

GRAZ-NP 68-0856

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
И
ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ
ФИЗИКИ

Том 54

(Отдельный оттиск)

12

МОСКВА • 1968

ВЛИЯНИЕ ВСЕСТОРОННЕГО ДАВЛЕНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ КЮРИ МОНОФОСИДА МАРГАНЦА

Н. П. Гражданкина, А. М. Бурханов, Ю. С. Берсенев

Проведены измерения поперечного гальваномагнитного эффекта $\Delta R/R$ в соединении MnP при гидростатических давлениях до $12\,300 \text{ кг/см}^2$. Измерены сжимаемость и температурная зависимость коэффициента теплового расширения. По аномальному изменению эффекта $\Delta R/R$ в области магнитного превращения определено смещение точки Кюри Θ_f под влиянием всестороннего сжатия: $d\Theta_f/dP = -(1,14 \pm 0,07) \cdot 10^{-3} \text{ град} \cdot \text{см}^2/\text{кг}$. Обсуждаются возможные причины расхождения знаков эффекта $d\Theta_f/dP$, измеренного при гидростатическом сжатии поликристаллических образцов и при одностороннем сжатии монокристаллов MnP [7].

Введение

Соединение монофосфид марганца MnP имеет два магнитных превращения: при температуре $T_s = 50^\circ \text{K}$ происходит переход из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние, которое разрушается при дальнейшем повышении температуры в точке Кюри $\Theta_f = 291,5^\circ \text{K}$ [1]. Кристаллическая структура этого соединения имеет ромбическую симметрию $Pbnt$ с орторомбическими осями $a > b > c$. Эта структура получается при небольшом искажении гексагональной решетки типа $NiAs$, где орторомбическая ось c соответствует гексагональной оси структуры $NiAs$. На основании магнитных измерений было установлено, что MnP относится к классу метамагнитных соединений, так как антиферромагнитное упорядочение при низких температурах разрушается сравнительно слабыми внешними полями, равными 2,3 и 5 кэ, когда магнитное поле направлено по осям легкого намагничивания c и b . Нейтронографическими исследованиями [2, 3], проведенными при $4,2^\circ \text{K}$, было установлено, что в ромбической решетке MnP магнитные моменты, лежащие в плоскости bc , упорядочены ферромагнитно, но повернуты относительно смежных плоскостей на угол $\varphi = 20^\circ$, образуя спиралеобразную конфигурацию спинов. Наличие геликоидальной магнитной структуры в MnP , а также обменно-инверсионный переход при $T_s = 50^\circ \text{K}$ позволяют сделать предположение о том, что в этом соединении одновременно сосуществуют различные типы обменных взаимодействий, отличающиеся друг от друга и по величине и по знаку. Гудинафом [4] на основании модели узкой $3d$ -зоны была предложена схема электронных энергетических уровней MnP и сделаны предположения относительно величины и знаков обменных взаимодействий и их изменений с межатомным расстоянием.

Как известно, наиболее прямым путем экспериментального определения изменения обменных взаимодействий с объемом является исследование влияния высокого давления на температуры магнитных превращений T_s и Θ_f . Такие измерения были проведены Хирахарой, Сузуки и Мацумарой [5] на монокристаллах MnP при одноосном сжатии по трем различным кристаллографическим осям (a , b и c). Из полученных в [5] данных можно было сделать вывод, что уменьшение межатомных расстояний в MnP должно приводить к увеличению ферромагнитных взаимодействий, а сле-

довательно, и к повышению точки Кюри. Это противоречит результатам наших измерений смещения температуры Кюри MnP под влиянием всестороннего давления; основное расхождение заключается в несоответствии знаков эффекта $d\theta_f/dP$, так как при всестороннем гидростатическом давлении θ_f не растет, как можно было ожидать, согласно [5], а падает.

В настоящей работе приводятся результаты исследования влияния высокого гидростатического давления (до $12\,300 \text{ кг/см}^2$) на температуру Кюри MnP. Измеренный эффект $d\theta_f/dP$ проверялся с помощью термодинамического соотношения Эренфеста для фазовых переходов второго рода, для чего были проведены измерения коэффициента теплового расширения MnP в области температуры θ_f .

Результаты измерений и их обсуждение

1. Влияние давления на температуру Кюри определялось на основании измерений температурных зависимостей поперечного гальваномагнитного эффекта $\Delta R/R$. Всестороннее гидростатическое сжатие образца осуществлялось в камере, изготовленной из высокопрочной аустенитной стали, давление в которой создавалось с помощью компрессора системы Л. Ф. Верещагина и мультипликатора, позволяющего получать максимальные давле-

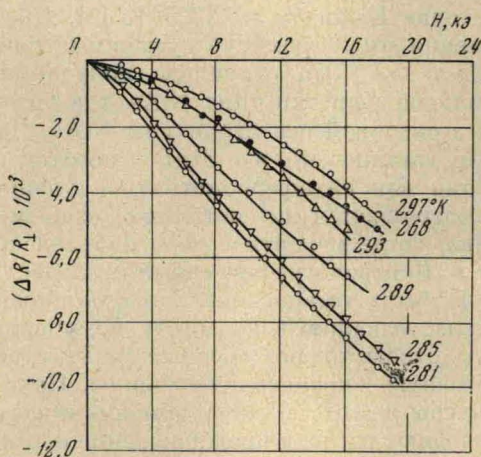


Рис. 1

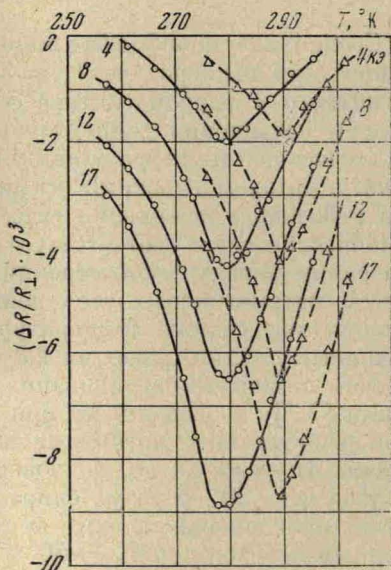


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы изменения $\Delta R/R$ в магнитном поле при давлении 8000 кг/см^2

Рис. 2. Температурные зависимости гальваномагнитного эффекта при различных значениях напряженности магнитного поля. Пунктирные кривые получены при атмосферном давлении, сплошные — при давлении 8000 кг/см^2

ния до $14\,000 \text{ кг/см}^2$; средой, передающей давление, служила смесь трансформаторного масла с изопентаном. Методика измерения гальваномагнитного эффекта, температуры и давления была аналогична описанной нами ранее [6].

2. Изотермы гальваномагнитного эффекта $\Delta R/R = f(H)$ измерялись при шести различных давлениях: атмосферном, 2800 , 5100 , 8000 , 8900 и $12\,300 \text{ кг/см}^2$. На рис. 1 в качестве примера приведены результаты изме-

рения $\Delta R/R$ как функции H при давлении 8000 кг/см^2 . На основании полученных изотерм строились кривые $\Delta R/R = f(T)$, характеризующие температурную зависимость гальваномагнитного эффекта, и по смещению минимума этих кривых определялось изменение температуры Кюри с давлением. На рис. 2 приведены зависимости $\Delta R/R$ от T для разных значений напряженности магнитного поля, измеренные при атмосферном давлении (пунктирная кривая) и давлении 8000 кг/см^2 . Из приведенных графиков видно, что всестороннее сжатие приводит к уменьшению температуры Кюри.

Необходимо отметить, что результаты измерений гальваномагнитного эффекта при высоких давлениях хорошо укладываются в характерные зависимости четных эффектов, относящихся к области парапроцесса. На рис. 3 в качестве примера представлено сопоставление зависимости $\Delta R/R = aH^{2/3}$ при атмосферном давлении (кривая 1) и при $P = 8000 \text{ кг/см}^2$ (кривая 2). Учитывая сильную зависимость гальваномагнитного эффекта от температуры, величины $\Delta R/R$ даны для одинаковых значений приведенных температур $T/\Theta_f = 0,995$. Как видно из графиков, в обоих случаях имеет место линейная зависимость

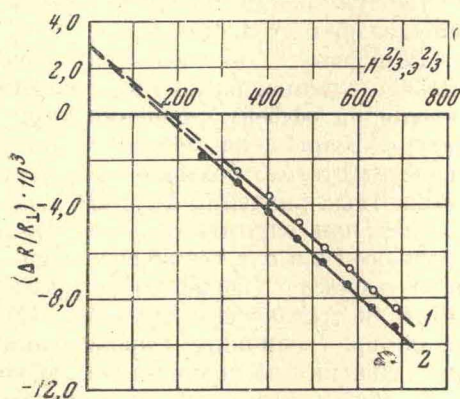


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $\Delta R/R$ от $H^{2/3}$: кривая 1 — при атмосферном давлении, кривая 2 — при $P = 8000 \text{ кг/см}^2$

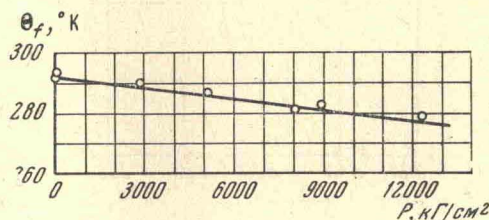


Рис. 4

Рис. 4. Смещение точки Кюри MnP с гидростатическим давлением

$\Delta R/R$ от $H^{2/3}$; наклон прямых, характеризующий интенсивность парапроцесса, с ростом давления увеличивается, а величина спонтанного гальваномагнитного эффекта ($\Delta R/R$ при $H = 0$) остается при этом неизменной. Отсюда можно полагать, что всестороннее сжатие (в интервале используемых нами давлений) не приводит к заметным изменениям спонтанной намагниченности MnP и изменение магнитных свойств этого соединения под давлением, в основном, определяется смещением точки Кюри. Увеличение интенсивности парапроцесса при всестороннем сжатии является вполне естественным следствием отрицательного эффекта $d\Theta_f/dP$.

На рис. 4 показано изменение температуры Кюри в зависимости от давления, откуда видно, что Θ_f линейно падает с ростом давления:

$$d\Theta_f/dP = -(1,14 \pm 0,07) \cdot 10^{-3} \text{ град} \cdot \text{см}^2 / \text{кг}.$$

Измерив сжимаемость MnP: $\kappa = (1,58 \pm 0,04) \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дн}$, можно было определить относительное изменение температуры Кюри с объемом, оказавшееся равным $\Theta_f^{-1} d\Theta_f/dV = 2,5$.

Для того чтобы проверить измеренное значение $d\Theta_f/dP$, была исследована аномалия теплового расширения $\Delta\alpha$ у MnP в области температуры Кюри. Это дало возможность с помощью соотношения Эренфеста $d\Theta_f/dP = V\Theta_f\Delta\alpha/\Delta C_p$ определить $d\Theta_f/dP$ независимым путем. Тепловое расши-

рение MnP исследовалось тензометрическим методом. На рис. 5 приведена кривая температурной зависимости относительного удлинения $\Delta L/L$, по которой методом графического дифференцирования вычислялись значения коэффициента теплового расширения $\alpha = \Delta L/L_0 \Delta T$. Подставив в формулу Эренфеста полученную величину $\Delta\alpha_v = -2,2 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ и данные Красовского и Факидова [7] по изменению удельной теплоемкости при магнитном переходе $\Delta C_p = 2,15 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$, получили ¹⁾ $d\Theta_f/dP = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ град} \cdot \text{см}^2/\text{кг}$, что согласуется в пределах ошибок измерений со значением $d\Theta_f/dP$, определенным на основании прямых измерений смещения Θ_f под давлением.

3. При сопоставлении результатов наших опытов, проведенных при всестороннем гидростатическом сжатии поликристаллических образцов,

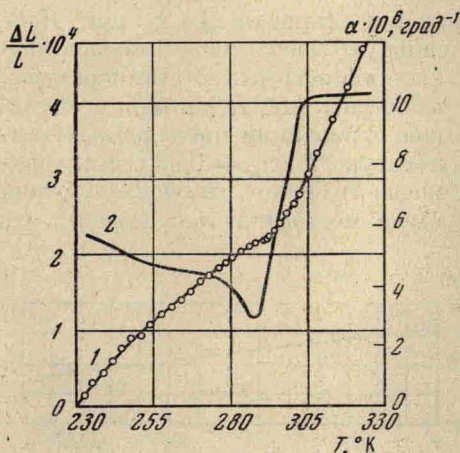


Рис. 5. Температурные зависимости относительного удлинения $\Delta L/L$ (кривая 1) и коэффициента термического расширения α (кривая 2)

с результатами исследования одноосного сжатия монокристаллов MnP [5] наиболее существенным и, с нашей точки зрения, являются следующие два обстоятельства.

Во-первых, наблюдается очень сильное влияние различных условий сжатия на эффект смещения температуры Кюри с давлением. Об этом свидетельствует большое различие абсолютных значений $d\Theta_f/dP$, полученных при сжатии монокристалла вдоль осей a и c , а также совершенно иной характер зависимости $\Theta_f(P)$ при гидростатическом давлении. Так, например, величины производных при сжатии монокристалла вдоль осей a и c соответственно равны: $d\Theta_f/dP_a \approx 34 \cdot 10^{-3} \text{ град/атм}$ и $d\Theta_f/dP_c \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ град/атм}$, т. е. отличаются на порядок, а при гидростатическом давлении производная $d\Theta_f/dP$ имеет отрицательный знак.

Очевидно, что причиной такого расхождения является пластическая деформация образца, возникающая при одноосном сжатии.

Во-вторых, смещение температуры T_s перехода антиферромагнетизм \rightleftharpoons ферромагнетизм под давлением определяется только изменением межатомных расстояний, так как изменение температуры инверсии обмена dT_s/dP имеет практически одно и то же значение при сжатии монокристалла вдоль различных кристаллографических направлений: $dT_s/dP_a \approx 6 \cdot 10^{-3} \text{ град/атм}$ и $dT_s/dP_c \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ град/атм}$. В связи с этим можно ожидать, что при гидростатическом сжатии знак эффекта dT_s/dP и его величина будут близки к полученным в [5].

Исходя из имеющихся опытных данных, рассмотрим изменения обменных взаимодействий MnP, вызванные уменьшением межатомных расстояний. Учитывая геликоидальную магнитную структуру MnP при низких температурах, изменение Θ_f и T_s с давлением можно объяснить следующим образом. Если считать, что величина Θ_f определяется наибольшим из существующих в этом кристалле обменных взаимодействий, то уменьшение расстояний между атомами марганца, лежащими в ферромагнитно упо-

¹⁾ При вычислении молярного объема V плотность MnP, согласно рентгенографическим данным [8], принималась равной $5,77 \text{ г/см}^3$.

рядоченных плоскостях bc , должно приводить к уменьшению положительного взаимодействия, так как с ростом давления Θ_f падает. Одновременно с этим вызванное давлением уменьшение расстояния между плоскостями bc приводит к усилению отрицательных антиферромагнитных взаимодействий, поскольку температура инверсии обмена растет с увеличением сжатия. При этом можно полагать, что механизм ферро- и антиферромагнитных взаимодействий в этом соединении имеют разную природу. Основанием для такого предположения является экспериментально установленный факт сильного влияния пластической деформации только на эффект смещения точки Кюри с давлением.

Возникает вопрос, почему пластическая деформация, связанная с односторонним сжатием, не оказывает никакого влияния на температуру инверсии обмена T_s ? Нам кажется, что возможной причиной этого явления может быть наличие в MnP как локализованных, так и коллективизированных $3d$ -электронов, что, в свою очередь, обуславливает существование различных механизмов обмена. В этом случае антиферромагнитное взаимодействие (вдоль оси a) можно трактовать как косвенный обмен между локализованными $3d$ -электронами ионов Mn при активном участии немагнитных ионов P. Это взаимодействие, в основном, определяется степенью перекрытия электронных орбит и пластическая деформация образца, по видимому, не должна иметь здесь большого значения. Можно полагать, что ферромагнитное взаимодействие, в отличие от косвенного антиферромагнитного обмена, в основном обусловлено коллективизированными электронами и определяется состоянием электронов вблизи поверхности Ферми. Поэтому любая пластическая деформация, вызывающая изменение плотности состояний или искажающая форму поверхности Ферми, должна приводить к изменению температуры Кюри. Совершенно очевидно, что для проверки справедливости этих соображений необходимы дальнейшие экспериментальные исследования и в первую очередь — изучение влияния всестороннего гидростатического сжатия на температуру инверсии обмена T_s .

Институт физики металлов
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
12 июля 1968 г.

Литература

- [1] E. E. Huber, D. H. Ridgley. Phys. Rev., **135**, A1033, 1964.
- [2] J. B. Forsyth, S. J. Pickart, P. J. Brown. Proc. Phys. Soc., **88**, 333, 1966.
- [3] G. P. Felcher. J. Appl. Phys., **37**, 1056, 1966.
- [4] J. V. Goodenough. J. Appl. Phys., **35**, 1083, 1964.
- [5] E. Hirahara, T. Suzuki, Y. Matsumura. J. Appl. Phys., **39**, 713, 1968.
- [6] Н. П. Гражданкина, Л. Г. Гайдуков, К. П. Родионов. ЖЭТФ, **40**, 433, 1961.
- [7] В. П. Красовский, И. Г. Факидов. ФММ, **11**, 477, 1961.
- [8] S. Rundqvist. Acta Chem. Scand., **16**, 287, 1962.

THE EFFECT OF HYDROSTATIC PRESSURE ON THE CURIE TEMPERATURE IN MANGANESE MONOPHOSPHIDE

N. P. Grazhdankina, A. M. Burkhanov, Yu. S. Bersenyev

The transverse galvanomagnetic effect of $\Delta R/R$ in MnP is measured at hydrostatic pressures up to 12 300 kg/cm². The compressibility and temperature dependence of the thermal expansion coefficient are measured. The shift of the Curie point Θ_t due to hydrostatic pressure is determined on basis of the anomalous variation of $\Delta R/R$ in the magnetic transformation region, $d\Theta_t/dP = -(1.14 \pm 0.07) \cdot 10^{-3}$ degree·cm²/kg. Possible explanations of the differences of the signs of the $d\Theta_t/dP$ effect measured under hydrostatic pressure of polycrystalline samples and under unilateral compression of single crystals of MnP are discussed [7].