

## Нейтроннографическое исследование магнитной структуры пниктида $Mn_2Sb$ при высоких давлениях

© В.М. Рыжковский, В.П. Глазков\*, В.С. Гончаров, Д.П. Козленко\*\*, Б.Н. Савенко\*\*

Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Белоруссии,  
220072 Минск, Белоруссия

\*Российский научный центр „Курчатовский институт“,  
123182 Москва, Россия

\*\*Объединенный институт ядерных исследований,  
141980 Дубна, Московская обл., Россия

E-mail: demeshko@ifftp.bas-net.by

(Поступила в Редакцию 7 февраля 2002 г.)

Представлены результаты исследования влияния высоких давлений до 5.3 GPa при  $T = 300$  K на магнитную структуру соединения  $Mn_2Sb$ . Прямым нейтроннографическим методом показано, что магнитный фазовый переход ферромагнетик–антиферромагнетик, реализующийся в некоторых твердых растворах замещения на основе  $Mn_2Sb$  при химическом сжатии его кристаллической решетки, в самом соединении при воздействии высоких давлений в указанном диапазоне не происходит, что связывается с анизотропным характером барического деформирования решетки  $Mn_2Sb$ . При  $P \geq 2.8$  GPa наблюдается спиновая переориентация тетрагональная ось–базисная плоскость.

Работа выполнена при частичной поддержке Фонда фундаментальных исследований Республики Белоруссия, при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 00-02-17077 и 00-15-96778), а также ГНТП „Нейтронные исследования вещества“.

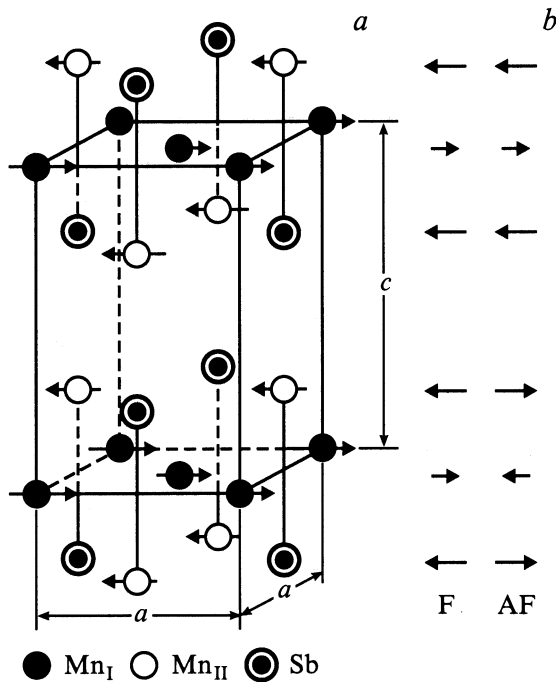
Интерметаллическое соединение  $Mn_2Sb$  кристаллизуется в тетрагональной кристаллической структуре типа  $Cu_2Sb$  ( $P4/nmm$ ,  $C38$ ). Эта своеобразная блочно-слоевая структура содержит два типа неэквивалентных катионных позиций (I и II), различающихся анионным окружением: тетраэдрическое и октаэдрическое соответственно. Структурная конфигурация и межатомные расстояния таковы, что вдоль тетрагональной оси  $c$  образуются трехслойные блоки ( $II_a$ –I– $II_b$ ). Внутриблочные и межблочные обменные взаимодействия магнитоактивных атомов в такой структуре имеют конкурирующий характер и оказываются чувствительными к изменению межатомных расстояний, углов межатомных связей и других структурных параметров, что в значительной мере определяет разнообразие магнитных свойств материалов этого структурного типа [1]. Достаточно отметить, что в сравнительно немногочисленном ряду известных соединений со структурой типа  $Cu_2Sb$  ( $Cu_2Sb$ ,  $Mn_2Sb$ ,  $Mn_2As$ ,  $Fe_2As$ ,  $Cr_2As$ ,  $MnAlGe$ ,  $MnGaGe$ ,  $MnZnSb$ ) реализуются практически все виды классического магнитного упорядочения и различные магнитные структуры со своими особенностями.

В соединении  $Mn_2Sb$  трехслойные структурные блоки состоят из магнитоактивных атомов MnI и MnII с различающимися по величине и противоположно направленными магнитными моментами. В результате  $Mn_2Sb$  является ферромагнетиком во всем температурном интервале магнитного упорядочения с температурой Кюри  $T_c = 550$  K. Магнитная структура соединения и ее характеристики при нормальных условиях экспериментально и теоретически хорошо исследованы [2–4]. Характерной особенностью этой магнитной структуры является

спиновая переориентация при повышении температуры ( $T_s = 250$  K) с разворотом атомных магнитных моментов из базисной плоскости решетки в направлении оси  $c$  ( $\Phi^- \rightarrow \Phi^+$ ). Кристаллическая и магнитная структуры  $Mn_2Sb$  показаны на рис. 1.

В некоторых твердых растворах замещения на основе матрицы  $Mn_2Sb$ – $Mn_{2-x}A_xSb_{1-y}B_y$  ( $A$  — Cr, Cu, Zn, V, Co;  $B$  — As, Sn, Ge, Bi) происходит магнитный фазовый переход первого рода из ферромагнитного ( $\Phi$ ) в антиферромагнитное ( $A\Phi$ ) состояние ( $\Phi \rightarrow A\Phi$ ). Магнитная структура указанных сплавов в антиферромагнитном состоянии аналогична магнитной структуре соединения  $Mn_2As$  ( $A\Phi$ ) с удвоенной по оси  $c$  (по сравнению с ядерной) магнитной ячейкой (рис. 1).

Известная феноменологическая теория Киттеля (обменно-инверсионная модель) [5] связывает изменение знака эффективного обменного взаимодействия в таких структурах с критическим значением параметра решетки  $c_{cr}$ , которое достигается при химическом и термическом сжатиях решетки исходной матрицы. Исходя из модельно-теоретических представлений Киттеля, следует ожидать, что воздействие высокого давления, сжимающего решетку до критических размеров, может вызвать фазовый переход  $\Phi \rightarrow A\Phi$  и в самом соединении  $Mn_2Sb$ . Однако до настоящего времени нет однозначного ответа на вопрос о том, реализуется ли в  $Mn_2Sb$  фазовый переход  $\Phi \rightarrow A\Phi$  при барическом сжатии решетки. Выводы из экспериментов косвенным образом определявших изменения магнитного состояния при воздействии давления, противоречивы. В работе [6] рентгенографически определено существенное изменение параметров кристаллической решетки  $Mn_2Sb$  при  $P = 3.5$  GPa



**Рис. 1.** *a*) Кристаллическая и магнитная структуры  $Mn_2Sb$  ( $T < 250$  К,  $P = 0$ ); *b*) Схематическое изображение магнитных структур ферромагнетика (F) и антиферромагнетика (AF) в твердых растворах на основе  $Mn_2Sb$ .

и  $T = 300$  К, что авторы связывают с магнитным фазовым переходом  $\Phi \rightarrow A\Phi$ . Этот фазовый переход, как известно [7], при нормальных условиях сопровождается резким увеличением удельного электросопротивления. Однако электрические измерения в диапазоне давлений до 8 ГПа [8] не обнаруживают каких-либо аномалий в зависимости  $R = f(P)$ , что свидетельствует в пользу неизменности характера магнитного упорядочения.

Для изучения изменений магнитного упорядочения в исследуемом материале наиболее эффективным является метод нейтронной дифракции, который позволяет определять непосредственно характеристики как атомной, так и магнитной структуры. В частности, нейтроннографический эксперимент дает возможность однозначно установить наличие или отсутствие магнитного фазового перехода  $\Phi \rightarrow A\Phi$  в  $Mn_2Sb$  под давлением, так как нейтронограммы  $\Phi$ - и  $A\Phi$ -фаз качественно различаются вследствие неодинаковой размерности их магнитных ячеек [4].

К сожалению, довольно долгое время экспериментальные возможности нейтронографии при высоких давлениях ограничивались сравнительно небольшим диапазоном до  $P \sim 2$  ГПа. В результате развития техники сапфировых наковален и создания новых специализированных спектрометров для исследований при высоких давлениях достижимый диапазон давлений в нейтронном эксперименте увеличился до 7–10 ГПа, что позволяет решить эту задачу.

## 1. Описание эксперимента

Исследовались поликристаллические образцы пниктида  $Mn_2Sb$ , полученные прямым сплавлением порошков исходных компонентов в вакуумированных кварцевых ампулах с использованием алундовых тиглей по технологии, описанной ранее [9]. Образцы предварительно были аттестованы метода рентгеновской и нейтронно дифракции. При этом на дифрактограммах отмечено присутствие слабых дополнительных рефлексов сопутствующей никель-арсенидной фазы  $MnSb$ , что является характерным как для самого соединения  $Mn_2Sb$ , так и для твердых растворов на его основе [10].

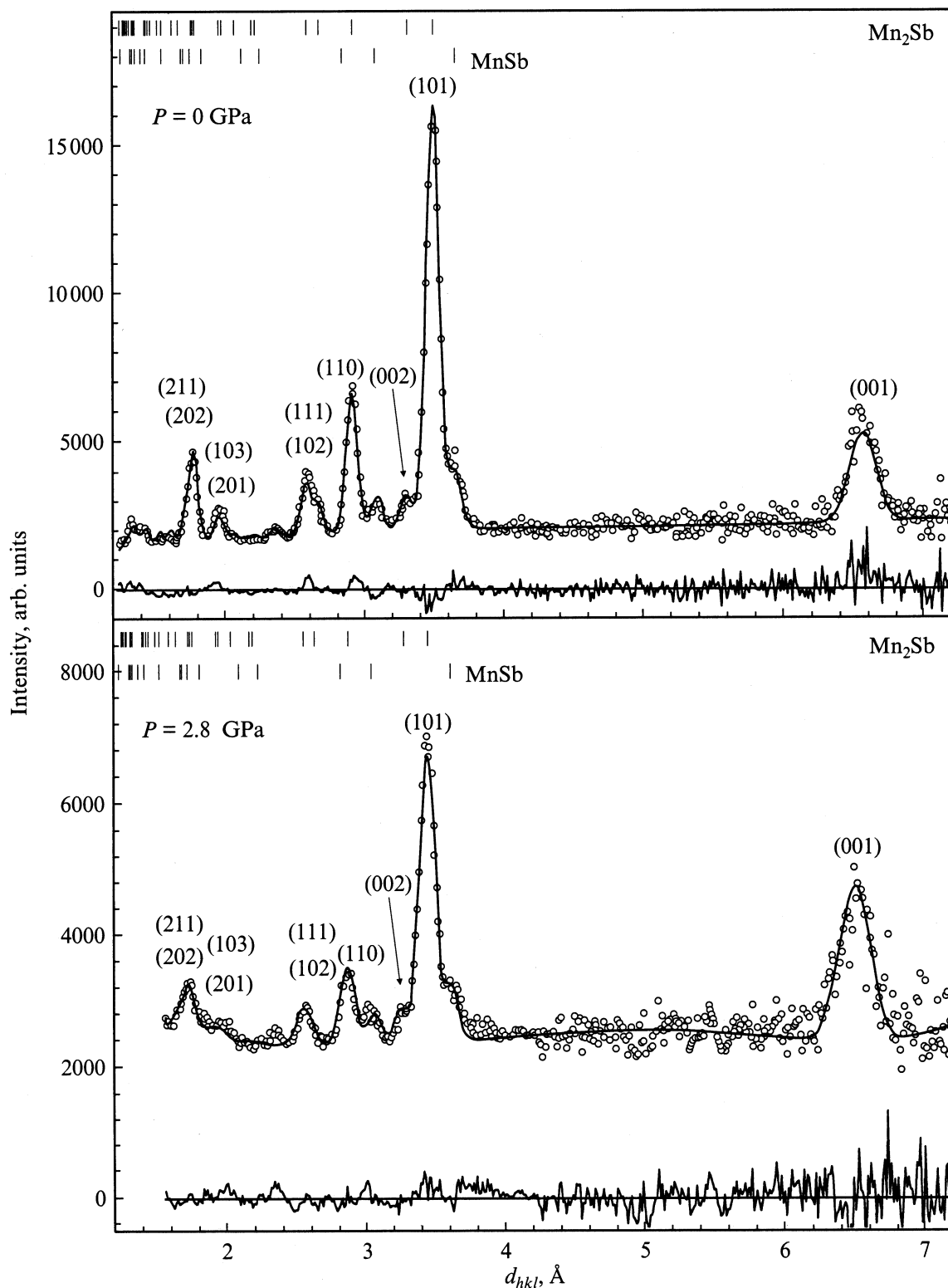
Нейтроннографические эксперименты в диапазоне давлений до 5.3 ГПа проводились с помощью спектрометра ДН-12 [11] на импульсном высокопоточном реакторе ИБР-2 (Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, ОИЯИ, Дубна) с использованием камер высокого давления с сапфировыми наковальнями [12]. Объем исследуемых образцов составлял  $V \sim 2$  мм<sup>3</sup>. Дифракционные спектры измерялись при угле рассеяния  $2\theta = 45.5^\circ$ . Для данного угла рассеяния разрешение дифрактометра на длине волны  $\lambda = 2 \text{ \AA}$  составляло  $\Delta d/d = 0.022$ . Характерное время измерения одного спектра 20 ч. Давление в камере измерялось по сдвигу линии люминесценции рубина. Давление на образце выбиралось равным значению, усредненному по величинам, определенным в нескольких точках поверхности образца. Все измерения были проведены при комнатной температуре.

## 2. Результаты и их обсуждение

Участки дифракционных спектров  $Mn_2Sb$ , полученных при давлениях 0 и 2.8 ГПа, показаны на рис. 2. При  $P = 2.8$  ГПа наблюдается существенное изменение интенсивностей некоторых рефлексов, в особенности (110) и (001), однако появления дополнительных сверхструктурных рефлексов, ожидающихся в случае перехода  $\Phi \rightarrow A\Phi$ , не происходит. Аналогичный вид имеют нейтронограммы при  $P = 4.3$  и 5.3 ГПа. Это свидетельствует о том, что с ростом давления сохраняется исходная ферримагнитная структура  $Mn_2Sb$ , а перераспределение интенсивностей рефлексов (001) и (110) и др. связано со спиновой переориентацией магнитных моментов Mn относительно кристаллографических осей решетки (см. далее).

Таким образом, прямые нейтроннографические эксперименты однозначно указывают на то, что спиновой перестройки в  $Mn_2Sb$  в виде фазового перехода  $\Phi \rightarrow A\Phi$  при наложении давлений до 5.3 ГПа не происходит.

При обработке дифракционных данных по методу Ритвельда с помощью программ MR1A [13] (атомная структура) и Fullprof [14] (атомная и магнитная структуры) использовалась известная структурная модель [2], в которой атомы Mn занимают положения типа I —  $2(a) (0, 0, 0)$  — и типа II —  $2(c) (0, 1/2, z_1)$ ,



**Рис. 2.** Участки дифракционных спектров  $\text{Mn}_2\text{Sb}$ , измеренных на спектрометре ДН-12 при давлениях 0 и 2.8 GPa. Показаны экспериментальные точки, вычисленный профиль, разностная кривая и положения дифракционных пиков для основной и примесной ( $\text{MnSb}$ ) фаз.

Структурные и магнитные параметры  $Mn_2Sb$  при давлениях 0 и 2.8 GPa

Параметр	$P$ , GPa		
	0	0 [3]	2.8
$a$ , Å	4.078(5)	4.08	4.031(5)
$c$ , Å	6.557(6)	6.56	6.519(6)
Mn ( $z_1$ )	0.32(1)	0.2897(6)	0.29(1)
Sb ( $z_2$ )	0.71(1)	0.2707(2)	0.70(1)
$\mu_{Mn-I}$ , $\mu_B$	$\mu_{Mn-I} = 1.5(1)$	$\mu_{Mn-I} = 1.48(15)$	$\mu_{Mn-I} = 1.5(1)$
	$\mu_{Mn-II} = -2.7(1)$	$\mu_{Mn-II} = -2.66(15)$	$\mu_{Mn-II} = -2.7(1)$
$\varphi$ , °	0	0	40(5)
$R_b$ , %	9.6	—	7.41
$R_{mag}$ , %	4.0	—	9.06

а атомы Sb — положения  $2(c)$  ( $0, 1/2, z_2$ ) пространственной группы  $P4/nmm$ . Для спектра, измеренного при  $P = 0$ , уточнялись параметры решетки, позиционные параметры атомов Mn и Sb, а также магнитные моменты атомов Mn в положениях I и II. Для спектров, измеренных при высоких давлениях, уточнялись параметры решетки, позиционные параметры атомов Mn и Sb, а также угол отклонения  $\varphi$  магнитных моментов Mn от оси  $c$  по направлению к базисной плоскости. При этом предполагалось, что величина магнитных моментов Mn мало меняется с давлением и они остаются направленными противоположно друг другу. Тепловые факторы атомов Mn и Sb в расчетах фиксировались равными  $B_{Mn} = B_{Sb} = 1 \text{ Å}$ . В исследуемом диапазоне межплоскостных расстояний варьирование тепловых факторов в широких пределах слабо влияет на значения структурных параметров. При вычислениях также учитывался вклад от примесной фазы MnSb. Рассчитанные структурные параметры  $Mn_2Sb$  при  $P = 0$  и 2.8 GPa представлены в таблице вместе с полученными значениями  $R$ -факторов. Величины позиционных параметров и магнитных моментов согласуются с данными других работ [2,3].

Экспериментальные зависимости параметров решетки  $a$  и  $c$  от давления (рис. 3) имеют линейный характер и не содержат каких-либо скачкообразных изменений, которые должны сопровождать магнитный фазовый переход  $\Phi \rightarrow A\Phi$ .

В работе [15] при анализе характера изменения эффективных обменных взаимодействий в обобщенной системе  $Mn_{2-x}A_xSb_{1-y}B_y$  ( $A$  —  $3d$ -металл,  $B$  — As, Sn) сделан вывод, что фазовый переход  $\Phi \rightarrow A\Phi$  при химическом, термическом или барическом сжатиях кристаллической решетки исходной матрицы  $Mn_2Sb$  может не происходить в случае анизотропного ее деформирования. Это связано главным образом с изменениями углов межатомных обменных связей, что не учитывает обменно-инверсионная модель Киттеля при описании условий реализации фазового перехода  $\Phi \rightarrow A\Phi$ .

Известно [6,16], что линейные коэффициенты сжимаемости вдоль кристаллографических осей  $c$  и  $a$  в соединении  $Mn_2Sb$  значительно различаются по величине. Мы провели оценку коэффициентов сжимаемости  $\beta_c$  и  $\beta_a$  из наших нейтроннографических данных ( $\beta_c = c_0^{-1} \cdot dc/dP$ ,  $\beta_a = a_0^{-1} \cdot da/dP$ ) и получили значения  $\beta_a = 4 \cdot 10^{-5} \text{ GPa}$ ;  $\beta_c = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ GPa}$ . При некотором количественном расхождении результатов по сжимаемости  $Mn_2Sb$  в разных источниках все они выявляют общую тенденцию:  $\beta_a$  значительно больше  $\beta_c$ . Именно анизотропное барическое деформирование решетки следует рассматривать как определяющую причину сохранения исходной ферримагнитной структуры  $Mn_2Sb$  при воздействии высоких давлений. Отметим, что наблюдается аналогичный характер термического сжатия решетки исследуемого соединения [17], что приводит при понижении температуры не к разрушению, а, наоборот, к стабилизации ферримагнитного упорядочения в нем [18].

На нейтронограммах при  $P \geq 2.8 \text{ GPa}$  отмечается перераспределение интенсивностей рефлексов, что свидетельствует о переориентации атомных магнитных моментов относительно кристаллографических осей решетки в пределах сохраняющейся ферримагнитной структуры. Четко это проявляется в интенсивностях рефлексов (001) и (110), магнитные составляющие которых наиболее чувствительны к спиновой переориентации базисная плоскость–тетрагональная ось. В нормальных условиях такая спиновая переориентация в  $Mn_2Sb$  происходит при  $T_s = 250 \text{ K}$ . Барический коэффициент спин-переориентационного перехода по данным разных авторов [19,20] составляет  $dT_s/dP \simeq +0.2 \text{ K/GPa}$ , т.е. при линейной зависимости  $T_s$  от  $P$  спиновую переориентацию при комнатной температуре следует ожидать в районе 2 GPa. Перераспределение интенсивностей рефлексов (001) и (110) за счет изменения их магнитной составляющей на нейтронограммах при  $P \geq 2.8 \text{ GPa}$  по сравнению с  $P = 0$  качественно соответствует такой переориентации магнитных моментов. Однако при обра-

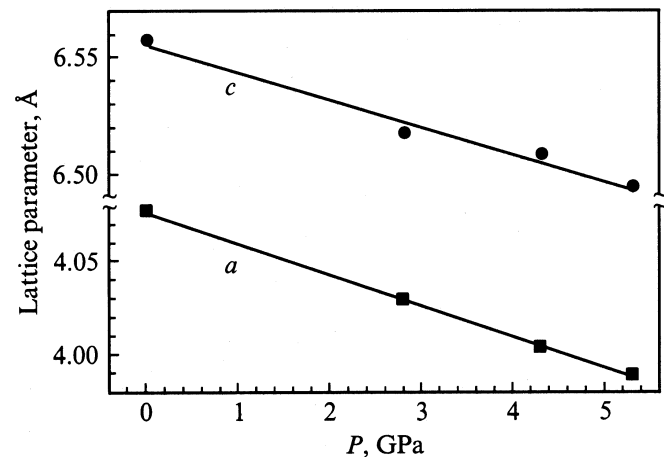


Рис. 3. Зависимости параметров решетки  $Mn_2Sb$  от давления и их линейная интерполяция.

ботке нейтронограмм по методу Ритвельда и отдельной количественной оценке изменений ядерно-магнитного рефлекса (001) обнаружилось, что сопоставление расчета с экспериментом не подтверждает полной переориентации магнитных моментов тетрагональная ось–базисная плоскость ( $\varphi \simeq 40^\circ$ ). С последующим повышением давления до 5.3 ГПа заметного перераспределения интенсивностей рефлексов не наблюдалось, что предполагает отсутствие дальнейшей спиновой переориентации. Этот результат представляет принципиальный интерес и требует дополнительного, более тщательного исследования.

Таким образом, в настоящей работе прямым нейтронографическим методом показано, что воздействие высокого давления до 5.3 ГПа при  $T = 300$  К не изменяет тип магнитного упорядочения в пниктиде  $\text{Mn}_2\text{Sb}$ . Во всем барическом интервале исследования сохраняется ферромагнитная структура, в рамках которой при наложении давления  $P \geq 2.8$  ГПа наблюдается спиновая переориентация относительно кристаллографических осей решетки. Полученный результат является важным для выяснения механизма магнитного фазового перехода  $\Phi \rightarrow A\Phi$  в материалах структурного типа  $\text{Cu}_2\text{Sb}$ , в частности для уточнения условий применимости обменно-инверсионной модели Киттеля для его описания.

## Список литературы

- [1] Дж. Гуденаф. Магнетизм и химическая связь. Металлургия, М. (1968). 325 с.
- [2] M. Wilkinson, N. Gingrich, C. Shull. *J. Phys. Chem. Sol.* **2**, 4, 289 (1957).
- [3] H.A. Alperin, P.J. Brown, R. Nathans. *J. Appl. Phys.* **34**, 4, 1201 (1963).
- [4] Н.Н. Сирота, В.М. Рыжковский. *ДАН СССР* **203**, 6, 1275 (1972).
- [5] G. Kittel. *Phys. Rev.* **120**, 2, 335 (1960).
- [6] T. Kanomata, T. Kawashima, T. Kaneko, H. Takahashi, N. Mori. *Jap. J. Appl. Phys.* **30**, 3, 541 (1991).
- [7] P. Bierstedt. *Phys. Rev.* **132**, 2, 669 (1963).
- [8] В.М. Рыжковский. *ФТТ* **37**, 10, 3108 (1995).
- [9] В.М. Рыжковский, Н.Д. Жигadlo, З.Л. Ерофеенко. *Изв. АН БССР. Сер. физ.-мат. наук* **2**, 79 (1988).
- [10] J.D. Wolf, J.E. Hanlon. *J. Appl. Phys.* **32**, 12, 2584 (1961).
- [11] V.L. Aksenov, A.M. Balagurov, V.P. Glazkov, D.P. Kozlenko, J.V. Naumov, B.N. Savenko, D.V. Steptyakov, V.A. Somenkov et al. *Physica* **B265**, 258 (1999).
- [12] В.П. Глазков, И.Н. Гончаренко. *ФТВД* **1**, 56 (1991).
- [13] V.B. Zlokazov, V.V. Chernyshev. *J. Appl. Cryst.* **25**, 447 (1992).
- [14] J. Rodriguez-Cravaljal. *Physica* **B55**, 192 (1993).
- [15] В.М. Рыжковский. *Металлы* **3**, 59 (2001).
- [16] В.М. Рыжковский. *ДАН РБ* **37**, 3, 39 (1993).
- [17] L. Heaton, N. Gingrich. *Acta Cryst.* **8**, 207 (1955).
- [18] S. Funahashi. *J. Magn. Magn. Mater.* **31–34**, 595 (1983).

- [19] T. Kanomata, Y. Masebe, T. Ito et al. *J. Appl. Phys.* **69**, 8, 4642 (1991).
- [20] Н.Н. Сирота, Э.А. Васильев, Г.И. Маковецкий, Г.А. Говор, В.М. Рыжковский. *Тр. Междунар. конф. по магнетизму (МКМ-73)* **3**, 497 (1974).