

PACS: 75.30.Kz

И.Ф. Грибанов

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ $Mn_{1-t}Cr_tAs$ ($0.1 < t < 0.3$) ПОД ДАВЛЕНИЕМ

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

Проведено исследование магнитных свойств сплавов системы $Mn_{1-t}Cr_tAs$ ($0.1 < t < 0.3$) при гидростатическом давлении до 10 kbar и квазигидростатическом давлении до 30 kbar в интервале температур 4.2–370 К. Установлено возникновение под действием давления магнитной фазы, обладающей спонтанным магнитным моментом и рассмотрено ее соответствие аналогичной фазе высокого давления в орторомбическом MnAs. Построены фазовые P–T-диаграммы сплавов $Mn_{0.85}Cr_{0.15}As$ и $Mn_{0.72}Cr_{0.28}As$, типичные для изученного диапазона концентраций хрома.

В настоящее время возобновился интерес к исследованию сплавов на основе MnAs, что связано с обнаруженным недавно в этом соединении гигантским магнитокалорическим эффектом (МКЭ), сопровождающим индуцированный магнитным полем фазовый переход из парамагнитного (PM) в ферромагнитное (FM) состояние [1]. Особенно ярко данный эффект проявляется при сжатии решетки под действием давления или легирования соответствующими элементами [2–4]. Выбор таких элементов с точки зрения магнитокалорических приложений представляет собой нетривиальную задачу [5] и требует всестороннего изучения физико-химических характеристик синтезируемых сплавов. Возможными кандидатами для указанного легирования являются переходные 3d-металлы (за исключением Ti), обеспечивающие нужное воздействие на кристаллическую решетку [6]. Настоящая работа посвящена исследованию влияния давления на магнитное поведение сплавов системы $Mn_{1-t}Cr_tAs$ ($0.1 < t < 0.3$), которая является типичным представителем ряда арсенидов $Mn_{1-t}T_tAs$ ($T = V, Cr, Fe, Co, Ni$) и выделяется среди них неограниченной взаимной растворимостью компонентов, что делает ее удобным объектом для изучения эволюции различных магнитоупорядоченных фаз в широком диапазоне концентраций. Кроме того, в этой системе имеет место наиболее плавная зависимость «химического давления» от кон-

центрации легирующего элемента, что облегчает приготовление образцов с заданными параметрами кристаллической решетки [6].

Система $Mn_{1-t}Cr_tAs$ характеризуется большим многообразием магнитных и структурных фазовых превращений и неоднократно исследовалась различными методами при атмосферном давлении. Наиболее полно наблюдаемые фазы классифицированы в работе [7]. Установлено, что в области $0.05 < t < 1$ при $T < 400$ К реализуется кристаллическая структура B31 (пространственная группа P_{nma} , атомы Mn и Cr распределены случайным образом в металлической подрешетке). Понижение температуры приводит к возникновению гелимагнитного упорядочения H_a при $0.05 < t < 0.325$ или H_c при $0.385 < t < 1$ (H_a и H_c представляют собой двойную спираль с направлением волнового вектора соответственно вдоль осей a и c кристаллической решетки). При $0.325 < t < 0.385$ наблюдается последовательность переходов $PM-H_c-H_a$. Литературные данные о магнитной фазовой $T-t$ -диаграмме в области $0.1 < t < 0.3$ противоречивы, однако специальными исследованиями выявлено, что решающую роль в этом играет использование различных методов приготовления образцов [8,9].

В настоящей работе образцы $Mn_{1-t}Cr_tAs$ синтезировали из порошков MnAs и CrAs, взятых в стехиометрической пропорции, в откачанных и запаянных кварцевых ампулах. Шихту отжигали при 950°C в течение недели. После охлаждения до комнатной температуры продукт тщательно перемалывали и подвергали повторному отжигу по той же программе с последующим медленным (в течение 3 дней) охлаждением. Бинарные MnAs и CrAs получали аналогично [10]. Выбранному для исследований диапазону концентраций $0.1 < t < 0.3$ на магнитной фазовой диаграмме в координатах температура–концентрация при атмосферном давлении соответствует область устойчивости геликоидальной фазы H_a , которая граничит с областью существования при малых t высокоспиновой ферромагнитной фазы, имеющей кристаллическую структуру никель-арсенидного типа. Подобная ситуация типична для ряда арсенидов $Mn_{1-t}Cr_tAs$ в случае замещения металлических атомов в MnAs перечисленными выше $3d$ -элементами при небольшой их концентрации.

Измерения намагниченности проводили с помощью маятниковых магнитных весов, приспособленных для работы с контейнерами высокого давления. В диапазоне $P < 10$ kbar использовали миниатюрную жидкостную камеру типа поршень–цилиндр, изготовленную из бериллиевой бронзы. Давление в ней контролировали манганиновым манометром. Средой, передающей давление, была смесь керосина и трансформаторного масла. Для создания более высоких давлений ($10 < P < 30$ kbar) применяли наковальни Бриджмена, которые калибровали по известной барической зависимости температуры Кюри теллурида хрома ($dT_c/dP = 6$ К/kbar [11]). Ниже представлены результаты исследования влияния давления до 30 kbar на магнитное поведение сплавов $Mn_{0.85}Cr_{0.15}As$ и $Mn_{0.72}Cr_{0.28}As$. Полученные результаты типичны для рассматриваемого диапазона концентраций хрома ($0.1 < t < 0.3$).

Температурные зависимости намагниченности $M(T)$ для $\text{Mn}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}\text{As}$ под давлением до 10 кбар подробно изучали и обсуждали в работе [9] при анализе влияния методов приготовления образцов на особенности термоманнитных кривых. Было установлено, что при атмосферном давлении у образцов, синтезированных по описанной выше методике, на кривых $M(T)$ имеется хорошо выраженный пик Нееля ($T_N = 210$ К при понижении температуры), соответствующий согласно нейтронографическим исследованиям переходу $\text{PM}-H_a$ [7]. Этот переход сопровождается небольшим температурным гистерезисом ($\Delta T \approx 2$ К), что согласуется с данными других авторов [7]. Геликоидальное упорядочение, на существование которого указывает метамагнитный характер кривых намагничивания $M(H)$ (рис. 1, кривые 1–3), сохраняется вплоть до 4.2 К. Линейный характер кривых 1 и 2 типичен для начальных участков намагничивания спиральной структуры и свидетельствует о том, что предельная напряженность поля в этом эксперименте меньше критического поля индуцирования магнитного состояния с ферромагнитной компонентой намагниченности. Под давлением температура Нееля линейно растет, гистерезис немного увеличивается. При $P > P_k \approx 7$ кбар возникает новая магнитная фаза, обладающая спонтанным магнитным моментом (рис. 1, кривая 4). Ситуация в целом аналогична тому, что наблюдается в бинарном MnAs [12] и сплавах $\text{MnAs}-\text{FeAs}$ [13,14], $\text{MnAs}-\text{MnP}$ [5] в области концентраций, богатой MnAs . В работах [13,16], исходя из анализа зависимостей $M(H)$ для монокристаллов $\text{Mn}_{1-t}\text{Fe}_t\text{As}$, высказано предположение, что возникающая фаза высокого давления со спонтанным магнитным моментом имеет двухподрешеточную угловую магнитную структуру (C) с магнитными моментами, лежащими в плоскости bc кристаллической решетки. О неколлинеарности магнитного упорядочения этой фазы свидетельствует, в частности, наблюдаемая при

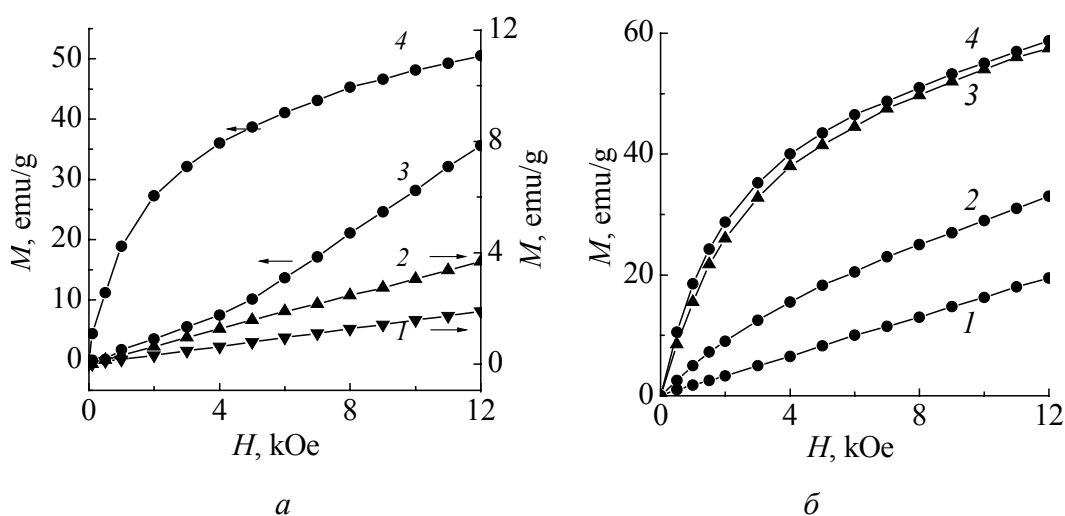


Рис. 1. Кривые намагничивания $\text{Mn}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}\text{As}$ (а) и $\text{Mn}_{0.72}\text{Cr}_{0.28}\text{As}$ (б) при $T = 77$ К и разных давлениях $P_{77\text{ К}}$, кбар: 1 – 0, 2 – 1.7, 3 – 5.7, 4 – 8.1

низких температурах на кривых намагничивания большая величина магнитной восприимчивости в области технического насыщения [12,13]. В работе [17] для $\text{MnAs}_{0.82}\text{P}_{0.18}$ методом нейтронографии установлено ферромагнитное упорядочение соответствующей фазы с моментами, направленными вдоль b -оси. Авторы [18] в MnAs методом дифракции нейтронов при давлении 38 kbar и комнатной температуре обнаружили существование ферромагнитного упорядочения с вектором ферромагнетизма, направленным вдоль b -оси. При понижении температуры ниже 100 К выявлены дополнительные рефлексы, которые интерпретировались как появление антиферромагнитной компоненты вдоль c -оси кристаллической решетки, при неизменном направлении вектора ферромагнетизма. Обнаруженное в [18] при понижении температуры возникновение новой фазы высокого давления с характерным ферромагнитным поведением коррелирует с аналогичными выводами, полученными при помощи магнитных измерений [12]. Очевидно, что если справедлива предложенная в [13,16] модель углового магнитного упорядочения «ферромагнитных» фаз высокого давления в MnAs , то угол между подрешетками этой структуры, определяемый конкуренцией обменных взаимодействий, зависит от типа и концентрации легирующего элемента, а также от внешних условий (давления, температуры, магнитного поля). Поэтому для определения параметров этой структуры в каждом конкретном случае требуются специальные исследования.

Результирующая фазовая P - T -диаграмма $\text{Mn}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}\text{As}$ показана на рис. 3,а. Спонтанный температурный переход из парамагнитного состояния в состояние с угловой магнитной структурой практически не сопровождается температурным гистерезисом ($\Delta T < 1$ К), величина смещения точки Кюри с повышением давления $dT_c/dP = 3.5$ К/kbar характерна для сплавов на основе MnAs [12,14]. Температуры фазовых переходов при давлениях выше 10 kbar получены из термомагнитных кривых, аналогичных приведенным на рис. 2 для образца с $t = 0.28$.

На рис. 2 показаны температурные зависимости намагниченности для сплава $\text{Mn}_{0.72}\text{Cr}_{0.28}\text{As}$, снятые в постоянном магнитном поле $H = 12$ кОе. Пик Нееля в данном случае не выявляется, однако кривые намагничивания при атмосферном давлении указывают на метамагнитное поведение, аналогичное рассмотренному для $\text{Mn}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}\text{As}$ (см. рис. 1), которое согласно [7] соответствует фазе H_a . Увеличение давления выше $P \approx 1$ kbar индуцирует фазу, обладающую спонтанным магнитным моментом, магнитные характеристики которой схожи с характеристиками рассмотренной угловой структуры. Соответствующая фазовая P - T -диаграмма $\text{Mn}_{0.72}\text{Cr}_{0.28}\text{As}$ приведена на рис. 3,б. Сравнение P - T -диаграмм образцов с $t = 0.15$ и $t = 0.28$ показывает, что увеличение концентрации хрома в исследуемом диапазоне $0.1 < t < 0.3$ приводит в основном к смещению границы между фазами H_a и C в сторону меньших давлений.

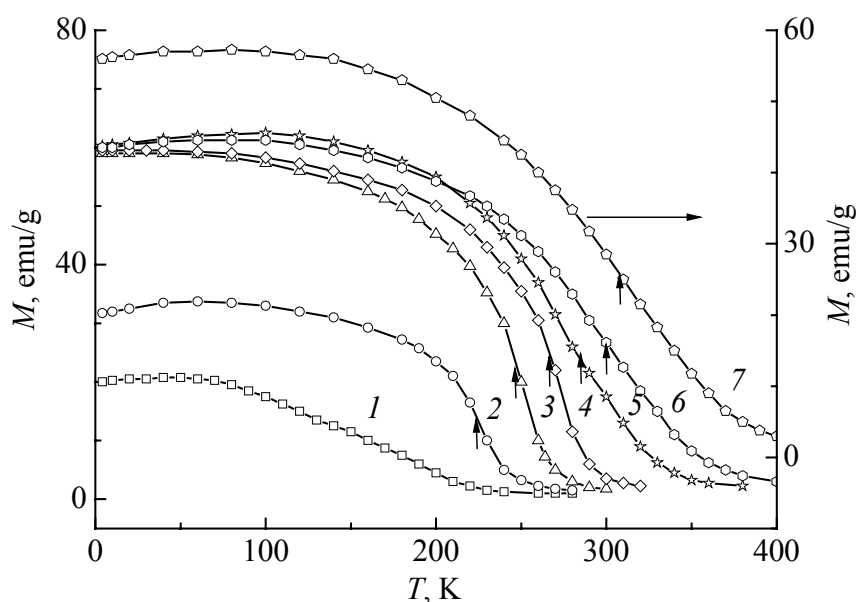


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности $\text{Mn}_{0.72}\text{Cr}_{0.28}\text{As}$ в магнитном поле $H = 12$ кОе при разных давлениях $P_{293\text{ К}}$, кбар: 1 – 0, 2 – 4, 3 – 7, 4 – 9.4, 5 – 16, 6 – 23, 7 – 29. При охлаждении до 4.2 К давление в жидкостном контейнере уменьшается примерно на 3 кбар. Стрелками указаны температуры Кюри T_c

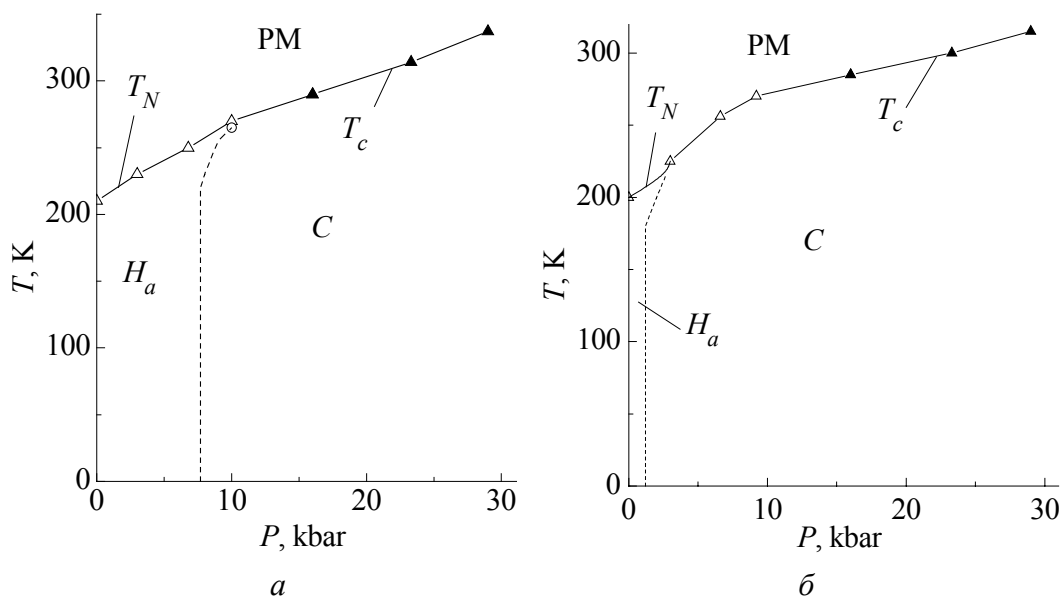


Рис. 3. Магнитные фазовые P - T -диаграммы $\text{Mn}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}\text{As}$ (а) и $\text{Mn}_{0.72}\text{Cr}_{0.28}\text{As}$ (б). Темные точки – данные, полученные с помощью наковален Бриджмена

Следует заметить, что проведенные эксперименты не позволяют однозначно утверждать, что в области существования фазы C при понижении температуры не возникает другая фаза со спонтанным магнитным моментом (аналогично ситуации, наблюдаемой при высоких давлениях в MnAs [12,18]). Для этого требуются дополнительные исследования магнитных характеристик, в частности, в сильных магнитных полях. Отметим также, что

определенная в [18] величина локальных магнитных моментов атомов марганца ($2.9\mu_B$) в этой низкотемпературной фазе высокого давления близка к их высокоспиновому значению, которое обычно присуще гексагональному MnAs с никель-арсенидной кристаллической решеткой. Это противоречит имеющейся на сегодняшний день совокупности экспериментальных результатов, касающихся данного вопроса, и требует дополнительной проверки и подтверждения другими методами, в том числе с помощью вычислительных экспериментов, основанных на расчетах электронной структуры рассматриваемых сплавов из первых принципов. Такая работа в настоящее время нами проводится.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (проект ГФФИ-БРФФИ № 29.1/016).

1. *H. Wada, Y. Tanabe*, Appl. Phys. Lett, **79**, 302 (2001).
2. *S. Gama, A.A. Coelho, A. de Campos et al.*, Phys. Rev. Lett. **93**, 237202 (2004).
3. *A. de Campos, D.L. Rocco, A.M.G. Garvalho et al.*, Nat. Mater. **5**, 802 (2006).
4. *A. de Campos, D.L. Rocco, A.M.G. Garvalho et al.*, Appl. Phys. Lett. **90**, 242507 (2007).
5. *А.В. Головчан, И.Ф. Грибанов*, ФНТ **34**, 1177 (2008).
6. *A. Zieba, R. Zach, H. Fjellvag, A. Kjekshus*, J. Phys. Chem. Solids **48**, 79 (1987).
7. *H. Fjellvag, A. Kjekshus*, Acta Chem. Scand. **A39**, 671 (1985).
8. *A.F. Andresen, K. Barner, H. Fjellvag et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **58**, 287 (1986).
9. *И.Ф. Грибанов, А.П. Сиваченко*, УФЖ **30**, 600 (1985).
10. *H. Fjellvag, A. Kjekshus*, Acta Chem. Scand. **A38**, 1 (1984).
11. *В.А. Шандицев, Л.Ф. Верецагин, Е.Н. Яковлев и др.*, ФТТ **15**, 212 (1973).
12. *И.Ф. Грибанов, Э.А. Завадский, А.П. Сиваченко*, ФНТ **5**, 1219 (1979).
13. *И.Ф. Грибанов, Э.А. Завадский, А.П. Сиваченко*, ФНТ **8**, 939 (1982).
14. *И.Ф. Грибанов, Э.А. Завадский*, УФЖ **25**, 207 (1980).
15. *A. Roger, R. Fruchart*, Mater. Res. Bull. **3**, 253 (1968).
16. *I.F. Griбанov, E.A. Zavadskii*, J. Magn. Magn. Mater. **37**, 51 (1983).
17. *H. Fjellvag, A.F. Andresen, K. Barner*, J. Magn. Magn. Mater. **46**, 29 (1984).
18. *В.П. Глазков, Д.П. Козленко, К.М. Подурец и др.*, Кристаллография **48**, 59 (2003).

И.Ф. Грибанов

МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ $Mn_{1-t}Cr_tAs$ ($0.1 < t < 0.3$) ПІД ТИСКОМ

Проведено дослідження магнітних властивостей сплавів системи $Mn_{1-t}Cr_tAs$ ($0.1 < t < 0.3$) при гідростатичному тиску до 10 kbar і квазігідростатичному тиску до 30 kbar в інтервалі температур 4.2–370 К. Встановлено виникнення під дією тиску магнітної фази, яка володіє спонтанним магнітним моментом, і розглянуто її

відповідність аналогічній фазі високого тиску в орторомбічному MnAs. Побудовано фазові P - T -діаграми сплавів $\text{Mn}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}\text{As}$ і $\text{Mn}_{0.72}\text{Cr}_{0.28}\text{As}$, типові для вивченого діапазону концентрацій хрому.

I.F. Gribanov

MAGNETIC PROPERTIES OF $\text{Mn}_{1-t}\text{Cr}_t\text{As}$ ($0.1 < t < 0.3$) ALLOYS UNDER PRESSURE

Magnetic properties of the $\text{Mn}_{1-t}\text{Cr}_t\text{As}$ ($0.1 < t < 0.3$) system alloys have been investigated under hydrostatic pressure to 10 kbar and quasi-hydrostatic pressure to 30 kbar in the 4.2–370 K temperature range. Origination of pressure-induced magnetic phase possessing spontaneous magnetic moment has been fixed, its conformity to the analogous high-pressure phase in orthorhombic MnAs has been considered. The P - T phase diagrams typical of the studied chromium concentration range have been constructed for $\text{Mn}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}\text{As}$ and $\text{Mn}_{0.72}\text{Cr}_{0.28}\text{As}$ alloys.

Fig. 1. Magnetization curves for $\text{Mn}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}\text{As}$ (a) and $\text{Mn}_{0.72}\text{Cr}_{0.28}\text{As}$ (b) at $T = 77$ K and various pressures $P_{77\text{ K}}$, kbar: 1 – 0, 2 – 1.7, 3 – 5.7, 4 – 8.1

Fig. 2. Temperature dependences of $\text{Mn}_{0.72}\text{Cr}_{0.28}\text{As}$ magnetization in magnetic field $H = 12$ kOe for various pressures $P_{293\text{ K}}$, kbar: 1 – 0, 2 – 4, 3 – 7, 4 – 9.4, 5 – 16, 6 – 23, 7 – 29. Under cooling to 4.2 K, in liquid-filled container, the pressure decreased by approximately 3 kbar. The arrows show the Curie temperature T_c

Fig. 3. Magnetic P - T phase diagrams for $\text{Mn}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}\text{As}$ (a) and $\text{Mn}_{0.72}\text{Cr}_{0.28}\text{As}$ (b). Dark symbols – data obtained using Bridgmen anvils