

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ДВУХПОДРЕШЕТОЧНЫХ МАГНЕТИКАХ НА ОСНОВЕ ФОСФИДА ЖЕЛЕЗА

Л. И. Медведева, С. И. Харцев

Изучены температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости монокристаллических образцов систем $\text{Fe}_{2-\epsilon}\text{P}$ ($0 \leq \epsilon \leq 0.11$) и $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ ($0 \leq x \leq 0.025$) в температурном интервале 4.2—300 К и под давлением до 12 кбар. Построены $T-\epsilon$ и $T-x$ фазовые диаграммы при различных внешних давлениях. Показано, что одновременное использование эффектов нестехиометрии (или легирования марганцем) и давления приводит к существенному изменению картины магнитных фазовых переходов в фосфиде железа.

Полученная экспериментально картина обсуждается при учете наличия конкурирующих обменных взаимодействий разных знаков внутри и между магнитными подрешетками, образованными двумя сортами магнитных атомов, в рамках флуктуационной теории фазовых переходов.

Двухподрешеточные магнетики — интересный объект для исследования магнитных фазовых превращений как системы, демонстрирующие сложное и разнообразное критическое поведение. Одной из таких систем является фосфид железа Fe_2P , обладающий гексагональной кристаллической структурой и содержащий в элементарной ячейке два кристаллографически неэквивалентных сорта атомов железа Fe_1 и Fe_2 [1] с разными магнитными моментами ($\mu = 0.9 \mu_B$ и $\mu_2 = 1.7 \mu_B$ [2]). Это вещество изучалось многими авторами (см., например, [3-4]), однако картина магнитных фазовых переходов (ФП) понята далеко не полностью.

В основном состоянии Fe_2P — ферромагнетик (ФМ) [4], при повышении температуры переходящий в парамагнитное (ПМ) состояние через промежуточную неколлинеарную структуру (MM_1) [6]. Под действием внешнего давления температурная область существования фазы MM_1 сужается [7], и в области давлений $P \approx 3.5$ кбар эта фаза исчезает, так что с понижением температуры переход из парамагнитной происходит непосредственно в ферромагнитную фазу. С увеличением давления переход вновь расщепляется на два: система при охлаждении из ПМ попадает в состояние с длиннопериодической несоизмеримой спиральной структурой [8] (эту фазу обозначим MM_2) и лишь затем переходит в ФМ фазу [7].

Исследование промежуточных упорядоченных фаз представляет значительный интерес, однако их изучение затруднено: в случае фазы MM_1 — узостью температурного интервала ее реализации и энергетической близостью к ФМ состоянию, а в случае MM_2 фазы — необходимостью использования довольно высоких давлений для получения достаточно широкой области ее стабильности [8]. Что касается фазы MM_2 , то, как показано ранее [9], ее стабилизации, помимо давления, способствует отклонение от стехиометричного состава Fe_2P за счет дефицита железа, а также замещение атомов Fe атомами марганца. Использование этих факторов расширяет экспериментальные возможности ее исследования.

1. Экспериментальные результаты

Монокристаллические образцы систем Fe_{2-x}P и $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ получены методом, описанным в [3]. Исследования температурной зависимости начальной восприимчивости проводились в температурном интервале 4.2—300 К под давлением до 12 кбар с использованием индукционной методики. Измерения проведены в полях 1—10 Э при частоте 1 кГц и при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ (ось \mathbf{c} гексагональной решетки соответствует направлению легкого намагничивания).

Изменение магнитного состояния исследуемых образцов с температурой отражается аномалиями на кривых температурных зависимостей вос-

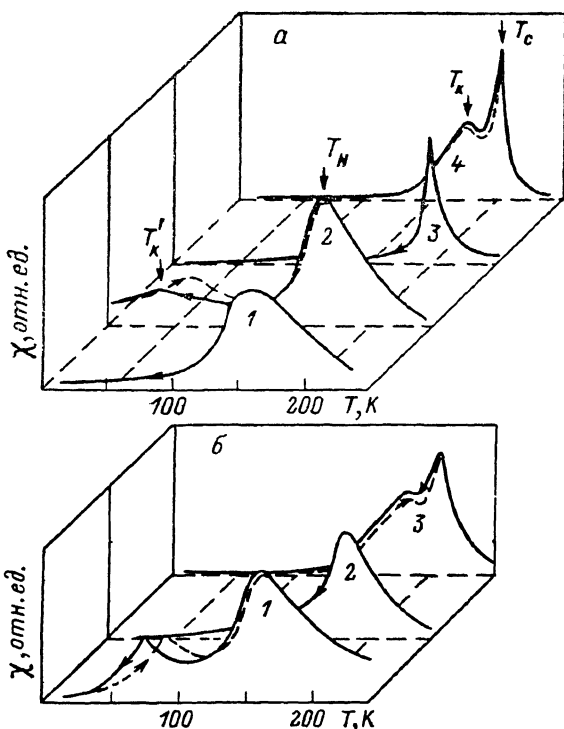


Рис. 1. Температурные зависимости восприимчивости систем Fe_{2-x}P (а) и $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ (б). $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$.

а: 1 — $\epsilon=0.11$, 2 — 0.06, 3 — 0.034, 4 — 0.016; б: 1 — $x=0.025$, 2 — 0.02, 3 — 0.01.

приимчивости $\chi(T)$. Температурный ход начальной восприимчивости (рис. 1) и соединений Fe_{2-x}P и $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ при этом демонстрирует сильную зависимость как от параметра нестехиометрии ϵ (а), так и от x (б). При малых ϵ (или x) зависимость $\chi(T)$ типична для образцов с формулой, близкой к идеальной, — Fe_2P [6, 7]: хорошо разрешимый пик восприимчивости при T_C , соответствующий переходу ПМ—ММ₁, и более размытый максимум при T_K (переход ММ₁—ФМ), который вследствие близости этих двух критических температур проявляется при полях, несколько больших 1 Э (чем ближе T_C к T_K , тем выше значение этого поля). Именно с этим обстоятельством связано значение амплитуды измерительного поля $H=4$ Э для кривых $\chi(T)$ на рис. 1, а, б, хотя все измерения проведены в полях вплоть до минимального — 1 Э. С ростом как ϵ , так и x T_C понижается гораздо быстрее, чем T_N , что приводит к тому, что при некоторых значениях параметров $\epsilon \geq \epsilon_{K1}$ и $x \geq x_{K1}$ во всем интервале полей разрешается один пик χ , т. е. ПМ состояние непосредственно переходит в ФМ. При дальнейшем росте параметров (ϵ до ϵ'_{K1} и x до x'_{K1}) вновь на кривых $\chi(T)$ наблюдается два пика — при T_N и T'_K . Пик при T_N соответствует переходу в не-

коллинеарную структуру с метамагнитным поведением в поле, тогда как пик при T'_K — переходу в ФМ структуру. Вследствие быстрого падения T'_K с ϵ и x и слабой зависимости как $T_N(\epsilon)$, так и $T_N(x)$ при некоторых значениях $\epsilon \geq \epsilon_{K_2}$ и $x \geq x_{K_2}$ на кривых $\chi(T)$ наблюдается лишь один максимум — при T_N , т. е. магнитная структура с температурой упорядочения T_N остается стабильной вплоть до 4.2 К.

Под давлением прослеживается эволюция характерного вида кривых $\chi(T)$: их изменения с давлением для $\epsilon=0$ и $x=0$, с одной стороны, и при увеличении параметров ϵ и x , но нулевом внешнем давлении, с другой стороны, аналогичны. Зависимости $\chi(T)$ под давлением для различных значений ϵ изображены на рис. 2, а—в (для системы $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ поведение $\chi(T)$ с ростом P и x изменяется аналогично). На основании результатов измерений температурных зависимостей восприимчивости построены $T-\epsilon$ и $T-x$ диаграммы систем $\text{Fe}_{2-\epsilon}\text{P}$ и $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ соответственно при

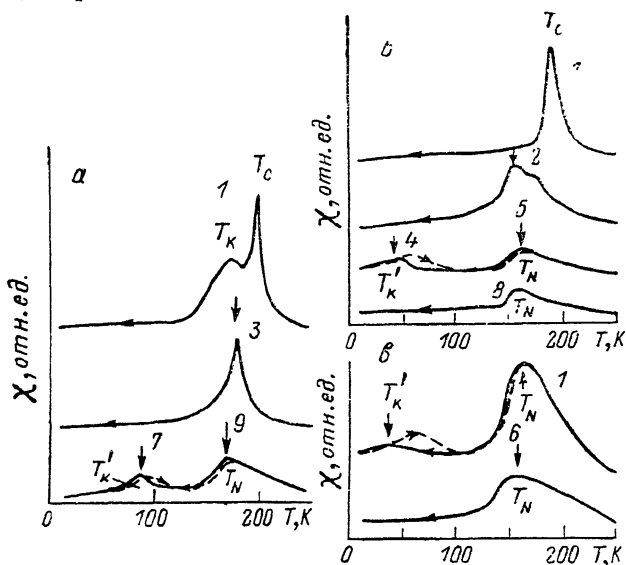


Рис. 2. Температурные зависимости восприимчивости образцов системы $\text{Fe}_{2-\epsilon}\text{P}$ при различных внешних давлениях (кбар): 0 (1), 3.5 (2), 4.8 (3), 8.4 (4), 9.1 (5), 9.4 (6), 10.8 (7), 11 (8), 11.4 (9).

а — $\epsilon=0.016$, б — 0.034, в — 0.06.

различных P (рис. 3, б, в), откуда видно, что концентрационные фазовые диаграммы $T-\epsilon$ и $T-x$ при отсутствии внешнего давления аналогичны $T-P$ диаграмме Fe_2P (рис. 3, а). Характерные особенности этих диаграмм следующие.

1. В некоторых областях фазовых диаграмм $T-P$, $T-\epsilon$ и $T-x$ в интервале температур $T_c \leq T \leq T_K$ и параметров $0 \leq P \leq P_{K_1}$, $0 \leq \epsilon \leq \epsilon_{K_1}$, $0 \leq x \leq x_{K_1}$ существуют промежуточные фазы MM_1 .

2. При значениях параметров $\epsilon_{K_1} \leq \epsilon \leq \epsilon'_{K_1}$, $x_{K_1} \leq x \leq x'_{K_1}$ и $P_{K_1} \leq P \leq P'_{K_1}$ переход ПМ—ФМ реализуется непосредственно, без промежуточной фазы. Точное определение критических значений затруднено из-за невозможности разделения пиков на $\chi(T)$ в некотором интервале значений параметров (как, например, на рис. 2, б кривая $\chi(T)$ при $P=3.6$ кбар).

3. При значениях параметров выше критических: $\epsilon > \epsilon'_{K_1} \approx 0.035$, $x > x'_{K_1} \approx 0.021$, $P > P'_{K_1} \approx 5.5$ кбар стабилизируется MM_2 фаза.

4. Давление понижает критические значения параметров ϵ и x , приводя к существенному искажению фазовых диаграмм. Уже при $P \approx 4$ кбар в обоих случаях $\text{Fe}_{2-\epsilon}\text{P}$ и $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ переход из ПМ в ФМ фазу осуществляется без промежуточного состояния, тогда как при $P=10$ кбар ФМ фазе по температуре предшествует MM_2 фаза.

Помимо определения областей стабильности различных магнитных состояний в Fe_{2-x}P и $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$ и изменения этих областей под давлением, очень важна также информация о роде перехода между фазами. Известно, что ФП при T_c — это переход 1-го рода [3, 4]. С другой стороны, измерения $\chi(T)$ дают для него критический индекс $\gamma = 1.32 \pm 0.05$ вплоть до $T = T_c + 50^\circ$ с дальнейшим кроссовером к среднеполевому поведению. Это дает основание полагать, что здесь существенно взаимодействие развитых критических флуктуаций, приводящее к флуктуационному срыву непрерывного ФП ПМ— MM_1 в переход 1-го рода. Оба перехода в ФМ фазу из MM_1 и из MM_2 состояний также являются скачкообразными, что следует из температурного гистерезиса в области T_K и T'_K , показанного на некоторых кривых $\chi(T)$ (например, для образца с $\epsilon = 0.016$ и 0.06 (рис. 1, а) или для составов с $x = 0.01$ и 0.025 (рис. 1, б). Что касается рода перехода ПМ— MM_2 , то наблюдаемый нами на кривых $\chi(T)$ гистерезис дает основание полагать, что этот переход также скорее всего является скачкообразным.

2. Обсуждение результатов

Полученная экспериментально картина фазовых превращений в Fe_2P может быть понята при учете флуктуационных эффектов в двухподрешеточных магнетиках. В работе [10] показано, что для них эффективный

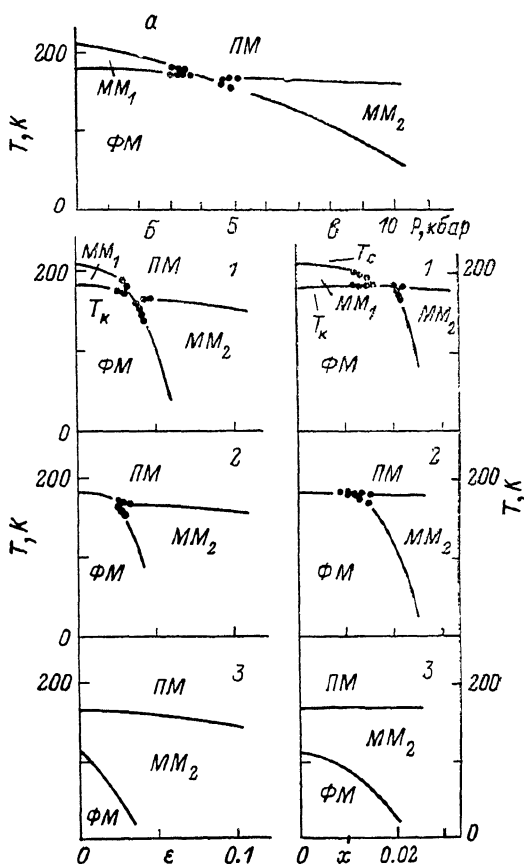


Рис. 3. Магнитные фазовые диаграммы соединений на основе фосфида железа. T — P диаграмма Fe_{2-x}P (а), T — ϵ диаграмма Fe_{2-x}P (б), T — x диаграмма $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$. (в).

P , кбар: 1 — 0, 2 — 4, 3 — 10.

обменный интеграл имеет три максимума в зоне Бриллюэна, в результате чего соответствующий функционал Гинзбурга—Ландау будет содержать связанные параметры порядка и непрерывный ФП может расщепиться на два ФП 1-го рода. В Fe_2P обменные интегралы J_{11} и J_{22} в подрешетках Fe_1 и Fe_2 отрицательны, межподрешеточный же обменный интеграл $J_{12} > 0$, причем $2J_{12} > |J_{11}| > |J_{22}|$ [11]. При таких условиях эффективный обменный интеграл будет содержать абсолютный максимум в центре зоны Бриллюэна (он соответствует ферромагнитному упорядочению) и два максимума в точках общего положения (соответствующие им магнитные структуры несоизмеримы с кристаллической решеткой). Один из двух последних максимумов имеет относительную интенсивность $|J_{22}|/2J_{12} \ll 1$ и оказывается несущественным для критического поведения. Согласно [10], в такой системе фазовый переход в ФМ состояние может произойти не из ПМ фазы, а через промежуточную структуру, причем оба перехода будут скачкообразными. Приведенный механизм объясняет скачкообразное возникновение фазы MM_1 в Fe_2P при понижении температуры. В его пользу также свидетельствует величина критического

индекса $\gamma=1.32$, отражающая существенную роль флуктуаций при рассматриваемых фазовых превращениях.

Уменьшение области существования фазы MM_1 в Fe_2P и замена ее фазой MM_2 при увеличении давления можно понять, предположив, что с возрастанием давления расвет и величина J_{22}/J_{11} . При этом на фазовом портрете уравнений ренормализационной группы для вершин функционала, описывающего рассматриваемый ФП, точка, изображающая стартовые значения этих вершин, при увеличении давления приближается к сепаратрисе, отделяющей область затравочных параметров функционала, из которой происходит непрерывный фазовый переход (см. [10]). В этой ситуации, очевидно, температурная область существования фазы MM_1 с давлением будет сужаться и затем исчезнет. При дальнейшем росте P неравенство $|J_{11}| > |J_{22}|$ сменится на обратное, структура упорядоченной фазы будет определяться новым максимумом Фурье-образа обменного интеграла и, следовательно, переход в ФМ состояние будет происходить через новую промежуточную фазу — MM_2 .

Приведенная выше картина фазовых переходов оказывается аналогичной (хотя и вызываемой несколько иными причинами) ситуации, когда в Fe_2P появляются вакансии. При этом не столь важно, истинные ли это вакансии, вызванные дефицитом определенных атомов в решетке, как в $Fe_{2-x}P$, либо магнитные вакансии, обусловленные замещением атомов Fe атомами Mn , которые в $(Fe_{1-x}Mn_x)_2P$ не несут магнитного момента [1]. Важно лишь то, что в обоих случаях в системе оказывается недостаток атомов Fe_2 [1], т. е. вакансии появляются в подрешетке с более слабым обменом. Согласно [12], условия появления флуктуационно-индуцированных ФП 1-го рода в неоднородных системах со связанными параметрами порядка оказываются более жесткими, чем в однородных. Поэтому, легируя образец или создавая в нем вакансии, можно добиться исчезновения аномальных, с точки зрения теории Ландау, промежуточных фаз. Именно такая ситуация и наблюдается в обсуждаемом эксперименте, где при легировании или отклонении от стехиометрии температурный интервал реализации фазы MM_1 быстро уменьшается, а затем и вовсе исчезает. С другой стороны, магнитные вакансии образуются только в подрешетке Fe_2 , обуславливая эффективное уменьшение интеграла J_{22} и межподрешеточного взаимодействия J_{12} , величина же J_{11} практически не изменяется. Таким образом, эффективная величина J_{12} приближается к J_{11} , что приводит к сближению (по высоте) максимумов эффективного обменного интеграла в зоне Бриллюэна. При этом условия образования аномальной промежуточной фазы опять улучшаются и естественно снова ожидать расщепления фазового превращения в ФМ состояние на два перехода 1-го рода.

Ясно, что приложенное внешнее давление принципиально не изменит описанную картину последовательности ФП в легированном или нестехиометричном фосфиде железа, хотя характеристики упорядоченных фаз в присутствии давления и без него могут отличаться.

Авторы признательны А. А. Лисянскому за полезные обсуждения и ценные замечания, С. С. Зваде — за помощь в проведении эксперимента.

Л и т е р а т у р а

- [1] Fruchart R., Roger A., Senateur J. P. // J. Appl. Phys. 1969. V. 40, N 3. P. 1250—1257.
- [2] Fujii H., Komura S., Takeda T. et al. // J. Phys. Soc. Jap. 1979. V. 46. N 5. P. 1616—1621.
- [3] Fujii H., Hokabe T., Kamagachi T., Okamoto T. // J. Phys. Soc. Jap. 1977. V. 43. N 1. P. 41—46.
- [4] Lundgren A., Tamohamed G., Beckman O. et al. // Phys. Scripta. 1978. V. 17. N 1. P. 39—48.
- [5] Wappling R., Haggström L., Ericsson T. et al. // J. Sol. St. Chem. 1975. V. 13. N 1. P. 258—271.
- [6] Завадский Э. А., Медведева Л. И., Филиппов А. Э., Вальков В. И. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 1. С. 247—249.

- [7] Zavadskii E. A., Medvedeva L. I., Filippov A. E. // JMMM. 1984. V. 43. N 1. P. 53—58.
- [8] Kadomatsu H., Isoda M., Tohma K. et al. // J. Phys. Soc. Jap. 1985. V. 54. N 7. P. 2690—2699.
- [9] Звада С. С., Медведева Л. И., Сиваченко А. П., Харцев С. И. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 8. С. 2496—2498.
- [10] Иванченко Ю. М., Лисянский А. А., Филиппов А. Э. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 4. С. 1087—1093.
- [11] Fujii H., Okamoto F. // J. Phys. Soc. Jap. 1980. V. 49. N 1. P. 419—420.
- [12] Лисянский А. А., Филиппов А. Э. // УФЖ. 1987. Т. 32. № 4. С. 626—634.

Донецкий физико-технический
институт АН УССР
Донецк

Поступило в Редакцию
2 февраля 1988 г.
В окончательной редакции
5 июля 1988 г.