

PACS: 75.30.Kz

И.Ф. Грибанов

ВАРИАЦИЯ ЛОКАЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ МОМЕНТОВ В MnAs ПОД ДАВЛЕНИЕМ. МАГНИТООБЪЕМНЫЙ АНАЛИЗ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: gribanig@mail.ru

Статья поступила в редакцию 25 мая 2010 года

Проведено исследование изменения величины локальных магнитных моментов M_L в MnAs под действием давления с помощью эмпирического метода, позволяющего детектировать такие изменения путем анализа магнитообъемных эффектов. Получено, что при понижении температуры магнитоструктурного фазового перехода 1-го рода из ферромагнитного FM($B8_1$) в парамагнитное PM($B31$) состояние скачкообразное уменьшение величины M_L нарастает, так что имеет место плавное изменение магнитного состояния атомов Mn в парамагнитной области фазовой P–T-диаграммы (вблизи границы с фазой FM($B8_1$)) от «высокоспинового» с $M_L = 3.2\mu_B$ при $T_C = 318$ K до «низкоспинового» с $M_L = 2.2\mu_B$ при $T_C = 225$ K. При дальнейшем понижении температуры и переходе к области существования двойной спиральной структуры DS($B31$) достигнутое низкоспиновое состояние атомов Mn вблизи указанной границы сохраняется ($M_L = 2.1\mu_B$ при $T_K = 10$ K). Увеличение давления в фазе B31 при низких температурах приводит к плавному уменьшению величины локальных магнитных моментов атомов Mn в «низкоспиновом» состоянии вплоть до значения $M_L = 1.48\mu_B$ при $P = 38$ kbar. Сделано сопоставление полученных результатов с имеющимися литературными данными.

Ключевые слова: металлический сплав, локальный магнитный момент, магнитообъемный эффект, магнитоструктурный переход

Интерес к исследованию магнитного поведения MnAs под давлением в настоящее время обусловлен обнаруженным в этом соединении колоссальным магнитокалорическим эффектом (МКЭ), который сопровождает индуцированный магнитным полем магнитоструктурный фазовый переход из парамагнитного PM($B31$) в ферромагнитное FM($B8_1$) состояние [1]. Сжатие кристаллической решетки приводит к резкому увеличению скачка энтропии ΔS при таком переходе, причем зависимость ΔS от параметров, вызывающих сжатие решетки (давления или концентрации легирующих элементов), немонотонна. Очевидно, что для выяснения механизмов подобного поведения

и оптимизации функциональных характеристик материала требуется объективная информация о влиянии внешних воздействий, в частности давления, на его магнитное поведение. Именно такая задача решалась в настоящей работе. В ней проведена оценка вариации локальной спиновой плотности (ЛСП) $S_L = \langle \mathbf{S}_j^2 \rangle^{1/2}$ или локальных магнитных моментов $M_L = g\mu_B S_L$ (здесь \mathbf{S}_j – оператор ЛСП на узле j) магнитоактивных атомов в MnAs под давлением с помощью развитого ранее эмпирического метода. Последний позволяет детектировать изменения M_L путем сравнительного анализа магнитообъемных эффектов в изучаемом соединении и близком к нему опорном материале [2]. Такой подход оказывается особенно полезным при исследовании интерметаллических соединений (в частности, вариации M_L при магнитных фазовых переходах 1-го рода), когда затруднен корректный учет разных вкладов в общее изменение объема кристалла.

Анализ литературы показал, что имеющиеся на сегодня для MnAs данные по дифракции нейтронов под давлением (прямому методу измерения M_L) весьма малочисленны и противоречивы [3,4]. В частности, в [3] для фазы высокого давления были определены только параметры кристаллической решетки и волнового вектора спиральной структуры при низких температурах. Причем из-за особенностей используемого оборудования давление в образце было неоднородным и практически неконтролируемым, т.е. полученные результаты в лучшем случае дают качественное представление о магнитном поведении системы при сжатии решетки. В [4] вопросы создания и измерения давления были корректно решены: использовалась камера с сапфировыми наковальнями, в которой давление контролировалось по сдвигу линии люминесценции рубина. Однако выводы, полученные в этой работе относительно величины локального магнитного момента атомов Mn в фазе высокого давления ($M_L = 2.9(1)\mu_B$ при $P = 38$ kbar), противоречат как магнитометрическим исследованиям MnAs под давлением [5,6], так и экспериментам по дифракции нейтронов в сплавах на основе MnAs, в частности в $\text{MnAs}_{1-x}\text{P}_x$, в которых анионное или катионное замещение атомов базового соединения приводит, как и в случае внешнего давления, к сжатию решетки [7,8]. Все это диктует необходимость использования альтернативных возможностей изучения магнитного поведения металлических сплавов под давлением. Одной из таких возможностей и является предлагаемый анализ магнитообъемных эффектов [2,9].

Согласно [9] магнитообъемный эффект в ферромагнитных металлах по отношению к полностью немагнитному основному состоянию можно представить в виде

$$\omega = \omega^{\text{band}} + \omega^{\text{int}} = C^{\text{band}} M_L^2 + \sum_{i,j} C^{\text{int}}(i,j) \langle \mathbf{M}_i \mathbf{M}_j \rangle, \quad (1)$$

где $\omega = [(V - V_0)/V_0]_m$ (V_0 – объем кристалла в полностью немагнитном основном состоянии, m означает магнитный вклад). Первый член в (1) связан с

поляризацией локальных спиновых подзон, второй – с пространственной корреляцией спинов. Определяя константы C^{band} и C^{int} из измерений вынужденной магнитострикции и сильнополевой восприимчивости при разных температурах, удастся разделить эти вклады и тем самым не только установить поведение M_L , но и получить важные выводы относительно выбора адекватного описания магнитных свойств изучаемого объекта. Такой анализ выполнен, в частности, для MnAs [10]. Очевидно, что этот метод пригоден лишь для магнитных фаз, магнитные структуры которых сравнительно легко насыщаются в магнитном поле. В противном случае появляется дополнительный вклад в вынужденную объемную магнитострикцию, что затрудняет их разделение и требует иных подходов к определению M_L . Как отмечено в [2], часто можно достаточно корректно оценить поведение ЛСП в магнетиках с произвольным типом упорядочения, если предположить, что ω^{band} пропорционален общему магнитообъемному эффекту ω (обычно содержащему несколько вкладов). Когда другие вклады малы или в совокупности тоже пропорциональны ω , это предположение выполняется строго, как, например, в слабых зонных магнетиках (Cr, MnSi и др.), в которых $\omega \cong \omega^{\text{band}}$ [2]. Нормировочную константу C , связывающую изменение M_L с общим изменением объема, можно определить, сопоставляя в основном состоянии объем элементарной ячейки и величину локального магнитного момента изучаемого соединения с соответствующими характеристиками подходящего опорного материала. Правило выбора такого материала и примеры реализации данного подхода для определения изменения M_L при различных магнитных фазовых переходах 1-го рода в интерметаллических соединениях даны в [2]. В частности, там сделана оценка вариации M_L в MnAs при спонтанном магнитном фазовом переходе 1-го рода из FM($B8_1$)- в PM($B31$)-состояние, который происходит при $T_C = 318$ К в процессе нагрева образца.

В настоящей работе аналогичная оценка проводится для индуцированных давлением переходов FM($B8_1$)–PM($B31$) и FM($B8_1$)–DS($B31$), наблюдаемых при соответствующих температурах в интервале $0 < T < 318$ К. Здесь DS($B31$) – двойная спираль с волновым вектором вдоль a -оси орторомбической кристаллической структуры, реализующаяся в MnAs при сжатии решетки. Кроме того, оценено изменение M_L под действием давления до 38 kbar в фазе $B31$ с целью перепроверки с помощью альтернативного метода результатов нейтронографических исследований, полученных в работе [4].

Магнитная фазовая P – T -диаграмма MnAs с границами, реализующимися в процессе набора давления, показана на рис. 1 (более подробная P – T -диаграмма и ее отдельные части представлены в работах [5,11]). Как видно, фаза FM($B8_1$), характеризуемая высокоспиновым состоянием атомов Mn ($M_L \cong 3.4\mu_B$ в основном состоянии), существует при $P < 4.5$ kbar. Более высокие давления при температурах ниже 500 К стабилизируют кристаллическую структуру $B31$, с которой связано существование иных магнитоупорядоченных

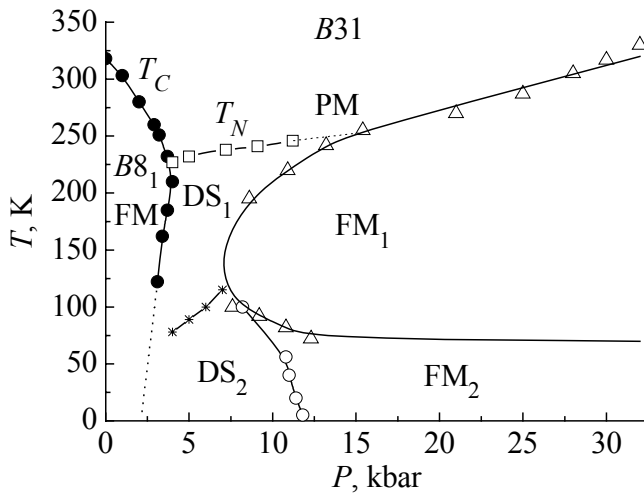


Рис. 1. Упрощенная фазовая P - T -диаграмма MnAs: T_C и T_N – температуры Кюри и Нееля соответственно. Показаны границы, реализующиеся в процессе увеличения давления

состояний: двойной спиральной структуры с волновым вектором вдоль оси a кристаллической решетки (фазы DS_1 и DS_2 , различающиеся знаком температурной производной критического магнитного поля индукционирования «ферромагнитного» состояния [11]) и магнитных структур FM_1 и FM_2 , обладающих спонтанным магнитным моментом (тип магнитного упорядочения этих фаз нуждается в уточнении).

Как уже отмечалось, наибольший интерес в настоящее время представляют индуцированные магнитным полем переходы $PM(B31)$ – $FM(B8_1)$ и $DS(B31)$ – $FM(B8_1)$ в связи с гигантским МКЭ, сопровождающим их. Чтобы определить возможное при таких переходах изменение величин локальных магнитных моментов магнитоактивных атомов (что непосредственно связано с величиной МКЭ), воспользуемся данными работы [12], в которой нейтронографическим и тензометрическим методами определено изменение удельного объема кристаллической решетки при аналогичных фазовых переходах, индуцированных давлением (рис. 1). Соответствующая зависимость $\Delta V/V$ от температуры перехода T_K (для FM – PM -перехода $T_K \equiv T_C$) представлена на рис. 2 (кривая 1). Здесь ΔV – разность объемов в исходном и конечном состояниях при фазовом переходе, V – объем в исходном состоянии. В терминах выражения (1) $\Delta V/V \cong \Delta\omega \equiv \omega(1) - \omega(2)$ и $\omega(i) = [V(i) - V_0]_m/V_0$, где (1) и (2) обозначают соответственно исходное и конечное состояния. Предполагая пропорциональность различных вкладов, в частности ω^{band} , общей величине магнитообъемного эффекта при рассматриваемом фазовом переходе и учитывая, что ω^{band} , в свою очередь, пропорционален M_L^2 , получим для оценки вариации M_L соотношение, аналогичное соотношению Мория–Юзами [13,2]:

$$\Delta\omega = C[M_L^2(1) - M_L^2(2)] = C\Delta M_L^2. \quad (2)$$

Для определения нормировочной константы C строили низкотемпературные концентрационные зависимости объема элементарной ячейки и величины

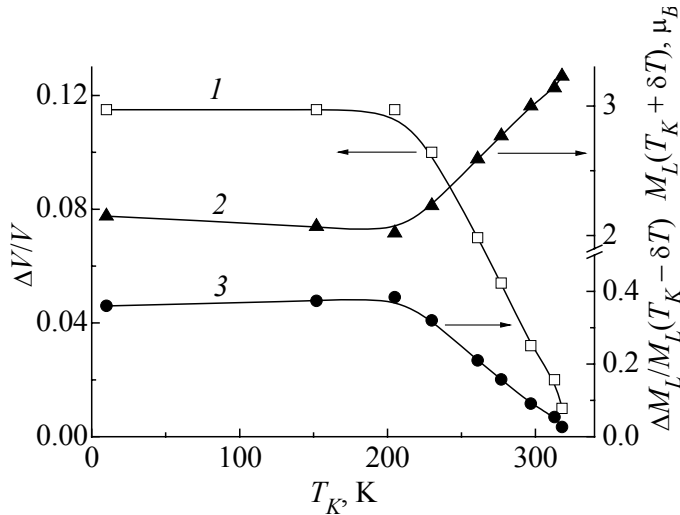


Рис. 2. Изменение удельного объема кристаллической решетки (кривая 1) и величины локального магнитного момента атомов Mn (кривые 2, 3) при магнитном фазовом переходе из состояния FM($B8_1$) в состояние PM($B31$) или DS($B31$) под действием давления при разных температурах. δT – малое отклонение температуры от точки перехода

локальных магнитных моментов атомов Mn в системе $MnAs_{1-x}P_x$ по данным [7,8,14]. Результаты представлены на рис. 3. Система $MnAs_{1-x}P_x$ выбрана в качестве опорного материала ввиду близости характера изменения параметров решетки под действием давления и при замещении мышьяка фосфором, в том числе при рассматриваемых фазовых переходах. В сравнении с [2], где подобное построение выполнялось для анализа температурной зависимости $M_L(T)$ в широком диапазоне температур, включая парамагнитную область, в настоящей работе используется больше экспериментальных данных, касающихся такого построения, и для корректности учтены небольшие эффекты, связанные с поведением ЛСП в фазе $B8_1$ при внешних воздействиях. В частности, учтено возможное уменьшение величины M_L в фазе FM($B8_1$) при повышении температуры и давления (скорость барического изменения M_L в фазе FM($B8_1$), равную примерно $0.017 \mu_B/\text{kbar}$, определяли, исходя из данных, имеющихся для изоструктурного сплава $MnAs_{1-x}Sb_x$ [15]). Как видим из рис. 3, скачку объема $\Delta\omega \cong 12.9\%$ соответствует $\Delta M_L^2 \cong 7.49 \mu_B^2$, т.е. $C \cong 1.72 \cdot 10^{-2} \mu_B^{-2}$ (в [2] получено значение $C \cong 1.65 \cdot 10^{-2} \mu_B^{-2}$).

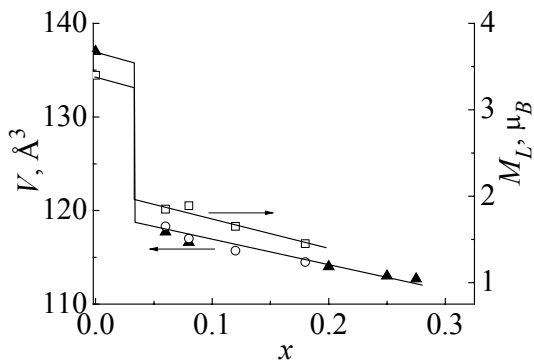


Рис. 3. Зависимость объема элементарной ячейки и величины локального магнитного момента атомов марганца от концентрации фосфора в системе $MnAs_{1-x}P_x$ ($0 < x < 0.3$)

Изменение M_L при рассматриваемых магнитных фазовых переходах в зависимости от температуры этих переходов T_K , оцененное в соответствии с выражением (2), показано на рис. 2 (кривые 2, 3).

Из рис. 1 и 2 следует, что понижение температуры магнито-структурного перехода 1-го рода FM($B8_1$)–PM($B31$) под действием давления сопровождается увеличением скачка объема элементарной ячейки при таком переходе и соот-

ветствующим увеличением скачка величины локальных магнитных моментов атомов Mn, причем зависимости $\Delta V/V(T_K)$ и $\Delta M_L/M_L(T_K - \delta T)$ в интервале $\sim 225 \text{ K} < T < 318 \text{ K}$ (т.е. для переходов FM–PM) практически линейны. Таким образом, имеет место плавное изменение магнитного состояния атомов Mn в парамагнитной области вблизи границы с фазой FM(B_{81}) от высокоспинового с $M_L \cong 3.2\mu_B$ (другие оценки, включая парамагнитное рассеяние нейтронов, дают значения $M_L \cong 3.0\mu_B$ – $3.1\mu_B$ [2]) до низкоспинового с $M_L \cong 2.2\mu_B$. Дальнейшее понижение температуры перехода, сопровождающееся изменением его характера от «порядок–беспорядок» до «порядок–порядок», стабилизирует достигнутый уровень изменения объема элементарной ячейки и величины локальных магнитных моментов атомов Mn, так что в области DS(B_{31}) вблизи границы с фазой FM(B_{81}) сохраняется низкоспиновое состояние атомов Mn с $M_L \cong 2.1\mu_B$. Выявленные особенности поведения ЛСП при рассматриваемых фазовых переходах следует учитывать при построении адекватного описания колоссального МКЭ в сжатом MnAs, сопровождающего индуцированные магнитным полем переходы PM(B_{31})–FM(B_{81}) в соответствующей области фазового P – T -пространства [1].

Как видно из рис. 1, повышение давления в основном состоянии арсенида марганца приводит к последовательности магнитных фазовых превращений FM(B_{81})–DS(B_{31})–FM₂(B_{31}). Согласно результатам магнитометрических и нейтронографических исследований фаза FM₂ характеризуется наличием спонтанного ферромагнитного момента, направленного вдоль оси b кристаллической решетки [4,7,16]. Однако конкретная магнитная структура этой фазы остается пока под вопросом. В разных работах предлагаются различные модели магнитного упорядочения: ферромагнитного [7], сосуществования ферро- и антиферромагнитных компонент [4], двухподрешеточного углового упорядочения [16]. Различаются также оценки величины локальных магнитных моментов магнитоактивных атомов при достаточно большом сжатии решетки: от $1.46\mu_B$ для MnAs_{0.82}P_{0.18} [7] (что по объемному сжатию решетки соответствует воздействию давления $\sim 26 \text{ kbar}$) до $2.9\mu_B$ при $P \cong 38 \text{ kbar}$ [4]. Указанное соответствие между концентрацией фосфора и давлением следует из близкой к линейной зависимости объема элементарной ячейки V от x (рис. 3) и значения $V \cong 112.8 \text{ \AA}^3$ для MnAs при его сжатии давлением $P = 38 \text{ kbar}$ [4] (заметьте, что значение объема элементарной ячейки $V \cong 112.8 \text{ \AA}^3$ в системе MnAs_{1-x}P_x достигается при $x \cong 0.26$ [14]).

С целью перепроверки результатов нейтронографии [4] альтернативным методом в настоящей работе сделана оценка изменения величины M_L в фазе B_{31} под действием давления до 38 kbar с помощью рассмотренного эмпирического подхода. Константу магнитообъемной связи для этого случая легко определить из данных, представленных на рис. 3. Как видим, изменению объема $\Delta\omega \cong 3.4\%$ с ростом концентрации фосфора в диапазоне $\sim 0.03 < x < 0.18$ соответствует $\Delta M_L^2 \cong 1.7\mu_B^2$, т.е. $C \cong 1.98 \cdot 10^{-2} \mu_B^{-2}$. Учитывая, что сжатие

решетки под действием давления и при легировании фосфором имеет сходный характер, с использованием выражения (2) получим для $V \cong 112.8 \text{ \AA}^3$, соответствующего при низких температурах давлению 38 kbar [4], значение $M_L \cong 1.48 \mu_B$.

Таким образом, низкоспиновое состояние атомов Mn, реализующееся в фазе DS(B31) вблизи границы перехода FM(B8₁)–DS(B31) (что достоверно установлено различными методами), сохраняется при увеличении давления вплоть до $P = 38 \text{ kbar}$. При этом величина локальных моментов атомов Mn плавно уменьшается, что согласуется с классическими зонными представлениями о делокализации электронных состояний и увеличении ширины зон в металлических сплавах при сжатии решетки. На наш взгляд, результаты работы [4], касающиеся определения величины локальных магнитных моментов в низкотемпературной фазе высокого давления в арсениде марганца, нуждаются в пересмотре.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГФФИ Украины, проект № 29.1/016

1. *S. Gama, A.A. Coelho, A. de Campos et al.*, Phys. Rev. Lett. **93**, 237202 (2004).
2. *И.Ф. Грибанов*, ФТТ **31**, 181 (1989).
3. *A.F. Andresen, H. Fjellvag, B. Lebech*, J. Magn. Magn. Mater. **43**, 158 (1984).
4. *В.П. Глазков, Д.П. Козленко, К.М. Подурец, Б.Н. Савенко, В.А. Соменков*, Кристаллография **48**, 59 (2003).
5. *N. Menyuk, J.A. Kafalas, K. Dwight, J.B. Goodenough*, Phys. Rev. **177**, 942 (1962).
6. *И.Ф. Грибанов, Э.А. Завадский, А.П. Сиваченко*, ФНТ **5**, 1219 (1979).
7. *H. Fjellvåg, A.F. Andresen, K. Bärner*, J. Magn. Magn. Mater. **46**, 29 (1984).
8. *A.F. Andresen, H. Fjellvag, O. Steinsvoll et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **62**, 241 (1986).
9. *M. Shiga*, J. Phys. Soc. Jpn. **50**, 2573 (1981).
10. *I.F. Gribanov, E.A. Zavadskii*, Phys. Status Solidi **B142**, 559 (1987).
11. *А.А. Галкин, Э.А. Завадский, В.И. Вальков, И.Ф. Грибанов, Б.М. Тодрус*, ДАН СССР **246**, 862 (1979).
12. *Г.А. Говор, В.М. Добрянский*, Изв.АН БССР, сер.физ.-мат. наук № 6, 101 (1975).
13. *T. Moriya, K. Usami*, Solid State Commun. **34**, 95 (1980).
14. *T. Suzuki, H. Ido*, J. Phys. Soc. Jpn. **51**, 3149 (1982).
15. *T. Goto, M.I. Bartashevich, K. Kondo et al.*, J. Alloys Comp. **325**, 18 (2001).
16. *И.Ф. Грибанов, Э.А. Завадский, А.П. Сиваченко*, ФНТ **8**, 939 (1982).

И.Ф. Грибанов

ВАРІАЦІЯ ЛОКАЛЬНИХ МАГНІТНИХ МОМЕНТІВ В MnAs ПІД ТИСКОМ. МАГНІТООБ'ЄМНИЙ АНАЛІЗ

Проведено дослідження зміни величини локальних магнітних моментів M_L в MnAs під дією тиску за допомогою емпіричного методу, що дозволяє детектувати такі

зміни шляхом аналізу магнітооб'ємних ефектів. Отримано, що при зниженні температури магнітоструктурного фазового переходу 1-го роду з ферромагнітного FM(*B81*) в парамагнітний PM(*B31*) стан стрибкоподібне зменшення величини M_L наростає, так що має місце плавна зміна магнітного стану атомів Mn у парамагнітній області фазової *P*–*T*-діаграми (поблизу границі з фазою FM(*B81*)) від «високоспінового» з $M_L = 3.2\mu_B$ при $T_C = 318$ К до «низькоспінового» з $M_L = 2.2\mu_B$ при $T_C = 225$ К. При подальшому зниженні температури і переході до області існування подвійної спіральної структури DS(*B31*) досягнутий низькоспіновий стан атомів Mn поблизу вказаної фазової границі зберігається ($M_L = 2.1\mu_B$ при $T_K = 10$ К). Підвищення тиску у межах фази *B31* при низьких температурах призводить до плавного зменшення величини локальних магнітних моментів атомів Mn в «низькоспіновому» стані аж до значення $M_L = 1.48\mu_B$ при $P = 38$ kbar. Проведено порівняння отриманих результатів з наявними літературними даними.

Ключові слова: металевий сплав, локальний магнітний момент, магнітооб'ємний ефект, магнітоструктурний перехід

I.F. Griбанov

VARIATION OF LOCAL MAGNETIC MOMENTS IN MnAs UNDER PRESSURE. MAGNETOVOLUME ANALYSIS

Pressure-induced changes in value of local magnetic moments M_L in MnAs have been studied by empirical method enabling the detection of changes through the analysis of magnetovolume effects. It has been determined that M_L value decreases in a jump-like manner with the decrease in temperature of the 1st-order ferromagnetic FM(*B81*)–paramagnetic PM(*B31*) magnetostructural phase transition, and in the paramagnetic region of the *P*–*T* phase diagram (near the FM(*B81*) boundary) the magnetic state of atoms smoothly changes from «high-spin» with $M_L = 3.2\mu_B$ for $T_C = 318$ K to «low-spin» with $M_L = 2.2\mu_B$ for $T_C = 225$ K. The attained low-spin state of Mn atoms is preserved near the mentioned phase boundary ($M_L = 2.1\mu_B$ for $T_K = 10$ K) even at further decrease of the temperature and during the transition to the region of double spiral structure DS(*B31*). Pressure increase in phase *B31* at low temperature results in a smooth decrease of the value of local magnetic moments of Mn atoms in the low-spin state down to $M_L = 1.48\mu_B$ for $P = 38$ kbar. The results are compared with literature data.

Keywords: metallic alloy, local magnetic moment, magnetovolume effect, magnetostructural transition

Fig. 1. Simplified *P*–*T* phase diagram for MnAs: T_C and T_N – Curie and Neel temperatures, respectively. Boundaries realized during pressure increase are shown

Fig. 2. Changes in crystal-lattice specific volume (curve 1) and in value of local magnetic volume of Mn atoms (curves 2, 3) under FM(*B81*)–PM(*B31*) or DS(*B31*) phase transition at different temperatures, δT – local deviation of the temperature from transition point

Fig. 3. Dependence of unit-cell volume and value of local magnetic moment of manganese atoms on phosphorus concentration in the MnAs_{1-x}P_x ($0 < x < 0.3$) system