Особенности магнитного поведения сплавов Mn_{2-x}Cr_xSb в низкотемпературном состоянии

В. И. Вальков, В. И. Каменев, С. А. Бужинский, Н. А. Романова

Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины, ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина E-mail: kamenev@host.dipt.donetsk.ua

Статья поступила в редакцию 8 октября 2001 г., после переработки 12 ноября 2001 г.

Исследованы спонтанные и индуцированные магнитным полем магнитные фазовые переходы первого рода в монокристаллических образцах сплавов системы $Mn_{2-x}Cr_xSb$ при x = 0,06 и x = 0,12 (пространственная группа симметрии P4/nmm). Установлено, что спонтанные переходы первого рода из высокотемпературной в низкотемпературную фазу не сопровождаются полным исчезновением намагниченности. При индуцированных переходах намагниченность до и после перехода является возрастающей линейной функцией поля. На основе полученных результатов сделан вывод, что основное состояние в исследованных сплавах не может быть коллинеарным антиферромагнетизмом, как это считалось ранее. Рассмотрены другие возможности для интерпретации основного состояния и механизмы переходов порядок–порядок, свойственные для магнетиков с коллективизированными носителями магнетизма. Высказано предположение, что в низкотемпературной и высокотемпературной фазах сосуществуют ферромагнитная и периодическая компоненты локального магнитного момента, образованные коллективизированными d-электронами.

Досліджено спонтанні та індуковані магнітним полем магнітні фазові переходи першого роду у монокристалічних зразках сплавів системи $Mn_{2-x}Cr_xSb$ при x = 0,06 та x = 0,12(просторова група симетрії P4/nmm). Встановлено, що спонтанні переходи першого роду з високотемпературної у низькотемпературну фазу не супроводжуються повним зникненням намагніченості. При індукованих переходах намагніченість до і після переходу є зростаючою лінійною функцією поля. На основі отриманих результатів зроблено висновок, що основний стан в сплавах, що досліджувалися, не може бути колінеарним антиферомагнетизмом, як це вважалось раніше. Розглянуто інші можливості для інтерпретації основного стану та механізми переходів порядок-порядок, які властиві для магнетиків із колективізованими носіями магнетизму. Висловлено припущення, що в низькотемпературній і високотемпературній фазах співіснують феромагнітна та періодична компоненти локального магнітного моменту, що утворені колективізованими d-електронами.

PACS: 75.30.-m

Введение

Интерметаллические сплавы системы $Mn_{2-x}Cr_xSb$ с тетрагональной кристаллической решеткой C38 (пространственная группа симметрии P4/nmm) известны своим уникальным магнитным поведением. Будучи ферримагнитными (ФМ) в высокотемпературном состоянии, они теряют большую часть своей намагниченности при охлаждении. При увеличении концентрации хрома (до x = = 0,035) снижение намагниченности происходит сначала в результате двух последовательных, через промежуточную фазу, а далее одного фазовых переходов ($\Phi\Pi$) первого рода [1–8]. Несмотря на большое количество экспериментальных и теоретических работ, посвященных изучению этого явления, единого мнения о его природе не достигнуто. Наиболее существенным, на наш взгляд, является противоречие в интерпретации магнитной структуры низкотемпературного (HT) состояния сплавов. В частности, согласно [1], при переходе в НТ состояние сплава с x = 0,03 его намагниченность уменьшается с 40 до 4 Гс·см³/г. В то же время нейтронографические исследования [2] показывают в НТ состоянии коллинеарное антиферромагнитное (АФ) упорядочение магнитных моментов, предполагающее нулевое значение намагниченности. Очевидно, что разрешение этого противоречия является важной задачей не только для установления истинной магнитной структуры сплавов конкретной системы $Mn_{2-x}Cr_xSb$, но может привести к принципиально новым подходам в трактовке результатов нейтронографии и установлению новых механизмов формирования макроскопических магнитных характеристик вещества.

Настоящая работа посвящена уточнению магнитной структуры HT состояния системы $Mn_{2-x}Cr_xSb$ путем экспериментального исследования реакции этой системы на воздействие магнитного поля. В ней проведен анализ возможных причин указанного противоречия, предложен путь его разрешения, основанный на учете особенностей формирования магнитоупорядоченных состояний в веществе при наличии коллективизированных носителей магнетизма.

Образцы и методика исследований

Исследования проводили на тех же, что и в работе [9], монокристаллических образцах системы $Mn_{2-r}Cr_rSb$ с x = 0,06 и x = 0,12. Магнитные свойства изучали в статических (до 12 кЭ включительно) и импульсных (до 200 кЭ) магнитных полях. В статических полях весовым и вибрационным методами определяли температурные и полевые зависимости намагниченности. В импульсных магнитных полях исследовали изотермические зависимости намагниченности от поля при использовании индукционной методики измерений. Изменения параметров кристаллической решетки и фазового состояния образцов при ФП определяли методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3,0 в излучении NiK, по смещению и изменению интенсивностей отражений от плоскостей (400) и (007) (углы дифракции 20 ~ 108° и 124°). Для этого монокристаллические образцы соответствующего состава предварительно юстировали и устанавливали в отражающем положении в низкотемпературную приставку к дифрактометру, где охлаждали потоком газообразного азота. Температуру образцов в период регистрации отражения стабилизировали с точностью 0,2 К. Ошибка в определении параметров решетки не превышала 10⁻³ Å. Погрешность



Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности σ сплавов системы $Mn_{2-x}Cr_xSb$ в магнитном поле 12 кЭ, параллельном оси *с* кристаллов, с различным содержанием атомов хрома *x*: 0,06 (1); 0,12 (2).

определения фазового состава образцов составляла 3%.

Результаты экспериментальных исследований

На рис. 1 представлены температурные зависимости намагниченности σ образцов $Mn_{2-x}Cr_xSb$ x = 0,06 и 0,12 в статическом магнитном поле $H = 11 \ \text{к}$, направленном вдоль тетрагональной оси с кристаллов. Как видно на рис. 1, температурное поведение образцов обоих составов качественно совпадает и находится в хорошем соответствии с результатами работы [1]. При понижении температуры, начиная с $T_c \sim 530$ К, в них возникает высокотемпературное магнитоупорядоченное состояние (согласно [2], ферримагнитное). По достижении некоторой критической температуры T_s, равной 305 К для *x* = 0,12 и 220 К для x = 0.06, намагниченность скачкообразно уменьшается, что свидетельствует о переходе образцов в НТ состояние (по мнению авторов работы [1], антиферромагнитное). Этот переход обладает температурным гистерезисом: 3 К для x = 0,12 и 12 К для x = 0.06, что характеризует его как ярко выраженный ФП первого рода. Интервал температур, в котором происходит смена ВТ и НТ состояний, составляет около 8 К. Следует отметить, что удельная намагниченность образцов в НТ состоянии имеет меньшие, чем в ВТ состоянии, но отличные от нуля значения, которые при низких температурах для образцов обоих составов совпадают.

Реакция образцов обоих составов на воздействие внешнего магнитного поля также качественно аналогична. Особенности ее проявления в различных магнитоупорядоченных состояниях показаны на примере результатов, полученных для образца с x = 0,12 и представленных на рис. 2. Приведе-



Рис. 2. Кривые намагничивания сплава $Mn_{1,88}Cr_{0,12}Sb$ в различных полях, при различных ориентациях поля *H* относительно тетрагональной оси кристалла *c* и температурах: *a* — поле статическое, *T* = 346 K, $H \parallel c$, (1); $H \perp c$, (2); $H \parallel c$, $H \perp c$, *T* = 292 K (3); *б* — поле импульсное, $H \perp c$, *T* = 77 K (1), *T* = 312 K (2), *T* = 334 K (3); *в* — поле импульсное, $H \parallel c$, *T* = 734 K (3).

ны кривые намагничивания $\sigma(H)$ кристалла в статических (рис. 2,*a*) и импульсных (рис. 2,*б*,*в*) магнитных полях параллельной и перпендикулярной ориентации относительно тетрагональной оси, при различных температурах, соответствующих его различным магнитоупорядоченным состояниям. Из анализа и сопоставления кривых на рис. 2 следует.

1. В ВТ состоянии ось *с* является осью легкого намагничивания, что наглядно иллюстрируется кривыми *1* и *2* на рис. 2,*а*.

2. В НТ состоянии осевая анизотропия намагничивания практически отсутствует (зависимости $\sigma(H)$ при $H \parallel c$ и $H \perp c$ совпадают; см. кривую 3 на рис. 2,*a*).

3. В ВТ состоянии при достаточно сильных полях намагниченность линейно растет с увеличением напряженности поля. Скорость роста намагниченности $d\sigma/dH$ для $H \parallel c$ и $H \perp c$ совпадает, составляет 4,5·10⁻² Гс·см³/(г·кЭ) и практически не зависит от температуры (см. кривые 3 на рис. 2,*б*,*в*).

4. Намагничивание в НТ состоянии происходит в два этапа (кривые 2 на рис. 2, δ , σ). В слабых магнитных полях кривая σ (H) имеет вид, типичный для ферро- либо ферримагнетика (см. также кривую 3 на рис. 2,a) Изменение намагниченности в сильных магнитных полях носит пороговый характер. На зависимостях σ (H) имеется участок аномально резкого ее нарастания до величины, превышающей значение намагниченности в ВТ состоянии. Обратное уменьшение намагниченности происходит с полевым гистерезисом. Вне этого участка зависимость намагниченности от поля является линейной и близкой к зависимости в ВТ состоянии.

Положение участка резкого изменения $\sigma(H)$ можно характеризовать значениями полей H_{c1} и H_{c2} на рис. 2,6, в которых изменение достигает половины своей величины при повышении и понижении поля соответственно. На рис. 3 пред-



Рис. 3. Зависимость критических полей индуцирования H_c от температуры для сплавов системы $Mn_{2-r}Cr_rSb: x = 0.06$ (1), x = 0.12 (2).



Рис. 4. Температурные зависимости параметров кристаллической решетки *а* и *с* для образца с x = 0,12 (на вставке показано изменение концентрации НТ фазы $I_{HT}(T)$ вблизи температуры ФП).

ставлены зависимости H_{c1} и H_{c2} от температуры для образцов с x = 0,06 и 0,12.

Поведение кристаллической структуры вблизи температуры ФП между ВТ и НТ состояниями показано на рис. 4 на примере результатов рентгенографических исследований кристалла с *x* = = 0,06, в котором магнитострикционный эффект, вследствие большего, чем у образца с x = 0,12скачка намагниченности при ФП, выражен сильнее. Как видно из температурных зависимостей параметров тетрагональной кристаллической решетки а и с, представленных на рис. 4, а, б, переход в НТ состояние сопровождается скачкообразным увеличением параметра а на 0,11% и уменьшением параметра c на 0,42%. На вставке рис. 4,6 приведены температурные зависимости концентрации НТ фазы I_{HT} в кристалле при прямом и обратном ФП, построенные на основании относительных изменений с температурой интенсивностей рентгеновских максимумов от плоскостей (007) в НТ и ВТ состояниях. Зависимость I_{HT}(T) показывает, что область гетерофазности в образце при переходе не превышает 10 К. Следует отметить, что форма и интенсивности максимумов от плоскостей (007) и (400), а также площади под ними при переходе не изменяются. Это еще раз свидетельствует о высоком совершенстве исследуемых образцов и дает основания утверждать, что ВТ и НТ состояния вне области гетерофазности кристаллографически однородны.

Обсуждение экспериментальных результатов

Учитывая полученные выше результаты, вернемся к анализу возможных причин существования в сплавах $Mn_{2-x}Cr_xSb$ ненулевой намагниченности при низких температурах при условии, что их HT состояние AФ упорядочено.

1. Кажется естественным предположить, что при ФП ВТ фаза полностью не исчезает, и при низких температурах в образце сосуществуют макроскопические области, упорядоченные как АФ, так и ФМ. Такое состояние могло бы возникнуть из-за неоднородного распределения ингредиентов в образце, либо быть результатом так называемых размытых переходов. Подобные переходы наблюдали в некоторых сегнетоэлектриках [10]. Характерным их признаком является энергетически выгодное сосуществование сменяющихся фаз в широкой области температур и давлений.

Однако в данном случае такая причина представляется маловероятной в силу следующих обстоятельств. Во-первых, следы сохранившейся при низких температурах ВТ фазы рентгенографически не обнаруживаются (см. рис. 4,6). Хотя, судя по соотношению намагниченностей образца в ВТ и НТ состояниях вблизи T_{s} (рис. 1), ее содержание должно составлять ~ 20%. Во-вторых, ФП происходит в узком интервале температур ~ 8 К. При сильной зависимости T_s от x (см. рис. 1) эти факты свидетельствуют о высоком качестве и однородности исследуемых образцов. В-третьих, в НТ состоянии отсутствует характерная для ВТ состояния анизотропия процесса намагничивания (см. рис. 2, б, в). Наконец, отличная от нуля намагниченность не может быть следствием обнаруженного авторами работы [9] когерентного выпадения в кристаллах ФМ фазы Mn_{1.070}Cr_{0.11}Sb c температурой Кюри ~ 360 К. В противном случае температурные зависимости намагниченности образцов в HT состоянии на рис. 1 имели бы характерный для выпавшей фазы вид кривых, приведенных в [9]. Все это свидетельствует о том, что спонтанный магнетизм в НТ фазе не является простым проявлением присутствия макроскопических участков ФМ фазы и для его понимания требуется привлечь другие представления. Одним из них может быть явление сосуществования ферромагнетизма и антиферромагнетизма как углового антиферромагнетизма.

В частном случае такое сосуществование реализуется в промежуточной фазе I_F , обнаруженной в сплавах Mn_{2-r}Cr_rSb при x < 0,035 [2]. В этих сплавах при понижении температуры наблюдаются два магнитных превращения первого рода $\Phi M - I_F$ и $I_F - A \Phi$, сопровождающихся уменьшением объема кристаллохимической ячейки и намагниченности. При этом, как и в сплавах с большей концентрацией хрома, НТ фаза, обозначенная условно как АФ, также обладает конечной величиной спонтанной намагниченности. В [5] рассматривалась устойчивость магнитной структуры промежуточной фазы на основе модели Гейзенберга, что потребовало привлечения специфических ограничений, выполнимость которых не очевидна. Последнее обусловлено свойствами регулярной модели Гейзенберга, в которой угловая структура оказывается энергетически невыгодной [11].

Совершенно иная ситуация в случае с коллективизированными носителями магнетизма, которые, на наш взгляд, играют существенную роль в формировании магнитных свойств исследуемых сплавов. Действительно, согласно нейтронографическим данным [2], величины локальных магнитных моментов в октаэдрических и тетраэдрических междоузлиях решетки в сплавах системы Mn₂Sb-Cr₂Sb не пропорциональны целочисленному значению спина, а переходы порядок-порядок всегда сопровождаются изменением их модулей. Это может быть следствием коллективизации *d*-электронов. Поэтому при интерпретации магнитных свойств исследуемых сплавов разумно использовать некоторые представления спинфлуктуационной теории коллективизированного магнетизма [12,13] и выделить наиболее характерные ее особенности. Одной из них является возможность описания в сплавах переходных металлов электронных состояний, которые созданы подвижными *d*-электронами, но допускают существование локализованных на центрах решетки магнитных моментов. Пространственное изменение магнитного момента в решетке с центрами, нумеруемыми индексом j, и радиус-вектором \mathbf{R}_i возникает как следствие зонного движения электронов и может быть описано при использовании волнового вектора **Q**: $\mathbf{M}_i = \mathbf{M}_O + \mathbf{M}_O \cos{(\mathbf{Q}\mathbf{R}_i)}$. Величина Q определяется топологией поверхности Ферми. При этом, в отличие от модели Гейзенберга с локализованными *d*-электронами, однородная \mathbf{M}_{O} и периодическая $\mathbf{M}_{O} \cos (\mathbf{Q} \mathbf{R}_{i})$ компоненты не исключают друг друга [12]. Взаимная ориентация фурье-компонент \mathbf{M}_{O} и \mathbf{M}_{O} определяет тип фазы сосуществования. Параллельная ориентация описывает ферримагнетизм в

Физика низких температур, 2002, т. 28, № 3

сплаве с кристаллографически эквивалентными и химически однотипными центрами (подобный случай невозможен в модели Гейзенберга). Взаимно перпендикулярное расположение этих компонент соответствует угловой структуре [12-14]. Это означает, что вне зависимости от симметрии решетки и присутствия анизотропии в кристалле возможны состояния сосуществования ферромагнитных, антиферромагнитных и ферримагнитных свойств. Термодинамика таких состояний описывается взаимосвязанными параметрами порядка, в качестве которых используются однородная и периодическая фурье-компоненты магнитного момента [12,15]. Ранее подобный термодинамический подход использован для объяснения на модельном уровне магнитных свойств сплавов Fe_{*a*-*x*}Mn_{*x*}As $(a \approx 1,6)$ [16]. Поскольку сплавы Fe_{*a*-*x*}Mn_{*x*}As и сплавы, исследованные в настоящей работе, являются изоструктурными (пространственная группа симметрии P4/nmm, магнитоактивные атомы расположены в октаэдрических и тетраэдрических позициях кристаллической решетки СЗ8), то построенный в [16] термодинамический потенциал может быть применен и для описания магнитных свойств системы $Mn_{2-x}Cr_xSb$. Стандартный анализ такого потенциала показывает, что при определенных условиях температурная и полевая зависимости намагниченности системы имеют вид, представленный на рис. 5 и 6. На рис. 5 приведены также возможные конфигурации векторов ферро-



Рис. 5. Возможные температурные зависимости векторов ферромагнетизма $\tilde{\mathbf{M}}$ и антиферромагнетизма \mathbf{M} , допускаемые моделью сосуществующих параметров порядка.



Рис. 6. Зависимость векторов ферромагнетизма и антиферромагнетизма от внешнего поля $\mathbf{H} \| \tilde{\mathbf{M}}$, согласно модели сосуществующих параметров порядка.

магнетизма М (толстые стрелки) и антиферромагнетизма М (тонкие стрелки), отнесенные к кристаллической ячейке. Схематически ячейки обозначены кружками. Они отстоят друг от друга на расстоянии постоянной решетки с вдоль тетрагональной оси. Вектора М и М являются алгебраической суммой соответственно однородных и периодических фурье-компонент магнитных моментов в октаэдрических и тетраэдрических позициях решетки. Более подробное объяснение рис. 5 и 6 можно найти в работе [16]. Здесь лишь отметим, что намагниченность системы определяется величиной вектора М. При этом зависимость M(T) качественно согласуется с температурной зависимостью намагниченности о, полученной экспериментально.

В фазе сосуществования параметров порядка намагниченность насыщения может особенно сильно зависеть от внешнего магнитного поля, поскольку под его действием сравнительно легко происходит возрастание однородных и уменьшение периодических фурье-компонент магнитного момента при сохранении квадрата его модуля. При наличии только ферромагнитного параметра порядка изменение намагниченности насыщения могло бы происходить только за счет изменения модуля магнитного момента и потребовало бы больших затрат энергии (порядка энергии внутриионного обменного взаимодействия *d*-электронов). Полученное нами экспериментально монотонное возрастание намагниченности под действием магнитного поля при самых низких температурах, где парапроцесс практически отсутствует, можно считать еще одним доказательством двухкомпонентности магнитного момента в исследованных сплавах.

Температурное изменение параметров порядка может приводить к магнитным фазовым переходам типа порядок-порядок [12-16], при которых магнитоупорядоченные состояния определяются локальными характеристиками узлов решетки и не связаны с разбиением материала на макроскопические фазы. Исследованные нами переходы ВТ-НТ, приводящие к уменьшению намагниченности, возможно, связаны с перераспределением спиновой плотности между этими компонентами в пользу периодической (рис. 5). Анизотропные свойства при этом также могут измениться, если полный магнитный момент отклоняется в результате перехода от тетрагональной оси. Полевые зависимости намагниченности, представленные кривой 3 на рис. 2, а и кривыми 1 на рис. 2, б и в, не противоречат этим выводам.

Рассмотренный механизм переходов порядокпорядок обусловлен, прежде всего, взаимодействием и конкуренцией магнитных мод с волновыми векторами различной симметрии. Тогда обменная стрикция, которой уделено большое внимание в [4,5] как основному механизму переходов порядок-порядок в сплавах $Mn_{2-x}Cr_xSb$, может являться следствием, а не причиной наблюдаемых переходов.

Заключение

В результате магнитных и рентгеновских исследований монокристаллических образцов системы Mn_{2-r}Cr_rSb получены следующие результаты:

а) установлено существование спонтанной намагниченности в НТ фазе, где по данным нейтронографии предполагалось АФ упорядочение магнитных моментов;

6) обнаружены индуцированные сильным магнитным полем фазовые переходы первого рода из НТ в ВТ состояние и сильная линейная зависимость намагниченности насыщения от поля в этих фазах;

в) показано, что особенности магнитного поведения исследованных соединений не являются следствием неоднородности образцов или присутствия в НТ фазе остатков ВТ фазы.

На основании анализа полученных результатов предложена новая точка зрения на классификацию магнитоупорядоченных фаз и механизмы переходов между ними в сплавах $Mn_{2-x}Cr_xSb$. Высказано предположение, что в HT и BT состо-

яниях могут сосуществовать ферромагнитные и антиферромагнитные компоненты магнитного момента. Прямой проверкой этого предположения могут быть дополнительные нейтронографические исследования этих материалов, при анализе которых следует учитывать особенности коллективизированного характера носителей магнетизма.

Авторы выражают благодарность профессору К. Бернеру из Геттингенского университета (Германия) за предоставленные монокристаллические образцы системы $Mn_{2-r}Cr_rSb$.

- F. J. Darnell, W. H. Cloud, and H. S. Jarrett, *Phys. Rev.* 130, 647 (1963).
- A. E. Austin, E. Adelson, and W. H. Cloud, *Phys. Rev.* 131, 1511 (1963).
- 3. W. H. Cloud, Phys. Rev. 168, 637 (1965).
- 4. C. Kittel, Phys. Rev. 120, 335 (1960).
- 5. H. S. Jarrett, Phys. Rev. A130, 942 (1964).
- T. Kanomata, Y. Hasebe, T. Ito, H. Yoshida, and T. Kaneko, J. Appl. Phys. 69, 4642 (1991).
- T. Kanomata, T. Kawashima, T. Kaneko, H. Takahshi, and N. Mori, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 541 (1991).
- M. Ohashi, Y. Yamaguchi, and T. Kanomata, J. Magn. Magn. Mater. 104–107, 925 (1992).
- Ch. Kleeberg, E. Kraus, K. Barner, T. Gron, and U. Sondermann, *Radiation Effects and Defects in* Solids 143, 1 (1997).
- 10. V. M. Ishcuk, Ferroelectrics 209, 569 (1998).
- 11. Э. Л. Нагаев, *Магнетики со сложными обменными взаимодействиями*, Наука, Москва (1988).
- Т. Мория, Спиновые флуктуации в магнетиках с коллективизированными электронами, Мир, Москва (1988).

- 13. M. Isoda, J. Magn. Magn. Mater. 27, 235 (1982).
- 14. D. R. Penn, Phys. Rev. 142, 350 (1965).
- M. Shimizu, J. Magn. Magn. Mater. 45, 144 (1984).
- В. И. Вальков, Е. А. Хапалюк, ФТТ **39**, 889 (1997).

Magnetic behavior peculiarities of Mn_{2-x}Cr_xSb alloys in the low-temperature state

V. I. Val'kov, V. I. Kamenev, S. A. Buzhinsky, and N. A. Romanova

Spontaneous and magnetic field induced magnetic first-order phase-transitions have been investigated on single-crystalline samples of $Mn_{2-x}Cr_xSb$ alloys for x = 0.06 and x = 0.12(space symmetry group P4/nmm). It is found that the spontaneous first-order transitions from the high- to low-temperature phase are not accompanied by a complete disappearance of magnetization. For the induced transitions, the magnetization before and after the transition is an increasing linear function of field. Based on the results obtained it was concluded that in the alloys under study the ground state could not to be a collinear antiferromagnetism, as was believed before. Other possibilities of groundstate interpretation and mechanisms of the order-order transitions typical of magnets with itinerant carriers of magnetism are discussed. It is assumed that in the high- and low-temperature phases there coexist ferromagnetic and periodic components of the local magnetic moment formed by itinerant *d*-electrons.