

УДК 537.622.6

©1995

**СПИН-ПЕРЕОРИЕНТАЦИОННЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД
В СПЛАВАХ ОБОБЩЕННОЙ СИСТЕМЫ** **$Mn_{2-x}A_xSb_{1-y}B_y$ (A—Cu, Zn, Ni, Fe; B—As, Sn)***В.М.Рыжковский, В.П.Дымонт, И.Л.Пашковский*

Институт физики твердого тела и полупроводников

Академии наук Белоруссии,

220072, Минск, Белоруссия

(Поступила в Редакцию 2 февраля 1995 г.)

(В окончательной редакции 12 мая 1995 г.)

Исследовано влияние химического замещения атомов Mn и Sb в ферримагнитных твердых растворах $Mn_{2-x}A_xSb_{1-y}B_y$ (A—Cu, Zn, Ni, Fe; B—As, Sn) на температуру спин-переориентационного фазового перехода T_s . Полученные результаты обсуждаются на основе принятых представлений о природе магнитокристаллической анизотропии в Mn_2Sb и температурной зависимости ее компонентов.

Материалы структурного типа Cu_2Sb , к которым принадлежит соединение Mn_2Sb , отличаются большим разнообразием магнитных свойств, что в значительной степени связано с особенностями самой кристаллической структуры.

Эта тетрагональная слоистая структура (C38, пространственная группа $R4/nmm$) содержит два типа структурно-неэквивалентных положений, занимаемых атомами металла MI и MII — находящихся в тетраэдрическом и октаэдрическом окружении атомов Sb соответственно (рис. 1). Атомы металла образуют трехслойные блоки MII—MI—MII вдоль тетрагональной оси C. Взаимодействия магнитоактивных атомов внутри блоков и между ними очень чувствительны к межатомным расстояниям, углам связей и другим структурным параметрам, что при количественных и качественных вариациях химического состава, а также при внешних воздействиях (температура, давление) существенным образом изменяет магнитные свойства исходного материала.

Среди известных соединений названного структурного типа Mn_2Sb является единственным ферримагнетиком во всем температурном интервале магнитного упорядочения с $T_C = 550$ К. В некоторых твердых растворах замещения на основе матрицы Mn_2Sb происходит фазовый переход I рода из ферримагнитного в антиферромагнитное состояние ($\Phi \rightarrow A\Phi$), который является предметом неослабевающего внимания исследователей как оригинальный модельный переход «порядок—порядок», где изменение структурных параметров влечет за собой перестройку магнитной подсистемы [1–3].

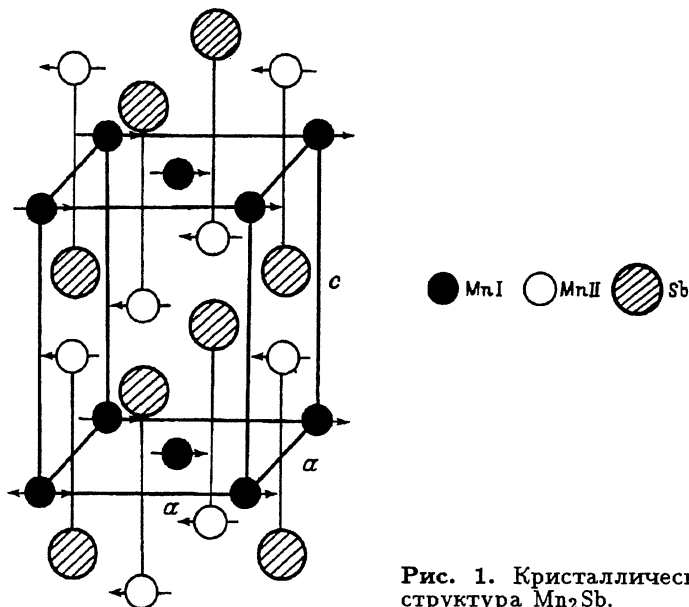


Рис. 1. Кристаллическая и магнитная структура Mn_2Sb .

В этих же материалах, включая исходное соединение Mn_2Sb , в определенном температурном интервале (как правило, при $T < 300$ К) происходит спин-переориентационный фазовый переход $\Phi^+ \rightarrow \Phi^-$ в ферримагнитном состоянии, связанный с разворотом атомных магнитных моментов из направления, параллельного оси C , в базисную плоскость решетки при понижении температуры.

Конечно, по своей природе и механизму реализации эти два фазовых перехода совершенно разные. Однако эксперимент, в частности исследование влияния давления на температуру превращения $\Phi^+ \rightarrow \Phi^-$ (T_s) [4,5], свидетельствует о непосредственной «причастности» кристаллической структуры и к этому типу магнитного фазового перехода.

В настоящей работе приводятся и обсуждаются результаты исследования влияния химического замещения атомов в матрице Mn_2Sb на температуру T_s спин-переориентационного перехода $\Phi^+ \rightarrow \Phi^-$.

1. Методика эксперимента

Температура T , определялась из зависимости $\mu = f(T)$ по резкому пику магнитной проницаемости μ при спин-переориентационном переходе. Индукционные измерения проводились с использованием традиционной методики. На рис. 2, *b* изображен характерный вид зависимости $\mu-T$ на примере сплава $Mn_{1,8}Cu_{0,2}Sb$.

Образцы получены методом прямого сплавления компонент в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим гомогенизирующим отжигом по технологии, описанной в [6]. Рентгенографическая аттестация образцов показала их однофазность с точностью до 2-3% (структура Cu_2Sb).

Перечень исследованных сплавов может быть представлен в виде обобщенной системы $Mn_{2-x}A_xSb_{1-y}B_y$ (A — Cu, Zn, Ni, Fe; B — As, Sn).

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 2,а представлены зависимости $T_s = f(x)$, полученные для различных сплавов обобщенной системы. Как видно из этого рисунка, характер изменения температуры перехода с увеличением содержания замещающего элемента в матрице Mn_2Sb для различных элементов существенно различен. Это различие касается как знака, так и величины изменения T_s .

Известно, что переходы, связанные с переориентацией магнитных моментов относительно кристаллографических осей решетки, определяются характером изменения энергии магнитокристаллической анизотропии. Для тетрагональных кристаллов энергия магнитной анизотропии описывается в общей форме выражением

$$E_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^4 \theta \cos \varphi, \quad (1)$$

где θ — угол между направлением вектора намагниченности и тетрагональной осью C ; φ — угол между компонентой намагниченности в базисной плоскости и осью A ; K_1, K_2, K_3 — константы анизотропии.

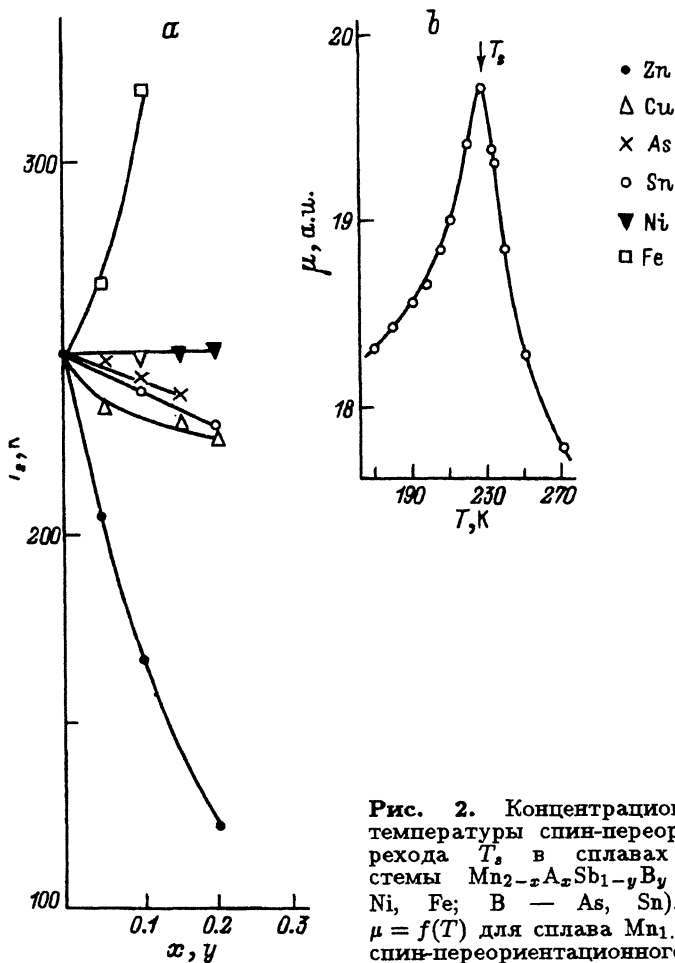


Рис. 2. Концентрационная зависимость температуры спин-переориентационного перехода T_s в сплавах обобщенной системы $Mn_{2-x}A_xSb_{1-y}B_y$ (A — Cu, Zn, Ni, Fe; B — As, Sn). б) Зависимость $\mu = f(T)$ для сплава $Mn_{1.8}Cu_{0.2}Sb$ в области спин-переориентационного перехода.

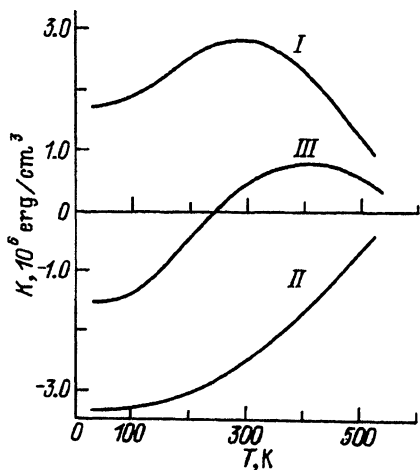


Рис. 3. Температурная зависимость энергии магнитной анизотропии в Mn_2Sb [7]. I — расчетная зависимость K^{cru} , II — расчетная зависимость K^{dip} , III — результирующая кривая $K_1 = f(T)$, полученная из расчета.

Как показано в [7], основной вклад в магнитную анизотропию Mn_2Sb вносит K_1 , имеющая максимальное значение $7.5 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}$ при 410 К. Значение K_2 очень мало по сравнению с K_1 , а магнитная анизотропия в базисной плоскости K_3 практически отсутствует. Аналогичное поведение констант анизотропии наблюдается также в твердых растворах $Mn_{2-x}Cr_xSb$. Таким образом, энергия магнитной анизотропии хорошо описывается одной константой первого порядка

$$E_a = K_1 \sin^2 \theta. \quad (2)$$

Расчеты температурной зависимости магнитной анизотропии, выполненные в [7] в приближении молекулярного поля, показали, что в Mn_2Sb имеются две основные компоненты энергии магнитной анизотропии K_1 : 1) энергия анизотропии K^{dip} , обусловленная диполь-дипольным взаимодействием; 2) одноионная анизотропия K^{cru} , связанная с эффектами кристаллического поля. Тонегава [8] независимо провел расчет температурной зависимости магнитной анизотропии в Mn_2Sb и пришел к выводам, аналогичным сделанным в [7].

Согласно расчетам, K^{cru} положительна и ее температурная зависимость имеет максимум, K^{dip} отрицательна и ее абсолютная величина монотонно убывает с ростом температуры. Результирующая зависимость $K_1 = f(T)$ представляет собой суперпозицию расчетных кривых $K^{cru} = f(T)$ и $K^{dip} = f(T)$ и хорошо соответствует эксперименту (рис. 3). Результаты расчетов дают основание считать, что при $T > T_s$ в энергии магнитной анизотропии превалирует K^{cru} , при $T < T_s$ определяющей величиной является K^{dip} . Показано также, что основной вклад в компоненты K^{cru} и K^{dip} вносит $K^{cru}(I)$ для MnI и $K^{dip}(I-I)$ между MnI и MnI соответственно. По данным [8], $K^{dip}(I-I) < 0$, $K^{dip}(II-II) > 0$, $K^{dip}(I-II) < 0$, однако по абсолютному значению $K^{dip}(I-I)$ существенно больше двух последних.

Энергия диполь-дипольного взаимодействия для подрешетки I может быть записана как

$$K^{\text{dip}}(\text{I-I}) = \frac{3}{4} N m_1^2 \sum_i (3z_i^2 - r_i^2) / r_i^5, \quad (3)$$

где N — число атомов на единицу объема, m — атомный магнитный момент, r_i — расстояние между исходным и i -м атомами I, z_i — проекция вектора \mathbf{r}_i на ось Z .

С другой стороны,

$$K^{\text{cry}}(\text{I}) = DS \left(S - \frac{1}{2} \right) \left[\frac{\sigma(T)}{\sigma(0)} \right]^n, \quad (4)$$

где S — спин атома I, D — параметр кристаллического поля, σ — намагниченность подрешетки I, коэффициент $n \cong 3$.

Поскольку энергия диполь-дипольного взаимодействия K^{dip} непосредственно связана с межатомными расстояниями, а K^{cry} нечувствительна к их изменению, влияние структуры на магнитную анизотропию реализуется в основном через K^{dip} .

Однако при объяснении характера концентрационной зависимости магнитной анизотропии в обобщенной системе $\text{Mn}_{2-x}\text{A}_x\text{Sb}_{1-y}\text{B}_y$ кроме изменений в K^{dip} за счет изменений структурных характеристик следует учитывать и другие факторы, влияющие на K^{dip} и K^{cry} , в частности величины магнитных моментов атомов в различных твердых растворах и их концентрационные и температурные изменения.

Как следует из полученных экспериментальных данных (рис. 2, б), в ряду исследованных твердых растворов температура спин-переориентационного перехода T_s при увеличении концентрации замещающего элемента наиболее резко изменяется в $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Sb}$ и $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Sb}$. Причем в первом случае T_s снижается при увеличении x , а во втором повышается.

С учетом изложенного выше качественно это может быть объяснено следующим образом. В отличие от других твердых растворов в $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Sb}$ рост концентрации Zn сопровождается увеличением параметра a и уменьшением параметра c , что в соответствии с (3) значительно снижает K^{dip} и резко сдвигает T_s в сторону низких температур. В случае $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Sb}$ параметры a и c при увеличении x изменяются противоположным образом. Кроме того, следует учесть, что немагнитные атомы Zn замещают Mn в подрешетке II, при малых концентрациях практически не влияя на магнитную подсистему I. В то время как атомы Fe замещают Mn в подрешетке I и, находясь в низкоспиновом состоянии ($m \cong 1\mu_B$), способны оказывать существенное влияние на ее магнитное состояние. В частности, это приводит к уменьшению K^{cry} , что вместе с действием структурных факторов через K^{dip} повышает температуру спиновой переориентации.

Аналогичный полуколичественный подход с использованием расчетно-теоретических соотношений и экспериментальных данных позволяет качественно обосновать поведение магнитной анизотропии и в других сплавах исследованной обобщенной системы.

В заключение отметим, что представленная интерпретация результатов проведена в рамках модели для магнитодиэлектрика, хотя исследованные материалы обладают проводимостью, близкой к металлической. Однако, так как все образцы имели примерно одинаковое удельное сопротивление ($3-4 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{см}$), которое при температуре спиновой переориентации не испытывает существенных изменений, при сравнительной полуколичественной оценке характера температурной зависимости магнитной анизотропии такой подход представляется правомочным.

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении μ - I -измерений Е.М.Гололобову и М.С.Пелуевскому, а также З.Л.Ерофеенко за подготовку некоторых образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь.

Список литературы

- [1] Bither T.A., Walter P.H., Cloud W.H., Swoboda T.J., Bierstedt B.E. *J. Appl. Phys.* **335**, 1346 (1962).
- [2] Kittel C. *Phys. Rev.* **120**, 335 (1960).
- [3] Ryzhkovskii V.M., Dymont V.P., Erofeenko Z.L. *Phys. Stat. Sol. (a)* **130**, 163 (1992).
- [4] Sirota N.N., Vasilev E.A., Makovetskii G.I., Govor G.A., Ryzhkovskii V.M. *Proc. Intern. Conf. on Magnetism (ICM-73)* (1974). V. III. P. 497.
- [5] Kanomata T., Ito T., Hasebe Y., Yoshida H., Kaneko T. *J. Magn. Mater.* **90**, 719 (1990).
- [6] Маковецкий Г.И., Рыжковский В.М., Дымонт В.П., Ерофеенко З.Л. *Изв. АН БССР. Сер. физ.-мат.* **4**, 98 (1981).
- [7] Darnell F.J., Cloud W.H., Jarrett H.S. *Phys. Rev.* **130**, 647 (1963).
- [8] Tonegawa T. *J. Phys. Soc. Jap.* **17**, 1398 (1962).