

Академик АН БССР Н. П. СИРОТА, Г. А. ГОВОР

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ И КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В АРСЕНИДЕ МАРГАНЦА ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

Своеобразие магнитных и электрических свойств арсенида марганца и не вполне выясненная природа структурных и магнитных переходов придает большой интерес его исследованиям.

Известно ⁽¹⁾, что наблюдаемый в арсениде марганца магнитный переход от ферромагнитного состояния к парамагнитному при 40° С представляет собой магнитный переход первого рода, сопровождающийся скачком в изменении удельного объема кристаллической решетки ⁽²⁾, электропроводности ⁽³⁾, магнетокалорического эффекта ⁽⁴⁾, скрытой теплоты превращения ⁽⁵⁾, коэффициента сжимаемости и расширения ⁽⁶⁾ и других физико-химических свойств. Наряду с этим переходом, в арсениде марганца отмечается второй переход вблизи 400° К, который сопровождается изменением, например, закона температурного хода величины обратной магнитной восприимчивости ⁽¹⁾.

В работах ^(7, 8) было исследовано влияние давления на указанные магнитный и структурный переходы по измерению электропроводности и магнитной проницаемости арсенида марганца. Полученные авторами данные представляют большой интерес. Однако, несмотря на многочисленные исследования этих переходов, большинство из них выполнено при помощи косвенных — калориметрических, dilatометрических, резисторных и других методов. До последнего времени лишь в работах ^(9, 10) применялся нейтронографический метод при помощи которого были решены некоторые частные вопросы. Так, Бэконом и Стритом ⁽⁹⁾ было показано, что в ферромагнитном состоянии векторы магнитных моментов марганца лежат в плоскости, перпендикулярной кристаллографической оси *c*. Этот вывод был подтвержден в работе ⁽¹⁰⁾, показавшей, что в твердых растворах MnAs — MnSb направление вектора магнитного момента лежит в базисной плоскости.

В настоящей работе для построения магнитной и структурной фазовой диаграммы проведено исследование арсенида марганца при изменении температуры от 100 до 450° К и изменении давления от 0 до 9000 бар. Образцы арсенида марганца стехиометрического состава готовились путем сплавления в двухтемпературной печи в лодочках, покрытых окисью алюминия и помещенных в эвакуированную кварцевую ампулу. Сплавы выдерживались в жидком состоянии в течение 3 час. Выплавленные образцы подвергались гомогенизирующему отжигу. Медленно охлажденные после отжига сплавы измельчались до размера частиц 50 м. Затем спрессовывались в цилиндрические образцы диаметром 10 мм и высотой 18 мм. Спрессованные образцы подвергались отжигу в течение 24 час. при 650° С.

Нейтроннографические исследования проводились на горизонтальном канале реактора ИРТ-2000 АН БССР. Конструкция нейтронографа выполнена на базе ГУР-3 и практически аналогична использованной ранее ⁽¹¹⁾. Некоторая модернизация установки касалась главным образом усиления защиты счетчика и коллиматора.

Образец помещался в специально сконструированную камеру высокого давления (¹²). При исследовании арсенида марганца использовалась камера, изготовленная из алюминиевого сплава В95. В качестве среды, передающей давление, применялся сероуглерод. Достижение заданных значений давления и температуры выше комнатной осуществлялось применением внешнего нагрева с помощью нагревателей сопротивления. Точки с температурой ниже 200° К в связи с замерзанием сероуглерода достигались путем изотермического повышения давления, например, при комнатной температуре с последующим ее изобарическим снижением до заданной температуры путем обдува камеры парами жидкого азота.

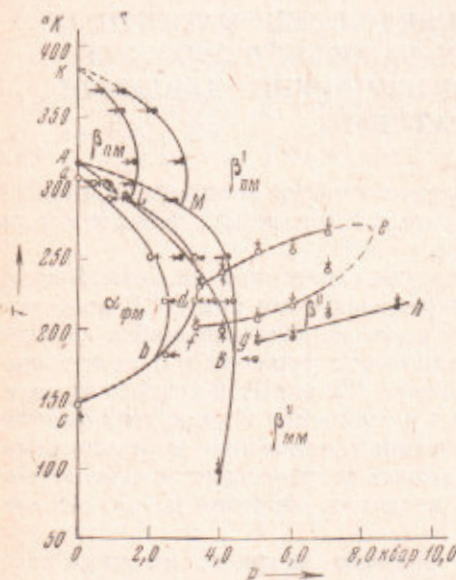


Рис. 1. Фазовая диаграмма структурных и магнитных переходов в арсениде марганца

как при нагреве и повышении давления, так и при охлаждении и снижении давления. На рис. 1 сплошными жирными линиями, обозначенными прописными буквами, отмечены переходы, наблюдаемые при нагреве и возрастании давления; тонкими линиями, обозначенными строчными буквами, отмечены переходы, наблюдаемые при охлаждении и понижении давления.

Согласно полученным данным, при нагреве в точке А при температуре 318° К имеет место переход ферромагнитной фазы в парамагнитную с относительным изменением (уменьшением) удельного объема — 1,8%. При температурах ниже 318° К изотермическое повышение давления вызывает фазовый переход, сопровождаемый большим уменьшением удельного объема, достигающим, например, при температуре перехода 135° К величины — 11,4%. Начало перехода при повышении давления отмечено на линии АВ и конец — на линии АС. Как видно из рис. 1, при значениях температуры выше 300° К имеет место переход $\alpha_{fm} \rightarrow \beta_{fm}$, ниже 300° К — переход $\alpha_{fm} \rightarrow \beta'_{fm}$ и ниже 200° К — переход $\alpha_{fm} \rightarrow \beta''_{fm}$. Таким образом, в области, расположенной между линиями АВ и АС, существуют две фазы: α_{fm} и β_{fm} , α_{fm} и β'_{fm} или α_{fm} и β''_{fm} .

Фазы α_{fm} , β_{fm} , β'_{fm} и β''_{fm} имеют никель-арсенидную структуру типа BS_2 с различными степенями орторомбического искажения.

При изотермическом снижении давления наблюдается значительный гистерезис превращения парамагнитной фазы β_{fm} , β'_{fm} и β''_{fm} в ферромагнитную фазу α_{fm} . В этом случае начало обратного превращения $\beta_{fm} \rightarrow \alpha_{fm}$, $\beta'_{fm} \rightarrow \alpha_{fm}$ или $\beta''_{fm} \rightarrow \alpha_{fm}$ отмечается при значениях давления и температуры, соответствующих линии ac и конец превращения — линии ab .

Были проведены несколько серий съемок нейтронограмм. В первой серии снимались полные нейтронограммы. Во второй проводились съемки рефлексов (100), (101) и (002). В третьей серии измерялось изменение интенсивности рефлекса (100) при определенном положении счетчика в зависимости от повышения и снижения давления при постоянстве температуры или в зависимости от увеличения и уменьшения температуры при постоянстве давления. В четвертой серии экспериментов измерялась интенсивность диффузного рассеяния в интервале углов от 2 до 18°.

Анализ полученных нейтронограмм, в том числе положения и интенсивности рефлексов на них, позволил построить фазовую диаграмму магнитных и структурных переходов в арсениде марганца, наблюдаемых

повышением температуры интенсивность рефлексов, за исключением интенсивности рефлекса (110), увеличивается. Это свидетельствует о том, что степень орторомбического искажения фазы $\beta_{\text{пм}'}$ при изобарическом повышении температуры плавно уменьшается, приближаясь к степени искажения фазы $\alpha_{\text{фм}}$.

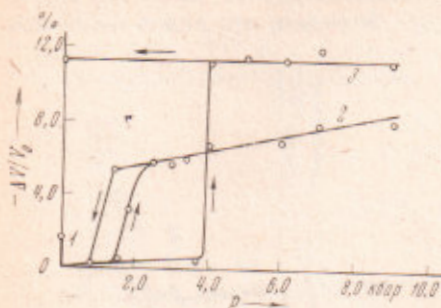


Рис. 3. Изменение удельного объема при $\alpha_{\text{фм}} \rightleftharpoons \beta_{\text{пм}}$ (1), при $\alpha_{\text{фм}} \rightleftharpoons \beta_{\text{пм}'}$ (2) и при $\alpha_{\text{фм}} \rightleftharpoons \beta_{\text{пм}''}$ (3) переходах

Впервые полученная нейтронографическим методом диаграмма фазовых переходов в арсениде марганца в зависимости от изменения температуры от 100 до 450° К и давления от 0 до 9000 бар свидетельствует о сложности наблюдаемых магнитных и структурных превращений, для исследования которых желательна постановка дальнейших комплексных исследований.

Институт физики твердого тела и полупроводников
Академии наук БССР
Минск

Поступило
24 VIII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. Guillaud, J. Phys. Radium, 12, 223 (1951). ² В. Т. М. Willis, и Р. Rooksby, Proc. Phys. Soc. B, 67, 290 (1954). ³ G. Fisher, W. B. Pearson, Canad. J. Phys., 36, 1010 (1958). ⁴ A. J. P. Meyer, C. R., № 246, 1820 (1958). ⁵ L. F. Babes, Proc. Roy. Soc. A, 117, 680 (1928). ⁶ Н. П. Гражданкина, УФН, 96, 291 (1968). ⁷ J. B. Goodenough, J. A. Kafalos, Phys. Rev., 157, 389 (1967). ⁸ N. Menyuk, J. A. Kafalos et al., Phys. Rev., № 177, 942 (1969). ⁹ G. E. Bacon, R. Street, Nature, 175, 518 (1955). ¹⁰ N. N. Sirota, E. A. Vasilev, Phys. Stat. Solid., 28, K175 (1968). ¹¹ Н. Н. Сирота, Э. А. Васильев, Докл. АН БССР, 12, 786 (1968). ¹² Н. Н. Сирота, Г. А. Говор и др., Авт. свид., № 269360; Булл. изобр., № 15 (1970).