

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

Хапалюк Олена Андріївна

Співіснування ферромагнітних та антиферомагнітних
станів в сплавах системи $Fe_{a-x}Mn_xAs$

01.04.07. - фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на одержання вченого ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Донецьк - 1995

248
539

Д 6 35. 369
2

Роботу виконано в Інституті фізики і астрономії
ЛНБ України ім. В. Стефаника



00761442 (O)

Дисертацією є рукопис

Наукові керівники

чл.-корр. НАН України
д. ф.-м.н, професор
Е.А.Завадський
доктор фіз.-мат. наук,
вед. наук співробітник
В.І.Вальков

Офіційні опоненти

доктор фіз.-мат. наук
професор
Є.П.Стефановський
кандидат фіз.-мат. наук
В.А.Заблоцький

Ведуча організація

Харківський державний
університет ім.О.М.Горького

Захист відбудеться "6" грудня 1995 року у 15 годин на засіданні спеціалізованої ради К 06.06.03. при Донецькому державному університеті (340055, Донецьк, вул. Університетська 24, ДонДУ, корпус N 4, ауд. 322)

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотечі ДонДУ.

Автореферат розіслано "2" листопада 1995 р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради К 06.06.03.
кандидат фізико-математичних наук

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України
А.С.Зюбанов

Загальна характеристика роботи

Актуальність теми. У 70-х роках була запропонована і набула розвитку теорія флуктуації локальної спінової густини (ТФЛСГ) [1], яка долає недоліки теорії Стонера і успішно використовується зараз для якісної, а у випадку магнетиків з найпростішою магнітною структурою: ферромагнетизм або простий шаховий антиферромагнетизм, також і кількісної оцінки експериментальних даних. Можливо, що розвиток і поглиблення ТФЛСГ дозволить через деякий час розробити єдину теорію магнетизму. Тому її узагальнення на складні магнітоупорядковані системи, спроба з позицій теорії ФЛСГ проаналізувати магнітні фазові переходи є досить важливою і актуальною задачею сучасного магнетизму.

У сучасній фізиці магнітних явищ також досить актуальною задачею - вивчення та аналіз фазових переходів, які є відгуком системи на зміну зовнішніх умов (змінення температура, тиску, накладення магнітного поля і т.д.), а це має не тільки наукове, але й практичне значення. До того ж, різноманітність магнітних структур приводить до таких ситуацій, у яких з'являються нові особливості та нові механізми магнітних переходів. З цієї точки зору, особливо цікаві переходи типу порядок - порядок. Як відомо, до основних типів магнітоупорядкованих фаз відносяться феромагнітне, антиферомагнітне упорядкування та гелікоїдальні структури. У традиційних теоріях магнетизму колективізованих електронів розглядають переходи типу порядок - безладдя і враховують термодинаміку тільки одного з типів упорядкування. Можливість їх співіснування або переходу між ними, тобто переходи типу порядок - порядок були або виключенням, або вимагали специфічних умов. Але розвиток теорії спінових флуктуацій дає підстави для вивчення питань про співіснування феро - антиферомагнітних фаз, тобто присутність у рівноважному стані речовини двох вимірюваних параметрів магнітного порядку, які не зв'язані з макроскопічним розшаруванням матеріалу.

У зв'язку з переліченими проблемами, об'єктом наших досліджень були вибрані залізомарганцеві арсеніди, які є складними шаруватими магнетиками, зокрема система $Fe_{a-x}Mn_xAs$. Основним станом названої системи є фаза співіснування феро - антиферомагнітних мод і, при певних умовах, для неї властиві

переходи з однієї магнітоупорядкованої структури в іншу, тобто на прикладі цих сполучень можливе вивчення механізму взаємодії мода - мода.

Мета дослідження. Головною метою цієї роботи є дослідження та аналіз з позицій ТОНСТ ізоструктурних фазових перетворень як першого, так і другого роду в залізомарганцевих арсенідах з тетрагональною кристалічною ґраткою С38; вивчення нових метастабільних областей, одержаних шляхом термобаричної обробки, у вказаних сполученнях.

Основні наукові положення, що виносяться на захист.

1. Класифікація сплавів нестехіометричного складу системи $Fe_{2-x}Mn_xAs$ з тетрагональною кристалічною ґраткою С38, яка здійснює якісну різницю у магнітних властивостях сполучень.
2. Направлене змінення магнітних властивостей сплавів системи $Fe_{2+\alpha-x}Mn_xAs$, шляхом штучного створення дефектності.
3. Експериментальні дослідження та модельне зображення магнітних фазових переходів у сплавах другого класу ($\alpha \approx 1.5$).
4. Індукування "прихованих" метастабільних станів в сполученнях першого класу системи $Fe_{2-x}Mn_xAs$, які виникають внаслідок термобаричної обробки сплавів. Модельні зображення змін у магнітних структурах після обробки, які ведуть до зміни магнітних властивостей сплавів у сплавах першого та другого класів.

Наукова новизна дисертаційної роботи.

Проведена умовна класифікація трикомпонентних сплавів $Fe_{2+\alpha-x}Mn_xAs$ по параметру нестехіометрії α , яка відбиває якісну різницю у вивчаємих сполученнях.

Досліджено та проаналізовано вплив нестехіометрії на магнітні та кристалографічні властивості сплавів першого класу $Fe_{2-x}Mn_xAs$ ($1.7 \leq x \leq 2.35$).

В сплавах другого класу $Fe_{2-x}Mn_xAs$ ($1.5 \leq x \leq 1.7$) виявлений і досліджений раніше не спостерігамий низькотемпературний каскад магнітних фазових перетворень типу порядок - порядок. Запропонована феноменологічна модель вивчаємих переходів, яка враховує взаємодію магнітних мод різної симетрії.

Досліджено вплив надвисокого тиску та загартування на сплави першого та другого класів трикомпонентної системи $Fe_{2-x}Mn_xAs$. Виявлено нові метастабільні стани в сплавах пер-

шого класу (при $a=2$, $x \approx 1$), особливістю яких є аномально велика намагніченість, а також зникнення низькотемпературного переходу порядок - порядок у сплавах другого класу. Проведено аналіз зміни магнітних структур у вказаних сполученнях під впливом термобаричної обробки.

Наукова та практична цінність роботи. Одержані експериментальні результати розширюють уяву, а також дають додаткову інформацію про фазові перетворення у залізомарганцевих арсенідах; роблять внесок у вирішення проблеми опису переходів порядок - порядок з позицій теорії співіснування феро - антиферромагнітних мод у магнітних матеріалах з складною шаруватою структурою.

З практичної точки зору, одержані результати дозволяють розробляти магнітні матеріали з завчасно запропонованими потрібними властивостями (датчики механічної напруги, сенсорні магнітостріктори та ін.)

Апробація роботи. Основні положення дисертаційної роботи докладались та обговорювались на VI міжнародному науковому семінарі по фізиці магнітних явищ (Донецьк, 1993) та VII міжнародному науковому семінарі по фізиці магнітних явищ (Донецьк, 1994).

Публікації. Основні положення дисертації надруковано у 3 роботах, список яких наведено у кінці реферату.

Структура і об'єм роботи. Дисертація складається із вступу, п'яти глав, висновків та списку використаної літератури. Роботу викладено на 127 сторінках. Вона має 21 малюнок і 3 таблиці. Список літератури складається з 67 найменувань.

Особисто Хапалюк Е. А.

- було проаналізовано літературні дані, щодо вивчаємої проблематики;
- прийнято активну участь у виробі задачі дослідження та шляхів їх виконання;
- виготовлено серії зразків твердих ізоструктурних розчинів системи $Fe_{2-x}Mn_xAs$ нестехіометричного складу;
- проведено комплексні експериментальні дослідження сплавів першого та другого класів в статичних та імпульсних магнітних полях;
- запропоновано пояснення одержаних результатів, розрахована

феноменологічна модель магнітних фазових переходів для сплавів другого класу;

-підготовлено до друку майже усі публікації.

Об'єктами дослідження стали тверді ізоструктурні розчини системи $Fe_{a-x}Mn_xAs$. Основні методи дослідження: ваговий та вібраційний методи вимірювання намагніченості у статичних магнітних полях, індукційна методика вимірювань у імпульсних магнітних полях, рентгеноструктурний аналіз.

Основний зміст роботи

Перша глава присвячена викладенню основних теорій магнетизму для провідних магнетиків: теорії зонного магнетизму та флуктуаційній теорії, а також огляду найважливіших експериментальних результатів, одержаних за певний час науковцями, які вивчали тверді сплави системи $Fe_{a-x}Mn_xAs$.

Загальноживаною і широко використовуємою моделлю для опису магнітних властивостей d -металів та сплавів на їх основі є зонна теорія магнетизму. У роботі розглядався один з випадків, коли можливе використання слабого зонного магнетизму Вольфарта $k=2$, тобто випадок коли розщеплення підзон, а значить і намагніченість є малими параметрами, і тоді термодинамічний потенціал $F(m)$ розкладається у ряд по ступінням m . Проведено загальний аналіз умов виникнення фазових перетворень та роду переходів. Вказані недоліки такого підходу та обмеженість його використання при кінцевих температурах, а також обгрунтована необхідність врахування флуктуацій спінової густини у виразі для вільної енергії, які є додатковим джерелом температурної залежності коефіцієнтів розкладення у термодинамічному потенціалі.

У зв'язку з цим, коротко - на якісному рівні - викладено теорію флуктуацій локальної спінової густини, яка найбільш адекватно відтворює експериментальні магнітні фазові перетворення у вивчаємі системі.

У наступних розділах, як уже було згадано, викладені експериментальні дослідження, що стосуються сплавів системи $Fe_{a-x}Mn_xAs$ з тетрагональною кристалічною ґраткою С38. Особливістю побудови вказаної кристалічної ґратки є наявність двох

нееквівалентних позицій для іонів d-металів - октаедричних та тетраедричних, у яких навіть для однакових іонів величини магнітних моментів різні. Найбільш досконало були вивчені магнітні та кристалографічні властивості гранічних сполучень, а саме Fe_2As , Mn_2As , $FeMnAs$; нейтронографія дозволила визначити тип магнітної структури та величину магнітних моментів заліза та марганцю у різних позиціях для вищезазначених сплавів.

Низькотемпературний перехід типу порядок - порядок з антиферромагнітного до ферімагнітного стану, який було знайдено на потрібних сплавах системи $Fe_{1-x}Mn_xAs$ і неможливо було пояснити з позицій інверсійної моделі Кіттеля [3], викликає нову хвилю цікавості у експериментаторів. Японські вчені, проводячи мьосбауєровські дослідження на ізотопах ^{57}Fe , впровадженних в тетраедричні міжвузловина, зафіксували стрибково-подібно виникаючу біля температури переходу T_x , періодичну компоненту, тобто нижче температури фазового перетворення існує вже дві компоненти: постійна (антиферромагнітна) та періодична (феромагнітна) [4]. Це явилось прямим підтвердженням того, що низькотемпературна фаза - фаза співіснування, яку можна розглядати як кутову структуру викликану співіснуванням феро - антиферромагнетизму на мікроскопічному рівні.

Вивчення впливу гідростатичного та одноосевого тисків, а також впливу імпульсного магнітного поля на фазові переходи порядок - порядок у вищезазначеній системі, підтверджує допущення про змішаний кутовий стан низькотемпературної магнітоупорядкованої фази. Температура переходу T_x є лінійною функцією у межах досліджених тисків ($dT_x/dP = -16.5$ К/кбар для $x=0.75$ та $dT_x/dP = -16.9$ К/кбар для $x=0.8$); одноосьове стискування уздовж тетрагональної осі c - дестабілізуючий фактор, а перпендикулярно їй, навпаки, фактор стабілізації вказанної фази. Вплив імпульсного магнітного поля напруженістю до 560 кЕ веде до виникнення нового метамагнітного переходу у $Fe_{0.71}Mn_{1.29}As$ та $Fe_{0.65}Mn_{1.35}As$, при якому намагніченість збільшується майже у два рази.

У другій главі дисертаційної роботи викладені основні методики вимірювань, які використовувались для вивчення одержаних нами матеріалів, а також один із методів порошкової

металургії за допомогою якого готувались зразки вивчальної системи. Зразки являли собою кристаліти з виділеною площиною тетрагонального базису. Майже всі методики вимірювань були розроблені у відділі магнітних властивостей твердого тіла Донецького ФТІ НАН України.

Ваговий метод. Методика ґрунтується на вимірюванні сили, яка діє на зразок у неоднорідному магнітному полі. На тіло з магнітним моментом M у полі напруженості H , яке спрямоване вдовж осі Z , діє сила

$$F_z = m \sigma \frac{dH}{dz}$$

визначивши F_z і, знаючи dH/dz , а також масу зразка m , розраховується абсолютне значення намагніченості σ . За допомогою цього методу можна одержувати температурні залежності ($T = 4.2 \text{ К} - 350 \text{ К}$) та залежності від поля ($H = 0 - 10 \text{ кЕ}$).

Вібраційний метод. Дослідження магнітних характеристик (M, χ) сполучень у високотемпературному інтервалі (вище 400 К) в постійних магнітних полях, а також вивчення впливу гідростатичного тиску на характеристичні параметри були проведені на магнетометрі з віброуючими котушками. Основою цього методу є явище індукції Фарадея. Точковий магнітний момент породжує магнітне поле залежне від відстані. Коли відстань між котушкою та зразком змінюється, у котушці виникає е. д. с. пропорційна магнітному моменту зразка. Помилка вимірювань не перевищує 2% .

Індукційний метод вимірювань у сильних магнітних полях. Для досліджень польових залежностей намагніченості в сильних магнітних полях використовувалась установка, яка створює сильні магнітні поля. Ця методика дозволяє робити вимірювання в інтервалі температур від 4.2 К до 400 К , а амплітуда поля при цьому може досягати 500 кЕ . Вплив сильного магнітного поля може бути тільки короткочасним, тому існує можливість одержати досить великі амплітуди полів без істотного нагрівання зразка під час робочого циклу.

Третя глава присвячена дослідженню властивостей сплавів системи $\text{Fe}_{a-x}\text{Mn}_x\text{As}$ нестехіометричного складу, тобто сплавів, у яких $a < 2$ або $a > 2$. Ці сполучення, залишаючись у магнітному відношенні низькотемпературними кутовими ферімагнетиками з тією ж тетрагональною кристалічною ґраткою $C38$, мають значну

різницю по якісним характеристикам. До цього часу, по результатам експериментальних досліджень вказаних сполучень, одержано багато матеріалу. Але відсутня будь яка систематизація та інтерпретація впливу нестехіометрії на утворення дефектів кристалічної структури, а, відповідно, і її впливу на магнітні властивості вивчаємих матеріалів.

Сплави нестехіометричного складу були розділені нами на два класи за параметром нестехіометрії α , що відбиває не тільки кількісну, але і якісну різницю між ними.

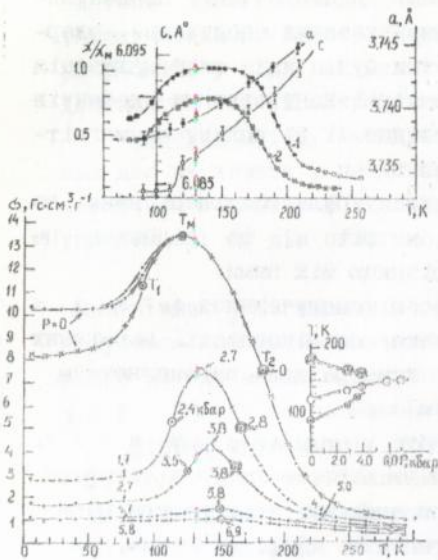
До першого класу були віднесені сполучення з $1.7 \leq \alpha \leq 2.33$. У цих сплавах має місце така послідовність магнітних фазових перетворень при зниженні температури: парамагнетизм - антиферомагнетизм - ферімагнетизм.

У сплавах другого класу, тобто у сплавах з $1.53 \leq \alpha \leq 1.7$, на відміну від першого, відсутня високотемпературна антиферомагнітна фаза. Інакше кажучи, при зниженні температури послідовність переходів така: парамагнетизм - ферімагнетизм.

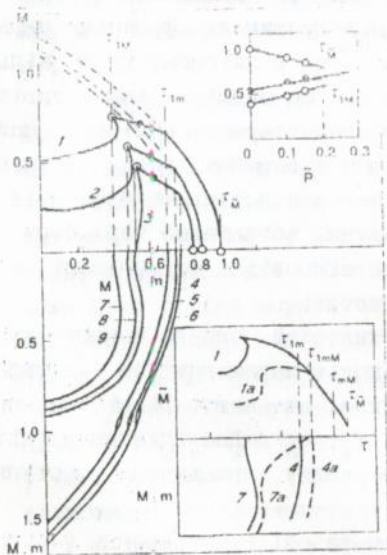
З метою з'ясування картини формування кристалічної структури у нестехіометричних сполученнях, проведено дослідження цілого ряду сплавів, маючи концентрації по марганцю $x = 1.31$ і різний ступінь концентрації по залізу. Залежності рентгеновської (ρ_x) і пікнометричної (ρ_n) густин як функцій параметра нестехіометрії не співпадають ні в якісному ні в кількісному відношенні. Це вказує на те, що надмірні іони заліза не можуть знаходитися усереднені елементарної комірки. Найбільш вірогідно, що вони є джерелом утворення нових елементарних комірок з меншим об'ємом через відсутність елементів у залишившихся позиціях. Інакше кажучи, збільшення параметру α , розраховане з вагових наважок, не відповідає формульному зображенню навіть у випадку стехіометрії.

З точки зору магнітних властивостей, сплави першого класу зберігають послідовність переходів парамагнетизм - антиферомагнетизм - кутовий ферімагнетизм, але мають різні значення характеристичних параметрів (T_N , T_1 , σ_0). Дослідженню магнітних властивостей сполук другого класу присвячена наступна глава.

У четвертій главі вивчаються фазові перетворення у сплавах другого класу. Як уже згадувалось раніше, для цих спла-



Мал. 1. Температурна залежність намагніченості та магнітна фазова P-T-діаграма (на вставці) для зразка $Fe_{0.35}Mn_{1.04}$. Вимірювання проводились в статичному магнітному полі, яке спрямоване перпендикулярно тетрагональній осі.



Мал. 2. Ізобаричні температурні залежності параметрів магнітного порядку, розраховані, згідно використаній моделі ($\delta=0$). На верхній вставці приведена розрахункова τ -P-діаграма. Середня лінія на діаграмі побудована по зміщеному точок для залежності $M(\tau)$ і відповідає експериментальній залежності $T_M(P)$ на мал. 1. На нижній вставці фрагмент температурних залежностей параметрів порядку для $\delta=-0.05$ (1а, 4а, 7а).

вів характерне зникнення високотемпературної антиферромагнітної фази, яке ми зв'язуємо з присутністю вакансій у тетраедричних міжвузловинах. Нами був досліджений ряд особливостей притаманний цим сполукам; запропонована феноменологічна модель для пояснення експериментальних результатів, яка базується на ідеях Т. Морія про взаємодію мод різної симетрії.

Вивчено було наступні сплави $\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}$, $\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$, $\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$. На малюнку і можна бачити одержані в статичних полях до 10 кЕ температурні залежності намагніченості, магнітної сприйнятливості, параметрів кристалічної ґратки, а також магнітну фазову діаграму (на вставці) для одного з сполучень. Було також вивчено вплив імпульсного магнітного поля на магнітоупорядковані фази.

Аналізуючи усі одержані дані ми дійшли висновку, що спостерігаємих нами каскад магнітних фазових перетворень має таку послідовність: парамагнетизм - кутовий ферімагнітний стан I - кутовий ферімагнітний стан II.

При моделюванні вказаного каскаду ми виходили з феноменологічної теорії Морія та Іззамі, згідно якої структуру кутової фази у провідному магнетикі можна подати як суперпозицію періодичної та однорідної компонент просторово залежного магнітного моменту $\vec{M}(\vec{r})$, але ми припускаємо виділення однорідної феромагнітної компоненти і двох періодичних антиферромагнітних компонент для октаедричної та тетраедричної підсистем.

Термодинамічний потенціал системи взаємодіючих електронів в безрозмірних одиницях можна подати у вигляді степеневого ряду по трьох параметрах магнітного порядку, де $\vec{M} = \vec{M}_O + \vec{M}_A + \vec{M}_T$, $\vec{m} = \vec{m}_O + \vec{m}_A + \vec{m}_T$. Як \vec{M} та \vec{m} використовуємо незвідні вектори антиферромагнетизму для октаедричної та тетраедричної підсистем, відповідно. \vec{M} - вектор феромагнетизму, описуючий повну намагніченість кристалхімічної комірки, яка включає обидві підсистеми.

$$F = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2n} \alpha_n \vec{M}^{2n} - hM + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2n} \alpha_n \vec{M}^{2n} + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{2l} \beta_l \vec{m}^{2l}$$

$$+ \frac{1}{2} M^2 (\alpha M^2 + \beta M^2) + b M^2 M \quad (1)$$

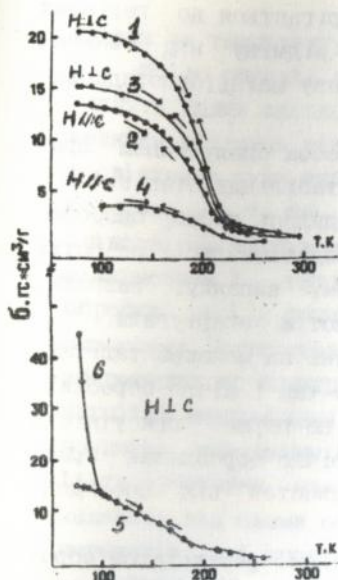
Перша сума і другий член описують магнітну поведінку системи, яка припускає конденсацію тільки феромагнітної моди та її взаємодію з магнітним полем H , до того ж $b \neq 0$. Друга і третя суми - вільні енергії ізольованих октаедричної та тетраедричної підсистем, яка враховує тільки антиферомагнітні моди. П'ятий член описує взаємодію між феро - антиферомагнітними модами і останній - взаємодію антиферомагнітних мод двох підсистем. Врахування магнітної анізотропії - в припущенні, що M

Використовуючи термодинамічний потенціал (1), знайдені рівняння стану і на їх основі побудовані розрахункові діаграми зображені на малюнку 2, які незалежним чином описують експериментальні графіки (мал. 1).

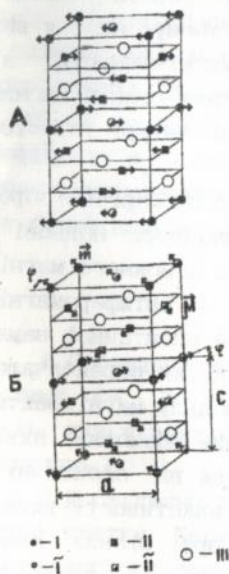
Аналізуючи всі дані, можна зробити висновок про найбільш залежні від нестехіометрії коефіцієнти. Нам здається, що відхід від $a=2$ по складу перш за все відбивається на взаємодії антиферомагнітних компонент між октаедричною та тетраедричною підсистемами, тобто величина b відбиває ступінь нестехіометрії.

П'ята глава присвячена дослідженню впливу термобаричної обробки на сплави як першого, так і другого класів вивченої системи $Fe_{a-x}Mn_xAs$. Передумовою цих експериментів була робота французьких вчених [5], у якій було вказано на виникнення структурного переходу C38-C22 у $FeMnAs$, коли назване сполучення обробити високим тиском і загартувати від $800^\circ C$ до кімнатної температури (цю обробку ми і назвали термобаричною), а також на присутність, внаслідок цього, метастабільної магнітної фази зі спонтанною намагніченістю, яка не спостерігається у вихідному стані $FeMnAs$.

Спочатку було досліджено $FeMnAs$ та близький до нього по складу ($a=1.95$) $Fe_{0.765}Mn_{1.185}As$. Кристалічна структура і одного і другого сполучення - тетрагональна структура C38. Для них обох характерний магнітний фазовий перехід з парамаг-



Мал. 3. Температурна залежність намагніченості зразка $Fe_{0.765}Mn_{1.185}As$ після різних засобів обробки:
 1, 2 - загартування від $800^{\circ}C$ після накладення тиску у 30 кбар;
 3, 4 - загартування від $800^{\circ}C$ після накладення тиску у 40 кбар;
 5 - загартування під тиском у 40 кбар з попереднім нагріванням зразка до $800^{\circ}C$ при атмосферному тиску-ві;
 6 - поведінка намагніченості необоротно індукованої фази.



Мал. 4. Кристалічна та магнітні структури сплава $Fe_{0.765}Mn_{1.185}As$ до (А) і після (Б) термобаричної обробки.
 I, I' - іони марганцю та заліза у тетраедричних міжвузловинах;
 II, II' - іони марганцю та заліза у октаедричних міжвузловинах;
 III - іони між'яку.

нітної у антиферромагнітну фазу, яка зберігається до гелієвих температур. Але у $\text{Fe}_{0.765}^{\text{Mn}}\text{I.185}^{\text{As}}$, на відміну від FeMnAs , дія сильного магнітного поля викликає нову магнітоупорядковану фазу навіть у вихідному стані.

Подальші дослідження показали, що обом сполученням притаманний достатньо широкий спектр метастабільних станів.

Термобарична обробка зразків проводилась двома способами. В першому випадку, зразки спочатку здавлювались, а потім їх нагрівали і загартовували, а в другому випадку, навпаки, спочатку нагріли, наклали тиск і лише потім загартовували.

Рентгеновські вимірювання, проведені на монокристалітах, показали присутність СЗС симетрії як до так і після обробки.

Магнітні вимірювання показали, по-перше, присутність нових магнітних властивостей у термобарично оброблених зразків, а, по-друге, залежність цих властивостей від послідовності обробки.

Як у FeMnAs , так і у $\text{Fe}_{0.765}^{\text{Mn}}\text{I.185}^{\text{As}}$, результатом обробки є виникнення плавного фазового переходу другого роду ($T_c = 220\text{K}$) з антиферромагнітного в стан зі спонтанною намагніченістю, величина якої залежить від шляху обробки (мал. 3) Вплив сильного магнітного поля на FeMnAs знову, як і у вихідному стані, лиш лінійно збільшує намагніченість, а у $\text{Fe}_{0.765}^{\text{Mn}}\text{I.185}^{\text{As}}$ індукуює новий метаманітний стан з аномально великою намагніченістю при $H \parallel K$, при температурі $T(T_c = 100\text{K})$ - перехід необоротний (мал. 3 крива б).

Пояснення спостережаних ефектів у термобарично оброблених зразків, базуються на наступних припущеннях: польові залежності показують неколінійний характер основного магнітного стану, тобто стану співіснування феро - антиферромагнітних сконденсованих мод, причиною ж виникнення спонтанної намагніченості не може бути структурний перехід, як передбачалось у [5]. Тому ми пропонуємо варіант перерозподілу магнітоактивних іонів по нееквівалентним кристалографічним позиціям, який не веде до зміни симетрії ґратки, але впливає на ефективні обмінні взаємодії, і, власне, на магнітні властивості вивчаємих сплавів (мал. 4). Різницю властивостей при різних способах термобаричної обробки ми вбачаємо у ефективності такого перерозподілу, а також у особливостях P-T-діаграм при високих

тисках та температурах.

Що до сплавів другого класу, то нам здалось цікавим розглянути вплив високого тиску та загартування на сполучення з великим відхилом від стехіометричного складу. Об'єктами для дослідження були вибрані монокристалічні зразки $Fe_{0.5}^{Mn}I_{1.1}^{As}$, $Fe_{0.5}^{Mn}I_{1.0}^{As}$ та $Fe_{0.55}^{Mn}I_{1.04}^{As}$. Для них характерна така послідовність магнітних переходів: парамагнетизм - кутовий ферімагнетизм I - кутовий ферімагнетизм II (гл. 4). Термобарична обробка, як і у попередньому випадку теж проводилась двома способами. Рентгеновські вимірювання, знову ж таки показали збереження як симетрії, так і параметрів кристалічної ґратки. Магнітні вимірювання в статичних та імпульсних полях показали по-перше, зникнення низькотемпературного переходу КФІМ I-КФІМ II та зростання намагніченості, абсолютне значення якої, залежить від схеми обробки, а по-друге, зникнення індукованих переходів, які спостерігались при $T < T_{co}$.

Базуючись на моделі магнітних фазових переходів по трех параметрах магнітного порядку (гл. 4), запропоновано пояснення спостерігаємих змін у магнітних властивостях сплавів другого класу. Термобарична обробка зразка веде до такої зміни співвідношення між величинами конкуруючих обмінних взаємодій, при яких перехід ІМ-КФІМ I зберігається ($\tau_{1m} > 0$), а перехід КФІМ I-КФІМ II не виникає ($\tau_{1m} < 0$). Це пов'язано або з зменшенням коефіцієнту α_{10} , або з збільшенням коефіцієнтів α_m, β_m . Збільшення намагніченості при $T = T_{co}$ після обробки показує, що τ_{1m} має більш низьке, але кінцеве значення.

ВИСНОВКИ

1. Проведена умовна класифікація сплавів досліджуваної системи $Fe_{a-x}^{Mn}I_x^{As}$ для сплавів нестехіометричного складу ($a \neq 2$), яка відбиває якісну різницю у магнітних властивостях сполучень.

2. Досліджено вплив нестехіометрії на дефектність кристалічної ґратки. Керуючись вимірюваннями рентгеновської та пікнометричної густини, показано, що в сплавах з надмірною нестехіометрією ($a = a-2 > 0$) з'являються додаткові елементарні комірки з незаповненими регулярними позиціями (дефектами).

Показано, що навіть у стехіометричних (по закладенню компонент) сполуках реально виникаюча комірка містить у собі вакансії у позиціях d-металів та мш'яку.

3. Проаналізовано вплив нестехіометрії на магнітні характеристики сплавів першого класу ($1.7 \leq a \leq 2.35$), зокрема на абсолютне значення намагніченості та температури переходів як у високотемпературній антиферомагнітній, так і у низькотемпературній ферімагнітній фазах. Встановлені залежності вказаних характеристик від параметру нестехіометрії α , основується на яких побудовано концентраційні залежності $\sigma(\alpha)$, $T_1(\alpha)$ і $T_2(\alpha)$. Найбільше залежною, відносно зміни стехіометричного складу, виявилась температура переходу з антиферомагнітного до низькотемпературного магнітоупорядкованого стану.

4. Виявлено низькотемпературний каскад магнітних фазових перетворень: парамагнетизм - кутовий ферімагнетизм I - кутовий ферімагнетизм II у сплавах другого класу, зокрема, у сплавах $Fe_{a-x}Mn_xAs$ з $a \approx 1.5$. Накладення імпульсного магнітного поля ($H = 0-80$ кЕ) призводить до індукування в досліджуваних сполученнях магнітних фазових перетворень першого роду в стан з більшою намагніченістю. Гідростатичний тиск ($P = 0-6$ кбар) веде до зміщення всіх характеристичних температур, зменшення величини та області існування спонтанної намагніченості. Побудовані магнітні фазові P-T-діаграми.

5. Запропонована феноменологічна модель фазових перетворень для сполучень з $a \approx 1.5$, яка базується на ідеях Т.Морія про взаємодію мод різної симетрії, у рамках якої розраховані і побудовані $\tau-M$, $\tau-M$, $\tau-a$, $\tau-P$ та $M-H$ - діаграми, які узгоджуються з експериментальними T- σ , T-P, σ -P и σ -H-діаграмами.

6. Досліджено вплив термобаричної обробки на магнітні та кристалографічні властивості сплавів першого та другого класів трикомпонентної системи $Fe_{a-x}Mn_xAs$.

7. В сплавах першого класу (без зміни кристалографічної симетрії) одержані "приховані" метастабільні стани, зокрема, в сполученнях $FeMnAs$ та $Fe_{0.765-x}Mn_{1.105}As$, які мають аномально велику намагніченість σ . Температура виникнення та абсолютне значення якої залежать від послідовності накладення тиску та проведення загартування. Дослідження, проведені в імпульсних магнітних полях дають підстави класифікувати виникаючу фазу

як фазу кутового магнетизму. Побудовані Р-Т-діаграми, вивчено вплив гідростатичного тиску та магнітного поля на характеристичні параметри індукованих магнітоупорядкованих фаз в названих сполученнях.

8. В сплавах другого класу спостерігалось зникнення низькотемпературного переходу порядок - порядок (КФІМ I- КФІМ II) та зростання абсолютного значення спонтанної намагніченості, яке теж залежить від послідовності обробки. Найефективнішою виявилась обробка по схемі 40 кбар \rightarrow 800 °С \rightarrow 20 °С \rightarrow атм., внаслідок якої намагніченість зросла майже втричі (від $\sigma_{\text{max}} = 6.8 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$ до $\sigma_{\text{max}} = 20 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$ для $\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{As}$). Кристалографічна гратка при цьому теж, як і в сплавах першого класу не змінюється.

9. Запропонована якісна модель зміни магнітних властивостей сплавів після термобаричної обробки. В її основі - щипушення про істотну зміну ефективних обмінних взаємодій, викликаних рівномірним розподілом магнітоактивних іонів по нееквівалентним позиціям кристалографічної гратки, внаслідок термобаричної обробки зразків. Керуючись феноменологічною моделлю по трем параметрам магнітного порядку проаналізовано вплив термобаричної обробки на магнітні властивості сплавів другого класу.

Основні положення дисертації опубліковано у роботах:

1. Вальков В.И., Романова Н.А., Потанов Г.А., Халалек Е.А. Влияние метастехиометрии на магнитные и кристаллографические свойства сплавов системы $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. // ФТХК. - 1992. - 2, N4. - С. 144 - 148.
2. Вальков В.И., Романова В.И., Халалек Е.А. Магнитные фазовые переходы порядок - порядок в сплавах системы $\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{As}$. // Тез. докл. VI научный семинар "Физика магнитных явлений". - Донецк. - 1993. - С. 118.
3. Вальков В.И., Завадский Э.А., Халалек Е.А. Низкотемпературные переходы в некоторых сплавах системы $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ при $x \leq 1.5$. // ФНТ. - 1994. - 20, N4. - С. 314 - 319.
4. Бужинский С.А., Вальков В.И., Халалек Е.А. "Скрытые" метастабильные фазы в сплавах системы $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. // Тез. докл. VII научный семинар "Физика магнитных явлений". - Донецк. - 1994. - С. 117.

ЛНБ ім. В. Стефанива
АН України

5. Вальков В. И., Халалюк Е. А. Каскад магнитных фазовых переходов в нестехиометрических сплавах системы $Fe_{a-x}Mn_xAs$. // Тез. докл. VII научный семинар "Физика магнитных явлений". - Донецк. - 1994. - С. 119.

6. Бужинский С. А., Вальков В. И., Завадский Э. А., Романова Н. А., Халалюк Е. А. "Скрытые" магнитные состояния в некоторых сплавах системы $Fe_{a-x}Mn_xAs$. // Препринт ДонФТИ НАН Украины. - 94-6. - 21с.

7. Вальков В. И., Халалюк Е. А. Ферринагнитные состояния в антиферромагнитном сплаве $FeMnAs$ как проявление метастабильных модификаций кристаллической решетки. // ФТВА. - 1994. - 4, N3-4. - С.

8. Бужинский С. А., Вальков В. И., Завадский Э. А., Романова Н. А., Халалюк Е. А. "Скрытые" магнитоупорядоченные фазы в материалах с конкурирующими ферро - антиферромагнитными взаимодействиями. // ФТТ. - 1995. - 37, N5. - С. 1455 - 1462.

Цитована література

1. Moriya T., Takahashi Y. Spin fluctuation theory of itinerant electron ferromagnetism a unified picture. // J. Phys. Soc. Japan. - 1978. - 45, N2. - P. 397-407.
2. Edwards M., Wohlfarth E. P. Magnetism isotherms in the band model of ferromagnetism. // Proc. Roy. Soc. Ser. A. - 1968. - 303. - P. 127-135.
3. Kittel C. Model of exchange-inversion magnetization. // Phys. Rev. - 1960. - 120, N2. - P. 335-342.
4. Goto T. Mossbauer investigation of the magnetic phase transition in $Fe_{0.8}Mn_{0.2}As$. // J. Magn. Magn. Mat. - 1986. - 54-57, pt. 2. - P. 931-932.
5. Senateur J. P., Rouault A., Fruchart R., Capponi J. J., Perroux M. Etude par spectrometrie mossbauer des transformations cristallographiques sous hautes pressions de $FeMnAs$ et $Fe_{0.8}Mn_{0.2}As$. // Mat. Res. Bul. - 1976. - 11. - P. 631-634.

Халпалук Е.А. Сосуществование ферромагнитных и антиферромагнитных состояний в сплавах системы $Fe_{a-x}Mn_xAs$. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07. - физика твердого тела (рукопись). Донецкий государственный университет. Донецк. 1995. Защищено 8 научных работ, в которых исследованы магнитные и кристаллографические свойства сплавов системы $Fe_{a-x}Mn_xAs$ нестехиометрического состава. Обнаружен и исследован низкотемпературный каскад магнитных фазовых переходов в соединениях с $1.5 \leq a \leq 1.7$, предложена модель наблюдаемых переходов. Изучены новые метастабильные состояния, полученные путем термобарической обработки сплавов указанной системы.

співіснування, магнітні стани, ферромагнетизм, антиферромагнетизм, фазові переходи, індуквання, термобарична обробка.

Kharpaluk E.A. Coexistent of ferrimagnetic and antiferromagnetic phase in $Fe_{a-x}Mn_xAs$ alloys. Dissertation for competition of candidate degree on physics and mathematics sciences, in speciality 01.04.07. - physics states solid, Donetsk State University, Donetsk 1995. Eight scientific works where magnetic and cristallographic properties of $Fe_{a-x}Mn_xAs$ alloys with non-stoichiometric composition were studied are defended. It was discovered and studied that low temperature cascade of phase transitions occurs in alloys luring $1.5 \leq a \leq 1.7$. A model to explain the transitions observed is proposed. The new metastable state obtained by termo-pressure treatment of above mentioned alloys was investigated.

1145871

Av 33.369

Ответственный за выпуск М. А. Белоголовский

Подписано к печати 31.10.1995 г.

Формат 60 84/16.

Тираж 100 экз. Заказ 4

Ризограф ДонФТИ им. А. А. Галкина НАН Украины
340114, Украина, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72