

05

## Магнитоструктурные фазовые переходы в монокристалле арсенида марганца

© В.И. Митюк<sup>1</sup>, Н.Ю. Панкратов<sup>2</sup>, Г.А. Говор<sup>1</sup>, С.А. Никитин<sup>2</sup>, А.И. Смаржевская<sup>2</sup>

<sup>1</sup> НПЦ НАН Белоруссии по материаловедению,  
Минск, Белоруссия

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия

E-mail: pankratov@phys.msu.ru

(Поступила в Редакцию 5 марта 2012 г.)

Исследовано влияние внешнего магнитного поля напряженностью до 140 кОе на фазовые переходы в монокристаллах арсенида марганца. Установлено существование нестабильных кристаллической и магнитной структур при температурах выше температуры Кюри  $T_c = 308$  К. Определены величины смещения атомов Mn и As при магнитоструктурном фазовом переходе и смещение температуры фазового магнитоструктурного перехода первого рода в магнитном поле. Показано, что величина магнитокалорического эффекта в поле 140 кОе вблизи температуры  $T_c$  составляет  $\Delta T \sim 13$  К. На основании данных о магнитных свойствах и структурной трансформации в области магнитоструктурного перехода первого рода предложена модель суперпарамагнитного состояния в MnAs выше температуры  $T_c$ . Показано, что вблизи  $T_c$  наряду с вкладом в изменение энтропии от изменения намагниченности возникает также значительный вклад от трансформации кристаллической решетки при магнитоструктурном переходе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 10-02-00721, 11-02-90902 и 12-02-90049).

### 1. Введение

В последние годы проблеме исследования природы и механизма фазовых переходов в арсениде марганца уделяется все большее внимание. С одной стороны, это связано с обнаружением возможности разрушения ферромагнитного состояния за счет воздействия относительно слабых импульсов света [1] или вследствие „закачки“ свободных электронов электрическим полем в пленку на основе арсенида марганца в гетероструктуре, включающей монослой арсенида галлия [2,3]. С другой стороны, в арсениде марганца был обнаружен значительный магнитокалорический эффект (МКЭ) в области комнатных температур [4]. Известно, что при температурах ниже температуры Кюри  $T_c \sim 308$  К эквивалентный арсенид марганца является ферромагнетиком [4,5].

Исследование намагниченности и объемного эффекта позволило построить [6,7] для MnAs фазовую диаграмму в координатах температура–магнитное поле, при этом было показано, что при температурах выше  $T_k \sim 390$  К при  $H = 0$  MnAs имеет гексагональную структуру типа NiAs. При более низких температурах в интервале от  $T_k$  до  $T_c$  существует орторомбическая структура типа MnP. Ниже  $T_c$  происходит фазовый переход первого рода из разупорядоченного состояния в ферромагнитное, и кристаллическая решетка снова становится близкой к гексагональной типа NiAs. Парамагнитное состояние в интервале температур  $T_c - T_k$  в магнитном поле, превышающем некоторое критическое значение  $H_{cr}$ , разрушается с образованием гексагональной ферромагнитной фазы. В парамагнитной области из данных по магнитной

восприимчивости следует наличие значительного магнитного момента на атомах марганца [5,8,9].

Эксперименты по спин-поляризованному нейтронному рассеянию [10] показали существование в MnAs ферромагнитных корреляций на ближайших межатомных расстояниях как в орторомбической фазе, так и в высокотемпературной гексагональной фазе. В настоящее время проявляется значительный интерес к магнитоструктурному переходу в MnAs в связи с тем, что при воздействии магнитного поля в области этого перехода возникает гигантский МКЭ и рекордное изменение магнитной энтропии  $\Delta S_M$  [11–13], а также колоссальный МКЭ, индуцированный давлением [14].

Полученные для МКЭ результаты указывают на чрезвычайно перспективность исследуемого материала для магнитных рефрижераторов, работающих в области комнатных температур, благодаря тому, что в MnAs  $\Delta S_M$  значительно больше, чем в других материалах [15,16]. Однако сильный температурный гистерезис в области фазового перехода первого рода вблизи  $T_c$  существенно затрудняет практическое использование магнитокалорических свойств MnAs. Отличительной особенностью этого перехода является то, что наряду с разрушением упорядоченного ферромагнитного состояния имеет место структурный переход со значительным изменением удельного объема кристаллической решетки на величину  $\Delta V/V_0 \sim 0.017$  [17–19]. Для минимизации гистерезисных характеристик необходимо дальнейшее исследование природы этого перехода с учетом взаимосвязанных степеней свободы магнитной и кристаллической подсистем.

Для описания магнитоструктурных переходов и построения соответствующей теоретической модели пер-

востепенную важность имеет определение смещений атомов Mn и As в результате магнитоструктурного перехода [19] и сопоставление этих данных с изменением намагниченности и магнитной энтропии. До сих пор исследования [11–13] МКЭ и изменения магнитной энтропии проводились в магнитных полях до 60 кОе. В то же время максимальное критическое поле  $H_{сг}$ , при котором происходит переход парамагнетизм–ферромагнетизм, достигает 90 кОе [6]. До сих пор исследование МКЭ в MnAs проводилось на поликристаллических образцах [11–13], что является недостаточным, особенно если учесть сильную магнитную анизотропию, которой, как правило, обладают ферромагнетики с гексагональной и орторомбической структурами. Поэтому использование в настоящей работе монокристаллических образцов MnAs для измерений МКЭ и магнитных свойств имеет принципиальный характер.

Целью настоящей работы является исследование магнитных и магнитокалорических свойств соединения MnAs на монокристаллических образцах, определение смещения атомов Mn и As в кристаллической решетке в результате магнитоструктурного фазового перехода и установление корреляции смещений атомов с магнитным упорядочением в области этого фазового перехода, а также исследование влияния сильных магнитных полей до  $H = 140$  кОе на фазовые переходы в монокристаллах арсенида марганца и определение магнитного и структурного вкладов в энтропию.

## 2. Методика эксперимента

Монокристаллы эквивалентного арсенида марганца получены выращиванием из расплава соответствующего состава по методу Стокбаргера–Бриджмена в вакуумированных кварцевых ампулах с коническим наконечником. Ампула опускалась из зоны расплава вдоль зоны кристаллизации со скоростью 2–3 мм/ч.

Рентгеноэмиссионный анализ полученных монокристаллов показал, что отличие от стехиометрического состава не превышало  $\Delta x < 0.01$  at.%. Для определения фазового состава были измерены дифрактограммы в Си  $K_\alpha$ -излучении на порошковых образцах. Для исследования микроструктуры применялась металлография.

Для исследования статики и динамики решетки арсенида марганца использовались ориентированные цилиндрические образцы с диаметром 0.1–0.3 мм и высотой до 2 мм, изготовленные из массивных монокристаллов. Из монокристаллов готовились ориентированные пластины толщиной 1.5–2 мм. Пластины использовались для создания цилиндрических образцов диаметром 0.1–0.3 мм путем сверления полый медной трубкой при непрерывной подаче алмазного абразива. Полученные таким способом монокристаллические образцы ориентировались вдоль главных кристаллографических направлений.

Образец крепился на гониометрической головке ГП-3 аппарата ДРОН-2. Рассеяние кристаллом исследовалось в диапазоне углов от 0 до 360° в нулевых слоевых линиях, нормальных выбранным осям кристалла. Число анализируемых отражений в одной слоевой линии составляло от 100 до 200.

Для нахождения интегральной интенсивности заданного дифракционного отражения ( $hkl$ ) определялась суммарная интенсивность рассеяния в диапазоне углов  $\theta_{hkl} \pm 3^\circ$  при непрерывном вращении образца и неизменном положении полностью открытого счетчика  $2\theta_{hkl}$ . Из полученного значения интенсивности вычитался диффузный фон, определяемый в угловом диапазоне  $\theta_{hkl} - 210^\circ \geq 0 \geq \theta_{hkl} + 10^\circ$ . Смещения атомов Mn и As находились по методике, детально изложенной в обзоре [19].

Для определения изотермического изменения энтропии в области перехода были проведены измерения намагниченности монокристаллических образцов параллельно и перпендикулярно гексагональной оси  $c$  в магнитных полях до 140 кОе. Изотермы намагничивания измерялись в интервале 4.2–325 К по индукционной методике на вибрационном магнитометре vibrating sample magnetometer фирмы Cryogenic Limited при последовательном изменении температуры с постоянным шагом и при увеличении магнитного поля с шагом 1 кОе. Изотермическое изменение энтропии ( $\Delta S$ ) при заданном изменении магнитного поля  $H$  рассчитывалось с помощью соотношения Максвелла

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_{P,H}, \quad (1)$$

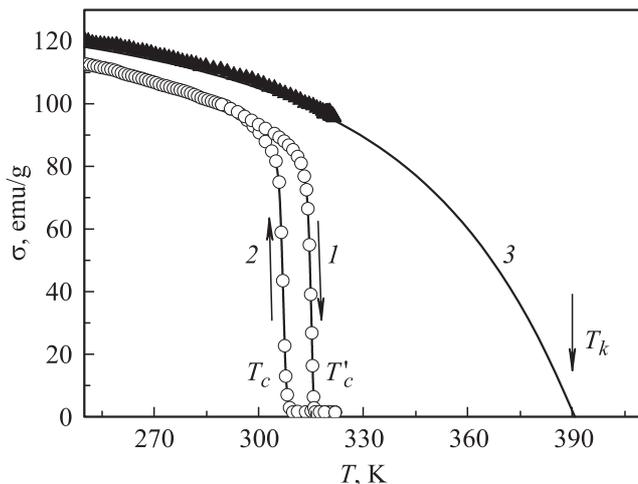
где  $S$  — энтропия,  $I$  — намагниченность. Для изотермически-изобарического процесса получим

$$dS = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_H dH. \quad (2)$$

Отсюда для изменения энтропии при изменении внешнего магнитного поля от 0 до  $H_0$  с учетом (2) можно приближенно записать

$$\Delta S = \frac{1}{T_2 - T_1} \left[ \int_0^{H_0} I(T_2, H) dH - \int_0^{H_0} I(T_1, H) dH \right]. \quad (3)$$

Видно, что изотермическое изменение энтропии  $\Delta S$  при температуре  $T = (T_1 + T_2)/2$  определяется площадью между двумя магнитными изотермами, измеренными при температурах  $T_1$  и  $T_2$ , деленной на разность этих температур  $\Delta T = T_2 - T_1$ . Соотношение (3) использовалось для численного определения температурной зависимости изменения энтропии  $\Delta S(T)$  по серии экспериментальных изотерм намагничивания, полученных последовательно через небольшой интервал температур  $\Delta T (\sim 4 \text{ К})$ .



**Рис. 1.** Температурные зависимости намагниченности вдоль ОЛН ( $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$ ) для монокристалла арсенида марганца в магнитном поле  $H = 10 \text{ кОе}$  при нагреве (1) и охлаждении (2) и в поле  $H = 140 \text{ кОе}$  при нагреве (3).

### 3. Исследование магнитных свойств и изотермического изменения энтропии в области фазового перехода

На рис. 1 приведена температурная зависимость намагниченности арсенида марганца в полях  $H = 10$  и  $140 \text{ кОе}$  при ориентации магнитного поля перпендикулярно гексагональной оси  $c$ .

Как видно из температурной зависимости намагниченности в поле  $H = 10 \text{ кОе}$  (кривая 1 на рис. 1), измеренной при монотонном повышении температуры из ферромагнитной области, переход происходит при температуре  $T'_c = 315 \text{ К}$ . При охлаждении образца (кривая 2) переход происходит при более низкой температуре  $T_c = 308 \text{ К}$ .

Экспериментальная кривая 3 на рис. 1 представляет собой температурную зависимость намагниченности, измеренную в поле  $H = 140 \text{ кОе}$  при нагреве до температуры  $320 \text{ К}$ . Как видно из рис. 1, в этом поле переход не наблюдается вплоть до  $320 \text{ К}$ . Данная зависимость является температурной зависимостью спонтанной намагниченности. Температурная зависимость спонтанной намагниченности  $\sigma(T)$  в области температур  $T > 320 \text{ К}$  была рассчитана методом экстраполяции экспериментальной кривой с помощью функции Бриллюэна [20]

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = B_S \left( \frac{3S}{S+1} \frac{\sigma}{\tau} \right), \quad (4)$$

где  $\sigma(T)$  и  $\sigma_0$  — удельные намагниченности при температуре  $T$  и  $0 \text{ К}$  соответственно,  $\tau = T/T_k$  — отношение температуры  $T$  к температуре  $T_k = 390 \text{ К}$ ,  $S$  — спин ионов  $\text{Mn}$  ( $S = 2$ ). При температурах  $T > T_k$  намагниченность при  $H = 0$  обращается в нуль.

На рис. 2 приведены полевые зависимости намагниченности монокристалла арсенида марганца при направлении магнитного поля параллельно и перпендикулярно гексагональной оси  $c$  при температурах от  $298$  до  $322 \text{ К}$  в области фазового перехода первого рода.

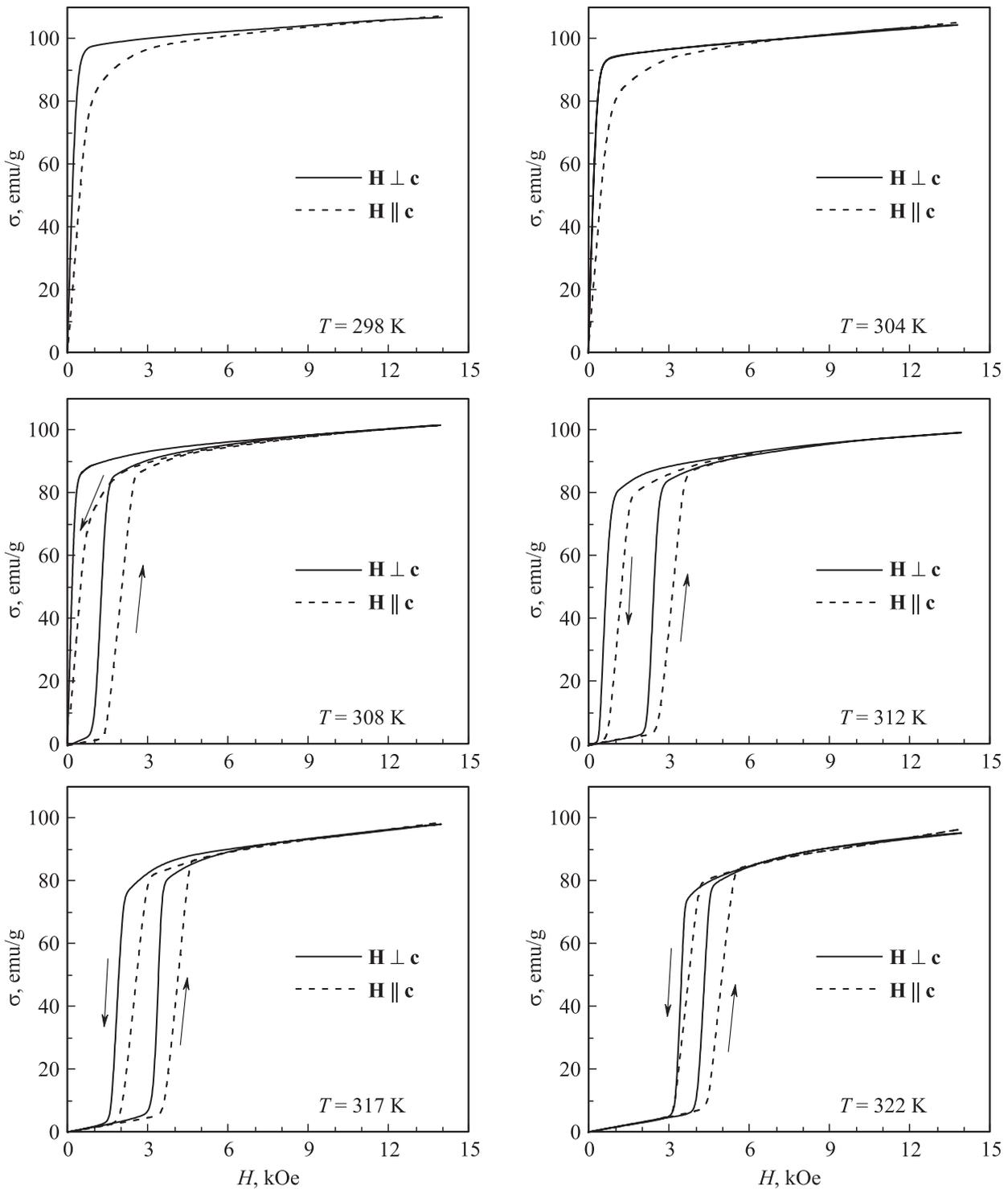
Видно, что при температурах выше  $T_c$  наблюдаются скачки намагниченности в критических полях  $H_{\text{cr}}$  вследствие того, что при температурах выше  $T_c = 308 \text{ К}$  фазовый переход арсенида марганца из неупорядоченного магнитного состояния в ферромагнитное состояние индуцируется внешним магнитным полем. Наблюдается заметный полевой гистерезис  $H_{\text{cr}}$ , что указывает на существование метастабильных парамагнитных и ферромагнитных фаз. Значения  $H_{\text{cr}}$  для перехода из парамагнитного состояния в ферромагнитное и  $H'_{\text{cr}}$  для обратного перехода не совпадают. Величина гистерезиса максимальна в области температур  $312\text{--}317 \text{ К}$  (рис. 2). При дальнейшем повышении температуры  $T > T_c$  величина гистерезиса уменьшается.

На рис. 3 представлены температурные зависимости критических полей, направленных параллельно ( $H_{\text{cr}}^{\parallel}$ ) и перпендикулярно ( $H_{\text{cr}}^{\perp}$ ) гексагональной оси  $c$ . Из рисунка видно, что  $H_{\text{cr}}^{\parallel}$  и  $H_{\text{cr}}^{\perp}$  возрастают с температурой со скоростью  $dH_{\text{cr}}/dT \sim 2 \text{ кОе/К}$ .

Из рис. 2 видно, что кривые намагничивания при  $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$  возрастают более круто, чем при  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ . Из этого можно сделать вывод, что ось легкого намагничивания (ОЛН) направлена перпендикулярно гексагональной оси  $c$ .

Как следует из рис. 2, магнитокристаллическая анизотропия (МКА) влияет на величину  $H_{\text{cr}}$ , этот вклад можно оценить величиной поля магнитной анизотропии  $H_a = (H_{\text{cr}}^{\parallel} - H_{\text{cr}}^{\perp}) \sim 7\text{--}8 \text{ кОе}$  в области перехода. Вблизи  $T_c$  влияние МКА является заметным, но с повышением температуры величина  $H_a$  слабо изменяется в интервале температур  $308\text{--}325 \text{ К}$ , в то время как  $H_{\text{cr}}$  сильно возрастает до  $40 \text{ кОе}$ . Данный результат указывает на то, что энергия МКА не вносит основной вклад в энергетический барьер между ферро- и парамагнитными фазами.

Из изотерм намагничивания по формуле (3) были рассчитаны изотермические изменения энтропии ( $\Delta S$ ) при заданном изменении магнитного поля для ряда температур и магнитных полей, и построены температурные зависимости  $-\Delta S_m(T)$  (рис. 4). Оценка по соотношению (3) показывает, что максимальное изменение магнитной энтропии для изменения магнитного поля от  $0$  до  $140 \text{ кОе}$  составляет примерно  $40 \text{ Дж/кг} \cdot \text{К}$ . Энтропия, вычисленная по формуле (3), включает вклады от решеточной, магнитной и электронной подсистем. Однако эта оценка является несколько завышенной, поскольку при таких вычислениях не учитывается наличие сильного гистерезиса намагниченности в области перехода, что является характерным для фазовых переходов первого рода. Поэтому мы оценили на основании уравнений Клайперона–Клаузиуса вклады в скачки энтропии вследствие скачка намагниченности и скачка объема элементарной ячейки при переходе из орторомбической фазы в



**Рис. 2.** Кривые намагничивания монокристалла арсенида марганца параллельно и перпендикулярно гексагональной оси *c* при различных температурах в области магнитоструктурного перехода.

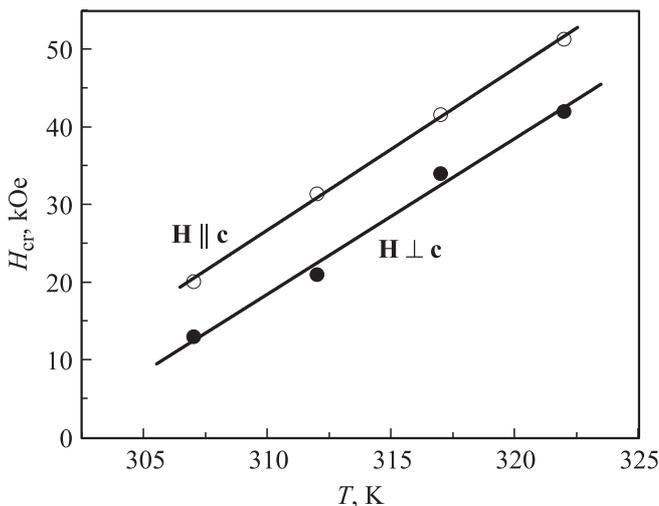
гексагональную. Из условия адиабатичности имеем

$$\Delta S = \Delta S_m + \Delta S_L + \Delta S_T = 0, \tag{5}$$

где  $\Delta S_m$  — изменение энтропии магнитной подсистемы,  $\Delta S_L$  — изменение фоновой части энтропии кристаллической решетки, которая приводит к изменению тем-

пературы образца,  $\Delta S_T$  — скачок энтропии вследствие структурной трансформации кристаллической решетки.

Оценить изменение энтропии магнитной подсистемы можно на основе уравнения Клапейрона–Клаузиуса [21], справедливого для фазовых переходов первого рода. Если при этом переходе происходит скачок намагни-



**Рис. 3.** Температурная зависимость критического магнитного поля  $H_{cr}$  перехода из неупорядоченного суперпарамагнитного состояния в упорядоченное ферромагнитное состояние.

ченности  $\Delta I$  при критическом поле  $H_{cr}$ , то выполняется соотношение

$$\frac{dH_{cr}}{dT} = -\frac{\Delta S_m}{\Delta I}. \quad (6)$$

Учитывая, что  $\Delta I = \Delta\sigma \cdot \rho$ ,  $\Delta\sigma = 85 \text{ emu/g}$ ,  $\rho = 6.5 \text{ g/cm}^3$ ,  $dH_{cr}/dT = 2 \cdot 10^3 \text{ Oe/K}$ , получим из (6)  $\Delta S_m = -17 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$  при  $T = 308 \text{ K}$ .

Вклад в изменение энтропии  $\Delta S_T$  за счет скачка молярного объема  $\Delta V_m$  при структурной трансформации кристаллической решетки мы оценили по формуле Клайперона–Клаузиуса, справедливой для фазовых переходов первого рода и связывающей скачки объема  $\Delta V$  и  $\Delta S_T$  со смещением температуры фазового перехода первого рода  $T_c$  с давлением,

$$\Delta S_T = \Delta V \left( \frac{dT}{dP} \right)^{-1}. \quad (7)$$

С учетом экспериментальных данных [6] имеем  $\Delta V_m/V_m \approx 1.7 \cdot 10^{-2}$  ( $V_m \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ ). Величина смещения с давлением составляет  $dT_c/dP \approx -1.65 \text{ K/GPa}$  [18,22]. Учитывая, что 1 mol MnAs содержит 0.130 kg, из формулы (7) получим  $\Delta S_T \approx -16 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$ . Полученное значение близко к оценкам, приведенным в работе [13]. Следовательно, суммарное изменение энтропии  $-(\Delta S_m + \Delta S_T)$  составляет  $33 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$ , что несколько меньше значения  $40 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$ , которое следует из соотношения Максвелла (1).

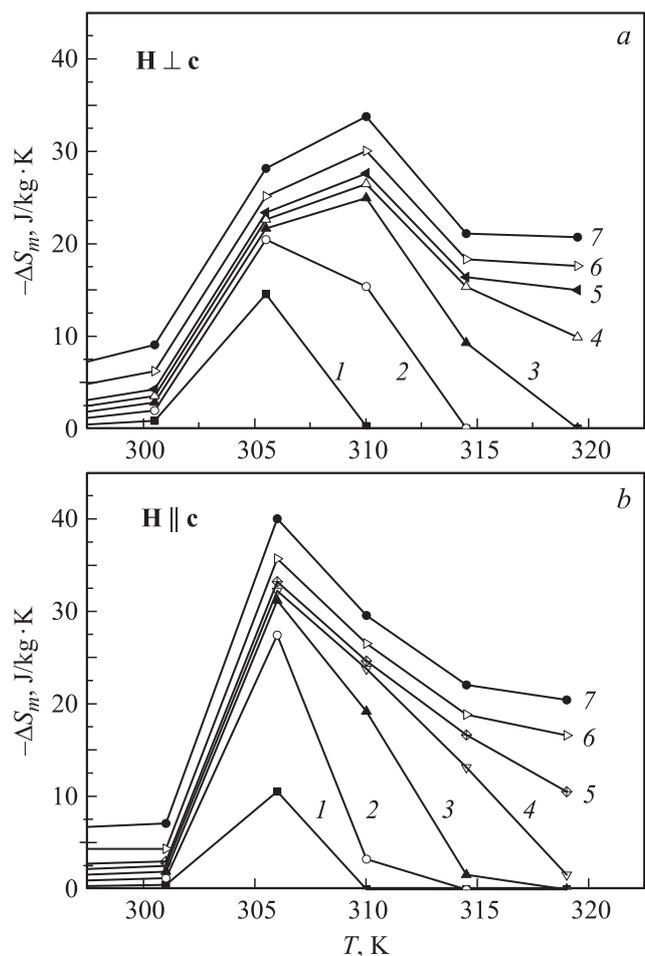
Используя значения  $\Delta S_m$  и  $\Delta S_T$ , вычислим величину МКЭ  $\Delta T$  по формуле

$$\Delta T = \frac{\Delta S_L}{C_p} = -\frac{T}{C_p} (\Delta S_m + \Delta S_T), \quad (8)$$

где  $C_p$  — известное значение теплоемкости [15].

Максимум  $\Delta T$  в случае оценки из соотношения Максвелла дает значение  $\Delta T \sim 13 \text{ K}$ , в то время как из уравнения Клапейрона–Клаузиуса  $\Delta T \sim 9.5 \text{ K}$ . Уравнение Клапейрона–Клаузиуса учитывает, что вследствие магнитоструктурного перехода происходят скачки как намагниченности, так и объема элементарной ячейки при  $T > T_c$ . Отметим, что погрешность в оценке величины  $\Delta S$  исходя из уравнения (1) обсуждалась в работах [12,13,23]. Вычисления по формуле Максвелла могут давать завышенные значения  $\Delta S$  и  $\Delta T$ , поскольку вносится значительная ошибка из-за гистерезиса скачкообразного изменения намагниченности вблизи  $H_{cr}$ , а также из-за сосуществования ферро- и парамагнитной фаз в области перехода.

На рис. 4 показана температурная зависимость изменения энтропии  $\Delta S_m$  для диапазона изменения магнитного поля от 0 до 140 kOe в полях  $H \perp c$  и  $H \parallel c$ . На основе данных, представленных на рис. 4, можно провести расчет хладоемкости исследуемого сплава. Хладоемкость  $q$



**Рис. 4.** Температурные зависимости изменений изотермической магнитной энтропии для монокристалла арсенида марганца при изменении магнитного поля от 0 до 10 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4), 50 (5), 80 (6) и 140 kOe (7). Поле прикладывалось перпендикулярно (a) и параллельно (b) гексагональной оси  $c$  монокристалла MnAs.

характеризует эффективность холодильного цикла и определяется количеством тепла, переносимого между холодным и горячим резервуарами в одном идеальном цикле охлаждения,

$$q = \int_{T_1}^{T_2} \Delta S(T, \Delta H) dT. \quad (9)$$

В качестве пределов интегрирования были выбраны начальная и конечная точки температурного интервала, соответствующего половине высоты пика на зависимости  $-\Delta S_m(T)$ . Нами было найдено, что величина хладоемкости составляет  $q = 442 \text{ J/kg}$ . Для сравнения укажем, что хладоемкость  $q$  наиболее эффективных магнитокалорических материалов, работающих в области комнатных температур, имеет меньшие значения: для Gd  $q = 43.8 \text{ J/kg}$ , для  $\text{Gd}_5(\text{SiGe})_4$   $q = 240 \text{ J/kg}$  [15].

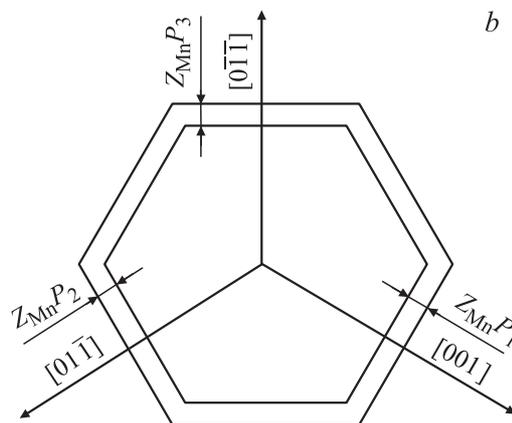
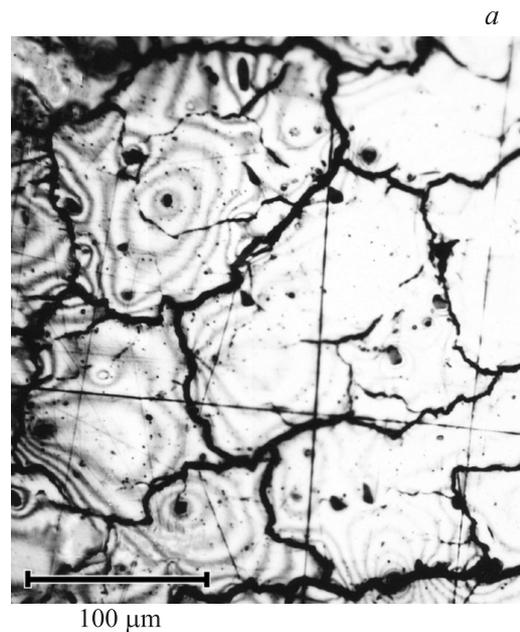
#### 4. Магнитоструктурные фазовые превращения в MnAs

Из результатов рентгенографических исследований следует, что соединение MnAs при комнатной температуре обладает кристаллографической структурой типа NiAs с пространственной группой  $P6/mmm$ . Параметры элементарной ячейки следующие:  $a = 3.722 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.699 \text{ \AA}$ .

На рис. 5,а приведена структура поверхности монокристалла арсенида марганца в базисной плоскости (001) гексагональной структуры NiAs. Значительные объемные изменения при фазовом переходе приводят к образованию структурных кристаллитов размером 50–100  $\mu\text{m}$ . Дальнейшее дробление кристаллитов происходит при увеличении числа проходов через температуру фазового перехода.

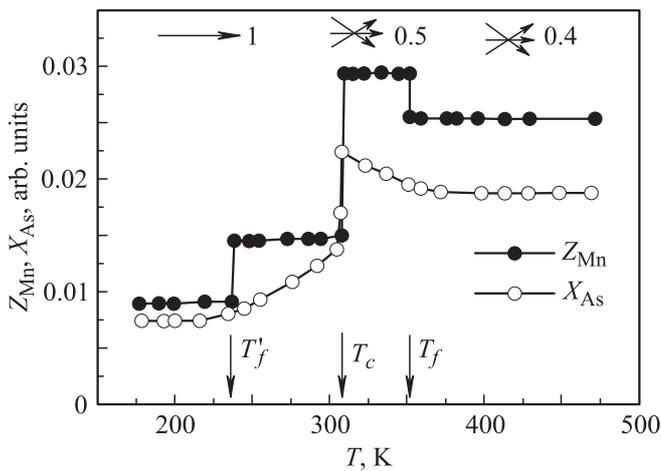
На ориентированных образцах монокристалла арсенида марганца выполнено рентгеновское исследование изменения статических и динамических смещений атомов марганца и мышьяка с позиций равновесия в гексагональной решетке типа NiAs ( $B8_1$ ) в зависимости от температуры. Структуру NiAs можно рассматривать как частный случай орторомбической структуры MnP. На рис. 5,б показана модель изменения структуры типа NiAs в результате одноосного смещения Mn вдоль трех направлений в базисной плоскости, образующих кристаллографические направления орторомбической структуры:  $[001]$ ,  $[01\bar{1}]$  и  $[0\bar{1}1]$ . Результаты рентгеновских исследований изменения статических и динамических смещений атомов марганца и мышьяка в системе координат для структуры MnP ( $B31$ ) приведены на рис. 6.

Из полученных данных следует, что в ферромагнитной области ниже температуры  $T'_f = 240 \text{ K}$  смещения атомов марганца  $Z_{\text{Mn}}$  и мышьяка  $X_{\text{As}}$  с позиций идеальной решетки минимальны. С повышением температуры  $T > T'_f$

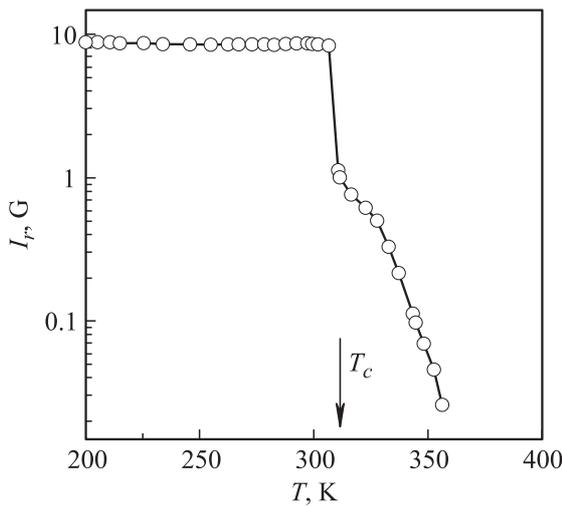


**Рис. 5.** а) Микроструктура в базисной плоскости гексагональной кристаллической решетки для монокристалла арсенида марганца. б) Изменение гексагональной структуры типа NiAs в результате одноосного смещения атомов Mn вдоль трех направлений в гексагональной плоскости для орторомбической структуры MnP ( $B31$ ).

происходит аномальный рост смещений атомов марганца  $Z_{\text{Mn}}$  и мышьяка  $X_{\text{As}}$ , и при температуре  $T_c$  величины смещений достигают максимальных значений. При  $T > T_c$  возникают орторомбические искажения кристаллической решетки, одновременно происходит разориентация направления смещений атомов марганца по трем направлениям  $[001]$ ,  $[01\bar{1}]$  и  $[0\bar{1}1]$  с вероятностями  $P_1 : P_2 : P_3 = 0.5 : 0.25 : 0.25$ . При повышении температур в интервале от  $T_c$  до  $T_f = 350 \text{ K}$  наблюдается некоторое уменьшение величины смещений с одновременной их дальнейшей разориентацией по трем гексагональным направлениям. Кристаллическая структура с полностью разориентированными смещениями атомов марганца может рассматриваться как структура  $B8_1$ . В этом случае



**Рис. 6.** Температурные зависимости смещений атомов марганца ( $Z_{Mn}$ ) и мышьяка ( $X_{As}$ ) в монокристалле арсенида марганца. Стрелки в верхней части рисунка иллюстрируют направления смещения атомов марганца в результате орторомбических искажений. Цифрами указана вероятность смещения по оси [001].



**Рис. 7.** Температурная зависимость остаточной намагниченности монокристалла арсенида марганца.

центр смещений атомов марганца совпадает с идеальным положением в гексагональной структуре типа NiAs.

Статические смещения атомов марганца  $Z_{Mn}$  в решетке определяют положение ОЛН кристалла в базисной плоскости. Разориентация смещений атомов марганца в монокристалле MnAs при фазовом переходе первого рода в точке  $T_c = 308$  К обуславливает соответствующее изменение направлений ОЛН в отдельных наноразмерных кристаллитах (рис. 5). В результате выше температуры  $T_c = 308$  К при отсутствии магнитного поля образуется суперпарамагнитная структура, представляющая совокупность микро- и наноразмерных областей, векторы ОЛН которых направлены по трем направлениям  $[001]$ ,  $[01\bar{1}]$  и  $[0\bar{1}1]$  с соотношением вероятностей  $P_1 : P_2 : P_3 = 0.5 : 0.25 : 0.25$ . Существова-

ние ферромагнитного упорядочения в микроразмерных областях подтверждается также наличием остаточной намагниченности монокристалла арсенида марганца выше температуры  $T_c = 308$  К вплоть до 360 К (рис. 7). Для создания остаточной намагниченности магнитное поле напряженностью  $H = 12$  кОе накладывалось при 300 К на монокристалл арсенида марганца в базисной плоскости вдоль ОЛН, после чего поле выключалось.

Внешнее магнитное поле напряженностью  $H = 140$  кОе при температурах ниже  $T_f = 350$  К приводит к восстановлению упорядоченного ферромагнитного состояния — развороту векторов намагничивания кристаллитов в направлении внешнего магнитного поля. При  $T_f = 350$  К наблюдается (рис. 6) резкое уменьшение  $Z_{Mn}$ , что соответствует на фазовой диаграмме трикритической точке, где, согласно работе [6], две линии фазовых переходов первого рода переходят в линию фазовых переходов второго рода.

Следует отметить, что экстраполяция кривой  $\sigma(T)$  с помощью функции Бриллюэна позволяет оценить область существования ферромагнитной фазы в поле  $H > H_{cr}$ . Эту фазу можно индуцировать магнитным полем при температурах  $T > T_c$  и ниже  $T_k \sim 390$  К. При  $T < T_k$  внешнее магнитное поле  $H > H_{cr}$  разрушает парамагнитную орторомбическую фазу и вызывает магнитоструктурный переход с образованием гексагональной ферромагнитной фазы. Наличие сложного магнитоструктурного перехода вблизи  $T_c$  приводит к появлению неоднородного магнитоструктурного состояния с образованием суперпарамагнитной структуры с ферромагнитными и парамагнитными доменами, внутри которых реализуется либо гексагональная кристаллическая решетка с ферромагнитным упорядочением, либо орторомбическая кристаллическая решетка с парамагнитным состоянием.

## 5. Заключение

Как следует из полученных данных, магнитоструктурный фазовый переход в MnAs сопровождается сильным изменением магнитной энтропии  $\Delta S_m$  и энтропии, связанной с трансформацией кристаллической структуры  $\Delta S_T$ . В величину  $\Delta S_m$  входят магнитоупругие вклады, обусловленные зависимостью обменных интегралов от межатомных расстояний и зависимостью намагниченности от объема элементарной ячейки  $V_0$  [24,25]. Скачок энтропии в области перехода также происходит из-за того, что энергия электронной подсистемы резко зависит от объема  $V_0$  [25]. Следовательно, магнитоупругие взаимодействия играют важную роль в области перехода, что, по-видимому, проявляется в колоссальном магнитокалорическом эффекте, который индуцируется при комбинированном воздействии магнитного поля и давления [14].

Зависимость упорядочения статических смещений атомов, их величины от степени магнитного порядка

указывает на то, что значения свободной энергии в минимуме примерно одинаковы для ферромагнитного упорядочения с одноосно упорядоченными смещениями ниже  $T_c$  и разупорядоченного магнитного состояния выше  $T_c$ . В результате фазовый переход первого рода в арсениде марганца при температуре  $T_c = 308$  К может быть рассмотрен как изоэнергетический переход с возможностью его активации, например, светом или электрическим полем [1]. Нестабильные кристаллическая и магнитная структуры существуют в интервале температур от  $T_f' \sim 240$  К до  $T_f \sim 350$  К.

При рассмотрении фазового перехода в MnAs следует учитывать не только вклад в энтропию от резкого изменения магнитного упорядочения, но и вклад в энтропию от трансформации кристаллической решетки. Следовательно, основные вклады в термодинамический потенциал, изменяющиеся при фазовом переходе первого рода в MnAs, обусловлены изменением как энергии обменного взаимодействия, так и энергии электронной и кристаллической подсистем вследствие структурной трансформации и магнитоупругого взаимодействия между кристаллической и магнитной подсистемами.

Из результатов данного исследования также следует, что выше температуры Кюри  $T_c$  образуется суперпарамагнитная структура из микро- и наноразмерных областей, внутри которых оси легкого намагничивания направлены по одной из кристаллографических осей, лежащих в базисной плоскости. При  $T > T_c$  эта структура разрушается в магнитном поле  $H > H_{cr}$  с образованием ферромагнитного упорядочения.

## Список литературы

- [1] Г.А. Говор, И.В. Семченко. *ЖЭТФ* **126**, 936 (2004).
- [2] D.D. Awschalom, R.K. Kawakami. *Nature* **408**, 923 (2000).
- [3] D.K. Young, J.A. Gupta, E. Johnston-Halperin, R. Epstein, Y. Kato, D.D. Awschalom. *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 275 (2002).
- [4] H. Wada, Y. Tanabe. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3302 (2001).
- [5] Г.А. Говор. *ФТТ* **28**, 1, 38 (1986).
- [6] A. Zieba, Y. Shapira, S. Foner. *Phys. Lett. A* **91**, 5, 243 (1982).
- [7] V.A. Chernenko, L. Wee, P.G. McCormic, R. Street. *J. Appl. Phys.* **85**, 11, 7833 (1999).
- [8] S. Haneda, N. Kazama, Y. Yamaguchi, H. Watanabe. *Phys. Soc. Jap.* **42**, 31 (1977).
- [9] L. Schwartz, E. Hall, G. Felcher. *J. Appl. Phys.* **42**, 1621 (1971).
- [10] K.U. Neumann, K. Ziebeck, F. Jewiss, L. Daweritz, K. Plog, A. Murani. *Physica B* **335**, 34 (2003).
- [11] E. Palacios, L. Tocado, R. Burriel, H. Wada. In: *Proc. of First IIF-IIR Int. Conf. on magnetic refrigeration at room temperature* / Ed. W. Egolf. Int. Institute of Refrigeration, Paris, France (2005). P. 185–192.
- [12] L. Tocado, E. Palacios, R. Burriel. *J. Appl. Phys.* **105**, 093 918 (2009).
- [13] L. Tocado, E. Palacios, R. Burriel. *J. Thermal Analys. Calorimetry* **84**, 213 (2006).
- [14] S. Gama, A. Coelho, A. de Campos, A. Carvalho, F. Gandra, P. Ranke, N. Oliveira. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 237 202 (2004).
- [15] K.A. Gschneidner, Jr., V.K. Pecharsky. In: *Intermetallic compounds. Principles and Practice* / Eds J.H. Westbrook, R.L. Fleischer, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, England (2002). V. 3. P. 519–539.
- [16] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin. *The magnetocaloric effect and its applications*. Institute of Physics Publ., Bristol (2003). 475 p.
- [17] G. Kido, H. Ido. *J. Magn. Magn. Mater.* **70**, 207 (1987).
- [18] I.F. Gribanov, E.A. Zavadski. *Phys. Status Solidi B* **142**, 559 (1987).
- [19] G.A. Govor. In: *Double exchange in Heusler alloys and related materials* / Ed. K. Baerner. Research Signpost. Trivandrum, Kerala, India (2007). P. 29–62.
- [20] Дж. Смарт. *Эффективное поле в теории магнетизма*. Пер. с англ. Мир, М. (1968). 271 с.
- [21] H.A. Lorentz. *Lecture on theoretical physics. V II. Thermodynamics*. Macmillan and C°, London (1927). 195 p.
- [22] N. Menjuk, J. Kafalas, K. Dwight, J. Goodenough. *Phys. Rev.* **177**, 942 (1969).
- [23] S. Das, J. Amaral, V. Amaral. *J. Phys. D* **43**, 152 002 (2010).
- [24] C. Bean, D. Rodbell. *Phys. Rev.* **126**, 104 (1962).
- [25] T. Goto, M. Bartashevich, K. Kondo, K. Terao, H. Yamada, H. Ido. *J. Alloys Comp.* **325**, 18 (2001).