

## Особенности магнитного состояния $Mn_{1,4}Fe_{0,6}P_{0,5}As_{0,5}$

М. Будзински<sup>1</sup>, В.И. Вальков<sup>2</sup>, П. Дуда<sup>3</sup>, В.И. Митюк<sup>4</sup>,  
З. Суровец<sup>1</sup>, Т.М. Ткаченко<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Институт физики, Университет М. Кюри-Склодовской, г. Люблин, 20-031, Польша

<sup>2</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, пр. Науки, 46, г. Киев, 03680, Украина

<sup>3</sup>Варшавский политехнический университет, ул. Кошикова, 75, г. Варшава, 00-662, Польша

<sup>4</sup>ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению» П. Бровки, 19, г. Минск, 220102, Беларусь

<sup>5</sup>БГАТУ, пр. Независимости, 99, г. Минск, 220023, Беларусь

E-mail: mitsiuk@physics.by

Статья поступила в редакцию 23 ноября 2018 г., после переработки 5 декабря 2018 г.,  
опубликована онлайн 26 марта 2019 г.

Методом мессбауэровской спектроскопии в области температур от 4 К до 270 К уточнена магнитная фазовая диаграмма системы  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$ . Показано, что в сплаве  $Mn_{1,4}Fe_{0,6}As_{0,5}P_{0,5}$  в температурной области  $150\text{ К} \leq T \leq 160\text{ К}$  сосуществуют антиферромагнитное и парамагнитное состояния.

Ключевые слова: структура типа  $Fe_2P$ , магнитная фазовая диаграмма, магнитное взаимодействие, эффект Мессбауэра.

### Введение

Одними из наиболее перспективных материалов для создания магнитных рефрижераторов, работающих в нормальных условиях [1,2], являются сплавы системы  $MnFeP_{1-y}As_y$ . Ранее [3,4] при исследовании магнитных свойств сплавов системы  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$  было показано, что сплав состава  $Mn_{1,4}Fe_{0,6}As_{0,5}P_{0,5}$  в температурном диапазоне от 120 до 180 К находится в антиферромагнитном состоянии. Задачей настоящей работы стало уточнение магнитной фазовой диаграммы в области низких температур методом эффекта Мессбауэра.

### Эксперимент

Синтез твердого раствора для исследований  $Mn_{1,4}Fe_{0,6}As_{0,5}P_{0,5}$  проведен в две стадии. Предварительно, по технологии порошковой металлургии, были получены бинарные и тройные соединения  $MnFeAs$ ,  $MnFeP$ . Гомогенные смеси порошков  $Mn(99,9\%)$ ,  $Fe(99,99\%)$ ,  $As(99,9999\%)$ ,  $P(99,999\%)$ , взятых в соответствующих весовых пропорциях, спекались в откачанных до  $10^{-4}$  Торр кварцевых ампулах при температуре  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5 суток с последующим отжигом при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3-х суток и медленным охлаждением. Из-за интенсивной возгонки фосфора и мышьяка наращивание температуры проводили со скоростью  $\sim 10$  град/час. Затем по такой же схеме, но с использова-

нием порошков предварительно полученных тройных соединений, был получен образец  $Mn_{1,4}Fe_{0,6}As_{0,5}P_{0,5}$ .

Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре ДРОН-3М с использованием  $CuK_\alpha$  — монохроматического излучения, шаг сканирования  $0,03^\circ$ , диапазон сканирования  $20^\circ$ – $90^\circ$ , экспозиция 3 с в каждой точке.

Мессбауэровские измерения выполнены в геометрии прохождения, режиме постоянных ускорений, в интервале температур от 4 К до 291 К. Использован источник резонансного  $\gamma$ -излучения  $^{57m}\text{Fe}$  (Rh).

### Результаты и обсуждение

Рентгеновские исследования показали, что образец  $Mn_{1,4}Fe_{0,6}As_{0,5}P_{0,5}$  имеет гексагональную структуру типа  $Fe_2P$  (рис. 1). В этой структуре при  $x = 1$  атомы Mn занимают позиции типа 3g (с пирамидальным анионным окружением), атомы Fe — позиции типа 3f (с тетраэдрическим анионным окружением), а атомы As и P равномерно распределены по позициям типа 2c и 1b [5].

Мессбауэровские спектры образца приведены на рис. 2, уточненные параметры спектров приведены в табл. 1.

Спектры образца в области температур от 5 К до 150 К были обчислены в модели трех секстетов каждый. Каждый спектр в температурном интервале 150–160 К представлен тремя секстетами и парамагнитной составляющей, причем при 160 К парамагнитная линия составляет уже  $\sim 80\%$  интегрального спектра.

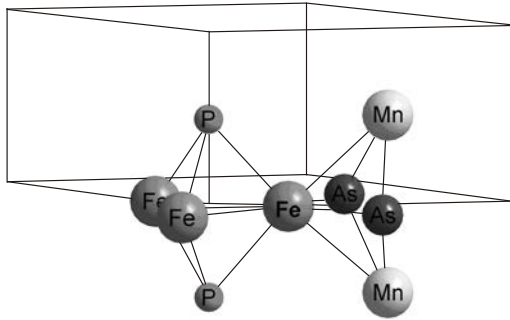


Рис. 1. Фрагмент структуры образца  $MnFeP_{0,5}As_{0,5}$ .

Таблица 1. Сверхтонкие параметры спектров  $^{57}Fe$  в твердом растворе  $Mn_{1,4}Fe_{0,6}P_{0,5}As_{0,5}$

T, K	№	Магнитные подспектры					Парамагнитный подспектр		
		IS, мм/с	QS, мм/с	B, Тл	W, мм/с	A, %	IS, мм/с	QS, мм/с	A, %
3,8	1	0,42	-0,02	17,9	0,48	40,9			
	2	0,41	0,07	15,8	0,46	30,9	-	-	-
	3	0,41	-0,13	20,2	0,47	28,2	-	-	-
50	1	0,42	-0,01	17,12	0,51	40,8			
	2	0,41	0,07	14,84	0,46	30,9			
	3	0,42	-0,13	19,41	0,52	28,3	-	-	-
100	1	0,39	0,03	13,87	0,46	39,5			
	2	0,38	0,03	11,82	0,5	31,7			
	3	0,39	-0,01	15,8	0,44	28,8	-	-	-
110	1	0,38	0,03	12,9	0,44	39,5			
	2	0,37	0,03	10,68	0,49	31,7			
	3	0,4	-0,01	14,91	0,46	28,8	-	-	-
120	1	0,39	0,03	11,81	0,46	39,47			
	2	0,4	0,03	9,56	0,50	31,71			
	3	0,4	-0,01	13,87	0,44	28,82	-	-	-
130	1	0,39	0,03	10,47	0,46	39,47			
	2	0,4	0,03	8,24	0,50	31,71			
	3	0,4	-0,01	12,69	0,44	28,82	-	-	-
140	1	0,38	0,03	8,68	0,47	39,47			
	2	0,39	0,03	6,2	0,53	31,71			
	3	0,4	-0,01	11,1	0,47	28,82	-	-	-
150	1	0,35	0,03	7,69	0,46	34,84	0,35	0,25	11,7
	2	0,36	0,03	4,83	0,50	27,99			
	3	0,39	-0,01	10,04	0,44	25,47	-	-	-
155	1	0,35	0,03	5,75	0,46	19,9	0,35	0,16	49,8
	2	0,36	0,03	2,84	0,50	15,9			
	3	0,39	-0,01	8,56	0,44	14,4	-	-	-
160	1	0,35	0,03	4,47	0,46	8,1	0,35	0,17	79,5
	2	0,36	0,03	2,07	0,50	6,5			
	3	0,39	-0,01	7,57	0,44	5,9	-	-	-

Примечание: IS — изомерный химический сдвиг, QS — квадрупольное расщепление на полувысоте.

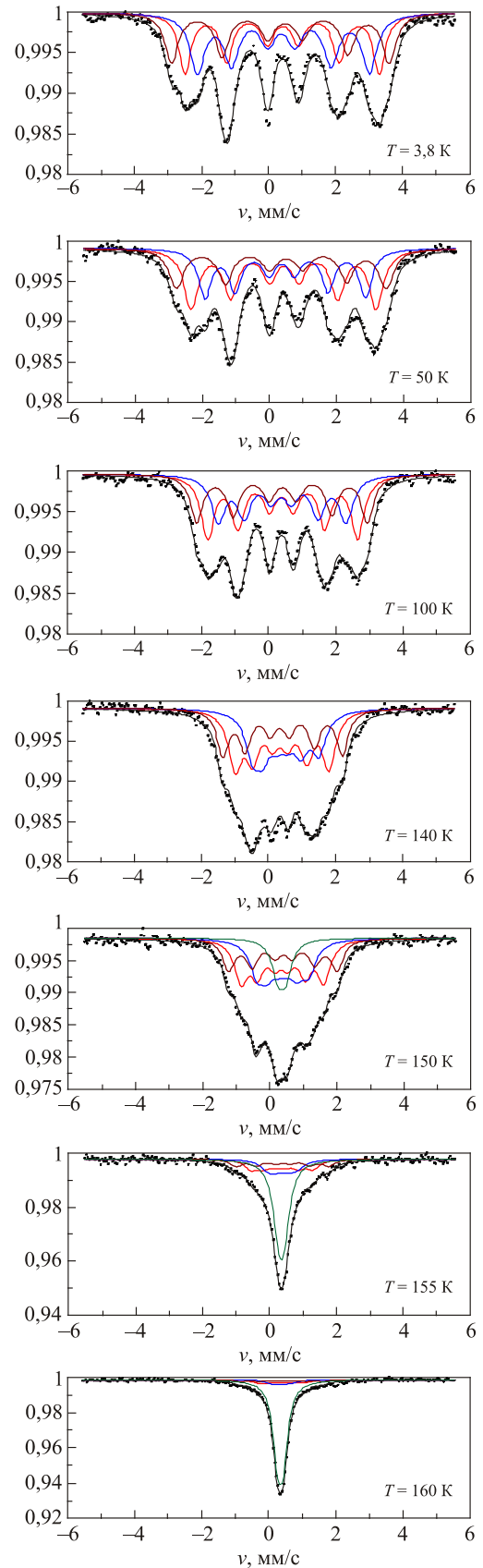


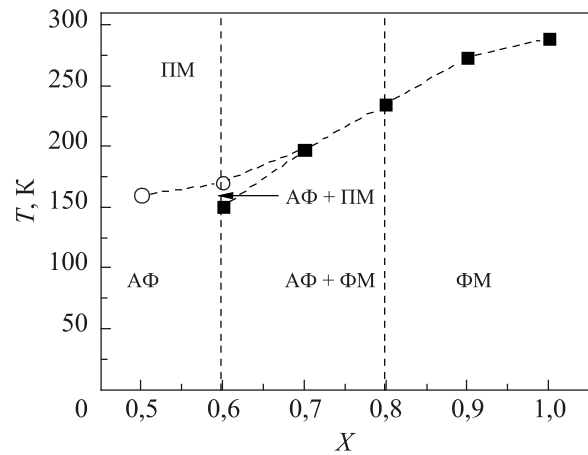
Рис. 2. (Онлайн в цвете) Температурные мессбауэровские спектры образца  $Mn_{1,4}Fe_{0,6}P_{0,5}As_{0,5}$ . Сверхтонкие параметры спектров (магнитные и парамагнитные подспектры) приведены в табл. 1.

Полученное при обсчете экспериментальных результатов количество подспектров в мессбауэровских спектрах образца можно объяснить следующим образом. Считается, что в соединении  $MnFeP_{0,5}As_{0,5}$  ( $x = 1$ ) в ближайшем окружении каждого  $3f$ -атома Fe находятся 4 атома мышьяка или фосфора. Расстояние между атомами Fe–As составляет 2,3084 Å; расстояние Fe–P составляет 2,3525 Å (см. табл. 2), межатомные расстояния рассчитаны с помощью программы [6]. Расстояние между ближайшими атомами железа Fe–Fe в  $MnFeP_{0,5}As_{0,5}$  составляет 2,7231 Å, в Fe–Mn 2,6395 Å, и то, и другое превышает расстояние Fe–As и Fe–P. Можно предположить, что в соединении  $MnFeP_{0,5}As_{0,5}$  ( $x = 1$ ) на каждый атом Fe, на котором методом ЯГР фиксируются сверхтонкие параметры, через анионы P и As (косвенное антиферромагнитное взаимодействие) существенно влияют два ближайших атома марганца и два ближайших атома железа. В то же время есть статистическая вероятность замещения марганцем одного, двух или ни одного из двух атомов железа, ближайших к зафиксированному атому Fe. То есть для состава  $MnFeP_{0,5}As_{0,5}$  статистически наиболее вероятны три варианта локального окружения атома железа. Возникающие три наиболее вероятные электронные конфигурации атома Fe находят отражение в экспериментально наблюдаемых величинах эффективных магнитных полей на ядрах Fe [7]. Если предположить, что указанные конфигурации локального окружения резонансных атомов железа являются наиболее вероятными и для образца состава  $Mn_{1,4}Fe_{0,6}As_{0,5}P_{0,5}$ , близкого по составу к  $MnFeP_{0,5}As_{0,5}$ , то представление спектров в модели трех подспектров в нашем случае также представляется справедливым. Расчет дал хорошее согласие с экспериментом. Однако неучтенное разнообразие вариантов окружения резонансного атома дает наблюдаемое уширение линий подспектров (см. табл. 1). С ростом температуры магнитные взаимодействия заметно ослабевают, что отражается в снижении величин сверхтонких магнитных полей на ядрах атомов  $^{57}Fe$  от значений ~16–20 Тл до ~2–6 Тл.

Таблица 2. Межатомные расстояния в  $MnFeP_{0,5}As_{0,5}$ 

№	Атом 1	Атом 2	Расстояние, Å
1	P	Fe	2,3525
2	P	Mn	2,5694
3	Mn	Fe	2,6395
4	Mn	As	2,5339
5	Fe	Fe	2,7231
6	Fe	As	2,3084
7	Mn	Fe	2,6395

Спектры образца при температурах выше 160 К представляют собой одиночную парамагнитную линию, что указывает на полностью немагнитное состояние сплава.

Рис. 3. Магнитная фазовая диаграмма системы  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$ .

По данным [3,4] в области температур ~120–130 К до 160 К твердый раствор  $Mn_{1,4}Fe_{0,6}As_{0,5}P_{0,5}$  находится в антиферромагнитном состоянии, выше 160 К — в парамагнитном. По уточненным данным, полученным методом мессбауэровской спектроскопии, в сплаве  $Mn_{1,4}Fe_{0,6}As_{0,5}P_{0,5}$  от 150 К до 160 К сосуществуют две фазы: ПМ+АФМ. Причем мессбауэровские данные убедительно свидетельствуют, что структурное состояние сплава однофазное. Магнитные и немагнитный подспектры в спектрах имеют примерно одинаковые величины изомерных сдвигов, что говорит о химически идентичном состоянии атомов железа при их различном магнитном состоянии. Уточненная магнитная фазовая диаграмма системы  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$  показана на рис. 3.

### Заключение

Мессбауэровские исследования однозначно показали сосуществование магнитного и немагнитного состояний  $Mn_{1,4}Fe_{0,6}As_{0,5}P_{0,5}$  в области температур 150–160 К, где по магнитным измерениям было найдено существование только АФМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Т16Р-170).

1. E. Brück, O. Tegus, D.T. Cam Thanh, Nguyen T. Trung, and K.H.J. Buschow, *Int. J. Refrigeration* **31**, 763 (2008).
2. E. Brück, O. Tegus, X.W. Li, F.R. de Boer, and K.H.J. Buschow, *Physica B* **327**, 431 (2003).
3. В.И. Вальков, Д.В. Варюхин, А.В. Головчан, *ФНТ* **34**, 536 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 427 (2008)].
4. И.Ф. Грибанов, А.В. Головчан, Д.В. Варюхин, В.И. Вальков, В.И. Каменев, А.П. Сиваченко, С.Л. Сидоров, В.И. Митюк, *ФНТ* **35**, 1004 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 786 (2009)].
5. R. Zach, B. Malaman, M. Bacmann, R. Fruchart, S. Niziol, G.L. Caer, J.-L. Soubeyroux, J. Zukrowski, and D. Fruchartet, *J. Magn. Magn. Mater.* **147**, 201 (1995).
6. S. Weber, *J. Appl. Cryst.* **32**, 1028 (1999).
7. M. Budzynski, V.I. Valkov, V.I. Mitsiuk, Z. Surowiec, and T.M. Tkachenka, *Nukleonika* **58**, 169 (2013).

Особливості магнітного стану  $Mn_{1,4}Fe_{0,6}As_{0,5}P_{0,5}$

М. Будзінські, В.І. Вальков, П. Дуда, В.І. Мітюк,  
З. Суroveň, Т.М. Ткаченко

Методом мессбауерівської спектроскопії у температурному інтервалі 4–270 К уточнено магнітну фазову діаграму системи  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$ . Показано, що у сплаві  $Mn_{1,4}Fe_{0,6}As_{0,5}P_{0,5}$  в температурній області  $150\text{ K} \leq T \leq 160\text{ K}$  співіснують антиферомагнітні та парамагнітні стани.

Ключові слова: структура типу  $Fe_2P$ , магнітна фазова діаграма, магнітна взаємодія, ефект Мессбауера.

Magnetic state features of  $Mn_{1,4}Fe_{0,6}P_{0,5}As_{0,5}$

M. Budzyński, V.I. Valkov, P. Duda, V.I. Mitsiuk,  
Z. Surowiec, and T.M. Tkachenka

The magnetic phase diagram of the  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$  system was refined using the Mössbauer spectroscopy method in the temperature range of 4–270 K. It is shown that in the  $Mn_{1,4}Fe_{0,6}As_{0,5}P_{0,5}$  alloy in the temperature range  $150\text{ K} \leq T \leq 160\text{ K}$  the antiferromagnetic and paramagnetic states coexist.

Keywords: structure of  $Fe_2P$  type, magnetic phase diagram, magnetic interaction, Mössbauer effect.