

## Особенности низкотемпературных индуцированных магнитным полем переходов порядок–порядок в сплавах системы $\text{Fe}_{a-x}\text{Mn}_x\text{As}$ при $a \leq 1,6$

С.К. Асадов, В.И. Вальков, Э.А. Завадский, В.И. Каменев, Б.М. Тодрис

*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины,  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина  
E-mail: valkov@dpms.fti.ac.donetsk.ua*

Статья поступила в редакцию 3 сентября 2003 г., после переработки 2 марта 2004 г.

Исследованы спонтанные и индуцированные магнитным полем переходы первого рода порядок – порядок в монокристаллических образцах  $\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{1,1}\text{As}$  и  $\text{Fe}_{0,55}\text{Mn}_{1,04}\text{As}$  с кристаллической решеткой  $C38$  (пространственная группа симметрии  $P4/nmm$ ) при гидростатическом сжатии образцов до 7 кбар в диапазоне температур от 4,2 до 300 К. Измерены температурные и полевые зависимости намагниченности при различных значениях давления в постоянных и импульсных магнитных полях. На основе полученных результатов установлено, что индуцированные импульсным магнитным полем переходы первого рода из низкомагнитной в высокомагнитную фазу при низких температурах являются необратимыми, но с конечным временем существования низкомагнитной фазы. Качественное объяснение обнаруженного явления базируется на теории магнитострикционной блокировки образования зародышей новой фазы при фазовых переходах первого рода.

Досліджено спонтанні та індуковані магнітним полем переходи першого роду порядок – порядок в монокристалічних зразках  $\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{1,1}\text{As}$  та  $\text{Fe}_{0,55}\text{Mn}_{1,04}\text{As}$  з кристалічною ґраткою  $C38$  (просторова група симетрії  $P4/nmm$ ) при гідростатичному стиску зразків до 7 кбар в діапазоні температур від 4,2 до 300 К. Вимірено температурні та польові залежності намагніченості при різних значеннях тиску в сталих та імпульсних магнітних полях. На основі отриманих результатів встановлено, що індуковані імпульсним магнітним полем переходи першого роду із низькомагнітної в високомагнітну фазу при низьких температурах є необоротними, але із скінченням часом існування низькомагнітної фази. Якісне пояснення виявленого явища базується на теорії магнітострікційного блокування утворення зародків нової фази при фазових переходах першого роду.

PACS: 75.60.–d

### Введение

Сплавы системы  $\text{Fe}_{a-x}\text{Mn}_x\text{As}$  вблизи стехиометрического состава ( $a = 2,0$ ) обладают тетрагональной кристаллической решеткой  $C38$  (пространственная группа симметрии  $P4/nmm$ ), в которой магнитоактивные ионы могут занимать неэквивалентные кристаллографические позиции I и II с тетраэдрическим и октаэдрическим окружением ионами As соответственно. Магнитные моменты даже однотипных ионов в различных позициях существенно отличаются. Например, в двухкомпонентных

сплавах  $\text{Fe}_2\text{As}$ ,  $\text{Mn}_2\text{As}$  их величины в единицах магнетонов Бора составляют  $1,0 \mu_B$  и  $1,5 \mu_B$  для Fe(I) и Fe(II),  $3,7 \mu_B$  и  $3,5 \mu_B$  для Mn(I) и Mn(II). В трехкомпонентном сплаве Fe–Mn–As ионы железа и марганца занимают соответственно позиции I и II, а их магнитные моменты равны  $0,2 \mu_B$  для Fe(I) и  $3,6 \mu_B$  для Mn(II) [1].

Экспериментальные исследования системы  $\text{Fe}_{a-x}\text{Mn}_x\text{As}$  проводили в основном для сплавов стехиометрического состава ( $a = 2$ ) и соединений с небольшим отклонением от стехиометрии в пределах  $1,95 \leq a \leq 2,35$ . На сегодня данные о величинах

магнитных моментов атомов в позициях I и II отсутствуют. Известно только, что при  $x \geq 1$  атомы Mn распределены по обеим позициям I и II, а атомы Fe заселяют лишь позиции I [2]. Магнитные измерения показали, что при понижении температуры в некоторых из сплавов  $\text{Fe}_{a-x}\text{Mn}_x\text{As}$  наблюдаются спонтанные переходы первого рода из высокотемпературной антиферромагнитно упорядоченной фазы в низкотемпературную фазу с угловой ферромагнитной структурой [3]. Такую структуру можно характеризовать как состояние с сосуществующими ферромагнитной и антиферромагнитной компонентами полного магнитного момента кристаллохимической ячейки. Ее особенностью является сильная зависимость намагниченности насыщения от магнитного поля  $H$ . Воздействие на образец гидростатического и одноосного давления приводит к изменениям температуры фазового перехода. При этом гидростатическое давление и одноосное давление вдоль тетрагональной оси  $c$  стабилизируют антиферромагнитную фазу. Одноосное давление вдоль направления, перпендикулярного оси  $c$ , напротив, увеличивает температурный диапазон стабильности ферромагнитной фазы [4]. Наложение сильного магнитного поля в области стабильности антиферромагнитной фазы позволяет индуцировать путем перехода первого рода ферромагнитную фазу [5,6].

В настоящей работе приведены результаты экспериментальных исследований фазового поведения сплавов  $\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{1,1}\text{As}$  и  $\text{Fe}_{0,55}\text{Mn}_{1,04}\text{As}$  с сильным отклонением от стехиометрии ( $a = 1,6$  и  $1,59$  соответственно). В сплавах с такими концентрациями железа и марганца обнаружено существенно иное магнитное поведение, которое позволяет отнести их к новому классу железомарганцевых арсенидов с тетрагональной кристаллической решеткой C38.

### Методика эксперимента

Для исследований использованы монокристаллы, механически выделенные из поликристаллической массы, полученной методом спекания трех компонентов с последующим плавлением продукта спекания [3]. Измерения намагниченности под давлением в статических магнитных полях напряженностью до 12 кЭ проведены маятниковым методом. Образец помещали в миниатюрный подвесной контейнер высокого давления из бериллиевой бронзы типа цилиндр – поршень. Давление при комнатной температуре создавали прессом и фиксировали поршневой гайкой. Передающей давление средой служил бензин. Температура изменялась от 4,2 до 300 К. Известно, что по мере понижения температуры давление в устройствах такого типа снижается. В связи с этим на температурных зависимостях, полученных под давлением, приведены исходные и промежуточные его значения. Величину

давления определяли манганиновым датчиком. Для измерений в импульсных магнитных полях напряженностью до 150 кЭ применяли индукционную методику. Миниатюрный соленоид с образцом помещали в контейнер высокого давления, заполненный газообразным гелием. Сжатие гелия до 2 кбар осуществляли мембранным компрессором. Для охлаждения контейнера использовали двухступенчатый гелиевый детандер замкнутого цикла. Измерения проводили в диапазоне температур от 17 до 300 К. Давление поддерживали постоянным. Контроль состояния образцов и рентгеновские измерения проводили на дифрактометре ДРОН-3.0 с использованием низкотемпературной приставки, в которой предварительно отъюстированный образец охлаждали парами жидкого азота. Монокристаллы обоих составов ( $\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{1,1}\text{As}$  и  $\text{Fe}_{0,55}\text{Mn}_{1,04}\text{As}$ ) имеют тетрагональную кристаллическую решетку.

### Результаты измерений

На рис. 1, *a* приведены температурные зависимости намагниченности  $\sigma$  для образца  $\text{Fe}_{0,55}\text{Mn}_{1,04}\text{As}$

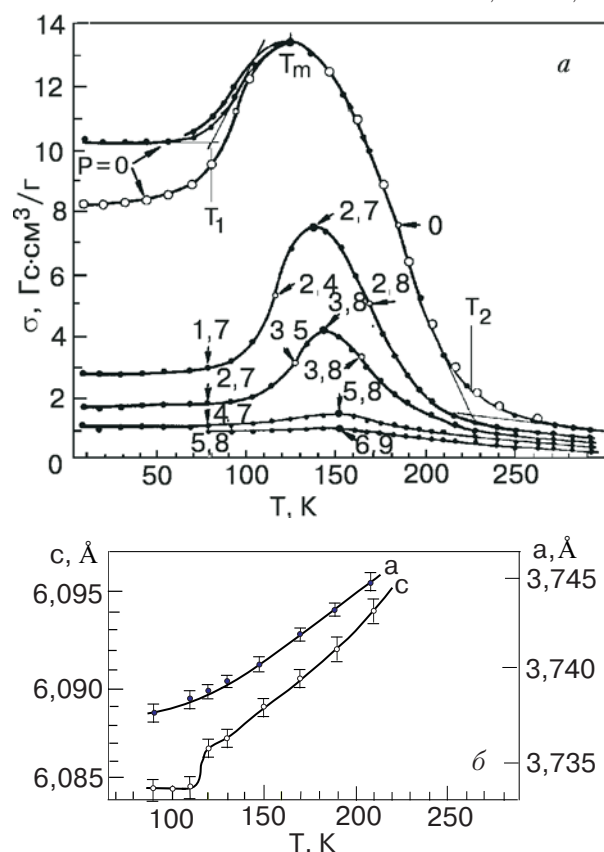


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности  $\sigma$  (*a*) и параметров кристаллической решетки  $a$  и  $c$  (*b*) для  $\text{Fe}_{0,55}\text{Mn}_{1,04}\text{As}$ . На рис. 1, *a*: ● — охлаждение и нагрев образца в присутствии поля; ○ — нагрев образца, предварительно охлажденного при  $H = 0$ . Цифрами обозначены величины давления в кбар при соответствующих температурах.

при различных давлениях  $P$ . Измерения проведены в статическом магнитном поле 12 кЭ, ориентированном перпендикулярно тетрагональной оси  $c$  кристалла. Как следует из рис. 1, *a*, при атмосферном давлении в исследованном интервале температур в образце реализуются три фазовых состояния с различным магнитным поведением.

В области высоких температур ( $T > T_2$ ) намагниченность мала, а понижение температуры приводит к ее слабому плавному возрастанию. Мы полагаем, что этим температурам соответствует парамагнитное состояние, поскольку какие-либо аномалии магнитной восприимчивости, характерные для антиферромагнитного порядка, не были обнаружены вплоть до 500 К.

Начиная с  $T_2$  понижение температуры вызывает резкий рост намагниченности, что свидетельствует о возникновении в образце магнитного упорядочения. Переход в магнитоупорядоченное состояние не сопровождается гистерезисными явлениями и, по-видимому, является фазовым переходом второго рода. Рост намагниченности продолжается до температуры  $T_m$ , затем сменяется понижением в интервале температур от  $T_m$  до  $T_1$  и стабилизацией ее величины при температурах ниже  $T_1$ . Снижение намагниченности в интервале температур от  $T_m$  до  $T_1$  — следствие перехода образца от магнитоупорядоченного состояния с высокой намагниченностью (высокомагнитная (НМ) фаза) к магнитоупорядоченному состоянию с низкой намагниченностью (низкомагнитная (ЛМ) фаза). Переход НМ  $\leftrightarrow$  ЛМ является размытым фазовым переходом первого рода. Об этом свидетельствуют наличие небольшого температурного гистерезиса, резкое изменение параметра кристаллической решетки  $c$  в указанном температурном интервале (рис. 1, *b*) и другие особенности, характерные для переходов первого рода в сильном магнитном поле, о которых речь пойдет ниже. Интересно отметить, что намагниченность ЛМ фазы при низких температурах зависит от условий охлаждения образца. Охлаждение его в поле 12 кЭ приводит к значению намагниченности на 25% выше, чем охлаждение без магнитного поля. Рентгеновские измерения показали, что образец в интервалах температур, соответствующих НМ и ЛМ фазам, кристаллографически однороден.

Из рис. 1, *a* также следует, что повышение давления приводит к уменьшению температурной области существования НМ фазы. При этом уменьшается намагниченность обеих фаз и незначительно увеличивается значение  $T_m$ . При давлениях порядка 7 кбар на кривой  $\sigma(T)$  различима лишь небольшая аномалия при  $T = T_m$ .

Для образца  $\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{1,1}\text{As}$  форма кривой  $\sigma(T)$  и характер ее изменения под давлением подобны приведенным на рис. 1. Однако данный образец имеет более низкое значение температуры  $T_1$ , которая составляет 70 К. Это не позволило сопоставить температурные зависимости его намагниченности и параметров решетки, поскольку измерение последних ограничивалось температурой кипения азота. Полевые зависимости магнитных характеристик, как в статических, так и в импульсных магнитных полях, для обоих образцов также сходны, но более подробно измерены для образца  $\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{1,1}\text{As}$ . Поэтому на рис. 2–5 приведены данные, полученные на этом образце.

Рисунок 2 характеризует процесс намагничивания монокристалла  $\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{1,1}\text{As}$  при температурах, соответствующих НМ (130 К) и ЛМ (77 К) фазам, при различной ориентации магнитного поля относительно его тетрагональной оси  $c$ . Как следует из представленных здесь кривых намагничивания, обе фазы имеют спонтанный магнитный момент, а ось  $c$  является трудной осью намагничивания.

На рис. 3 представлены кривые намагничивания кристалла  $\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{1,1}\text{As}$  в импульсных магнитных полях ( $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ ) при различных давлениях в области существования ЛМ фазы ( $T = 20$  К). Стрелками вправо (влево) обозначены увеличение (снижение) напряженности поля. Установлено, что увеличение поля первоначально приводит к монотонному возрастанию намагниченности. При достижении полем некоторого значения происходит относительно резкое увеличение намагниченности. Возникновение состояния с большей намагниченностью является индуцированным полем фазовым переходом 1-го рода ЛМ  $\rightarrow$  НМ. О переходе образца под действием магнитного поля ( $H_{c1}$  — критическое поле перехода) именно в НМ состоянии свидетельствует

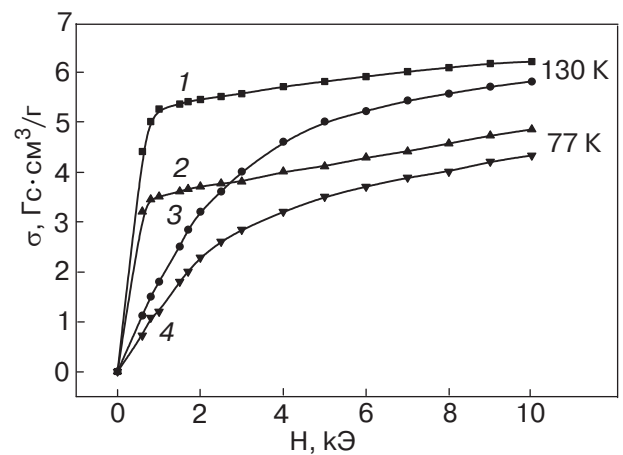


Рис. 2. Кривые намагничивания для  $\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{1,1}\text{As}$  при различных температурах и ориентациях статического поля  $\mathbf{H}$  относительно тетрагональной оси кристалла  $c$ :  $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$  (1, 3);  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  (2, 4).

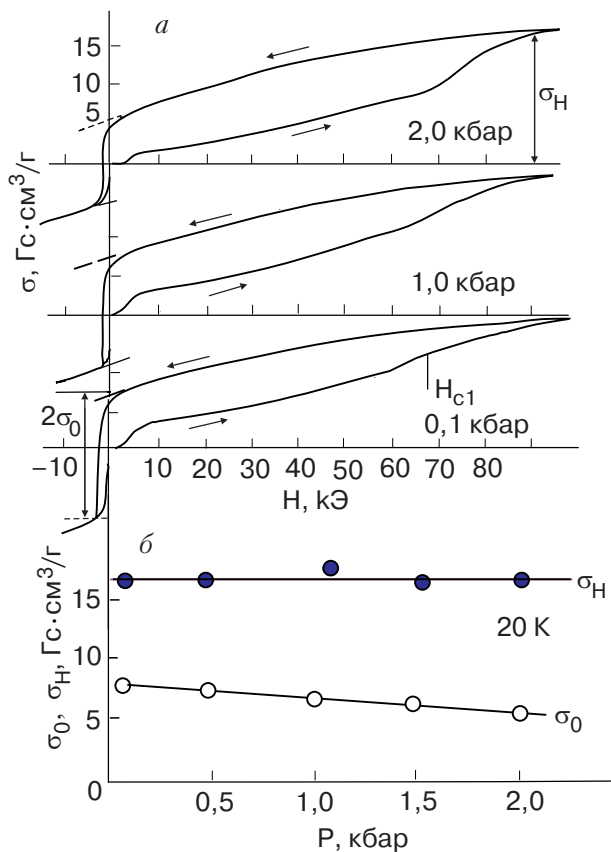


Рис. 3. Кривые намагничивания  $\sigma(H)$  для  $\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{1,1}\text{As}$  при различных значениях давления: температура образца 20 К; стрелками вправо (влево) обозначены увеличение (снижение) напряженности поля.

существенное снижение величины  $H_{c1}$  по мере приближения температуры к интервалу температур фазового превращения  $\text{NM} \leftrightarrow \text{LM}$ . В возникшей NM фазе (в полях  $H > H_{c1}$ ) монотонное нарастание намагниченности с ростом поля продолжается, но с меньшей крутизной. При обратном снижении поля до нуля намагниченность индуцированного NM состояния плавно уменьшается, сохраняя при любом поле большую величину, нежели в исходной LM фазе. В процессе перемагничивания образца при изменении полярности поля NM фаза сохраняется. Таким образом, индуцированный магнитным полем фазовый переход  $\text{LM} \rightarrow \text{NM}$  необратим. Следует отметить, что индуцированная полем NM фаза не является долгоживущей. Она сохраняется на время действия трех полупериодов изменения поля, которое составляет  $\sim 1$  мс. Однако при повторном воздействии импульсного магнитного поля на образец через 5 мин (время приведения установки в исходное состояние) форма кривых намагничивания в точности повторяется, т.е. исходное LM состояние за это время восстанавливается. Давление практически не влияет на величину намагниченности насы-

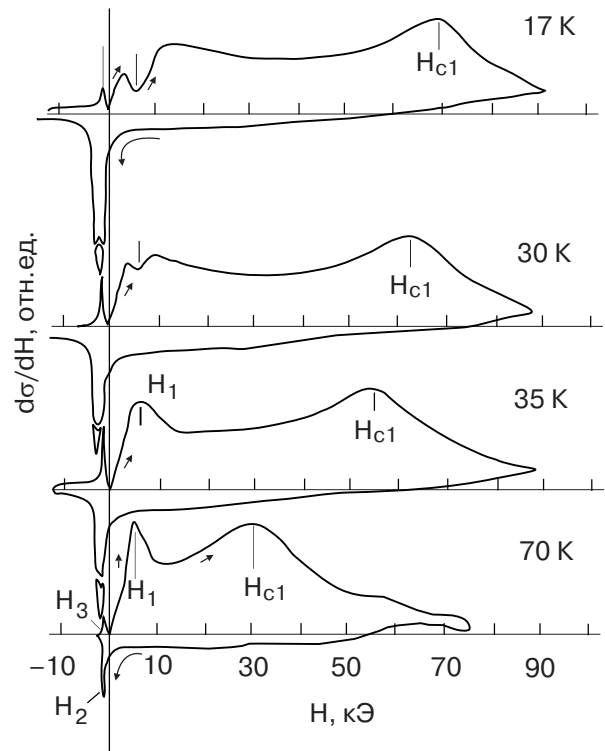


Рис. 4. Зависимости  $\sigma'(H)$  для  $\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{1,1}\text{As}$  при различных температурах и атмосферном давлении: вертикальные линии в области пиков определяют величины критического поля  $H_{c1}$  и полей технического насыщения при нарастании ( $H_1$ ,  $H_3$ ) и снижении ( $H_2$ ) затухающего импульсного поля.

щения индуцированной NM фазы  $\sigma_H$  и лишь приводит к уменьшению величины ее спонтанной намагниченности  $\sigma_0$  (рис. 3,б). Последний факт согласуется с данными рис. 1 об уменьшении под давлением намагниченности NM фазы.

Дополнительную информацию о характере намагничивания образца в LM фазе можно получить из анализа полевых зависимостей дифференциальной магнитной восприимчивости  $\sigma' = d\sigma/dH$ , представленных на рис. 4.

В диапазоне температур  $T_m > T > 35$  К в процессе трех полупериодов изменения импульсного поля на кривых  $\sigma'(H)$  появляются четыре пика. При возрастании поля первый пик возникает в области слабых полей и характеризует процесс технического насыщения образца в LM состоянии. Второй пик в области сильных полей соответствует критическому полю индуцирования NM фазы  $H_{c1}$ . Третий и четвертый пики появляются после обратного снижения поля при каждом изменении его знака и характеризуют границы петли гистерезиса перемагничивания индуцированной NM фазы.

При  $T < 35$  К первый из указанных выше пиков расщепляется. Это расщепление отражает тонкую

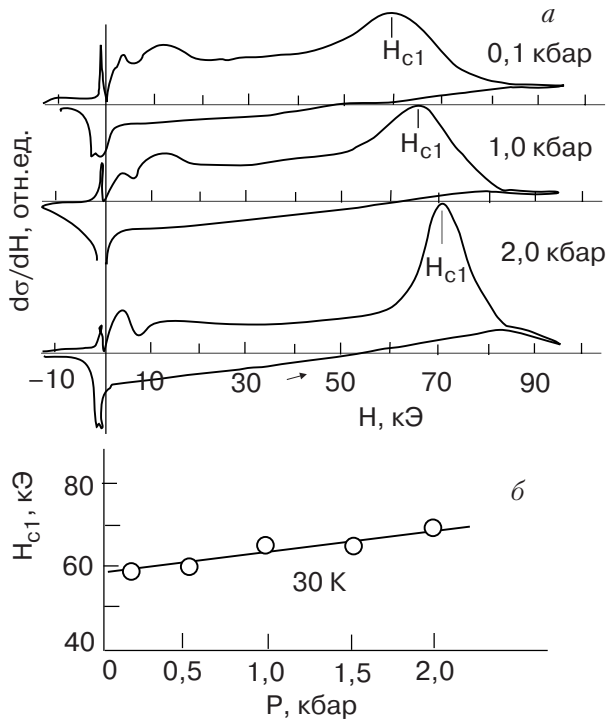


Рис. 5. Зависимости  $\sigma'(H)$  для  $\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{1,1}\text{As}$  при различных давлениях при  $T = 30 \text{ K}$  (а) и зависимость величины критического поля индуцирования НМ фазы  $H_{c1}$  от давления (б).

структуру кривой намагничивания ЛМ фазы, которая при высоких температурах была сглажена. Как следует из рис. 5, давление усиливает контраст расщепления и повышает величину критического поля  $H_{c1}$ .

#### Анализ и обсуждение результатов

Полученные данные о спонтанных (вызванных изменением температуры) и индуцированных магнитным полем переходах в исследуемых сплавах ставят немало проблемных вопросов, общих для магнитоупорядоченных соединений с кристаллической решеткой С38.

Для разрешения хотя бы части из них отметим сходство и различия магнитных свойств сплавов, исследованных в настоящей работе, и сплавов системы  $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$  [7]. Сплавы этой системы обладают аналогичной кристаллической решеткой С38. В них также обнаружены спонтанные и индуцированные магнитным полем переходы первого рода из низкотемпературной в высокотемпературную фазу. Спонтанные переходы сопровождаются изменением параметров кристаллической решетки и температурным гистерезисом. Однако индуцированные магнитным полем переходы здесь обратимы. Это свидетельствует о том, что ЛМ фаза является единственно стабиль-

ной при низких температурах и ей соответствует единственный минимум энергии.

В образцах, исследованных в данной работе, индуцированные полем переходы ЛМ→НМ необратимы. Несмотря на то что время жизни индуцированной НМ фазы конечно, ей также должен соответствовать минимум энергии. В то время как минимум ЛМ фазы абсолютный, минимум НМ состояния относительный, а само состояние является метастабильным. Метастабильные состояния ранее были выявлены в некоторых сплавах системы  $\text{Fe}_{a-x}\text{Mn}_x\text{As}$  при  $1,95 \leq a \leq 2,35$  [8,9], а также в ряде сплавов на основе арсенида марганца [10] с гексагональной кристаллической решеткой  $B8_1$ . Их отличительная особенность заключается в том, что после воздействия магнитного поля они существуют сколь угодно долго. Объяснение этого явления было дано в [11,12] на основе представлений о блокировке образования зародышей новой фазы при фазовых переходах первого рода в твердом теле, сопровождающихся изменением объема образца. Упругое взаимодействие между зародышем и матрицей, возникающее из-за разницы удельных объемов сменяющихся фаз, ужесточает условия зародышеобразования. Это взаимодействие приводит к гистерезисным явлениям, которые могут распространяться вплоть до границ лабильности (абсолютной неустойчивости) сменяющихся фаз. В зависимости от соотношения энергии упругого взаимодействия и выигрыша в энергии при смене фаз (энергии фазового перехода) возврат системы во времени из индуцированного полем метастабильного состояния в абсолютно устойчивое состояние будет различным по продолжительности. Если энергия упругого взаимодействия существенно превышает разность энергий сменяющихся фаз, то процесс зародышеобразования будет заблокирован, и метастабильное состояние будет сохраняться сколь угодно долго. Такая ситуация, по-видимому, реализуется в экспериментах [8–10].

В исследованных в настоящей работе образцах удельные объемы НМ и ЛМ фаз различаются незначительно. Вследствие этого незначительным должен быть и эффект блокировки зародышеобразования. Более того, размытый характер самих переходов свидетельствует о наличии в кристаллической решетке неоднородностей, которые могут служить центрами зародышеобразования и, в свою очередь, облегчать появление и развитие зародышей. Действие этих двух факторов и приводит к быстрому исчезновению необратимо индуцированной метастабильной НМ фазы. Следует отметить, что НМ фаза остается метастабильной на большом удалении от температуры фазового превращения НМ→ЛМ, поскольку необратимый характер индуцированного перехода ЛМ→НМ сохраняется вплоть до мини-

мально достижимой в экспериментах температуры 17 К (см. рис. 4). Магнитное поле в этом интервале температур изменяет соотношение упругой энергии и энергии фазового перехода в пользу стабилизации НМ фазы как состояния с большей намагниченностью. Поэтому при охлаждении образца в магнитном поле эта фаза частично сохраняется, о чем свидетельствует влияние охлаждения в магнитном поле и без него на температурные зависимости намагниченности (см. рис. 1).

### Заключение

Рассмотренное выше объяснение особенностей индуцированных переходов в некоторых сплавах системы  $\text{Fe}_{a-x}\text{Mn}_x\text{As}$  базируется на общих принципах теории блокировки образования зародышей магнитоупорядоченных фаз и не учитывает ряд специфических характеристик образцов этой системы. Во-первых, как было показано в работе [13], магнитоупорядоченные фазы здесь представляют состояния, в которых сосуществуют пространственно-однородная (ферромагнитная) и периодическая (антиферромагнитная) составляющие полного магнитного момента кристаллографической ячейки. Во-вторых, в исследуемых образцах со значительным отклонением от стехиометрического состава магнитные фазы могут обладать особенностями, обусловленными недостатком магнитоактивных ионов в решетке. Роль нестехиометрии в формировании границ магнитных фазовых диаграмм в сплавах системы  $\text{Fe}_{a-x}\text{Mn}_x\text{As}$  до настоящего времени не обсуждалась даже на качественном уровне.

Остается надеяться, что результаты настоящей экспериментальной работы явятся стимулом для обсуждения свойств исследуемых материалов с привлечением разных точек зрения.

1. S. Yoshii and H. Katsuraki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **22**, 674 (1967).
2. F. Grandjean and A. Gerard, *J. Magn. Magn. Mater.* **1**, 64 (1975).
3. R. Rosenberg, W. Cloud, F. Darnel, and R. Flipper, *Phys. Rev.* **A25**, 723 (1967).

4. С.А. Бужинский, В.И. Вальков, Н.А. Романова, *ФТТ* **33**, 1936 (1991).
5. В.И. Вальков, Э.А. Завадский, В.И. Каменев, В.М. Кирбитов, *ФТТ* **26**, 870 (1984).
6. M. Ohashi, Y. Yamaguchi, and T. Kanomata, *J. Magn. Magn. Mater.* **104–107**, 925 (1992).
7. В.И. Вальков, В.И. Каменев, С.А. Бужинский, Н.А. Романова, *ФНТ* **28**, 275 (2002).
8. В.И. Вальков, Э.А. Завадский, В.М. Кирбитов, И.А. Сибарова, Б.М. Тодрис, *УФЖ* **32**, 1418 (1987).
9. С.А. Бужинский, В.И. Вальков, Э.А. Завадский, Н.А. Романова, Е.А. Хапалок, *ФТТ* **37**, 1455 (1995).
10. А.А. Галкин, Э.А. Завадский, В.М. Смирнов, В.И. Вальков, *Письма в ЖЭТФ* **20**, 253 (1974).
11. И.Н. Нечипоренко, *ФНТ* **1**, 1481 (1975).
12. В.Г. Барьяхтар, И.М. Витебский, Д.А. Яблонский, *ФТТ* **23**, 1448 (1981).
13. T. Goto, *J. Magn. Magn. Mater.* **51–57**, Pt. 2, 931 (1986).

### Characteristic properties of low-temperature order-order transitions induced by the magnetic field in $\text{Fe}_{a-x}\text{Mn}_x\text{As}$ alloys at $a \leq 1.6$

S.K. Asadov, V.I. Val'kov, E.A. Zavadskii, V.I. Kamenev, and B.M. Todris

The spontaneous and first-order phase transitions of order-order type induced by magnetic field in single-crystal samples of  $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{1.1}\text{As}$  and  $\text{Fe}_{0.55}\text{Mn}_{1.04}\text{As}$  with C38 crystal lattice (space group of  $P4/nmm$  symmetry) are investigated under hydrostatic compression (up to 7 kbar) of the samples in the temperature range from 4.5 to 300 K. The temperature and field dependences of magnetization for different pressure values in constant and pulsed magnetic fields are measured. On the basis of the results obtained it is found that the magnetic field-induced first-order transitions by from the low-magnetic (LM) to the high-magnetic (HM) phase at low temperatures are irreversible but with a finite time of the HM phase existence. The qualitative explanation of the revealed phenomenon was based on the theory of magnetostriction blocking of new-phase nucleation for the first-order phase-transitions.