

Академик АН БССР Н. Н. СИРОТА, В. М. РЫЖКОВСКИЙ

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ $Mn_2As - Mn_2Sb$

Изучение свойств сплавов системы $Mn_2As - Mn_2Sb$ представляет особый интерес, так как Mn_2As и Mn_2Sb имеют одну и ту же кристаллическую тетрагональную структуру типа Cu_2Vb , образуют непрерывный ряд твердых растворов, но в магнитном отношении весьма различны (Mn_2As — антиферромагнетик, Mn_2Sb — ферромагнетик). Поэтому в системе $Mn_2As - Mn_2Sb$ можно изучить концентрационный переход от антиферромагнитного типа упорядочения к ферромагнитному.

В работе ⁽¹⁾ описаны исследования магнитной структуры соединения Mn_2Sb в интервале температур от 78 до 800° K и показано наличие у этого соединения перехода от ферромагнитной структуры с направлением спинов, параллельным тетрагональной оси C (Φ_i^+), к ферромагнитной структуре со спинами, лежащими в базисной плоскости (Φ_i^-). Юдзури и Ямада ⁽²⁾ по данным магнитных измерений предположили магнитную структуру Mn_2As ; это предположение подтверждено в ⁽³⁾ нейтронографически.

Целью нашей работы было нейтронографическое исследование структуры и магнитных превращений в квазибинарной системе $Mn_2As - Mn_2Sb$ при температурах от 78 до 650° K.

Синтез образцов осуществлялся методом сплавления исходных компонент, взятых в стехиометрическом соотношении, в откатенных до 10^{-3} мм рт. ст. кварцевых ампулах. Для предотвращения реакции продуктов синтеза с кварцем расчетное количество компонент загружалось в кварцевую лодочку, покрытую тонким слоем окиси алюминия. Технология синтеза качественно аналогична описанной в работе ⁽⁴⁾. Полученные образцы подвергались гомогенизирующему отжигу в течение 50 час. при $T = 950^\circ K$. Рентгенографический и нейтронографический анализы полученных сплавов показали наличие твердых растворов в исследуемой системе.

Рентгенографический анализ производился при комнатных температурах на аппарате УРС-50ИМ в $Cu K_\alpha$ -излучении. Образцами для съемки служили отожженные порошки с частицами размером 5—10 μ , помещенные в плоскую кювету.

На рис. 1 показано изменение параметров кристаллической решетки сплавов системы $Mn_2As - Mn_2Sb$ в зависимости от состава. Указаны исходные составы, взятые при синтезе; они близки к данным химического анализа. Полученные значения параметров решетки находятся в согласии с измерениями других авторов для исследованных ими сплавов системы $Mn_2As_xSb_{1-x}$ ^(1-3, 5).

Как видно из приведенного рисунка, параметры c и a в областях концентраций $x = 0-0,1$ и $x = 0,2-0,8$ изменяются практически линейно. При содержании Mn_2As в 15 мол. % ($x = 0,15$) параметр c испытывает резкий скачок, что обычно связывается с фазовым обменно-инверсным переходом 1-го рода из ферромагнитного состояния в антиферромагнитное ⁽⁶⁾. Параметр a при этом изменяется незначительно. Некоторое отклонение от линейности в изменении c и a наблюдается при составах, близких к Mn_2As . Отношение c/a проходит через минимум при $x = 0,2$ и далее изменяется практически по линейному закону.

Нейтронографический анализ системы $Mn_2As - Mn_2Sb$ проводился на

нейтронном дифрактометре, установленном на исследовательском реакторе АН БССР, с использованием рабочей длины волны нейтронов $\lambda = 1,24 \text{ \AA}$. Методика и аппаратура в основном аналогичны описанным в (7,8). Образцы для нейтронографических съемок имели форму цилиндров из спрессованного порошка диаметром 10 мм и высотой 25–30 мм.

При низкотемпературных съемках нейтронограмм ($T < 295^\circ \text{ K}$) охлаждение образца, помещенного в тонкостенный стеклянный криостат, производилось парами испаряемого жидкого азота. Для исследования при $T > 295^\circ \text{ K}$ образец помещали в специально сконструированную печь в атмосферу аргона. Для контроля температуры образца использовались медь-константановые (при $T < 295^\circ \text{ K}$) и хромель-алюмелевые (при $T > 295^\circ \text{ K}$) термопары. Как правило, применялись две термопары: одна была установлена в основании образца, вторая — посередине,

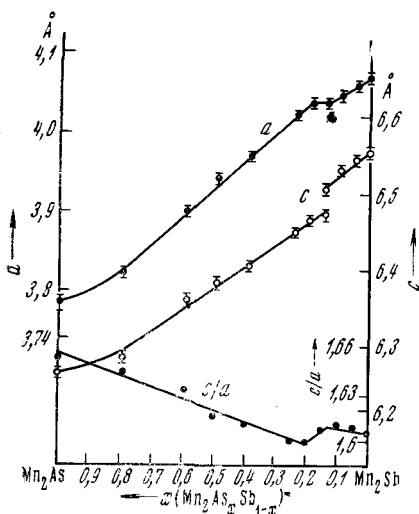


Рис. 1. Изменение параметров кристаллической решетки сплавов системы $\text{Mn}_2\text{As} - \text{Mn}_2\text{Sb}$ при $T = 295^\circ \text{ K}$ в зависимости от состава

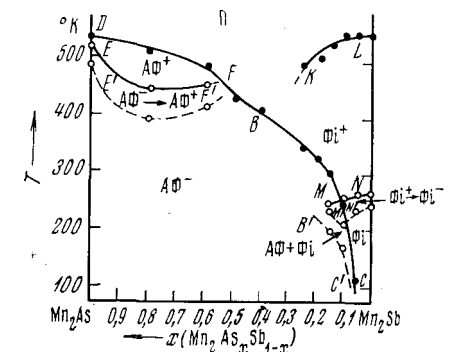


Рис. 2. Фазовая диаграмма магнитных превращений в системе $\text{Mn}_2\text{As} - \text{Mn}_2\text{Sb}$

что позволяло учитывать температурный градиент в образце. Точность определения температуры образца составляла $\pm 3^\circ \text{ K}$. Установленная температура поддерживалась с точностью $\pm 0,5^\circ \text{ K}$.

Магнитное состояние образцов изучалось по поведению смешанных ядерно-магнитных рефлексов (001), (110), (101) в случае ферромагнитного упорядочения и магнитных рефлексов (003), (101), (111) при антиферромагнитном упорядочении. Анализировалось также изменение диффузного рассеяния нейтронов при переходе из магнитно упорядоченного состояния в неупорядоченное, подобно описанному в работе (9).

По нейтронографическим данным была построена фазовая диаграмма магнитных превращений в исследованной системе (рис. 2).

Как видно из приведенной диаграммы магнитного состояния, образование твердых растворов приводит к снижению температуры магнитного превращения на обоих краях квазибинарной системы. Это снижение обусловлено различием типов магнитного упорядочения компонент.

Соединение Mn_2As является антиферромагнетиком, в котором атомы марганца двух сортов (MnI и MnII) находятся в различных структурных положениях и обладают различными магнитными моментами. Атомы марганца каждого из сортов образуют магнитно упорядоченные слои. Магнитные моменты каждой пары слоев атомов одного сорта компенсируются вследствие взаимного антиферромагнитного упорядочения. Магнитная решетка при этом имеет по оси C удвоенный параметр по сравнению с ядерной.

В Mn_2Sb магнитная и ядерная решетки совпадают. Антипараллельное магнитное упорядочение в этом соединении реализуется между слоями, образованными атомами марганца разных сортов, вследствие чего, в силу различия их магнитных моментов, не происходит полной компенсации и структура является ферромагнитной (рис. 3).

При повышении температуры соединение Mn_2As переходит из антиферромагнитного состояния AF^- , при котором спины расположены в базисной плоскости, в антиферромагнитное состояние AF^+ с направлением спинов, параллельным оси C , а затем при $T = 533^\circ\text{K}$ из антиферромагнитного состояния AF^+ в парамагнитное состояние П. Заметим, что определенная

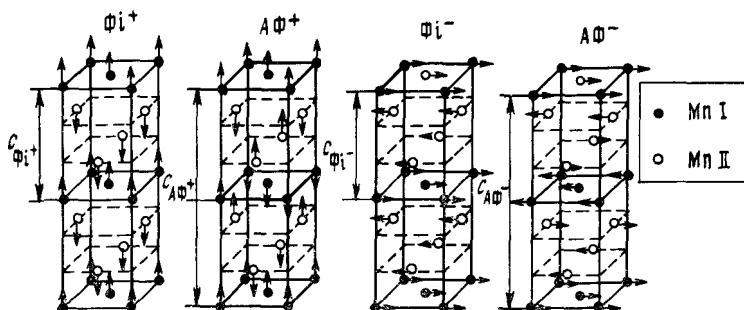


Рис. 3. Магнитные структуры системы $\text{Mn}_2\text{As} - \text{Mn}_2\text{Sb}$

нами нейтронографически точка Нееля для Mn_2As лежит ниже температуры T , указанной в ⁽²⁾ по данным магнитных измерений.

Соединение Mn_2Sb при повышении температуры претерпевает переход из ферромагнитного состояния Φ_i^- , при котором спины расположены в базисной плоскости, в ферромагнитное состояние Φ_i^+ со спинами, направленными вдоль оси C , а затем при $T = 547^\circ\text{K}$ из ферромагнитного состояния Φ_i^+ в парамагнитное состояние П.

Сплавы исследуемой системы в интервале содержания Mn_2As в 5—35 мол. % ($x = 0,05 - 0,35$) в температурной области 78—550° K проходят через два различных типа магнитного упорядочения — антиферромагнитное АФ (типа Mn_2As) и ферромагнитное Φ_i (типа Mn_2Sb). Сплавы, составы которых лежат в пределах концентраций $x = 0,35 - 0,55$, претерпевают переход из антиферромагнитного состояния AF^- в парамагнитное П. Для сплавов с составами $x > 0,55$ при повышении температуры магнитное состояние изменяется от антиферромагнитного состояния AF^- к антиферромагнитному состоянию AF^+ , а затем следует переход в парамагнитное состояние П.

Как видно из приведенной диаграммы магнитного состояния, полностью рассматриваемой системы является наличие в ней как ферромагнитных, так и антиферромагнитных областей двух типов: а) с направлением магнитных моментов, параллельным оси C (Φ_i^+ , AF^+); б) с магнитными моментами, расположенными в базисной плоскости (Φ_i^- , AF^-).

На диаграмме состояния линия KL соответствует температурам перехода от ферромагнитной фазы Φ_i^+ к неупорядоченной парамагнитной фазе П. Линия BC характеризует переход 1-го рода из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное. Температурные точки этой линии определялись по исчезновению антиферромагнитных рефлексов, т. е. эти точки соответствуют окончанию перехода $\text{AF} \rightarrow \Phi_i$. Этот переход в системе $\text{Mn}_2\text{As}_x\text{Sb}_{1-x}$ проходит в широком температурном интервале. Область перехода, в которой одновременно присутствуют Φ_i и AF -фазы, ограничена со стороны низких температур линией $B'C'$.

На нейтронограммах сплавов для составов с $x = 0,05 - 0,1$ при температурах, близких к температуре жидкого азота, наблюдаются дополнитель-

ные рефлексy. Предварительный анализ позволил индифицировать их как рефлексy, обусловленные утроенной по оси C решеткой, что соответствует одной из предложенных на основании рентгеновских и магнитных измерений ⁽¹⁰⁾ промежуточных структур в системе $Mn_2As_xSb_{1-x}$.

Линии MN и $M'N'$ на диаграмме магнитного состояния ограничивают переходную область от ферримагнитного состояния Φ_i^+ к ферримагнитному состоянию Φ_i^- .

Переходная область от антиферромагнитного состояния $A\Phi^-$ к антиферромагнитному состоянию $A\Phi^+$ для составов с $x > 0,55$ ограничена линиями $E'F'$ и EF .

Исследованная впервые нейтронографическим методом бинарная диаграмма магнитного состояния системы Mn_2As-Mn_2Sb описывает разновидности магнитного полиморфизма, наблюдаемого в соединениях марганца и их квазибинарных твердых растворах.

Полученные данные представляют интерес для познания физико-химической природы соединений марганца со структурой Cu_2Sb и характера магнитного и химического межатомного взаимодействия ^(11, 12).

Институт физики твердого тела и полупроводников
Академии наук БССР
Минск

Поступило
9 VIII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. K. Wilkinson, N. S. Gingrich, C. G. Shull, J. Phys. Chem. Solids, **2**, 289 (1957). ² M. Yuzuri, M. Yamada, J. Phys. Soc. Japan, **15**, 1845 (1960). ³ A. E. Austin, E. Adelson, W. H. Cloud, J. Appl. Phys., **33S**, 1356 (1962). ⁴ Н. Н. Сирота, Г. А. Говор, ДАН, **196**, 155 (1971). ⁵ T. A. Bither, P. H. Walter et al., J. Appl. Phys., **33S**, 1346 (1962). ⁶ G. Kittel, Phys. Rev., **120**, 335 (1960). ⁷ Н. Н. Сирота, Э. А. Васильев, Докл. АН БССР, **12**, 786 (1968). ⁸ N. N. Sirota, E. A. Vasilev, G. A. Govor, J. Phys. Coll. C1, Suppl. 2—3, **32**, p. C1—987 (1971). ⁹ N. N. Sirota, G. A. Govor, Phys. Stat. Sol., **43**, k165 (1971). ¹⁰ W. H. Cloud, Phys. Rev., **168**, 637 (1968). ¹¹ Дж. Гудинаф, Магнетизм и химическая связь, 1969. ¹² J. P. Suchet, Crystal Chemistry and Semiconduction in Transition Metal Binary Compounds, 1971, p. 109.