

01,05,07,15

Особенность удельного сопротивления и изотермической намагниченности арсенида марганца при высоком давлении

© Т.Р. Арсланов¹, Л.Н. Ханов¹, Г.Г. Ашуров¹, А.И. Риль²

¹ Институт физики им. Х.И. Амирханова, Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН, Махачкала, Россия

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

E-mail: arslanovt@gmail.com

Поступила в Редакцию 22 сентября 2023 г.

В окончательной редакции 29 ноября 2023 г.

Принята к публикации 30 ноября 2023 г.

Представлено экспериментальное исследование удельного сопротивления и изотермической намагниченности объемного кристалла MnAs при гидростатическом давлении с целью развития его магнитной фазовой диаграммы температура-давление (P - T). На барических зависимостях удельного сопротивления $\rho(P)$ и намагниченности $M(P)$ при $P > 2.3$ ГПа выявлены признаки ферромагнитной фазы MnAs, отличной от исходной гексагональной. Полученные результаты подтверждают выводы предшествующих нейтронных исследований других авторов о формировании ферромагнитной фазы MnAs с орторомбической структурой выше давлений 2 ГПа. Показано, что в области комнатной температуры и в диапазоне высоких давлений до 8.5 ГПа данная фаза остаётся стабильной.

Ключевые слова: арсенид марганца, намагниченность, магнитострикция, удельное сопротивление, высокое давление.

DOI: 10.61011/FTT.2024.01.56927.211

1. Введение

Бинарные соединения пниктидов марганца образуются за счет устойчивой химической связи между элементами 15-й подгруппы и элементом 7-й переходной группы Mn. Поскольку марганец обладает электронной конфигурацией $4s^23d^5$, т. е. имеет пять неспаренных валентных электронов на d оболочке, то в результате гибридизации с тремя p электронами элементов 15-й подгруппы (N, P, As, Sb, Bi) образуемые соединения проявляют магнитные свойства. В числе известных соединений пниктидов марганца, арсенид марганца, MnAs, занимает особое место в связи с его большим потенциалом в технологии энергоэффективного и экологически безопасного охлаждения, основанного на магнитокалорическом эффекте [1–5]. Кроме этого, в последние десятилетия тонкие слои MnAs активно используются в качестве элементных блоков для устройств спинтроники, благодаря реализации спин-поляризованных эффектов в гибридных гетероструктурах на основе MnAs/GaAs [6,7].

Уникальные свойства MnAs в большинстве своем исходят от особенностей его магнитных превращений в связке со структурными изменениями, а также богатой магнитной фазовой диаграммы. Объемный MnAs при нормальных условиях обладает гексагональной структурой NiAs-типа (α -MnAs фаза), которая с возрастанием температуры трансформируется в орторомбическую структуру MnP-типа (β -MnAs фаза) при температуре Кюри $T_C = 317$ К со скачкообразным изменением объема около $\sim 2\%$. Этот структурный переход сопровож-

дается магнитным превращением из ферромагнитной α фазы в парамагнитную β фазу с выделением скрытой теплоты и выраженным температурным гистерезисом [8]. Параметр орторомбического искажения при температуре T_C близок к 1 и с дальнейшим повышением температуры постепенно понижается, приводя к восстановлению гексагональной структуры (γ -MnAs фаза) при $T_i \sim 398$ К через фазовый переход второго рода.

На сегодняшний день фазовая диаграмма температура-давление (T - P) арсенида марганца представлена в работах [8] и [9]. Из основных выводов этих работ следует, что гексагональная ферромагнитная α фаза становится нестабильной до 4.6 kbar (1 kbar \approx 0.1 GPa) и орторомбическая β фаза преобладает в широком диапазоне температур от 77 до 500 К. Между давлениями 3 и 4.6 kbar и температурах ниже 230 К формируется орторомбическая структура с дальним антиферромагнитным порядком и, по-видимому, сосуществует с ферромагнитным порядком вплоть до ~ 50 К. В области комнатной температуры парамагнитная орторомбическая β фаза все еще преобладает до давлений 20–25 kbar и с повышением давления может перейти в ферромагнитное состояние [10]. Таким образом, из имеющихся в литературе данных следует, что магнитная фазовая T - P диаграмма MnAs изучена в относительно небольшом диапазоне давлений до 3 ГПа и, следовательно, определение границ орторомбической ферромагнитной фазы приводит к естественной необходимости увеличения диапазона давлений. Исследования свойств арсенида марганца в

области более высоких давлений приобретают особую значимость в свете недавнего обнаружения необычной сверхпроводимости при $T_{SC} \approx 1$ К и $P \sim 8$ ГПа в MnP [11,12].

В настоящей работе нами исследуются удельное сопротивление и изотермическая намагниченность MnAs до давления 8.5 ГПа в области комнатных температур. Полученные результаты указывают на возникновение ферромагнитной орторомбической фазы при $P > 2.3$ ГПа, остающейся стабильной до максимального давления, использованного в настоящем исследовании.

2. Образцы и методика эксперимента

Объемные поликристаллические образцы MnAs были синтезированы вакуумно-ампульным методом из высокочистых элементов As и Mn, взятых в стехиометрическом соотношении [13]. Полученные образцы характеризовались методом порошковой рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра марки Bruker D8 Advance ($\text{Cu } K_\alpha$ -излучение с длиной волны $\lambda = 1.540 \text{ \AA}$). На дифракционном профиле были идентифицированы пики, соответствующие гексагональной фазе MnAs ($P63/mmc$ пространственная группа). Были определены следующие параметры элементарной ячейки MnAs: $a = 3.7063 \text{ \AA}$ и $b = 5.7357 \text{ \AA}$. Намагниченность образца при атмосферном давлении была измерена с помощью SQUID магнетометра, которая в режиме нагрева выявила температуру Кюри $T_C = 317$ К, что находится в согласии с типичными значениями T_C для MnAs. Измерения теплового расширения проводились тензометрическим методом [14] на образцах с размерами $3 \times 3.5 \times 1.8 \text{ mm}^3$.

Измерения транспортных и магнитных свойств при высоком давлении были выполнены в установке высокого давления „Тороид-15“ в пределе гидростатической компрессии до 9 ГПа [15]. Измерения удельного сопротивления были выполнены с использованием стандартного четырех (шести) контактного метода на образце с типичными размерами $3 \times 1 \times 1 \text{ mm}^3$. Постоянный ток, пропускаемый через образец, составлял 60 мА. Измерение изотермической намагниченности при высоком давлении осуществлялось с помощью индукционного метода. Подробно методика измерений приводится в дополнительном материале работы [16]. В качестве среды, передающей давление в тефлоновой капсуле объемом $\sim 80 \text{ mm}^3$, использовалась смесь спиртов метанол-этанол (4:1). Давление внутри капсулы контролировалось манганиновым датчиком, откалиброванным по реперам фазовых переходов в Вi.

3. Результаты и обсуждение

Свойства полученных кристаллов MnAs при атмосферном давлении, отмечающие особенность в области T_C , изучались на основе транспортных и теплофи-

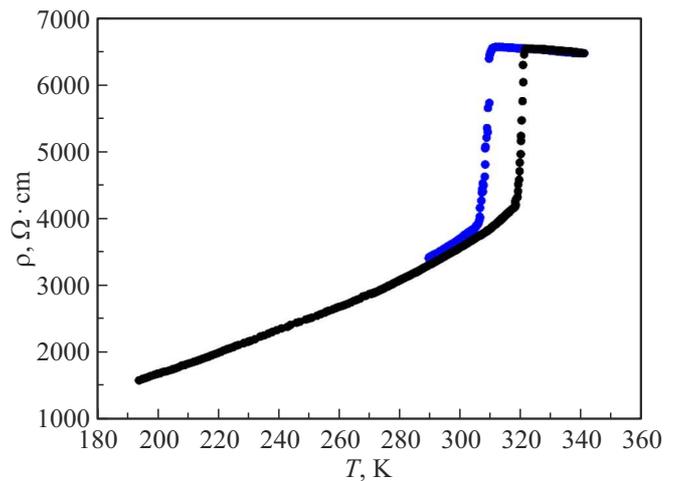


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления MnAs от температуры при нагреве (черные точки) и охлаждении (синие точки).

зических измерений. На рис. 1 показана температурная зависимость удельного сопротивления $\rho(T)$ MnAs в интервале $T = 190\text{--}350$ К. Кривые $\rho(T)$, измеренные в режиме нагрева и охлаждения при $T < 300$ К, указывают на преобладание металлического типа проводимости, характерного для MnAs. При $T > 300$ К резкие изменения удельного сопротивления при нагреве и охлаждении соответствуют фазовым превращениям из α -MnAs фазы в β -MnAs фазу и обратно. Значения $T_C \approx 317$ К и $T_C \approx 308$ К для кривых нагрева и охлаждения (определенные как $d\rho/dT$), соответственно, совпадают со значениями T_C , полученными из температурной зависимости намагниченности MnAs [16]. Наличие на зависимости $\rho(T)$ температурного гистерезиса с шириной $\Delta T \sim 9$ К между кривыми нагрева и охлаждения также свидетельствует о магнитном превращении первого рода и хорошо согласуется с результатами работы [17].

Гистерезисное поведение удельного сопротивления MnAs в области T_C проявляется на температурной зависимости теплового расширения $\Delta l/l_0$, показанной на рис. 2. Гистерезисная область с приложением магнитного поля 18 кОе смещается в область высоких температур с одновременным уменьшением величины ΔT (вставка на рис. 2) в соответствии с эффектом влияния магнитного поля на T_C [18].

Вид температурной зависимости поперечной магнитострикции λ_\perp измеренной в магнитном поле 18 кОе и приведенной на рис. 3, свидетельствует о преобладании магнитообъемного эффекта. Такое поведение связано с лямбда-образной аномалией магнитострикции при температурах, близких к T_C при нагреве и охлаждении. Незначительная разница между минимальными величинами $\lambda_\perp = -3.3 \cdot 10^{-5}$ и $\lambda_\perp = -3.97 \cdot 10^{-5}$ при нагреве и охлаждении может говорить о почти идентичной динамике структурных и магнитных изменений в области α -MnAs \leftrightarrow β -MnAs превращения.

Отметим, что влияние магнитного поля на область α -MnAs \rightarrow β -MnAs превращения ведет не только к смещению T_C в область высоких температур, но и ожидаемой смене рода фазового перехода с первого на второй из-за величины $\Delta T \rightarrow 0$ [18]. Противоположный эффект, демонстрирующий сдвиг T_C в область низких температур, реализуется под действием высокого давления [19,20]. С увеличением давления гексагональная структура MnAs дестабилизируется при сравнительно малых давлениях со значениями барических коэффициентов -16.8 K/kbar (при нагреве) и -25.1 K/kbar (при охлаждении) [20]. Следуя магнитной T - P фазовой диаграмме MnAs [8], при $P > 8$ kbar начинает формироваться орторомбическая ферромагнитная фаза MnAs,

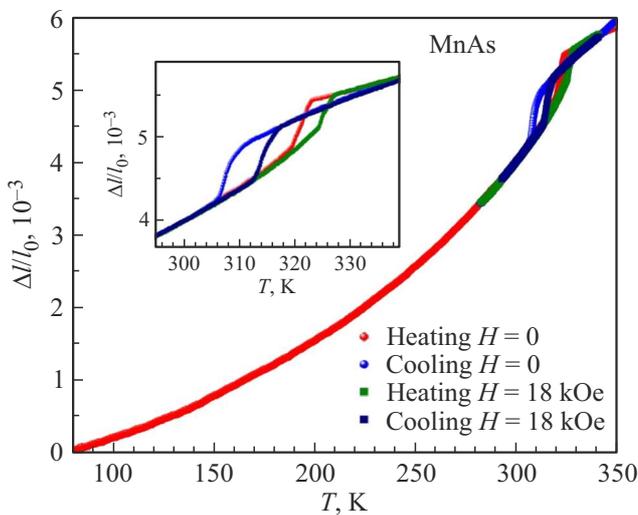


Рис. 2. Температурная зависимость теплового расширения MnAs, измеренная в магнитных полях $H = 0$ и $H = 18$ kOe при нагреве и охлаждении. На вставке показана увеличенная область гистерезиса $\Delta l/l_0$.

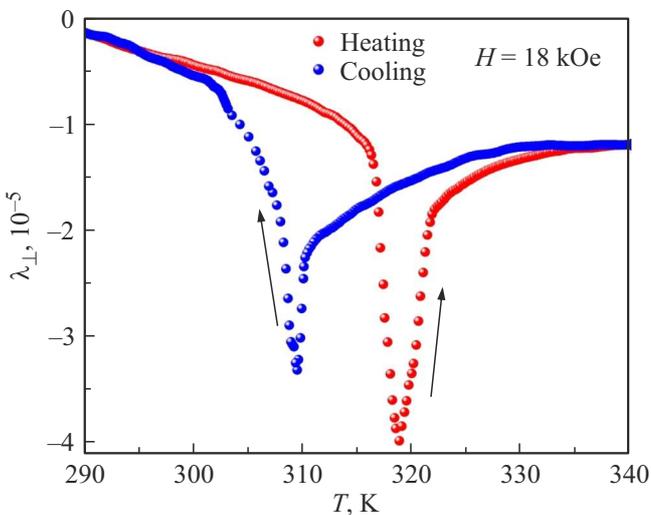


Рис. 3. Зависимость магнетострикции MnAs от температуры в магнитном поле $H = 18$ kOe при нагреве и охлаждении.

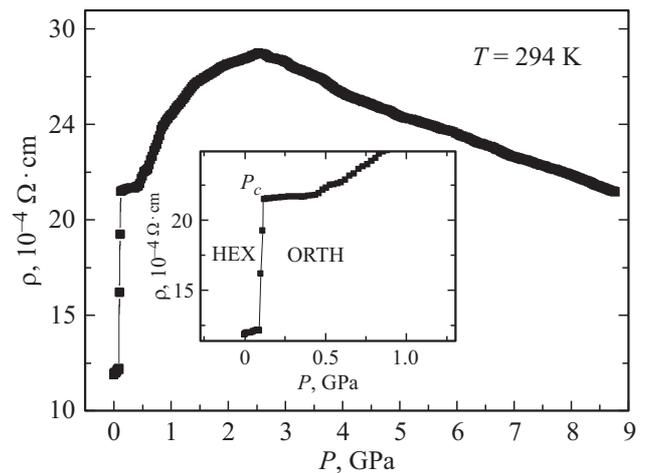


Рис. 4. Зависимость удельного сопротивления MnAs от давления. На вставке показана область первого фазового превращения в диапазоне малых давлений.

которая обладает значительным положительным барическим коэффициентом dT_C/dP . Исходя из этих соображений, граница новой ферромагнитной фазы MnAs может охватить область комнатных температур при приложении более высоких давлений. Таким образом, прямые измерения чувствительных к давлению параметров, таких как удельное сопротивление и намагниченность, могут объективно свидетельствовать о наблюдении орторомбической ферромагнитной фазы MnAs в области комнатной температуры.

На рис. 4 показана зависимость удельного сопротивления от давления $\rho(P)$, измеренная при $T = 294$ K. Наблюдаемый резкий рост ρ при $P \sim 0.12$ GPa свидетельствует о фазовом превращении из ферромагнитной гексагональной фазы в орторомбическую парамагнитную фазу MnAs, как изображено на вставке на рис. 4. Данный переход имеет хорошую воспроизводимость и хорошо согласуется с зависимостью $\rho(P)$, измеренной в диапазоне давлений до 0.24 GPa авторами работы [9]. Увеличение диапазона давления до 8.5 GPa позволило нам регистрировать качественное изменение хода зависимости $\rho(P)$. Преобладающее куполообразное поведение с максимумом при $P \approx 2.52$ GPa, а затем дальнейшее монотонное убывание с увеличением давления может выступать в качестве признака наступления второго превращения из парамагнитного орторомбического состояния в ферромагнитное состояние той же кристаллической структуры.

С целью верификации динамики наблюдаемых превращений в MnAs, мы провели измерение изотермической намагниченности как функции высокого давления $M(P)$, приведенной на рис. 5. Наблюдаемые особенности на зависимости $\rho(P)$ наглядно отражены в поведении зависимости $M(P)$, измеренной в аналогичных температурных условиях ($T = 293$ K) с приложением слабого магнитного поля 100 Oe. В частности, зависимость

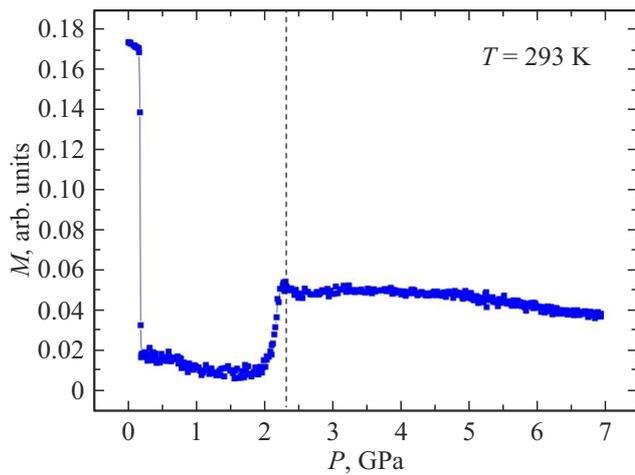


Рис. 5. Зависимость изотермической намагниченности от давления. Штриховая линия показывает начало области ферромагнитной β -MnAs фазы.

$M(P)$ демонстрирует резкое падение при $P \sim 0.12$ ГПа, указывая на индуцированное давлением превращение из α -MnAs в β -MnAs фазу. В области давлений, где преобладает куполообразное поведение зависимости $\rho(P)$, при $P \sim 2.3$ ГПа наблюдается резкий рост намагниченности, указывающий на магнитный фазовый переход из парамагнитной β -MnAs фазы в ферромагнитную β -MnAs фазу. Примечательно, что при дальнейшем росте давления намагниченность слабо меняется, свидетельствуя о стабилизации ферромагнитного упорядочения в орторомбической фазе вплоть до 7 ГПа. Таким образом, измеренная зависимость $M(P)$ подтверждает формирование ферромагнитного β -MnAs состояния. Кроме того, как следует из зависимости $\rho(P)$, это превращение скорее всего сопровождается изменением типа проводимости с металлического на полупроводниковый при $P > 2.52$ ГПа. Отметим, что убывание величины ρ с ростом давления является наиболее распространенным для полупроводникового типа проводимости, как для магнитных, так и немагнитных полупроводниковых соединений, вследствие уменьшения ширины запрещенной зоны [21–25].

Исходя из данных нейтронных исследований, в работе [26] было показано, что ферромагнитная β -MnAs фаза действительно идентифицировалась при 3.8 ГПа и $T = 295$ К со значением магнитного момента $2.3 \mu_B$, которое немного меньше значения $2.7 \mu_B$ для исходной ферромагнитной α -MnAs фазы. С другой стороны, на основе расширенной T - P фазовой диаграммы MnAs, построенной из данных магнитных измерений, сообщалось, что новая ферромагнитная фаза MnAs остаётся стабильной до 3.2 ГПа [10], и в согласии с результатами работы [8], имеет положительный барический коэффициент dT_C/dP . Полученные в нашем исследовании результаты отмечают достаточно широкую область давлений (до 8.5 ГПа), в которой может существовать ферромаг-

нитная β -MnAs фаза высокого давления. Отметим, что для определения верхней границы её фазовой области с учетом положительного коэффициента dT_C/dP необходимо проведение изотермических измерений удельного сопротивления и намагниченности при $T > 317$ К, то есть выше T_C . Однако, повышение температурного режима может создать определённые методические сложности, связанные с изменением свойств передающей давление среды (смеси метанола и этанола), приводящим к нарушению условия гидростатичности давления. Использование других типов гидростатических жидкостей, например, смеси глицерин-вода [27], может способствовать повышению температурного диапазона измерений, но при этом накладывает ограничение по диапазону давлений до 6 ГПа. Поэтому для определения верхней фазовой границы ферромагнитного β -MnAs, по всей видимости, будет необходимо использование альтернативных (квазигидростатических) принципов создания высокого давления.

4. Заключение

Нами выполнено экспериментальное исследование удельного сопротивления и изотермической намагниченности MnAs в условиях высоких давлений до 8.5 ГПа и комнатной температуры. На основании полученных данных установлены магнитные и структурные фазовые превращения, индуцированные гидростатическим давлением. Показано, что помимо хорошо известного в литературе превращения из α -MnAs фазы в β -MnAs фазу при $P \sim 0.12$ ГПа [9,10], при $P > 2.3$ ГПа формируется вторая орторомбическая ферромагнитная β -MnAs фаза, которая ранее наблюдалась в экспериментах по нейтронной дифракции [26] и нейтронной деполяризации [28]. В отличие от исходной металлической α -MnAs фазы данная фаза обладает предположительно полупроводниковым типом проводимости. Область существования этой новой фазы распространяется до давления 8.5 ГПа.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ) в рамках проекта № 23-22-00324.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H. Wada; Y. Tanabe. Appl. Phys. Lett. **79**, 3302 (2001).
- [2] S. Gama, A.A. Coelho, A. de Campos, A. Magnus G. Carvalho, Flávio C.G. Gandra, P.J. von Ranke, N.A. de Oliveira. Phys. Rev. Lett. **93**, 237202 (2004).

- [3] A. de Campos, D.L. Rocco, A.M.G. Carvalho, L. Caron, A.A. Coelho, S. Gama, L.M. da Silva, F.C.G. Gandra, A.O. dos Santos, L.P. Cardoso, P.J. von Ranke, N.A. de Oliveira. *Nature Mater.* **5**, 802 (2006).
- [4] A.M. Aliev, L.N. Khanov, A.G. Gamzatov, A.B. Batdalov, D.R. Kurbanova, K.I. Yanushkevich, G.A. Govor. *Appl. Phys. Lett.* **118**, 072404 (2021).
- [5] В.И. Митюк, Н.Ю. Панкратов, Г.А. Говор, С.А. Никитин, А.И. Смаржевская. *ФТТ* **54**, 10, 1865 (2012).
- [6] P.N. Hai, S. Ohya, M. Tanaka, S.E. Barnes, S. Maekawa. *Nature (London)* **458**, 489 (2009).
- [7] M. Tanaka. *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 327 (2002).
- [8] N. Menyuk, J.A. Kafalas, K. Dwight, J.B. Goodenough. *Phys. Rev.* **177**, 942 (1969).
- [9] J.B. Goodenough, J.A. Kafalas. *Phys. Rev.* **157**, 389 (1967).
- [10] И.Ф. Грибанов, З.А. Завадский, А.П. Ссиваченко. *ФНТ* **5**, 10, 1219 (1979).
- [11] J.-G. Cheng, K. Matsubayashi, W. Wu, J.P. Sun, F.K. Lin, J.L. Luo, Y. Uwatoko. *Phys. Rev. Lett.* **114**, 117001 (2015).
- [12] Y. Wang, Y. Feng, J.G. Cheng, W. Wu, J.L. Luo, T.F. Rosenbaum. *Nature Commun* **7**, 13037 (2016).
- [13] S.F. Marenkin, A.V. Kochura, A.D. Izotov, M.G. Vasil'ev. *Russ. J. Inorg. Chem.* **63**, 1753 (2018).
- [14] Л.Н. Ханов, А.М. Алиев, А.В. Маширов. *ФТТ* **65**, 9, 1560 (2023).
- [15] L.G. Khvostantsev, V.N. Slesarev, V.V. Brazhkin. *High Press. Res.* **24**, 371 (2004).
- [16] T.R. Arslanov, L.A. Saypulaeva, A.G. Alibekov, X.F. Zhao, A.I. Ril, S.F. Marenkin. *Appl. Phys. Lett.* **120**, 202406 (2022).
- [17] A.T. Satya, E.P. Amaladass, A. Mani. *Mater. Res. Express* **5**, 046104 (2018).
- [18] A.M.G. Carvalho, A.A. Coelho, S. Gama, F.C.G. Gandra, P.J. von Ranke, and N.A. de Oliveira. *Eur. Phys. J. B* **68**, 67 (2009).
- [19] H. Wada, S. Matsuo, A. Mitsuda. *Phys. Rev. B* **79**, 092407 (2009).
- [20] D.L. Rocco, A. de Campos, A.M.G. Carvalho, A.O. dos Santos, L.M. da Silva, S. Gama, M.S. da Luz, P. von Ranke, N.A. de Oliveira, A.A. Coelho, L.P. Cardoso, J.A. Souza. *Phys. Rev. B* **93**, 054431 (2016).
- [21] F. Sun, N.N. Li, B.J. Chen, Y.T. Jia, L.J. Zhang, W.M. Li, G.Q. Zhao, L.Y. Xing, G. Fabbris, Y.G. Wang, Z. Deng, Y.J. Uemura, H.K. Mao, D. Haskel, W.G. Yang, C.Q. Jin. *Phys. Rev. B* **93**, 224403 (2016).
- [22] K. Akiba, K. Kobayashi, T.C. Kobayashi, R. Koezuka, A. Miyake, J. Gouchi, Y. Uwatoko, M. Tokunaga. *Phys. Rev. B* **101**, 245111 (2020).
- [23] А.Г. Гамзатов, С.А. Гудин, Т.Р. Арсланов, М.Н. Маркелова, А.Р. Кауль. *Письма в ЖЭТФ* **115**, 4, 218, (2022).
- [24] T.R. Arslanov, R.G. Dzhamamedov, V.S. Zakhvalinskii, A.V. Kochura, V.V. Rodionov, R. Ahuja. *Appl. Phys. Lett.* **115**, 252101 (2019).
- [25] G. Zhang, B. Wu, J. Wang, H. Zhang, H. Liu, J. Zhang, C. Liu, G. Gu, L. Tian, Y. Ma, Ch. Gao. *Sci Rep* **7**, 2656 (2017).
- [26] V.P. Glazkov, D.P. Kozlenko, K.M. Podurets, B.N. Savenko, V.A. Somenkov. *Crystallography Rep.* **48**, 54 (2003).
- [27] В.А. Сидоров, О.Б. Циок. *Физика и техника высоких давлений* **1**, 3, 74 (1991).
- [28] K.M. Podurets, S.A. Klimko, V.V. Runov, V.A. Somenkov, V.P. Glazkov. *Physica B* **297**, 258 (2001)

Редактор Т.Н. Василевская