

© 1991

## КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ СИСТЕМЫ $\text{MnAs}_{1-x}\text{P}_x$

Г. А. Говор

Проведенные исследования структурных, магнитных и электрических свойств монокристаллов системы  $\text{MnAs}_{1-x}\text{P}_x$  ( $x \leq 0.2$ ) показали, что высокотемпературный фазовый переход 2-го рода на линии  $T_i$  является магнитным типа беспорядок—порядок, а последовательность структурно-магнитных фазовых переходов 1-го рода в температурном интервале от  $T_f=240$  К до  $T_i=350$  К определяется упорядочением статических смещений атомов и магнитных моментов. Установлено, что магнитное состояние вещества во многом определяется дефектностью кристаллов. Сильно дефектные кристаллы характеризуются изотропным ферромагнитным состоянием, а для «идеальных» характерно антиферромагнитное упорядочение с модулированным  $H_u$  и угловым  $C$  расположением магнитных моментов.

Исследование квазибинарных растворов системы  $\text{MnAs}_{1-x}\text{P}_x$  ( $x \leq 0.2$ ), построение магнитных и структурных диаграмм растворов представляет значительный интерес для понимания механизма и природы фазовых превращений в интерметаллических соединениях и сплавах. Наблюдаемые в указанных твердых растворах магнитоструктурные фазовые переходы сопровождаются аномально большими объемными и калорическими эффектами. В [1-7] результаты исследований системы  $\text{MnAs}_{1-x}\text{P}_x$  обобщены в виде магнитных и структурных фазовых диаграмм. Полученные здесь результаты во многом противоречивы и взаимоисключают друг друга. В то же время можно выделить некоторые общие наблюдаемые закономерности в поведении линий фазовых равновесий.

В высокотемпературной области выше линии  $T_i$  кристаллическая структура растворов системы  $\text{MnAs}_{1-x}\text{P}_x$  характеризуется как NiAs-типа. Магнитное состояние в этой области описывается как кюри-вейссовский парамагнетик.

При температуре  $T_i$  наблюдаются аномалии в ходе температурной зависимости магнитной восприимчивости [8-14]. Для экваториального соединения — арсенида марганца — значение этой температуры приближается к  $T_i=400$  К. С увеличением содержания фосфора наблюдается линейный рост значения этой температуры с коэффициентом  $dT_i/dx=6$  К/ат. %.

Предполагается, что на линии  $T_i$  происходит структурный переход с понижением симметрии кристаллической решетки типа  $\text{NiAs} \rightleftharpoons \text{MnP}$ . Однако исследования поликристаллов [8-14] не позволяют однозначно подтвердить структурный характер фазового перехода при температуре  $T_i$ . Напротив, как это следует из температурной зависимости параметра деформации  $\delta=(1-\varepsilon \sqrt{3} a) \cdot 100$  % [10], полученного из расщепления отдельных рентгеновских линий, температура перехода к структуре NiAs-типа для сплава  $\text{MnAs}_{0.9}\text{P}_{0.1}$  равна 350 К в отличие от  $T_i=450$  К.

Магнитное состояние сплавов ниже  $T_i$  рассматривается как неупорядоченное парамагнитное с аномальным характером изменения магнитной восприимчивости от температуры.

В [10-15] предполагается, что магнитный переход в упорядоченное состояние происходит на линии  $T_C$ ,  $T_N$ . Ниже этой линии магнитное

состояние для сплавов одного и того же состава может быть как ферромагнитным, так и антиферромагнитным с модулированным  $H_u$  или угловым  $C$  расположением магнитных моментов. По данным [8-14], для системы  $MnAs_{1-x}P_x$  ( $x \leq 0.2$ )  $T_c$ ,  $T_N=240 \pm 5$  К.

Исследование калорических свойств сплавов системы  $MnAs_{1-x}P_x$  ( $x \leq 0.2$ ) в [15-29] показало, что наряду с аномалиями теплоемкости в окрестности линий  $T_c$ ,  $T_N$  и  $T_f$  наблюдается дополнительный, третий, максимум теплоемкости в окрестности температур 300—500 К. Природа указанного максимума теплоемкости во многом остается неясной. Высказанное в [10] предположение о спиновом характере перехода типа высокий спин—низкий спин ( $T_{hi}$ ) пока не нашло достаточных подтверждений. Не наблюдалось в окрестности 350 К заметных аномалий в ходе изменения с температурой магнитных и структурных свойств поликристаллов системы  $MnAs_{1-x}P_x$  [20-23].

Неоднозначность трактовки фазового перехода на линии  $T_f$ , природы фазового перехода при  $T=350$  К и двойственного характера магнитного упорядочения ниже линии  $T_c$ ,  $T_N$  составили предмет изучения в данной статье.

## 1. Экспериментальные результаты

Монокристаллы квазибинарных растворов  $MnAs_{1-x}P_x$  ( $x \leq 0.2$ ) были получены методом Стокбаргера—Бриджмена [24, 25]. Из массивных блоков вырезались ориентированные диски  $\varnothing$  3—5 мм и высотой 1—2 мм, используемые в дальнейшем для магнитных исследований. Из того же монокристалла изготавливались образцы для рентгеновских исследований в виде цилиндров  $\varnothing$  0.1—0.2 мм и высотой до 2 мм, а также ориентированные вдоль и перпендикулярно оси  $C$  образцы для электрических измерений.

На рис. 1 приведены температурные зависимости параметров «идеального» монокристалла  $MnAs_{0.95}P_{0.05}$  с мозаичностью блоков не более 1—3', смещения атомов марганца с положения равновесия в структуре NiAs-типа  $z_{Mn}$  (3) и среднеквадратичных смещений атомов в базисной плоскости  $\bar{u}_s^2$  (4). Видно, что ниже температур  $T'_f=240$  К и выше  $T_f=350$  К не наблюдается изменений величин смещений атомов марганца с позиций равновесия их в структуре NiAs-типа. Переход из одного устойчивого состояния выше  $T_f$  со смещениями атомов марганца  $z_{Mn}=0.033 \pm 0.001$  в другое устойчивое ниже  $T'_f$  со смещениями  $z_{Mn}=0.051 \pm 0.001$  происходит в идеальном кристалле как последовательность фазовых переходов 1-го рода со скачкообразными изменениями при  $T'_f=240$  и  $T_f=350$  К и других температурах. Наблюдаемая последовательность фазовых переходов определяет аномальный характер изменения среднеквадратичных смещений  $\bar{u}_s^2$  в интервале температур  $T'_f—T_f$ . Происходит также изменение в температурном интервале от  $T'_f$  до  $T_f$  величины смещений атомов мышьяка из положения равновесия в структуре NiAs-типа от  $x_{As}=0.049 \pm 0.001$  до  $x_{As}=0.02 \pm 0.001$ . В отличие от характера смещений атомов марганца в последнем случае не наблюдалось квазистабильных состояний в интервале температур от  $T'_f$  до  $T_f$ .

В области температур выше  $T_f=350$  К кристаллическую структуру монокристаллов можно рассматривать как разупорядоченную NiAs-типа. В подобной структуре смещения атомов марганца  $z_{Mn}=0.023$  полностью неупорядочены. Представление о подобной структуре можно получить из рис. 2, где приведена базисная плоскость NiAs-типа. Переход к структуре типа MnP состоит во введении кристаллографических осей  $Y'$ ,  $Z'$  так, как это показано на рисунке. При температурах выше  $T_f=350$  К в исходной структуре происходит почти равновероятное смещение атомов марганца по трем кристаллографическим осям  $Z'$ ,  $Z''$  и  $Z'''$  вдоль направлений  $[00\bar{1}]$ ,  $[011]$  и  $[01\bar{1}]$  —  $P_1 : P_2 : P_3=0.4 : 0.3 : 0.3$ , где

$P_1$  — вероятность смещения атома марганца вдоль  $[00\bar{1}]$ ,  $P_2$  и  $P_3$  — то же вдоль направлений  $[011]$  и  $[01\bar{1}]$  соответственно. Атомы мышьяка при этом смещаются однонаправленно вдоль  $[100]$ . Подобную структуру можно рассматривать как структуру NiAs-типа только при условии, что величины статических смещений атомов сравнимы со значением амплитуды среднеквадратичных смещений  $x_{As}, z_{Mn} \leq \sqrt{u_s^2}$ . Последнее приводит к пол-

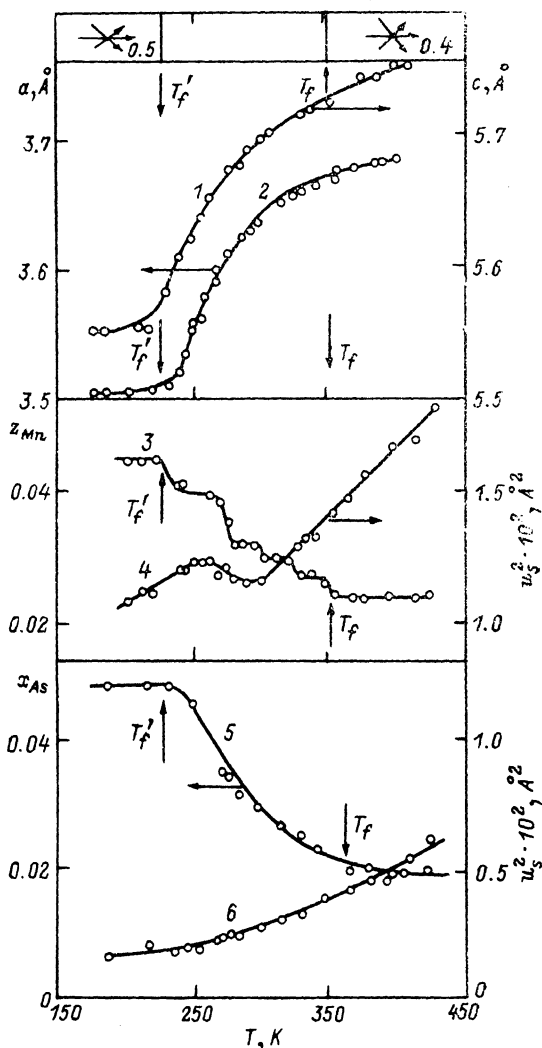


Рис. 1. Температурные зависимости для «идеального» монокристалла  $MnAs_{0.95}P_{0.06}$  с мозаичностью 1—3' параметров решетки  $a$  и  $c$  (1, 2), смещения атома марганца  $z_{Mn}$  с позиций равновесия в структуре NiAs-типа (3) и среднеквадратичных смещений атомов в базисной плоскости (4), смещений атомов мышьяка  $x_{As}$  (5) и  $u_s^2$  вдоль  $[100]$  (6).

ной симметрии интенсивностей рефлексов (060), (039) и (03 $\bar{9}$ ) (рис. 3; для монокристаллов  $MnAs_{0.94}P_{0.06}$  и  $MnAs_{0.89}P_{0.11}$  соответственно при  $T > 400$  K).

При  $T < T_f = 350$  K в переходной области между  $T_f = 350$  и  $T'_f = 240$  K для идеального кристалла наблюдается процесс упорядочения статических смещений вдоль  $[001]$ . Последнее приводит к уменьшению интенсивности рефлексов (039) и (03 $\bar{9}$ ) при сохранении интенсивности рефлекса (060). В области температур ниже  $T'_f = 240$  K в идеальных кристаллах образуется квазистабильная структура со смещениями атомов марганца вдоль направлений  $[00\bar{1}]$ ,  $[011]$  и  $[01\bar{1}]$  с соотношением вероятностей

$P_1 : P_2 : P_3 = 0.5 : 0.25 : 0.25$ . Для некоторых идеальных кристаллов имеет место фазовый переход при  $T \approx 150$  К с дальнейшим упорядочением смещений.

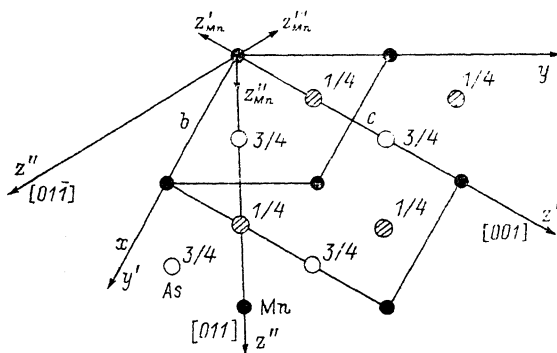


Рис. 2. Пробразование координат базиса при переходе типа NiAs—MnP .

С переходом к дефектным кристаллам с мозаичностью более  $10'$  фазовый переход в интервале от  $T'_f$  до  $T_f$  с упорядочением статических смещений становится почти непрерывным.

Для сильнодефектных кристаллов в интервале температур  $T_f \div T'_f$  не происходит заметного упорядочения статических смещений атомов

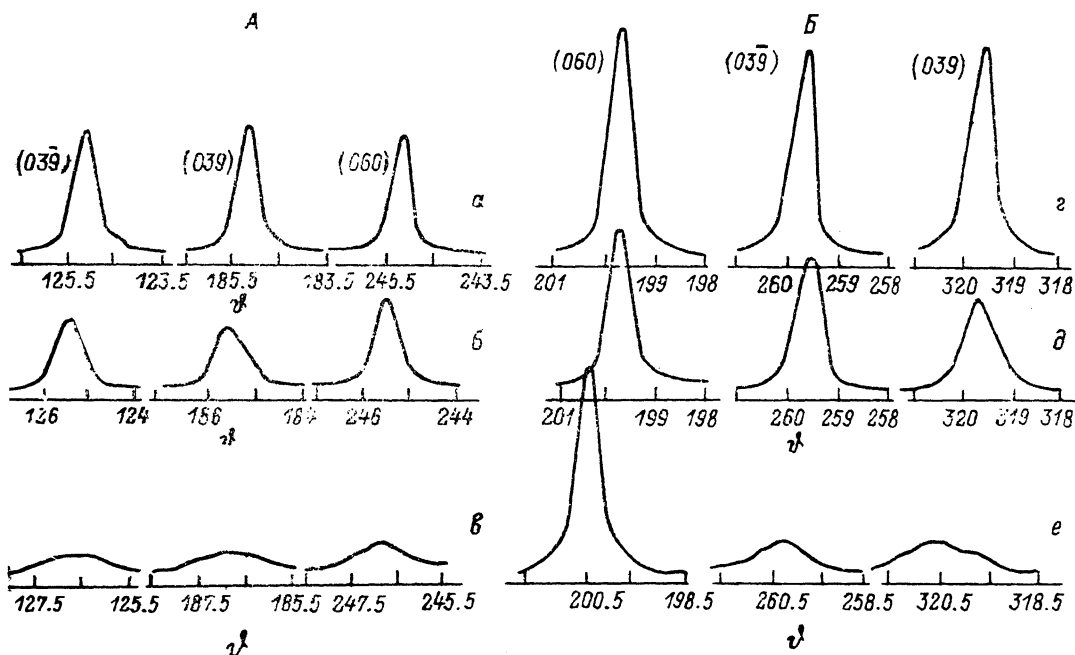


Рис. 3. Формы рефлексов (060), (039) и (039) и их изменения с температурой дефектного кристалла  $\text{MnAs}_{0.98}\text{P}_{0.11}$  (А) и «идеального» кристалла  $\text{MnAs}_{0.94}\text{P}_{0.06}$  (Б).

$T$ , К: а — 400; б, в — 293; е — 213; з — 417; е — 198.

марганца. Последнее приводит к образованию низкотемпературной неупорядоченной фазы, в которой, как это показано на рис. 3, рефлексы (060), (039) и (039) заметно уширяются и заметно снижается их интенсивность. В результате исходная дефектность образца определяет ту или иную кристаллическую структуру монокристаллов системы  $\text{MnAs}_{1-x}\text{P}_x$  при температурах ниже  $T'_f = 250$  К.

Ниже приведены результаты исследования магнитных свойств монокристаллов системы  $\text{MnAs}_{1-x}\text{P}_x$  ( $x \leq 0.2$ ). На рис. 4 приведены температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости раздробленного кристалла  $\text{MnAs}_{0.95}\text{P}_{0.05}$  до отжига (кривая 1) и после отжига (кривая 2). На кривых видны аномальные изменения  $1/\chi$ , определяющие температуру  $T_i$ . Из кривой 3 (рис. 4), представляющей собой температурную зависимость остаточной магнитной индукции, видно, что вплоть до значений температуры  $T_i$  существует магнитоупорядоченная фаза, что также подтверждается нелинейной полевой зависимостью остаточной магнитной индукции (рис. 4, кривая 4) в температурной области вплоть до  $T_i$ . Это показывает, что полное магнитное разупорядочение монокристаллов системы  $\text{MnAs}_{1-x}\text{P}_x$  ( $x \leq 0.2$ ) происходит при температуре  $T_i$ .

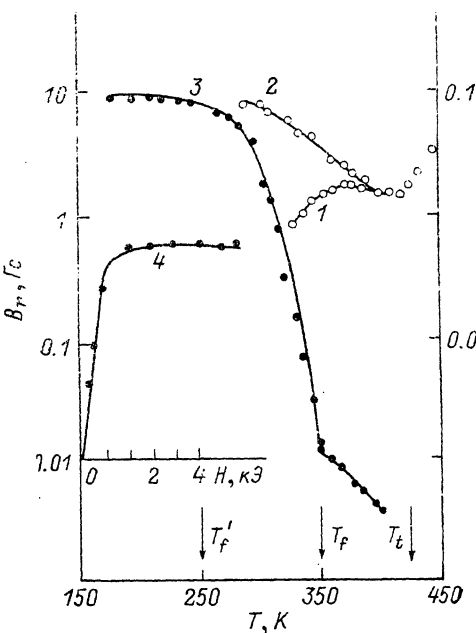


Рис. 4. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости  $1/\chi$  дефектного (1) и отожженного (2) раздробленного кристалла  $\text{MnAs}_{0.95}\text{P}_{0.05}$ , остаточной намагниченности монокристалла  $\text{MnAs}_{0.95}\text{P}_{0.05}$  (3) и полевая зависимость остаточной намагниченности при  $T = 350$  К (4).

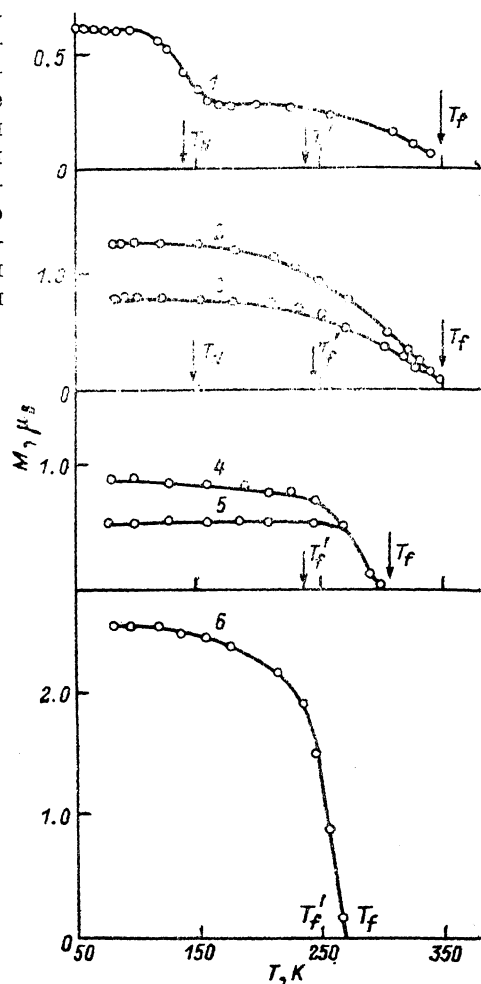


Рис. 5. Температурные зависимости намагниченности монокристаллов «идеального»  $\text{MnAs}_{0.91}\text{P}_{0.09}$  (1), дефектных  $\text{MnAs}_{0.95}\text{P}_{0.05}$  (2, 3),  $\text{MnAs}_{0.8}\text{P}_{0.2}$  (4, 5), сильнодефектного  $\text{MnAs}_{0.89}\text{P}_{0.11}$ ,  $\text{MnAs}_{0.5}\text{P}_{0.5}$  (6).

На рис. 5 приведена температурная зависимость намагниченности «идеального» монокристалла  $\text{MnAs}_{0.91}\text{P}_{0.09}$  и  $\text{MnAs}_{0.8}\text{P}_{0.2}$  (кривые 2, 3 и 4, 5 для легкого и трудного направлений намагничивания) и сильнодефектного монокристалла  $\text{MnAs}_{0.89}\text{P}_{0.11}$  (кривая 6). Видно, что с увеличением дефектности имеют место рост намагниченности кристаллов и уменьшение их анизотропии с переходом к квазиаморфному ферромагнетику в случае сильнодефектного кристалла (кривая 6). Все это позволяет считать магнитное состояние кристалла однозначно связанным с его кристаллической структурой — упорядочением статических смещений атомов марганца в решетке.

Приведенные выше результаты структурных и магнитных исследований позволяют представить диаграмму (рис. 6). Для всех монокристаллов выше  $T_t$  в кристаллической структуре смещения атомов марганца  $z_{Mn} = 0.023 \pm 0.001$  разупорядочены вдоль направлений  $[00\bar{1}]$ ,  $[01\bar{1}]$  и  $[0\bar{1}1]$  с соотношением вероятностей  $P_1 : P_2 : P_3 = 0.4 : 0.3 : 0.3$ . На линии  $T_t$  происходит образование магнитной частично упорядоченной модулированной структуры, для которой характерно отсутствие трансляционной симметрии вдоль  $[100]$ . При этом здесь сохраняется разупорядоченная кристаллическая структура с равновероятными смещениями атомов марганца. В результате фазовый переход на линии  $T_t$  рассматривается как магнитный: беспорядок — частичное упорядочение магнитных моментов. В области температур  $T_f \div T'_f$  для идеальных кристаллов имеет место струк-

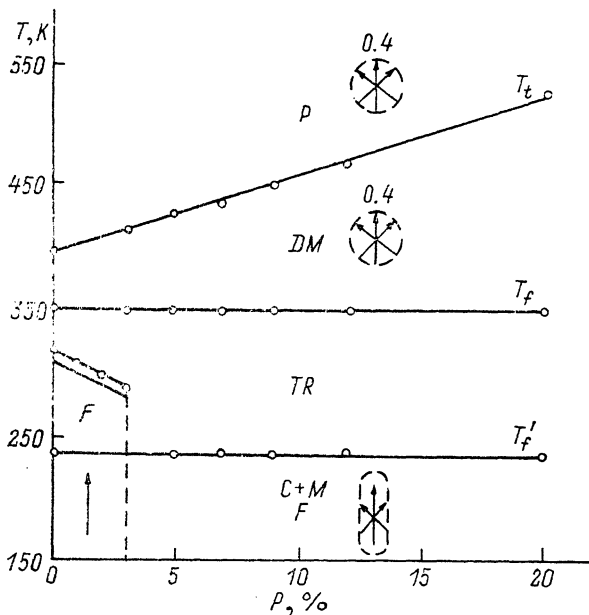


Рис. 6. Фазовая диаграмма системы монокристаллов  $MnAs_{1-x}P_x$ .

турный переход с упорядочением статических смещений атомов марганца и одновременным ростом их величины. Указанный фазовый переход можно рассматривать как последовательность фазовых переходов 1-го рода, первый из которых происходит при температуре  $T_f = 350$  К и последний при  $T'_f = 240$  К. Упорядочение статических смещений атомов марганца сопровождается ростом намагниченности в результате ориентации моментов в направлении  $[100]$  с образованием антиферромагнитной структуры с модулированным  $H_a$  и угловым расположением  $C$  магнитного момента в решетке. В случае сильнодефектных кристаллов не происходит упорядочения статических смещений ниже температуры  $T_t$ . Магнитное упорядочение для таких кристаллов изотропное ферромагнитное. В области составов  $x \leq 0.03$  статические смещения атомов в решетке минимальны ( $z_{Mn} = 0.01$ ,  $x_{As} = 0.008$ ) при одноосной упорядоченности. Магнитное состояние в этом случае ферромагнитное [26, 27]. В случае идеальных монокристаллов  $MnAs_{1-x}P_x$  ( $0.03 \leq x \leq 0.2$ ) возможно возникновение ниже температуры  $T'_f$  ферромагнитного состояния с минимальными искажениями решетки ( $x_{As} = 0.008$ ,  $z_{Mn} = 0.01$ ). При последующем структурном переходе вследствие значительных объемных изменений  $\Delta V/V_0 = 0.2$  кристалл разрушается.

В приближении теории фазовых переходов Ландау наблюдаемые в системе  $MnAs_{1-x}P_x$  фазовые переходы, при которых происходит упорядочение статических смещений атомов, изменение их величины и упорядочение магнитных моментов атомов в решетке, можно описать в трехпараметрическом приближении. В качестве основного параметра порядка можно рассмотреть параметр  $\eta$ , учитывающий изменение симметрии решетки при упорядочении статических смещений. В качестве дополнительных можно принять магнитный параметр порядка  $m$  и параметр порядка  $u$ , учитывающий изменение объема решетки. В результате уравнение для свободной энергии Гиббса в разложении Ландау можно записать в виде

$$G = G_0 + A\eta^2 + B^4\eta + Cu^2 + Du^4 + E\eta^2u^2 + Fm^2 + Mm^4 + H\eta^2m^2.$$

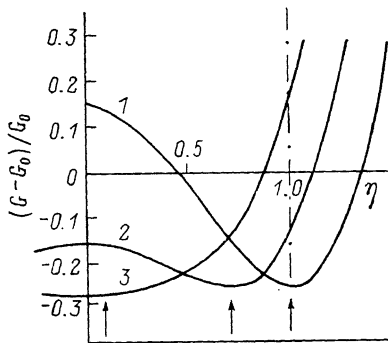


Рис. 7. Зависимость свободной энергии Гиббса от симметричного параметра  $b$  для ферромагнитной  $m^2=1$ , антиферромагнитной  $m^2=0.5$  (2) и разупорядоченной слоевой  $m^2=0.1$  (3) структур.

В вышеприведенное уравнение введены дополнительные члены, учитывающие влияние структурной симметрии на магнитное упорядочение и объемный параметр.

После определения значений коэффициентов в уравнении свободной энергии из граничных условий можно определить зависимость свободной энергии Гиббса от симметричного параметра  $\eta$  для ряда квазиустойчивых состояний: ферромагнитного упорядочения  $m^2=1$ , антиферромагнитной структуры  $H_a$  с модулированным характером упорядочения магнитных моментов  $m^2=0.5$  и разупорядоченной вдоль (100) модулированной структуры  $m^2=0.1$  (рис. 7). Видно из приведенных кривых, что значения свободной энергии Гиббса в минимумах для рассмотренных полиморфных модификаций примерно одинаковы. Последнее подтверждает экспериментальный факт о возможности существования в системе  $MnAs_{1-x}P_x$  ферромагнитного или антиферромагнитного состояний в зависимости от дефектности и последовательности в изменении внешних условий при получении того или иного состояния.

#### Список литературы

- [1] Roger A., Fruchart R. // Mater. Res. Bull. 1968. V. 3. P. 253—264.
- [2] Goodenough J. B., Ridley D. H., Newman W. A. // Proc. Inter. Conf. Magn. Nottingham. 1964. P. 542—549.
- [3] Zieba A., Haneda S., Yamaguchi Y., Watanabe H. // Phys. Stat. Sol. (a). 1979. V. 55. P. K27—K29.
- [4] Fjellvag H., Andersen A. F., Bärner K. // JMMM. 1984. V. 46. P. 29—31.
- [5] Haneda S., Yamaguchi Y., Watanabe H., Kazama N. // J. Phys. Soc. J. 1979. V. 46. P. 802—805.
- [6] Schitthy Th., Ruht Ch., Bärner K. // JMMM. 1986. V. 58. P. 280—286.
- [7] Haneda S., Kazama N., Yamaguchi A., Watanabe H. // J. Phys. Soc. J. 1977. V. 42. P. 31—37.
- [8] Haneda S., Kazama N., Yamaguchi Y., Watanabe H. // J. Phys. Soc. J. 1977. V. 42. P. 1212—1219.
- [9] Suzuki T., Ido H. // J. Phys. Soc. J. 1982. V. 51. P. 3149—3156.
- [10] Ido H. // J. Phys. Soc. J. 1968. V. 25. P. 1543—1547.
- [11] Hall E. L., Schwartz L. H., Felcher G. P., Ridley D. H. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. P. 939—942.
- [12] Bärner K. // JMMM. 1987. V. 71 P. 268—270.
- [13] Andersen A. F., Fjellvag H., Steinsvoll O., Kjekshus A., Stølen S., Bärner K. // JMMM. 1986. V. 62. P. 241—246.

- [14] Kjekshus A., Stølen S. // *J. Sol. State. Chem.* 1986. V. 64. P. 123—133.
- [15] Krokoszinski H. J., Santandrea C., Gmelin E., Bärner K. // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1982. V. 113. P. 185—188.
- [16] Fjellvag H., Grønvold F., Kjekshus A. and Stølen S. // *J. Phys. C: Solid. State. Phys.* 1987. V. 20. P. 3005—3010.
- [17] Labban K., Westrum E. F. // *J. Solid State Chemistry*. 1987. V. 70. P. 185—198.
- [18] Bärner K., Westrum E. F. // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1985. V. 132. P. 431—434.
- [19] Inhlemann J., Bärner K., Krokoshinski H. J., Gmelin E. // *Phys. Stat. Sol. (a)* 1985. V. 87. P. 279—282.
- [20] Berg H., Bärner K. // *JMMM*. 1977. V. 4. P. 69—76.
- [21] Fjellvag H., Kjekshus A., Stølen S. // *J. Solid State Chemistry*. 1986. V. 64. P. 123—133.
- [22] Berg H., Bärner K., Schröter W. // *Phil. Mag.* 1975. V. 31. P. 1049—1055.
- [23] Berg H. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1977. V. 40. P. 559.
- [24] Говор Г. А. // *ФТТ*. 1981. Т. 23. № 5. С. 1444—1447.
- [25] Говор Г. А. // *ФТТ*. 1986. Т. 28. № 1. С. 39—42.
- [26] Говор Г. А. // *ФТТ*. 1988. Т. 30. № 12. С. 3529—3535.
- [27] Govor G. A. // *JMMM*. 1986. V. 54—57. P. 1361—1362.
- [28] Govor G. A., Bärner K., Shünemann J. M. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1989. V. 113. P. 403—420.

Институт физики твердого тела  
и полупроводников АН Беларуси  
Минск

Поступило в Редакцию  
3 апреля 1991 г.

В окончательной редакции  
19 июня 1991 г.