

Особенности устойчивости низкотемпературного ферримагнетизма в системе $Mn_{2-x}Zn_xSb$

В.И. Вальков, А.В. Головчан, И.Ф. Грибанов, В.И. Каменев, А.А. Есенчук,
А.П. Сиваченко, Н.Н. Кабдин

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 15 мая 2006 г., после переработки 26 июля 2006 г.

Проведены экспериментальные исследования магнитных свойств системы $Mn_{2-x}Zn_xSb$ в статических и импульсных магнитных полях. Обнаружено, что спонтанные переходы первого рода из ферримагнитной F_i в слабоферримагнитную фазу I_f , наблюдаемые при понижении температуры в образцах с x равным 0,1 и 0,2, сопровождаются почти двукратным уменьшением намагниченности и магнитострикцией при сохранении легкоплоскостного характера анизотропии. Исследования воздействия импульсного магнитного поля в температурной области стабильности слабоферримагнитной фазы выявило обратимые индуцированные магнитным полем переходы первого рода $I_f \leftrightarrow F_i$. Закалка образцов от 570 К в жидкий азот повышает устойчивость слабоферримагнитной фазы по отношению к воздействиям температуры и внешнего магнитного поля. Это проявляется в увеличении температуры спонтанного перехода на 45 градусов и возрастании критического поля индукционирования от 80 до 200 кЭ. Нагрев закаленного образца до комнатной температуры приводит к постепенному возвращению исходных характеристик слабоферримагнитной фазы. Анализ полученных результатов проведен в рамках модели коллективизированного магнетизма с привлечением расчетов из первых принципов для плотности электронных состояний и полной энергии системы. Показано, что слабоферримагнитная фаза с утроенной кристаллохимической ячейкой может быть описана моделью Хаббарда. Свойства закаленных образцов объяснены на основе предположения о наличии двух стабильных состояний системы, разделенных энергетическим барьером и связанных с возможностью перераспределения ионов цинка по двум кристаллографически неэквивалентным позициям решетки.

Проведено експериментальні дослідження магнітних властивостей системи $Mn_{2-x}Zn_xSb$ у статичному й імпульсному магнітному полях. Виявлено, що спонтанні переходи першого роду з ферримагнітної F_i у слабоферримагнітну фазу I_f , які спостерігаються при зниженні температури в зразках з x рівним 0,1 та 0,2, супроводжуються майже дворазовим зменшенням намагніченості й магнітострикцією при збереженні легкоплоскостного характеру анізотропії. Дослідження впливу імпульсного магнітного поля в температурній області стабільності слабоферримагнітної фази виявило оборотні індуковані магнітним полем переходи першого роду $I_f \leftrightarrow F_i$. Загартування зразків від 570 К у рідкий азот підвищує стійкість слабоферримагнітної фази стосовно впливів температури й зовнішнього магнітного поля. Це проявляється в збільшенні температури спонтанного переходу на 45 градусів і зростанні критичного поля індукування від 80 до 200 кЕ. Нагрівання загартованого зразка до кімнатної температури призводить до поступового повернення початкових характеристик слабоферримагнітної фази. Аналіз отриманих результатів проведено у рамках моделі колективізованого магнетизму із залученням розрахунків з перших принципів для щільності електронних станів і повної енергії системи. Показано, що слабоферримагнітна фаза з потроєною кристаллохімічною ячейкою може бути описана моделлю Хаббарда. Властивості загартованих зразків пояснено на основі припущення про наявність двох стабільних станів системи, які розділені енергетичним бар'єром і пов'язані з можливістю перерозподілу іонів цинку по двох кристаллографічно нееквівалентних позиціях ґратки.

PACS: 75.60.Ej, 75.50.Gg, 75.10.Lp

Ключевые слова: статические и импульсные магнитные поля, ферримагнетизм, спонтанные переходы первого рода.

1. Введение

Как показывает анализ литературы, в последнее время заметно вырос интерес к пниктидам переходных металлов типа M_2X (M – металл, X – P, As, Sb) и сплавам замещения на их основе. Это обусловлено, во-первых, большим разнообразием магнитных фаз и фазовых превращений, вызванным как конкурирующим характером обменных взаимодействий, так и чувствительностью последних к вариациям внешних и внутренних физико-химических параметров [1]; во-вторых, обнаруженным недавно в родственных пниктидах $MnFeAs_{1-y}P_y$ гигантским магнитокалорическим эффектом, который сопровождается индуцированными магнитным полем магнито-структурные переходы парамагнетизм – ферромагнетизм. Последнее, наряду с низкой стоимостью сырьевых компонентов, делает подобные материалы реальными кандидатами в рабочие тела для магнитных рефрижераторов, функционирующих в широком диапазоне температур [2,3]. Очевидно, что целенаправленная оптимизация служебных характеристик указанных материалов требует всестороннего изучения магнитного поведения как самих материалов, так и близких к ним систем. К таким системам относятся, в частности, твердые растворы замещения на базе Mn_2Sb , в ряду которых удобными для исследований модельными сплавами являются $Mn_{2-x}Zn_xSb$ [4,5], рассматриваемые в настоящей работе.

Как известно, в системе $Mn_{2-x}Zn_xSb$ образуется непрерывный ряд изоструктурных твердых растворов с тетрагональной кристаллической структурой типа Cu_2Sb (группа $P4/nmm$, C38) [5]. Для этой решетки характерны два типа структурно-неэквивалентных позиций $2a(I)$ и $2c(II)$, занимаемых d -атомами (рис. 1). При этом магнитные моменты в тетраэдрических (MI) и октаэдрических (MII) позициях отличаются по величине. Согласно данным нейтронографии [6], в системе $Mn_{2-x}Zn_xSb$ при $x = 1$ тетраэдрические позиции I заполняются только атомами Mn, а октаэдрические позиции II – только атомами Zn. В [6] сделано предположение, что и при $x < 1$ атомы цинка заселяют только позиции II.

Из магнитной фазовой диаграммы твердых растворов $Mn_{2-x}Zn_xSb$ [5] следует, что в области концентраций $0 < x < 0,3$ (рис. 2) понижение температуры приводит к последовательности магнитных фазовых переходов: беспорядок – порядок (кривая AB) и порядок – порядок (кривая CD).

Настоящая работа посвящена экспериментальным исследованиям особенностей магнитных фазовых переходов порядок – порядок в образцах системы $Mn_{2-x}Zn_xSb$ при $0 \leq x \leq 0,5$ и анализу полученных результатов.

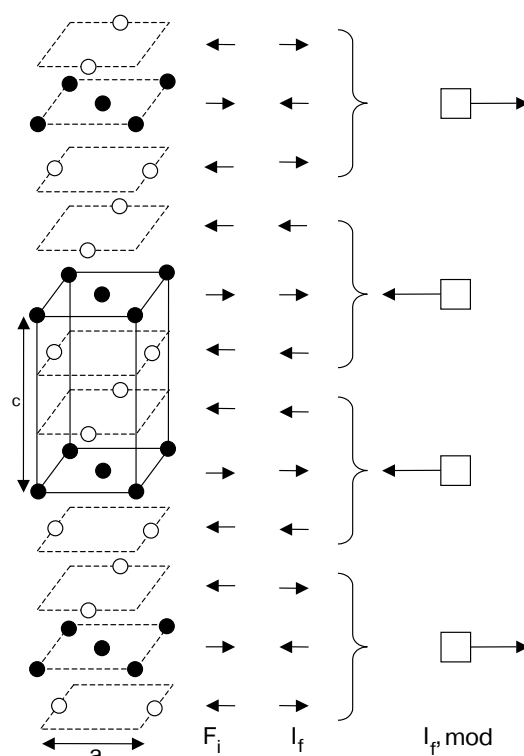


Рис. 1. Кристаллическая решетка C38 и основные типы магнитных структур в системе $Mn_{2-x}Zn_xSb$ при $0,1 \leq x \leq 0,2$. Позиции I (○) и II (●) занятые ионами переходных металлов. Фигурными скобками выделен трехслойный блок $M(II-I-II)$, образованный суммарными магнитными моментами ионов MII , MI в позициях II, I.

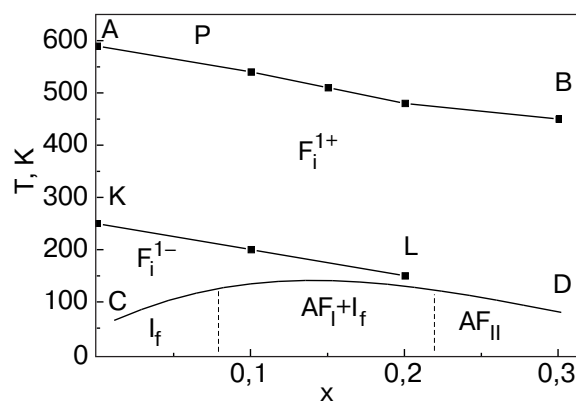


Рис. 2. Фрагмент магнитной фазовой диаграммы системы твердых растворов $Mn_{2-x}Zn_xSb$, измеренной в [7]. AB – температуры исчезновения спонтанной намагниченности. Линия KL соответствует температурам спин-переориентационного перехода в ферриманнитном состоянии от легкоосного (F_i^{1+}) к легкоплоскостному (F_i^{1-}) типу ферриманнитизма. CD – температуры перехода из ферриманнитной в слабоферриманнитную фазу.

2. Методики эксперимента и анализа

В настоящей работе основные экспериментальные результаты получены при измерении температурных $\sigma(T)$ и полевых $\sigma(H)$ зависимостей намагниченности поликристаллических и монокристаллических образцов системы $Mn_{2-x}Zn_xSb$ в статических и импульсных магнитных полях. Методика спекания порошковых образцов описана в [5]. Монокристаллические образцы получали выделением крупных естественных кристаллитов из поликристаллических слитков, полученных после расплавления и медленного охлаждения предварительно спеченных методом порошковой металлургии образцов. Магнитные измерения в статическом магнитном поле проводили на маятниковых магнитных весах, а в импульсном — с помощью импульсного магнитометра, аналогичного описанному в [7]. Рентгеновский дифрактометр «Дрон-1.5» использовали при исследовании температурных зависимостей параметров кристаллической решетки.

Теоретический анализ влияния катионного замещения на электронную зонную структуру и энергию основного состояния изучаемых сплавов проведен из первых принципов полностью релятивистским методом ККР с использованием пакета SPRKKR [8,9].

3. Результаты измерений

Основные результаты можно сформулировать следующим образом.

1. Для образцов с $0,1 \leq x \leq 0,2$ при понижении температуры наблюдается спонтанный переход первого рода порядок — порядок, сопровождающийся изменением намагниченности насыщения, магнито-стрикцией (изменением параметров решетки c , a) и температурным гистерезисом. Низкотемпературной (LT) фазе соответствуют меньшие значения намагниченности насыщения σ_S и параметра решетки c . Например, для $x = 0,1$ величина σ_S , измеренная в магнитном поле 10 кЭ, изменяется от максимального значения 41 Гс·см³/г при $T = 125$ К в высокотемпературной (HT) фазе до 21,7 Гс·см³/г при $T \leq 95$ К в LT -фазе (рис. 3,а). Изменение параметра решетки c при этом составляет $\Delta c/c \approx 0,4\%$ (рис. 3,б). Изменение параметра a противоположно по знаку и на порядок меньше.

2. Возрастание концентрации цинка приводит к выполаживанию низкотемпературного перехода и уменьшению намагниченностей насыщения в обеих фазах (величина намагниченности насыщения изменяется примерно от 23 Гс·см³/г в HT -фазе до 11 Гс·см³/г в LT -фазе, см. рис. 4).

3. Анизотропные свойства проявляются в основном при изменении ориентации поля по отношению

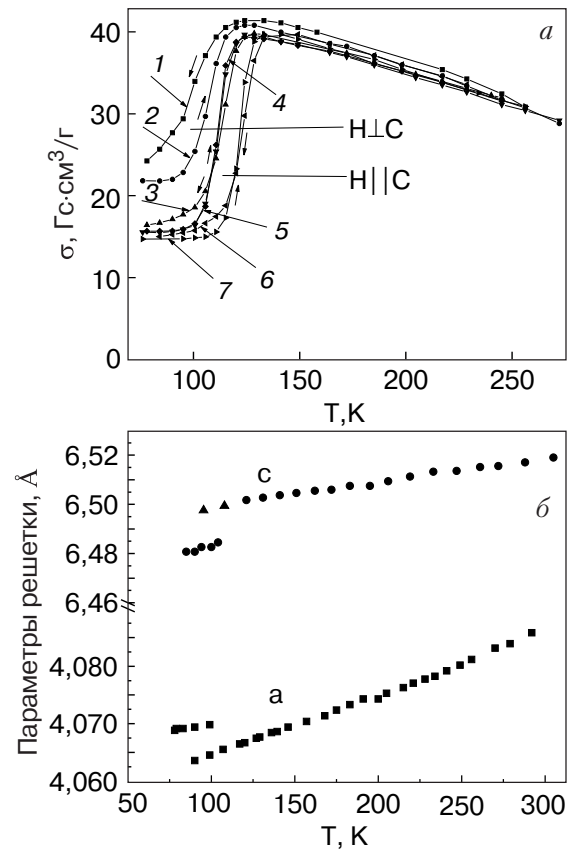


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности в поле $H = 9,7$ кЭ (а) и параметров решетки (б) монокристаллического образца $Mn_{1,9}Zn_{0,1}Sb$. Исходное состояние (1,2,3,4), 50 мин после закалки (6,7), 23 ч после закалки (5).

к тетрагональной оси c . Согласно нашим измерениям, резкого качественного различия между кривыми намагничивания вдоль и перпендикулярно тетрагональной оси не наблюдается, однако в базовой плоскости тенденция к насыщению кривых $\sigma(H)$ прояв-

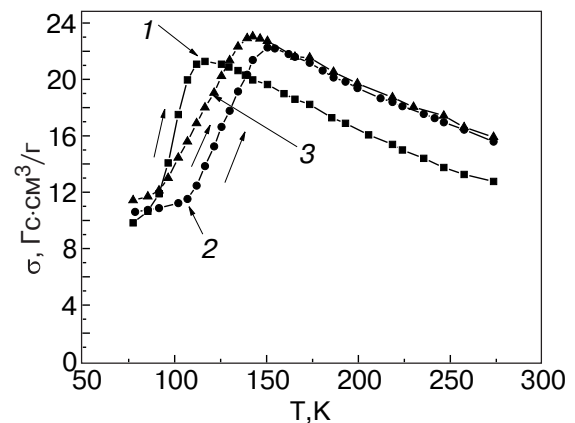


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности поликристаллического образца $Mn_{1,8}Zn_{0,2}Sb$ в магнитном поле $H = 9,7$ кЭ. Исходное состояние (1), 50 мин после закалки (2), 24 ч после закалки (3).

ляется при меньших значениях магнитного поля, рис. 5. Для *LT*-фазы анизотропные свойства в полях до 10 кЭ проявляются в заметном различии величины намагниченности насыщения.

4. В образцах с $x = 0,3$ и $x = 0,5$, температурные зависимости намагниченности которых приведены на рис. 6, переход порядок – порядок не наблюдается.

5. Исследования поведения намагниченности слабоферритмагнитной *LT*-фазы в импульсном магнитном поле показали наличие обратимых индуцированных полей переходов *LT–HT*, что следует из сопоставления процессов намагничивания *HT*-фазы и индуцированного магнитным полем состояния (рис. 7). Эти переходы характеризуются резким изменением намагниченности в узком интервале вариации магнитного поля при его нарастании и убывании, а также критическими полями возникновения (H_{k1}) и исчезновения (H_{k2}) индуцированной фазы ($H_{k1} > H_{k2}$). Величины критических полей для переходов *LT–HT* возрастают с увеличением концентрации цинка и уменьшаются с повышением температуры при ее приближении к области спонтанного возникновения *HT*-фазы. Наличие полевого гистерезиса и скачка намагниченности (рис. 7) указывает на то, что рассматриваемые индуцированные превращения являются фазовыми переходами I рода.

Описанные выше спонтанные и индуцированные переходы такие же, как в образцах родственной системы $Mn_{2-x}Cr_xSb$ для $x = 0,08$, $x = 0,12$ [10]. Однако имеется и существенное отличие. Оно связано с релаксационными процессами и наблюдается только в подвергнутых термической обработке образцах. Такой обработкой является их закалка в жидком азоте от температуры $T = 570$ К. Особенно наглядно процессы релаксации проявляются при индуцированных магнитным полем переходах, что

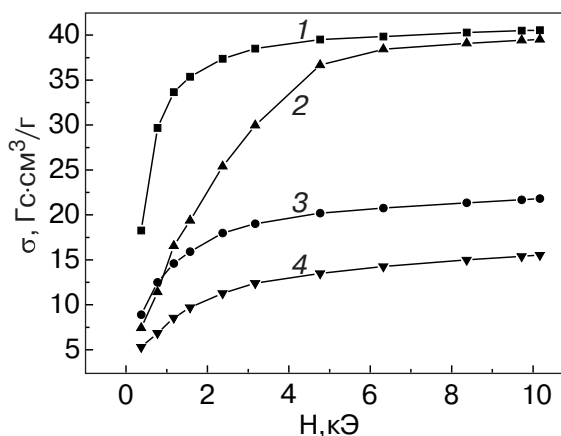


Рис. 5. Кривые намагничивания монокристаллического образца $Mn_{1,9}Zn_{0,1}Sb$ в статическом магнитном поле: $T = 132$ К, $H_{\perp c}$ (1); $T = 132$ К, $H_{\parallel c}$ (2); $T = 77$ К, $H_{\perp c}$ (3); $T = 77$ К, $H_{\parallel c}$ (4).

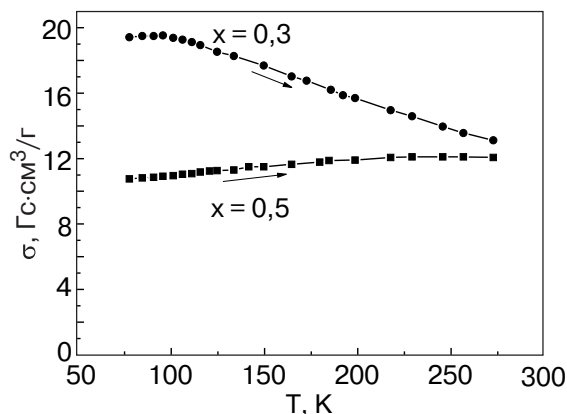


Рис. 6. Температурные зависимости намагниченности поликристаллических образцов $Mn_{1,7}Zn_{0,3}Sb$, $Mn_{1,5}Zn_{0,5}Sb$ в магнитном поле $H = 9,7$ кЭ.

отчетливо прослеживается на рис. 7, 8. На рис. 7 приведены полевые зависимости намагниченности $\sigma(H)$, измеренные при $T = 77$ К, которые описывают обратимые индуцированные переходы в образце $Mn_{1,9}Zn_{0,1}Sb$ до (1) и после (2,3) закалки. На рисунке видно, что закалка приводит не только к заметному снижению величины намагниченности насыщения исходной слабоферритмагнитной *LT*-фазы (рис. 7), но и к значительному (порядка 150%) возрастанию критических полей индуцирования H_{k1} и H_{k2} (рис. 8). Эти изменения сохраняются достаточно долго при низких температурах – повторные измерения кривых намагничивания без отогрева образца выявили их полную воспроизводимость в течение нескольких часов. Однако нагрев образца до комнатной температуры и выдержка при этой температуре приводят к постепенному (в зависимости от времени выдержки) восстановлению первоначаль-

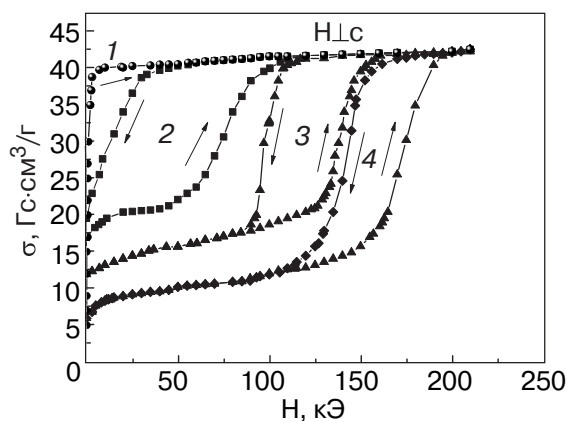


Рис. 7. Кривые намагничивания монокристаллического образца $Mn_{1,9}Zn_{0,1}Sb$ в импульсном магнитном поле при различных T до и после закалки, К: 132 (1); 77 (2,3,4); до закалки (1,2); после закалки и 2-х минутной выдержки при $T = 297$ К (3), сразу после закалки (4).

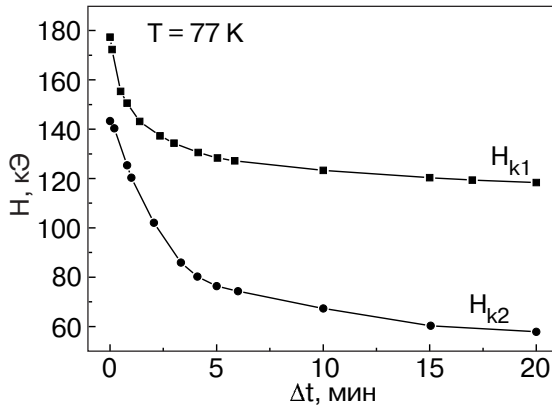


Рис. 8. Зависимости критических полей индуцированных переходов $LT-HT$ закаленного образца от времени выдержки при комнатной температуре.

ных характеристик индуцированного перехода. Это видно из сравнения кривых 2 и 3 на рис. 7, снятых при $T = 77$ К сразу после закалки образца (2) и после быстрого нагрева до комнатной температуры с двухминутной выдержкой его при $T = 293$ К (3). Зависимости $H_{k1,2}(\Delta t)$ (рис. 8) показывают, что наиболее резкое изменение характеристик индуцированного перехода во времени происходят в первые 5 минут пребывания при комнатной температуре.

Следует отметить, что температура закалки $T_Z = 570$ К оказалась более чем достаточной для изменения характеристик индуцированного перехода. Ее значение было выбрано близким к температуре магнитного разупорядочения образцов с $x = 0,1, 0,2$ (кривая AB на рис. 2). Однако проведенные впоследствии исследования зависимости критических полей индуцирования от температуры закалки показали, что эти зависимости, являясь монотонно возрастающими функциями T_Z , выходят на насыщение уже при $T_Z = 493$ К (рис. 9) и, по-видимому, не связаны напрямую с процессом магнитного разупорядочения.

Несмотря на относительную быстроту релаксационных процессов, связанных с восстановлением характеристик индуцированных переходов, влияние закалки прослеживается и на спонтанных переходах порядок – порядок, исследование которых требует значительных временных отрезков. На рис. 3 показаны температурные зависимости намагниченности закаленного образца с $x = 0,1$ после пятидесятиминутного (кривые 6,7) и двадцатитрехчасового (кривая 5) пребывания их при комнатной температуре. Аналогичные результаты получены и для образца с $x = 0,2$, рис. 4. Как видно на этих рисунках, закалка образцов приводит к снижению намагниченности насыщения обеих фаз и смещению спонтанных переходов порядок – порядок в область бо-

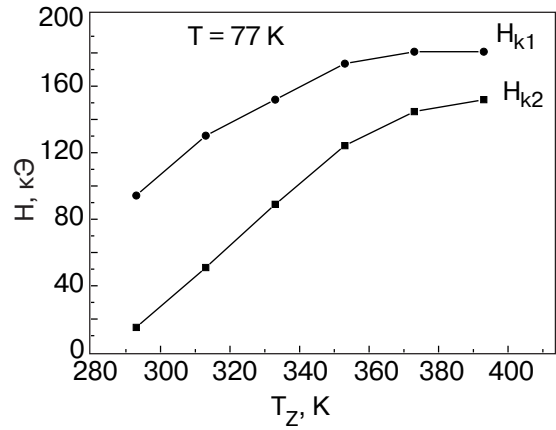


Рис. 9. Зависимости критических полей от температуры закалки для $Mn_{1,9}Zn_{0,1}Sb$.

лее высоких температур. Из этих измерений следует, что для полного восстановления характеристик спонтанных переходов (температуры перехода, намагниченности насыщения вблизи нее и крутизны перехода) требуется менее 24 часов пребывания образцов в нормальных условиях. Для исследования смещения температур переходов после закалки и отогрева со временем выдержки $\Delta t < 50$ мин были проведены измерения температурных зависимостей дифференциальной восприимчивости. Результаты для $x = 0,1$ показаны на рис. 10. Как видно, закалка образца приводит к повышению температуры перехода почти на 40 градусов. При этом следует отметить, что отогрев образца от 77 до 180 К не изменяет характеристики спонтанных переходов (например, кривые 2,3,4,5 не изменяются при многократном охлаждении и нагреве образца в этом диапазоне).

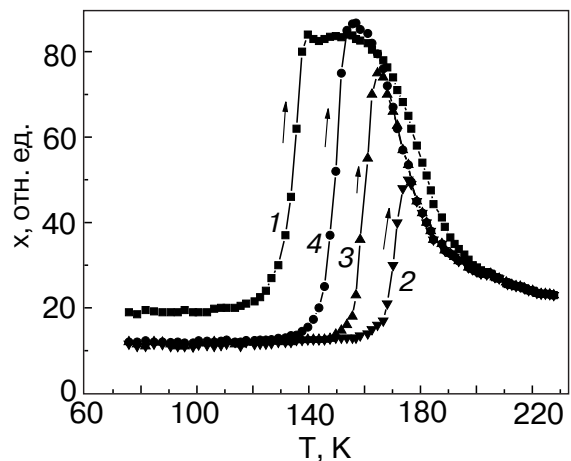


Рис. 10. Температурные зависимости дифференциальной магнитной восприимчивости $Mn_{1,9}Zn_{0,1}Sb$ до и после закалки: до закалки (1), после закалки (2); 2 мин выдержки (3), 16 мин выдержки (4) при $T = 297$ К.

4. Обсуждение результатов и качественная модель переходов порядок—порядок

Анализ полученных результатов целесообразно начать с обсуждения свойств слабоферромагнитного состояния как основного для низкотемпературной фазы системы $Mn_{2-x}Zn_xSb$ при $0 < x < 0,3$.

Согласно [5], эта фаза, возникающая ниже линии CD на рис. 2, не является однородной, а представляет собой смесь двух макроскопических фаз: собственно слабоферромагнитной I_f (порядка 90% с утроенным периодом магнитной структуры вдоль тетрагональной оси c) и антиферромагнитной фазы $AF1$ (порядка 10% с удвоенным периодом). Слоистая ферромагнитная структура I_f (рис. 1) аналогична промежуточной структуре, наблюдаемой в сплавах системы $Mn_{2-x}Cr_xSb$ для $x \leq 0,03$ в интервале температур между областями существования антиферромагнитной AFI и ферромагнитной F_i фаз, а магнитная структура $AF1$ такая же, как у соединения Mn_2As [5].

Спиновая конфигурация, соответствующая промежуточной структуре в $Mn_{2-x}Cr_xSb$, представляет собой смесь двух конфигураций: ферромагнитной F и геликоидальной s с волновым вектором $Q = (0, 2\pi/3c, 0)$, параллельным тетрагональной оси c $(0,1,0)$. Магнитный момент n -го трехслойного (II–I–II) блока $M(n) = MI(n) + MII(n)$, представляется в виде [11]

$$M(n) = iV \sin Qnc + kF + kU \cos Qnc, \quad (1)$$

$$FU = (V^2 - U^2)/4, \quad (2)$$

где F, V, U — амплитуды ферромагнитной и спиральной компонент магнитного момента; i, k — ортогональные единичные векторы в плоскости, перпендикулярной тетрагональной оси, c — постоянная решетки вдоль тетрагональной оси. При выполнении условия (2) модуль магнитного момента блока не зависит от его номера и $M(0) = -M(1) = -M(2)$. В этом случае магнитная ячейка является утроенной по отношению к кристаллохимической ячейке (рис. 1), и намагниченность насыщения системы в промежуточном состоянии I_f пропорциональна величине

$$|M(n')|/3 = M/3. \quad (3)$$

В ферромагнитном состоянии F_i : $M(0) = M(1) = M(2) = M$, магнитная ячейка совпадает с кристаллохимической, и намагниченность насыщения системы пропорциональна величине M .

Анализ устойчивости конфигурации проводили с позиции модели Гейзенберга [12,13] с привлечением обменнотрикссионного механизма [14]. Из (3) лег-

ко видеть, что в рамках этого подхода переход $F_i \leftrightarrow I_f$ должен сопровождаться трехкратным уменьшением намагниченности насыщения, связанным только с изменением типа упорядочения при стабильной величине локального магнитного момента M_L . Однако это противоречит экспериментальным результатам. Действительно, как видно из температурных и полевых зависимостей намагниченности в статических и импульсных магнитных полях, спонтанные и индуцированные переходы $F_i \rightarrow I_f$ сопровождаются менее чем двукратным изменением намагниченности насыщения, т.е. при таких переходах нарушается условие постоянства M_L , обязательное в случае локализованных электронных состояний на магнитных центрах. Отсюда следует, что для описания рассматриваемых пниктидов переходных $3d$ -металлов более адекватной является модель коллективизированного магнетизма. Эта модель согласуется с металлическим характером проводимости исследуемой системы [15] и подтверждается расчетами плотности электронных состояний соединений Mn_2Sb (рис. 11), $Mn_{1,9}Zn_{0,1}Sb$ (рис. 12), $Mn_{1,88}Cr_{0,12}Sb$ (рис. 13) из первых принципов. Действительно, как видно на рис. 11, основной вклад в полную плотность электронных состояний (наряду с s -, p -электронами) создают коллективизированные d -электроны, образующие зону шириной около 0,75 Ридб. Поэтому подход к описанию магнетизма исследуемой системы и, в частности низкотемпературного состояния I_f , должен опираться на идеи и особенности зонного магнетизма. Одним из ключевых моментов такого подхода, используемым в настоящей работе, является возможность сосуществования различных типов обменного расщепления спин-поляризованного электронного спектра, порождающего сосуществование различных типов магнитного упорядочения (например, ферромагнитного и антиферромагнитного (или геликоидального) [18]).

С учетом сказанного в настоящей работе предложена качественная модель, непротиворечиво описывающая наблюдаемые особенности магнитного поведения рассматриваемых сплавов.

В рамках модельного подхода исследуемую систему с утроенной кристаллохимической ячейкой удобно характеризовать ферромагнитной (4) и слабоферромагнитной (5) спиновыми конфигурациям (Приложение)

$$F = S_1 + S_2 + S_3, \quad (4)$$

$$I_1 = S_1 - S_2 + S_3, \quad (5)$$

где, учитывая зонный характер d -состояний, величины S_n описываются операторами $a_{nk\sigma}^+$, $a_{nk\sigma}$ рождения, уничтожения Блоховских d -состояний n, k, σ ;

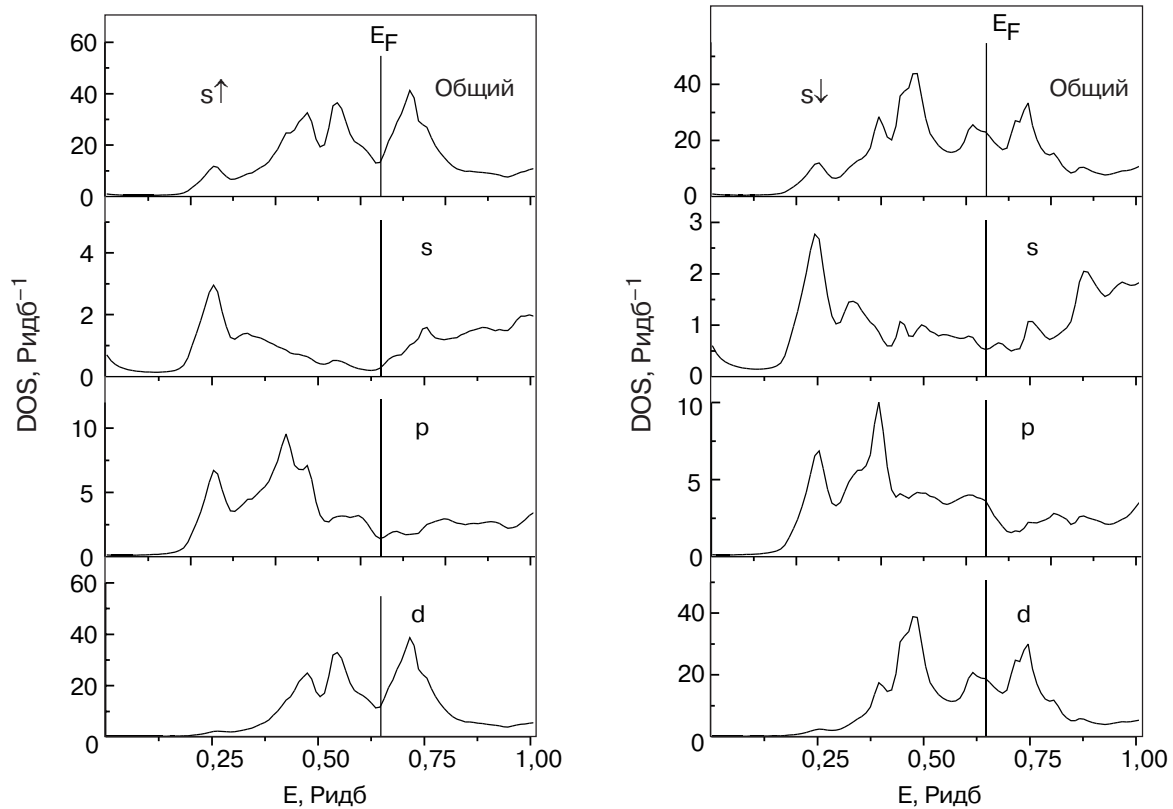


Рис. 11. Зависимости плотности электронных состояний (DOS) от энергии в ферромагнитной фазе для пниктидов переходных металлов с кристаллической решеткой C38 для $Mn_2Sb (F_i^{1-})$.

n — номер ветви энергетического спектра электрона, k — волновой вектор, $\sigma = +, -$.

Этим конфигурациям можно ввести в соответствие параметры магнитного порядка

$$F \propto |F_z|_{H_m}, \quad (6)$$

$$I \propto |I_z|_{H_m}. \quad (7)$$

Статистическое усреднение проводится при использовании подходящего модельного гамильтониана H_m (например, трехзонного ($n = 3$) гамильтониана Хаббарда в приближении среднего поля), см. Приложение.

Равновесные (отличные от нуля) значения F_0 или I_0 , которые соответствуют минимуму свободной энергии спин-поляризованной системы коллективизированных электронов $\Phi(F, I)$, определяют магнитоупорядоченное фазовое состояние системы: ферромагнитное ($|F_0| > 0, I_0 = 0$) или слабоферромагнитное ($F_0 = 0, |I_0| > 0$). Переход от ферромагнитного к слабоферромагнитному состоянию происходит при исчезновении параметра F_0 и возникновении параметра I_0 . Этот переход, связанный с утроением периода решетки, приводит к возникновению новых границ зоны Бриллюэна и должен сопровождаться трансформацией зонной структуры. Действительно,

если в ферромагнитном состоянии спиновые подзоны смещены по энергии и отличаются только степенью заполнения электронами, то переход в слабоферромагнитное состояние с утроением периода решетки, наряду с изменением величины смещения спиновых подзон, должен сопровождаться появлением особенностей в энергетическом спектре электронов $E_\sigma(k)$ в области волновых векторов $\mathbf{k} = \mathbf{Q}(0, 2\pi/3c, 0)$, определяющих положение новых границ зоны Бриллюэна для утроенной ячейки. Эти особенности могут приводить к появлению щели или провала на плотности электронных состояний и в некоторых случаях стать причиной кристаллоструктурного перехода, сопровождающегося изменением типа симметрии решетки [16]. При этом устойчивость и соотношение между намагниченностями насыщения для каждой из равновесных фаз зависят от обменных и зонных параметров системы (Приложение). Отметим, что в модели Гейзенберга это соотношение жестко определяется только структурой магнитной подрешетки (3) и не связано с энергетическими параметрами системы.

Релаксационные явления в закаленных образцах можно объяснить, если предположить, что два энергетически стабильных состояния системы, соответствующие распределениям ионов цинка только по

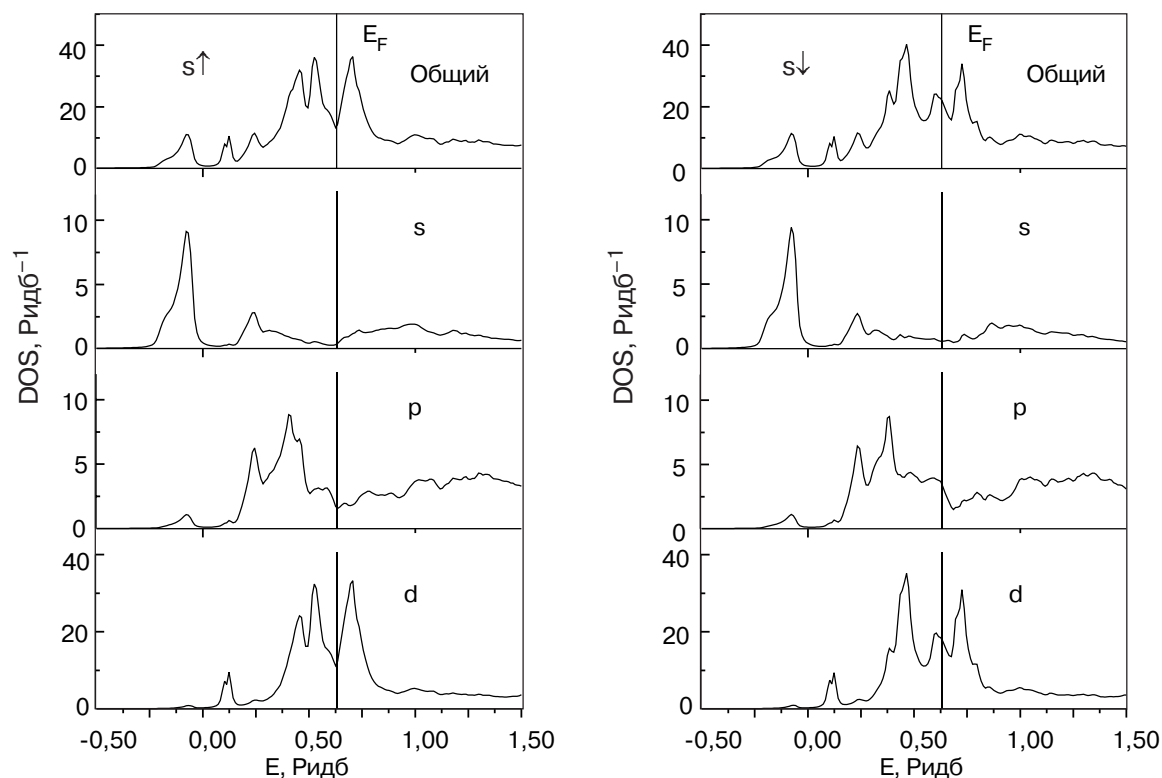


Рис. 12. Зависимости плотности электронных состояний (DOS) от энергии в ферримагнитной фазе для пниктидов переходных металлов с кристаллической решеткой C38 для $Mn_{1,88}Cr_{0,12}Sb (F_i^{1+})$.

позициям I или только по позициям II имеют почти одинаковую энергию и разделены энергетическим барьером. Тогда энергетически более выгодное распределение цинка, которое стабилизируется при комнатной температуре после медленного технологического охлаждения спекаемого образца, может быть нарушено при последующем нагреве образца до 570 К. Это возможно вследствие дрейфа ионов цинка по всегда существующим вакансиям в позициях I и II [17].

Закалка образца от этой температуры приводит к «замораживанию» высокотемпературного метастабильного распределения атомов цинка с характерным для него «неправильным» метастабильным локальным окружением атомов марганца. Нагрев образца до комнатной температуры приводит к постепенному разрушению метастабильного состояния и восстановлению равновесного распределения атомов цинка с характерной для него степенью устойчивости и магнитными характеристиками слабоферримагнитного состояния. С позиции рассматриваемой модели изменение локального окружения магнитного иона с коллективизированными *d*-электронами наиболее чувствительно для низкоэнергетического состояния системы и может быть описано изменением прежде всего зонных характеристик мате-

риала, которые в модели коллективизированного магнетизма являются ответственными за тип и степень устойчивости магнитного порядка.

Для проверки данной гипотезы с помощью пакета *SPRKKR* в рамках теории функционала плотности проведены расчеты полной энергии системы $Mn_{2-x}Zn_xSb$ для трех типов распределении атомов цинка по кристаллографическим позициям (см. табл. 1).

Таблица 1. Зависимость полной энергии от распределения атомов Zn по позициям в соединении $Mn_{2-x}Zn_xSb (SPRKKR)$

Магнитная структура; концентрация Zn, <i>x</i>	<i>E</i> для Zn в узлах I, Ридб	<i>E</i> для Zn в узлах II, Ридб	<i>E</i> для Zn в узлах I и II, Ридб
<i>NM</i> , 0,1	-35419,933418	-35419,93279	-35419,917909
<i>F_i</i> , 0,1	-35420,10036	-35420,100288	-35420,085587
<i>NM</i> , 1,0	-37712,932046	-37712,994938	-37712,959519
<i>F_i</i> , 1,0	-37713,035383	-37713,082742	-37713,039692

Расчет выполняли в приближении когерентного потенциала для модели, в которой атомы цинка случайным образом распределены по соответствующим

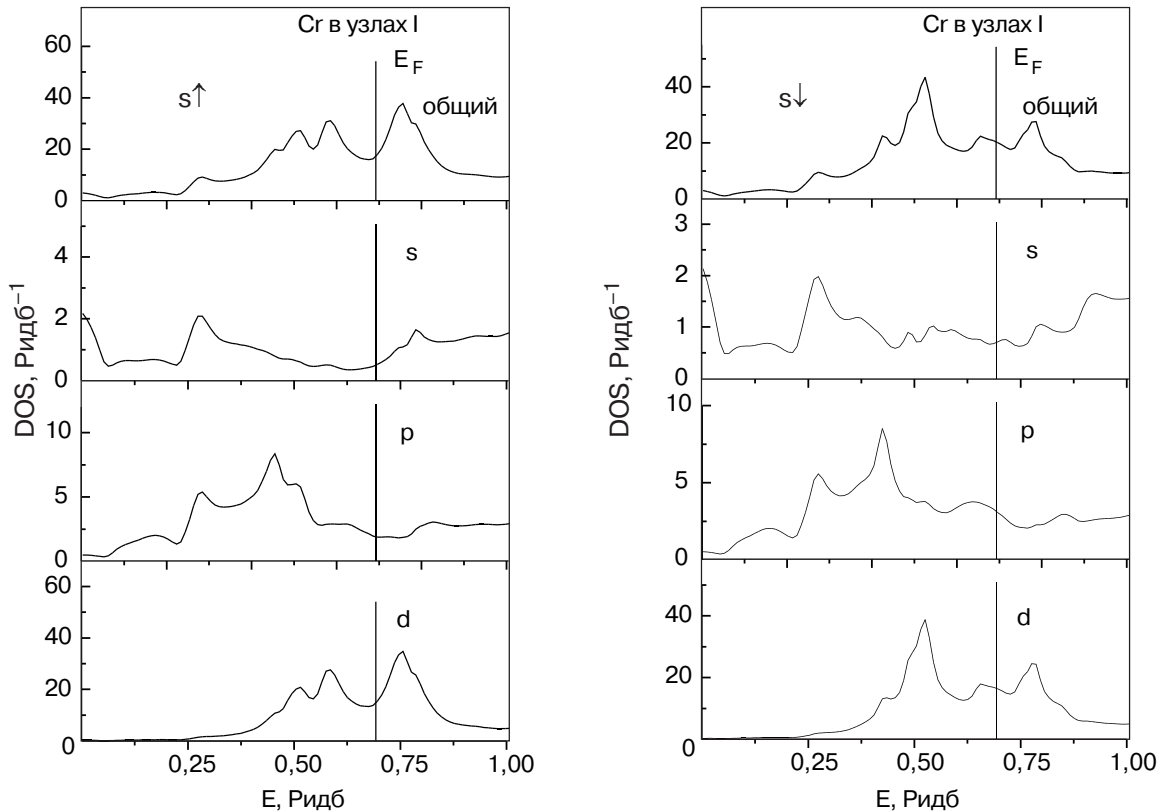


Рис. 13. Зависимости плотности электронных состояний (DOS) от энергии в ферромагнитной фазе для пниктидов переходных металлов с кристаллической решеткой $C38$ для $\text{Mn}_{1,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Sb}$ (F_i^{1-}).

позициям в элементарной ячейке. Не рассматривали возможность кластеризации атомов цинка.

При этом параметры решетки при любом значении x выбирались одинаковыми, соответствующими $x = 0,1$: $a = 4,088 \text{ \AA}$, $c = 6,514 \text{ \AA}$, $z_{\text{Mn}} = 0,32$, $z_{\text{Sb}} = 0,71$, а спин-поляризованные расчеты в целях экономии машинного времени проводили только для немагнитного (NM) и ферромагнитного (F_i) состояния, магнитная ячейка которого содержит 6 атомов (в отличие от состояния I_f , которому соответствует утроянная ячейка с 18 атомами).

Как видно из данных таблицы, при $x = 1$ наименьшей энергией система MnZnSb обладает, когда цинк распределен по позициям II. Для равновероятного распределения Zn по узлам решетки I и II энергия системы выше на $0,043 \text{ Ридб} \approx 6400 \text{ К}$. Наибольшей энергии соответствует распределение атомов цинка по позициям I. Следовательно, атомы Zn должны находиться в позициях II, что и совпадает с данными нейтронографии [8].

Для малых концентраций цинка в $\text{Mn}_{1,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Sb}$ наименьшей энергией система обладает при случайном распределении атомов Zn по узлам I. Если Zn случайным образом распределен по узлам II, то энергия системы выше всего на $\sim 10 \text{ К}$, что лежит в преде-

лах точности наших расчетов. При этом энергия равновероятного распределения Zn по узлам I и II решетки выше на $0,0148 \text{ Ридб} \approx 2200 \text{ К}$ и определяет энергетический барьер, разделяющий два допустимых распределения. Близость энергий, соответствующих разным распределениям атомов Zn , приводит к возможности их миграции по разным катионным позициям при небольшой вариации внешних условий, что, вероятно, обуславливает наблюдаемые релаксационные явления.

5. Заключение

В результате проведенных исследований обнаружено, что спонтанные переходы первого рода из ферромагнитной F_i в слабоферромагнитную I_f фазу, наблюдаемые при понижении температуры в образцах с $x = 0,1$, $x = 0,2$, сопровождаются почти двукратным уменьшением намагниченности и магнитострикцией при сохранении легкоплоскостного характера анизотропии.

Исследования поведения намагниченности слабоферромагнитной LT -фазы в импульсном магнитном поле показали наличие обратимых индуцированных полем переходов $LT-HT$. Эти переходы характери-

зуются резким изменением намагниченности в узком интервале вариации магнитного поля при его нарастании и убывании. Величины критических полей для переходов $LT-HT$ возрастают с увеличением концентрации цинка и уменьшаются с повышением температуры при ее приближении к области спонтанного возникновения HT -фазы. Наличие полевого гистерезиса и скачка намагниченности (рис. 7) указывает на то, что рассматриваемые индуцированные превращения являются фазовыми переходами I рода.

Обнаружены также релаксационные процессы в образцах, подвергнутых закалке в жидком азоте от температуры $T = 570$ К. Закалка приводит не только к заметному снижению величины намагниченности насыщения исходной слабоферромагнитной LT -фазы (рис. 7), но и к значительному (порядка 150%) возрастанию критических полей индуцирования H_{k1} и H_{k2} (рис. 8). Эти изменения сохраняются достаточно долго при низких температурах — повторные измерения кривых намагничивания без отогрева образца выявили их полную воспроизводимость в течение нескольких часов. Однако нагрев образца до комнатной температуры и выдержка при этой температуре приводят к постепенному (в зависимости от времени выдержки) восстановлению первоначальных характеристик индуцированного перехода. Изучение зависимости критических полей от времени $H_{k1,2}(\Delta t)$ (рис. 8) показывает, что наиболее резкое изменение характеристик индуцированного перехода происходит в течение первых 5 мин пребывания при комнатной температуре. Следует отметить, что зависимости критических полей индуцирования от температуры закалки выходят на насыщение уже при 493 К (рис. 9) и, по-видимому, не связаны напрямую с процессом магнитного разупорядочения.

Проведен анализ полученных результатов в рамках модели коллективизированного магнетизма с привлечением *abinitio* расчетов плотности электронных состояний и полной энергии системы. Показано, что слабоферромагнитная фаза с утроенной кристаллохимической ячейкой может быть описана моделью Хаббарда.

Для объяснения свойств закаленных образцов высказано предположение о наличии двух стабильных состояний системы, разделенных энергетическим барьером. Их появление, на наш взгляд, обусловлено возможностью перераспределения атомов цинка по двум кристаллографически неэквивалентным позициям кристаллической решетки.

Планируется проведение дальнейших экспериментальных и теоретических исследований, а также дальнейшее развитие предложенной модели.

Работа выполнена при поддержке ГФФИ Украины, проект 10.01/051.

Приложение

Для качественного рассмотрения полагаем, что каждый трехслойный блок $n(Mn_{II} - 2Mn_I - Mn_{II})$, образованный четырьмя d -ионами марганца, описывается одним атомом, расположенным в узле n и имеющем эффективное число d -электронов — m . Это число можно подобрать на основе расчетов из первых принципов ферромагнитного состояния этой системы. Тогда для описания магнитной структуры слабоферромагнитного состояния удобно использовать утроенную кристаллохимическую ячейку i , образованную тремя произвольно выбранными последовательностями узлов n . Тогда гамильтониан Хаббарда для трехподрешеточного магнетика имеет вид

$$H = H_0 + H_{\text{int}} + H_{\text{ex}}. \quad (\text{П.1})$$

$$H_0 = \sum_{n=1}^3 \sum_k t_k a_{nk\sigma}^+ a_{nk\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^3 \sum_{m \neq n} \sum_k (t_{nmk} a_{nk\sigma}^+ a_{mk\sigma} + t_{mnk} a_{mk\sigma}^+ a_{nk\sigma}). \quad (\text{П.2})$$

$$H_{\text{int}} = -J \sum_{n=1}^3 \sum_{i=1}^{N_0/3} \hat{S}_{ni}^2 \equiv -\frac{J}{4} \sum_{i=1}^{N_0/3} \hat{F}_i^2 - \frac{J}{4} \sum_{l=1}^3 \sum_{i=1}^{N_0/3} I_{li}^2. \quad (\text{П.3})$$

$$H_{\text{ex}} = \sum_{n=1}^3 \sum_i H_z S_{niz} \equiv \frac{1}{2} \sum_{l=1}^3 \sum_i H_{lzz} I_{li} + \frac{1}{2} \sum_i H_z F_{iz}. \quad (\text{П.4})$$

$$\begin{aligned} F_i &= S_{1i} + S_{2i} + S_{3i}, \\ I_{1i} &= S_{1i} - S_{2i} + S_{3i}, \\ I_{2i} &= S_{1i} + S_{2i} - S_{3i}, \\ I_{3i} &= -S_{1i} + S_{2i} + S_{3i}. \end{aligned} \quad (\text{П.5})$$

$$S_{ni}^z = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sigma (a_{ni\sigma}^+ a_{ni\sigma}), \quad S_{ni}^x = \frac{(S_{ni}^+ + S_{ni}^-)}{2},$$

$$S_{li}^y = \frac{i(S_{ni}^+ - S_{ni}^-)}{2}, \quad (\text{П.6})$$

$$S_{ni}^+ = a_{ni\uparrow}^+ a_{ni\downarrow}, \quad S_{ni}^- = a_{ni\downarrow}^+ a_{ni\uparrow}.$$

где J — интеграл внутриатомного обменного взаимодействия, $t_{nmk} = t_r, t_{m'k}$ — фурье-компоненты

интегралов переноса трехподрешеточного ($n \in 1,2,3$) магнетика. Эти величины могут быть рассчитаны исходя из условия подобия модельной плотности электронных состояний и плотности электронных состояний ферримагнитной структуры, рассчитанной из первых принципов, $H_z = H_{nz} = H_0$ — внешнее магнитное поле.

Для расчета свободной энергии Φ при $T = 0$ используем модельный гамильтониан H_m , в котором H_{int} записывается в приближении среднего поля $H_{\text{int}m}$

$$H_{\text{int}m} = -\frac{J}{2} \sum_k F_{kz} F - \frac{J}{2} \sum_k \sum_n I_{nkz} I_n, \quad (\text{П.7})$$

где $F = \langle F_k \rangle_{H_m} = \langle F_{kz} \rangle_{H_m}$, $I = \langle I_{kz} \rangle_{H_m}$,

$$\begin{aligned} F_{kz} &= \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sigma (a_{1k\sigma}^+ a_{1k\sigma} + a_{2k\sigma}^+ a_{2k\sigma} + a_{3k\sigma}^+ a_{3k\sigma}), \\ I_{1kz} &= \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sigma (a_{1k\sigma}^+ a_{1k\sigma} - a_{2k\sigma}^+ a_{2k\sigma} + a_{3k\sigma}^+ a_{3k\sigma}), \\ I_{2kz} &= \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sigma (a_{1k\sigma}^+ a_{1k\sigma} + a_{2k\sigma}^+ a_{2k\sigma} - a_{3k\sigma}^+ a_{3k\sigma}), \\ I_{3kz} &= \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sigma (-a_{1k\sigma}^+ a_{1k\sigma} + a_{2k\sigma}^+ a_{2k\sigma} + a_{3k\sigma}^+ a_{3k\sigma}). \end{aligned} \quad (\text{П.8})$$

Свободная энергия в этом приближении при $T = 0$ имеет вид

$$\Phi(F, I) = \sum_{k, \sigma, p} E_{k, \sigma, p}(\tilde{F}, \tilde{I}) + \frac{J}{2} F^2 + \frac{J}{2} \sum_l I_l^2, \quad (\text{П.9})$$

где $E_{k, \sigma, p}(\tilde{F}, \tilde{I})$ — p -ое собственное значение H_m и суммирование по k ведется по занятым состояниям

$$\begin{vmatrix} t_k - \frac{J}{4} A_1(\tilde{F}, \tilde{I})\sigma - E_{k\sigma} & & t_{1k} & & t_{1k} \\ & t_{1k} & & t_{1k} - \frac{J}{4} A_2(\tilde{F}, \tilde{I})\sigma - E_{k\sigma} & & t_{1k} \\ & & t_{1k} & & & t_k - \frac{J}{4} A_3(\tilde{F}, \tilde{I})\sigma - E_{k\sigma} \end{vmatrix} = 0, \quad (\text{П.10})$$

где

$$\begin{aligned} A_1(\tilde{F}, \tilde{I}) &= (\tilde{F} + \tilde{I}_1 + \tilde{I}_2 - \tilde{I}_3), \\ A_2(\tilde{F}, \tilde{I}) &= (\tilde{F} + \tilde{I}_1 - \tilde{I}_2 + \tilde{I}_3), \\ A_3(\tilde{F}, \tilde{I}) &= (\tilde{F} - \tilde{I}_1 + \tilde{I}_2 + \tilde{I}_3), \\ \tilde{F} &= F - \frac{H_0}{2J}, \quad \tilde{I}_l = I_l - \frac{H_0}{2J}. \end{aligned}$$

В (П.8) каждая конфигурация \tilde{I}_l соответствует одному из трех возможных способов выбора трехатомной магнитной подрешетки в слабоферромагнитной фазе (рис. 1). Поскольку этот выбор произволен, то любое $|\tilde{I}_l| \neq 0$ описывает одно и то же слабоферромагнитное состояние, поэтому при решении уравнения (П.10) для $E_{k, \sigma, p}(F, I)$ полагаем два из трех параметров I равными нулю. В этом случае выражение для $E_{k, \sigma, p}(F, I)$ имеет вид (П.11)

$$\begin{aligned} E_{k, \sigma, 1}(F, I) &= t_k - \frac{1}{2} t_{1k} + \frac{J}{4} \sigma (\tilde{F} + \tilde{I}), \\ E_{k, \sigma, 2}(F, I) &= t_k + \frac{1}{4} t_{1k} + \frac{J}{4} \sigma \tilde{F} + \\ &+ \frac{1}{4} (9t_{1k}^2 + 2t_{1k} J \tilde{I} \sigma + \tilde{I}^2)^{1/2}, \\ E_{k, \sigma, 3}(F, I) &= t_k + \frac{1}{4} t_{1k} + \frac{J}{4} \sigma \tilde{F} - \\ &- \frac{1}{4} (9t_{1k}^2 + 2t_{1k} J \tilde{I} \sigma + \tilde{I}^2)^{1/2}, \end{aligned} \quad (\text{П.11})$$

где $\tilde{F} = F - \frac{H_0}{2J}$, $\tilde{I} = I - \frac{H_0}{2J}$.

Равновесные значения F, I находятся из уравнений состояния (П.12) и имеют вид (П.13), (П.14).

$$\begin{aligned} \partial \Phi(F, I) / \partial F &= 0, \\ \partial \Phi(F, I) / \partial I &= 0. \end{aligned} \quad (\text{П.12})$$

$$F = -\frac{1}{J} \sum_{k, \sigma, p} \frac{\partial E_{k, \sigma, p}}{\partial F} [\theta(\mu - E_{k, \sigma, p}) - E_{k, \sigma, p} \delta(\mu - E_{k, \sigma, p})]. \quad (\text{П.13})$$

$$I = -\frac{1}{J} \sum_{k,\sigma,p} \frac{\partial E_{k,\sigma,p}}{\partial I} [\theta(\mu - E_{k,\sigma,p}) - E_{k,\sigma,p} \delta(\mu - E_{k,\sigma,p})],$$

(П.14)

где $\theta(\mu - E) = \begin{cases} 1, & \mu > E \\ 0, & \mu < E \end{cases}$ определяет занятые состояния.

1. В.И. Вальков, С.А. Бужинский, Н.А. Романова, *ФТТ* **33**, 1936 (1991).
2. V.K. Pecharsky and K.A. Gschneidner, *J. Phys. Rev. Lett.* **78**, 4494 (1997).
3. O. Tegus, E. Bruck, K.H.J. Buschow, and F.R. de Boer, *Nature (London)* **415**, 150 (2002).
4. В.М. Рыжковский, В.П. Глазков, В.С. Гончаров, Д.П. Козленко, Б.Н. Савенко, *ФТТ* **44**, 2178 (2002).
5. В.И. ДЫМОНТ, Г.И. Маковецкий, В.М. Рыжковский, *ФТТ* **36**, 2916 (1994).
6. V.P. Dymont, G.I. Makovetskii, and V.M. Ryzhkovskii, *Phys. Status Solidi* **A107**, K89 (1988).
7. А.Ф. Вуль, Б.М. Тодрис, *ПТЭ*, №5, 208 (1989).
8. S.Yu. Savrasov and D.Yu. Savrasov. *Phys. Rev.* **B46**, 12181 (1992), <http://physics.njit.edu/~savrasov/>.
9. The Munich SPR-KKR package, version 2.1, H. Ebert, M. Kosuth, S. Polesya, S. Mankovsky, S. Chada, S. Bornmann, J. Braun, M. Kardinal, and J. Minar, <http://olymp.cup.uni-muenchen.de/ak/ebert/SPRKKR>; H. Ebert, in: *Electronic Structure and Physical Properties of Solids, Lecture Notes in Physics*, H. Dreyss'e (ed.), Springer New York (2000), vol. 535, p. 191.
10. В.И. Вальков, В.И. Каменев, С.А. Бужинский, Н.А. Романова, *ФНТ* **28**, 275 (2002).
11. H.A.E. Austin and E. Adelson, *Phys. Rev.* **131** 1511 (1963).
12. H.S. Jarrett, *Phys. Rev.* **134**, 1A942 (1964).
13. H.S. Jarrett, *Proceeding of the Conference on Magnetism, Nottingham* (1964), p. 546
14. W.H. Cloud, *Phys. Rev.* **168**, 637 (1968).
15. В.М. Рыжковский, В.И. Митюк, *Труды Международной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» 26–28 октября* (2005).
16. Г.В. Лосева, С.Г. Овчинников, Г.А. Петраковский, *Переход металл–диэлектрик в сульфидах 3d-металлов*, Наука, Новосибирск (1983).
17. В.И. Вальков, Н.А. Романова, Г.А. Потапов, Е.А. Хапалюк, *ФТВД* **2**, 144 (1992).
18. В.И. Вальков, И.Ф. Грибанов, А.В. Головчан, Б.М. Тодрис, *ФНТ* **31**, 1277 (2005).

Peculiarities of the low-temperature ferrimagnetism stability in the $Mn_{2-x}Zn_xSb$ system

V.I. Val'kov, A.V. Golovchan, I.F. Griбанov, V.I. Kamenev, O.O. Iesenchuk, A.P. Sivachenko, and N.N. Kabdin

Experimental investigation of magnetic properties of the $Mn_{2-x}Zn_xSb$ system in static and pulsed magnetic fields has been done. It is found that spontaneous first-order phase transitions from ferrimagnetic F_i to weakly ferrimagnetic phase I_f observed with decreasing temperature in samples with $x = 0.1$, $x = 0.2$ are accompanied by almost a two-fold magnetization decrease and by magnetostriction with the easy-plane anisotropy character preserved. Investigation of the pulsed magnetic field effect, in a temperature range where the weakly ferrimagnetic phase is stable, has shown that there are reversible magnetic-field-induced first-order transitions $I_f \leftrightarrow F_i$. Quenching of the samples in liquid nitrogen from 570 K increases of the weakly ferrimagnetic phase in stability against temperature and external magnetic field effects. This is evidenced by the 45 K increase in spontaneous transition temperature and by a rise of induction critical field from 80 to 200 kOe. The heating of a quenched sample to room temperature results in a gradual recovery of the initial characteristics of the weakly ferrimagnetic phase. The results have been analyzed within the model of collective magnetism and by the *abinitio* calculations of electronic density of states and total energy of the system. It is shown that the weakly ferrimagnetic phase with a triple crystallochemical cell can be described by the Hubbard model. The properties of the quenched samples are explained with the assumption of availability of two stable states of the system separated by an energy barrier and conditioned by a possible redistribution of zinc ions in two crystallographically nonequivalent lattice positions.

Keywords: static and pulsed magnetic fields, ferrimagnetism, spontaneous first-order phase.