

УДК 669.3.74 : 669.112.227.346.2

О ХАРАКТЕРЕ МАГНИТНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В СПЛАВАХ МЕДЬ—МАРГАНЕЦ

В. А. Черенков

Исследованы низкотемпературные магнитные фазы в сплавах медь—марганец: спиновое стекло, ближний и дальний антиферромагнитный порядок. Предложена магнитная фазовая диаграмма сплавов медь—марганец.

Интерес к сплавам медь—марганец вызван многообразием магнитных состояний и превращений в системе. Наряду с дальним антиферромагнитным порядком при большом содержании марганца ($C_{Mn} > 75$ ат.%) в медно-марганцевых сплавах реализуются фазы: спинового стекла, смесь фаз спинового стекла и антиферромагнетизма — микромагнетизм, мартенситная структура [1-3]. Смешиваемость фаз и их многообразие затрудняют построение магнитной фазовой диаграммы медно-марганцевых сплавов.

В задачу работы входит построение магнитной фазовой диаграммы сплавов медь—марганец в интервале концентрации марганца от 4 до 80 ат.%.

1. Образцы и техника эксперимента

Образцы представляли собой проволоку диаметром от 0.07 до 0.20 мм, цилиндры диаметром 2.5, высотой $h=10$ мм, фольгу толщиной от 20 до 200 мкм. Сплавы выплавляли в индукционной печи в вакууме $\sim 10^{-3}$ Па с разливкой под аргоном. Чистота применяемых металлов была не ниже 0.997. Сплавы исследовали в трех состояниях: 1) исходное состояние (ИС), после отжига при 800 °С в течение 1 ч в вакууме $\sim 10^{-2}$ Па с закалкой в воде; 2) антиферромагнитное упорядоченное, отжиг при 450 °С в течение 5 ч ИС; 3) термомагнитное обработанное (ТМО), отжиг ИС при 450 °С в течение 1 ч в магнитном поле $H=24 \cdot 10^4$ А/м с последующей закалкой в жидком азоте. В работе применялись методика скомпенсированного трансформатора для изучения магнитной восприимчивости, четырехточечный метод измерения электросопротивления, метод электронного парамагнитного резонанса. Подробно методики описаны в [4, 5].

2. Результаты и их обсуждение

В сплавах медь—марганец при содержании марганца менее 10 ат.% наблюдаются эффекты, характерные для спиновых стекол: максимумы магнитной восприимчивости в точке замерзания T_f , максимумы примесного сопротивления при $T=T_m$, гистерезисные явления, эффекты термомагнитной аккомодации, характерные зависимости интенсивности сигналов ЭПР от магнитного поля [1, 2, 4, 6].

На рис. 1 приведены температурные зависимости магнитной восприимчивости сплава Cu+8.1 ат.% Mn во внешних магнитных полях. Очевиден сильный сдвиг температуры замерзания T_f в магнитных полях в область низких температур с ростом величины внешнего магнитного поля. Так,

при $H=1$ кЭ $\Delta T_f \sim 2.6$ К при значении $T_f(0) \sim 40$ К. В то же время смещение температуры замерзания за счет изменения частоты переменного измерительного магнитного поля с 38 до 1200 Гц составило 0.2 К, т. е. $|\Delta T_f(\omega)| \ll |\Delta T_f(H)|$. Перечисленные черты поведения $\chi_\omega(T)$ характерны для типичных спиновых стекол [6]. Предварительное охлаждение образцов сплавов медь—марганец приводит к термодинамической стабилизации состояния спинового стекла; что проявляется в наличии характерного плато ниже температуры замерзания ($T < T_f$).

На вставке к рис. 1 приведены температурные зависимости интенсивности сигнала ЭПР сплавов медь—марганец ($C_{Mn} \leq 10$ ат. %). Температуры замерзания, найденные по кривым интенсивности сигнала ЭПР от

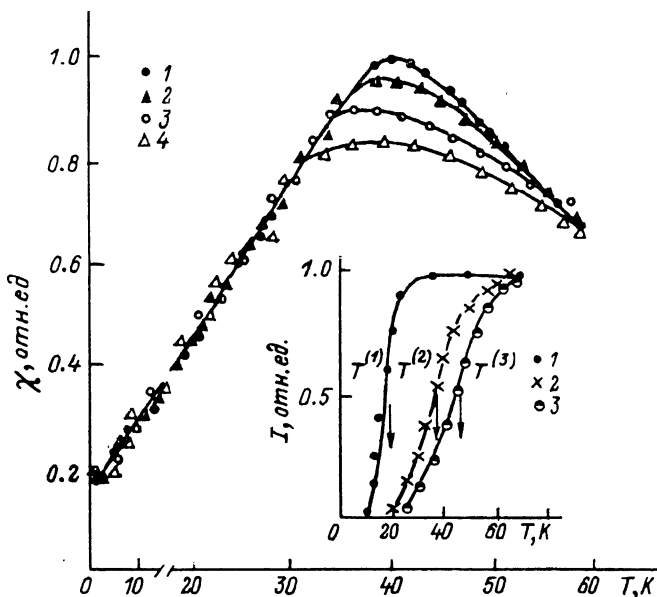


Рис. 1. Магнитная восприимчивость сплава $Cu+8.1$ ат. % Mn во внешнем магнитном поле.

$H, \text{ Э: } 1 - 2, 2 - 50, 3 - 60, 4 - 1000$. На вставке: температурные зависимости интенсивности сигнала ЭПР сплавов медь—марганец, (ат. % Mn): 1 — 4, 2 — 8.1, 3 — 10.

температуры $I(T)$, близки к значениям T_f , идентифицированным по максимумам магнитной восприимчивости [2, 4].

Для изучения состояния спинового стекла методом ЭПР нами ранее была предложена методика, аналогичная применяемой при исследовании термоостаточной намагниченности [2, 4, 7]. В основу методики ЭПР для исследования спиновых стекол положено явление зависимости содержания фазы спиновое стекло в веществе от величины внешнего магнитного поля. Перед помещением в резонатор спектрометра образцы «замораживали» до температуры кипения жидкого азота. Постоянное магнитное поле перед помещением образца в спектрометр выключали. Магнитное поле накладывали на образец только при достижении определенной температуры. Температура регистрации была значительно ниже точки замерзания спинового стекла. Точка перехода в состояние спинового стекла выбиралась как температура, при которой интенсивность сигнала ЭПР равнялась половине интенсивности при охлаждении в магнитном поле от 77.3 К до температуры регистрации.

Для всех исследованных сплавов медь—марганец характерен сдвиг g -фактора с увеличением концентрации примеси, причем $\Delta H(g) = kC$ при $C_{Mn} \leq 10$ ат. %. Нормированный сдвиг g -фактора $k = d[\Delta H(g)]/dc = 360$ Гс/ат. % Mn . Аналогичное смещение наблюдалось в [8] для сплавов медь—марганец при содержании марганца от 0.2 до 4 ат. %. Сдвиг g -фактора $Cu-Mn$ -сплавов гиперболически зависит от температуры, обращаясь

в нуль при $T = T_0$, величина которой возрастает с увеличением концентрации марганца, что объясняется возрастанием роли антиферромагнитного взаимодействия [8]. Действительно, при содержании марганца порядка 14 ат. % в спектрах ЭПР сплавов медь—марганец наряду с сигналом фазы спинового стекла появляется антиферромагнитный сигнал от ближнего антиферромагнитного упорядочения — фазы короткодействующего антиферромагнетизма (КАФ) [9]. Явление КАФ или скрытого антиферромагнетизма (САФ) введено Кондорским [10] для описания одновременного существования ферромагнитного и антиферромагнитного упорядочения в сплавах—инварах и связывалось с отрицательностью обменного интеграла $\mathcal{J}_{Mn-Mn} < 0$. В дальнейшем существование САФ или КАФ было доказано Кондорским с сотрудниками для сплавов медь—марганец [11].

Методами нейтронного поляризационного анализа в закаленных сплавах $Cu + (8 \div 75)$ ат. % Mn показано, что взаимодействие марганца с первыми

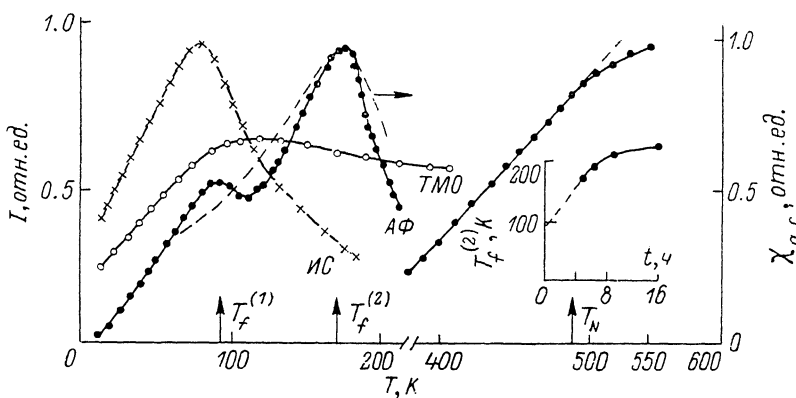


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивности сигнала ЭПР и магнитной восприимчивости для сплава $Cu + 45$ ат. % Mn . ИС — исходное состояние, АФ — антиферромагнитное состояние, ТМО — термомагнитное обработанное. На вставке: влияние длительности изотермического отжига при $450^\circ C$ на температуру микромагнитного перехода в сплаве $Cu + 45$ ат. % Mn .

ближайшими соседями антиферромагнитно, а со вторыми ферромагнитно [12]. Из кривых диффузного рассеяния установлено наличие ближнего магнитного порядка, которому отвечает диффузный максимум $\{2, 1, 0\}$ [13].

Состояние ближнего антиферромагнитного упорядочения характеризуется колоколообразной зависимостью интенсивности сигнала ЭПР от температуры (см. также [14]). В классической области КАФ $25 \text{ ат. \%} \leq C_{Mn} \leq 68 \text{ ат. \%}$ [11] в закаленных сплавах (ИС) максимумы интенсивности сигнала ЭПР наблюдаются при значениях температур, лежащих значительно ниже точек замерзания по Гиббсу [1]. Термообработка на магнитное упорядочение повышает температуру перехода до $T = T_f$ [15].

Типичные зависимости интенсивности сигнала ЭПР от температуры для антиферромагнитно упорядоченного сплава $Cu + 45$ ат. % Mn приведены на рис. 2. Здесь же показано поведение от температуры магнитной восприимчивости на переменном токе сплава того же состава. Отчетливо видны аномалии $I(T)$ в точке замерзания ($T_f^{(1)} \sim 90 \text{ K}$) и в точке перехода сплава из состояния спинового стекла в смешанную фазу спинового стекла и антиферромагнетизма ($T_f^{(2)} \sim 170 \text{ K}$). На вставке к рис. 2 приведено влияние длительности изотермического отжига при $450^\circ C$ на температуру $T_f^{(2)}$ для сплава $Cu + 45$ ат. % Mn . При этой же температуре на кривой температурной зависимости магнитной восприимчивости на переменном токе $\chi_{a.c.}(T)$ наблюдается максимум.

На кривых $I(T)$ при температурах $T_N \sim 470 \div 500 \text{ K}$ для сплавов $Cu + (32 \div 80)$ ат. % Mn видно резкое отклонение от линейности, что, по-видимому, связано с антиферромагнетизмом областей, сильно обогащенных марганцем (75—80 ат. % Mn) [3]. При содержании марганца ~ 22 ат. %

максимум $\chi_{a.c.}(T)$ реализуется при $T_f^{(1)}$, что, вероятно, обусловлено меньшей степенью смещения фаз спинового стекла и антиферромагнетизма.

Термомагнитная обработка подавляет переход при $T \sim T_f^{(2)}$, по-видимому, разрушая в медно-марганцевых сплавах ближний антиферромагнитный порядок.

При концентрации марганца $C_{Mn}=70$ ат.%, а также при $C_{Mn}=75$ ат.% амплитуда сигнала ЭПР практически не зависит от температуры, что указывает на существование в исследуемой системе магнитоупорядочивающих процессов.

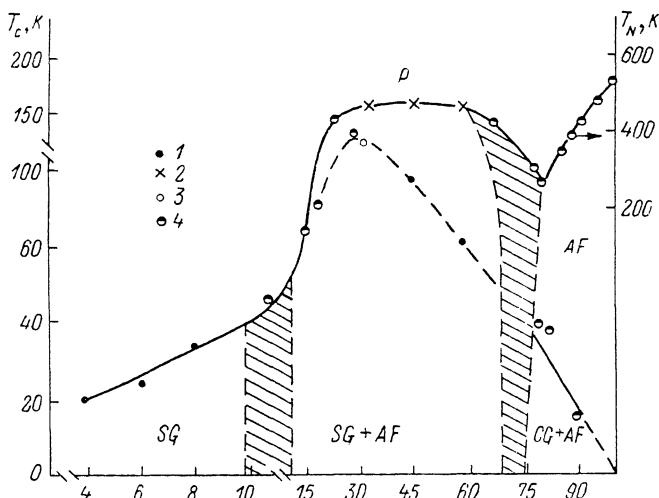


Рис. 3. Магнитная фазовая диаграмма сплавов медь—марганец.

Фазы: P — парамагнитная, SG — спиновое стекло, CG — кластерное стекло. T_c — точка фазового перехода, T_N — температура Нееля. 1 — ИС, 2 — АФ, 3 — по измерениям магнитной восприимчивости, 4 — [1, 11].

Покажем, что при содержании марганца менее концентрации, при которой происходит переход в микромагнитное состояние [16], возможен ближний антиферромагнитный порядок.

Существование ближнего антиферромагнитного порядка определяется следующими значениями параметров системы [16]: $\hat{m} \neq 0$, $g_{\parallel} \neq 0$, $g_{\perp} \neq 0$, где \hat{m} — локальная намагниченность, g_{\parallel} и g_{\perp} — параметры порядка параллельно и перпендикулярно H . Для модели Гайзенберга в приближении молекулярного поля, согласно [16],

$$\langle S_i^z \rangle = \hat{m} = \int dh_x P(h) (h_x/h) L(\beta h), \quad (1)$$

$$\langle S_i^z \rangle^2 = g_{\parallel} = \int dh_x P(h) (h_x/h)^2 L^2(\beta h), \quad (2)$$

$$\langle S_i^z \rangle^2 = g_{\perp} = \int dh_x P(h) [(h_x^2 + h_y^2)/h^2] L^2(\beta h), \quad (3)$$

$$P(h) = k \exp \left[-\frac{(h_x^2 + h_y^2)}{c\mathcal{J}_2 g_{\perp}} - \frac{(h_x - c\mathcal{J}_1 m)^2}{2c\mathcal{J}_2 g_{\parallel}} \right], \quad (4)$$

$$k = [(2\pi)^{3/2} c\mathcal{J}_2 g_{\perp} (c\mathcal{J}_2 g_{\parallel})^{1/2} / 2]^{-1}, \quad (5)$$

$$dh_v = dh_x dh_y dh_z, \quad (6)$$

[] — конфигурационное, \diamond — термодинамическое усреднение.

В случае слабых локальных полей ($h \ll 1$) при учете асимптотики $\mathcal{L}(x)$ — функции Ланжевена, функции распределения локальных полей $P(h)$ и функции ошибок $\Phi(x)$ получим следующие оценки:

$$g_{\perp}/h_{\perp} \leq 0(\overline{h_x^3 h_y^3}), m \sim 0(\sqrt{\overline{h_x h_y}/\overline{h_x}}), \quad (7), (8)$$

$$g_{\parallel} \sim 0(\sqrt{\overline{h_x}/\overline{h_x h_y}}), g_{\perp} \sim 0(\overline{h_x^2 h_y^3/h_y^3}), \quad (9), (10)$$

где \bar{h} — среднее значение локального магнитного поля при распределении вида $P(h)$ [16]. Из уравнений (7), (8) ясно, что при $c < c_1$ (см. [16]) $g_{\perp} \ll g_{\parallel}$ и намагниченность $m \sim 0$, т. е. при $\mathcal{J} < 0$ преобладает антиферромагнитное упорядочение, возможно зародышевый антиферромагнетизм, что подтверждается нейтронографическими исследованиями в сплавах медь—марганец [3, 7].

Проведенные исследования, а также анализ литературных данных позволяют уточнить качественные магнитные фазовые диаграммы сплавов медь—марганец, предложенные в работах Гиббса, Фастова и Шульги [1, 17] (рис. 3).

На рис. 3 приведена магнитная фазовая диаграмма для сплавов медь—марганец, на которой различаются фазы спинового стекла (SG), парамагнетизма (P), антиферромагнетизма (AF) и смешанной фазы кластерного стекла и антиферромагнетизма (CG+AF). Заштрихованные области на магнитной фазовой диаграмме соответствуют отсутствию определенного фазового перехода. При построении магнитной фазовой диаграммы сплавов медь—марганец нами использовались данные [7, 18]. Возможно, фаза CG+AF антиасперомагнитна, что требует для доказательства постановки новых экспериментов по нейтронографии и ЯГР.

Выражаю искреннюю благодарность А. В. Ведяеву за постоянный интерес к работе.

Л и т е р а т у р а

- [1] Gibbs P., Smith J. H. J. Magn. and Magn. Mater., 1980, vol. 15—18, N 1, p. 155—158.
- [2] Цапин А. И., Черенков В. А. ФММ, 1986, т. 61, № 3, с. 615—616.
- [3] Винтайкин Е. З., Дмитриев В. Б., Удовенко В. А. ФММ, 1985, т. 59, № 4, с. 742—745.
- [4] Ведяев А. В., Черенков В. А. ЖЭТФ, 1982, т. 82, № 2, с. 498—503; 1986, т. 91, № 6 (12), с. 2110—2119.
- [5] Цапин А. И., Черенков В. А., Бурбаев Д. Ш., Хангулов С. В. ФНТ, 1982, т. 8, № 2, с. 518—522.
- [6] Huang C. V. J. Magn. and Magn. Mater., 1985, vol. 51, N 1—3, p. 1—74.
- [7] Цапин А. И., Черенков В. А. ФНТ, 1985, т. 11, № 1, с. 69—72.
- [8] Okuda H., Date M. J. Phys. Soc. Jap., 1969, vol. 27, N 4, p. 839—849.
- [9] Beek P. A. Prog. Mater. Sci., 1978, vol. 23, p. 1—49.
- [10] Кондорский Е. И. ЖЭТФ, 1959, т. 37, № 6, с. 1819—1820.
- [11] Кондорский Е. И., Галкина О. С., Джуракулов А. ЖЭТФ, 1973, т. 65, № 6, с. 2309—2314.
- [12] Davis J. R., Burke S. H., Rainford B. R. J. Magn. and Magn. Mater., 1980, vol. 15—18, N 1, p. 151—152.
- [13] Harders T. M., Hiks T. Y., Smith J. H. J. Phys. F, 1983, vol. 13, N 6, p. 1263—1279.
- [14] Griffiths D. Proc. Phys. Soc., 1967, vol. 90, N 3, p. 707—713.
- [15] Gibbs P. Thesis of Monash Univ. (Australia), 1979, p. 1—13.
- [16] Chaudhury D., Harders T. H., Makerjee A., Gibbs P. Sol. St. Commun., 1986, vol. 57, N 8, p. 603—605.
- [17] Фастов Ю. Н., Шульга Ю. Н. Сплавы с высокими демпфирующими свойствами. М.: Металлургия, 1973. 226 с.
- [18] Gibbs P., Harders T. M., Smith J. H. J. Phys. F: Met. Phys., 1985, vol. 15, N 1, p. 213—223.

ВНИИМС
Москва

Поступило в Редакцию
3 мая 1988 г.