSb (б).

индукции B_r в (100), их изменения с температурой в интервале от 100 до 700 К. Некоторые результаты измерений приведены на рис. 3, б. Экстраполяция кривых на значение остаточной индукции $B_r = 10^{-2} B_r^m$ позволила определить значение температуры перехода в парамагнитное состояние T_c .

По результатам измерений температуры разупорядочения смещений атомов T_u и температуры перехода в парамагнитное состояние T_c построена фазовая диаграмма превращений в системе $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ (рис. 4). На диаграмме ниже линии фазового равновесия T_u для всех монокристаллов характерно ферромагнитное упорядочение магнитных моментов в (100).

В монокристаллах с содержанием сурьмы $x \leq 0.2$ и $x \geq 0.9$ в ферромагнитной области возникает одноосная магнитоупругая деформация кристаллической решетки (структура типа MnP). В области средних составов $0.2 < x \leq 0.8$ структурные дефекты обуславливают неупорядоченный характер смещений атомов марганца с положений их равновесия в NiAs структуре. Изменение одноосного характера смещений атомов к разориентированному при изменении состава, если включить статические смещения атомов в среднеквадратичные смещения \bar{u}_s^2 , можно рассматривать как переход с повышением симметрии решетки, переход $\text{MnP} \rightarrow \text{NiAs}$ [6, 7]. Однако более правильным подходом является рассмотрение статических смещений атомов в решетке, разупорядоченных по трем направлениям с какой-то вероятностью, отдельно от динамических смещений \bar{u}_s^2 . В этом случае кристаллическую структуру монокристаллов системы $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ можно охарактеризовать как MnP с различной степенью упорядочения смещений атомов.

Фазовый переход на линии T_u для монокристаллов с $x \leq 0.2$ сопровождается изменением величин смещений атомов и их разориентации от одноосного направления по трем $[001]$, $[011]$, $[0\bar{1}\bar{1}]$.

Как отмечалось, в монокристаллах с содержанием сурьмы $x \leq 0.2$ направление магнитного момента в (100) однозначно определяется смещением атомов марганца в решетке. Подобная корреляция позволяет считать, что магнитная структура монокристаллов с содержанием сурьмы $x \leq 0.2$ в области температур между линиями T_u и T_c представляет ферромагнитное упорядочение момента в (100), но в соседних слоях направление момента может отличаться на произвольный угол, кратный 60° .

Разрушение слоевой магнитной структуры с переходом в парамагнитное состояние происходит в этом случае на линии T_c .

Для монокристаллов с содержанием сурьмы $x \geq 0.9$ переход из состояния с одноосными смещениями атомов марганца к разупорядоченным на линии T_u в силу малости последних ($x_{As}=0.006$, $z_{Mn}=0.008$) не вызывает разрушения магнитного состояния. Проявляется переход в T_u в изменении магнитной анизотропии (рис. 3, б, кривая 3) — переход к магнитной структуре типа «легкая плоскость».

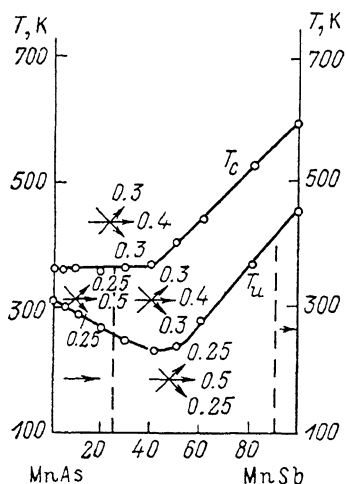


Рис. 4. Фазовая магнитная диаграмма превращений в сплавах системы $MnAs_{1-x}Sb_x$.

В области составов $0.2 < x \leq 0.8$ статические смещения атомов разупорядочены дефектами кристаллической структуры. В связи с этим кристаллическую структуру типа MnP с неупорядоченными смещениями атомов можно рассматривать как практически неизменную во всем исследованном интервале температур. Как следствие этого, изменение намагниченности с температурой для средних составов описывается бриллюэновской кривой. Некоторые аномалии в температурном ходе кривых относительной намагниченности и остаточной индукции $\sigma(T)$ и $B_r(T)$ имеют место на линии T_u .

2. Обсуждение результатов исследования

Сохранение спина атома марганца $S=1.5 \pm 0.3$ для всех составов системы $MnAs_{1-x}Sb_x$ в интервале от 150 до 600 К указывает на неправомочность трактовки перехода в T_u как перехода высокий \rightleftharpoons низкий спины [8].

Применение подхода Бина—Родбелла для оценки изменения температуры фазового перехода в T_u в зависимости от состава в системе $MnAs_{1-x}Sb_x$ также приводит к результатам, отличным от экспериментальных. Так, изменение удельного объема при переходе в T_u с ростом содержания сурьмы от 0 до 40 ат. % можно аппроксимировать линейной зависимостью вида

$$\Delta V/V_0 = (\Delta V/V_0)_0 - Ax,$$

где $(\Delta V/V_0)_0 = 0.022$ — изменение удельного объема арсенида марганца при переходе в T_u , A — коэффициент, определяемый из условия $(\Delta V/V_0)_{40 \text{ ат. \%}} = 0.005$. Тогда из подхода Бина—Родбелла следует, что температура T_u должна возрастать с ростом содержания сурьмы, $dT_u/dx > 0$. В отличие от этого экспериментальное значение отрицательное, $dT_u/dx = -2 \text{ K/ат. \%}$

В результате выполненных структурных и магнитных исследований монокристаллов системы $MnAs_{1-x}Sb_x$ было показано, что одной из основ-

ных особенностей фазового перехода 1-го рода в T_u является разупорядочение смещений от одноосного характера в ферромагнитном состоянии к смещениям в $[011]$, $[0\bar{1}1]$, $[01\bar{1}]$ выше T_u . Последнее обуславливает соответствующее изменение магнитной структуры: из ферромагнитной она становится слоевой с произвольным, кратным 60° положением магнитного момента в соседних слоях.

С позиций приведенной модели фазового перехода можно показать, что одноосное смещение атомов приводит к росту удельного объема по сравнению с неискаженной структурой на величину $\Delta V/V_0 = -1.15 z_{Mn}$ (z_{Mn} — смещение атома марганца в $[001]$). При переходе к разупорядоченному смещению атомов решетка сжимается на величину $\Delta V/V_0 = -1.15 z_{Mn} (1 - \eta_1)$, где η_1 — вероятность смещения атома марганца в $[001]$ выше T_u . К примеру, при переходе в $T_u = 313$ К арсенида марганца $z_{Mn} = 0.03$, $\eta_1 = 0.4$, расчетное изменение объема $\Delta V/V_0 = 0.02$ приближается к экспериментально измеренному.

Наложение магнитного поля 40—60 кЭ в интервале температур между T_u и T_c приводит к переходу разупорядоченной слоевой магнитной структуры в ферромагнитное состояние, сопровождающееся соответствующими объемными изменениями.

Разупорядочение смещений приводит также к росту энтропии кристаллической решетки и, как следствие, обуславливает наблюдаемые calorimetric effects. С позиций рассмотренной модели можно объяснить анизотропный характер изменения кинетических, гальваномагнитных и других свойств монокристаллов системы $MnAs_{1-x}Sb_x$.

Л и т е р а т у р а

- [1] Menyuk N., Kafalas J. A., Dwight K., Goodenough J. B. Phys. Rev., 1969, vol. 177, N 2, p. 942—953.
- [2] Gribov I. F., Zavadskii E. A. Phys. Stat. Sol. (b), 1987, vol. 142, N 2, p. 559—567.
- [3] Zieba A., Zach R., Fjellvag H., Kjekshus A. Phys. Chem. Sol., 1987, vol. 48, N 1, p. 79—89.
- [4] Bean C. P., Rodbell D. S. Phys. Rev., 1987, vol. 126, N 1, p. 104—115.
- [5] Леманов В. В. В кн.: Физика магнитных диэлектриков. Л.: Наука, 1974, с. 284—343.
- [6] Edwards L. R., Bartel L. C. Phys. Rev., 1972, vol. 5, N 3, p. 1064—1072.
- [7] Barner K. Phys. Stat. Sol. (a), 1974, vol. 5, N 2, p. 405—413.
- [8] Говор Г. А. ФТТ, 1986, т. 28, № 1, с. 38—42.

Институт физики твердого тела
и полупроводников АН БССР
Минск

Поступило в Редакцию
31 марта 1988 г.