

ЗОНДОВАЯ МЕССБАУЭРОВСКАЯ ДИАГНОСТИКА НА ЯДРАХ ^{57}Fe МАГНИТНЫХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ФОСФИДЕ MnP

A. A. Асландукова, A. B. Соболев, И. Г. Силкин,
И. В. Морозов, Я. С. Глазкова**, И. А. Пресняков*

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119992, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 9 августа 2019 г.,
после переработки 9 августа 2019 г.
Принята к публикации 30 ноября 2019 г.

Представлены результаты мессбауэровского исследования на ядрах зондовых атомов ^{57}Fe в монофосфиде $\text{Mn}_{0.995}^{57}\text{Fe}_{0.005}\text{P}$, проведенного в широком диапазоне температур, включающем магнитные переходы в точках $T_C = 292$ К и $T_N = 60$ К, первый из которых (T_C) связан с переходом из парамагнитной в ферромагнитную фазу, а второй (T_N) — с образованием геликоидальной магнитной структуры. При модельной расшифровке мессбауэровских спектров в рамках полного гамильтониана сверхтонких взаимодействий учитывались особенности магнитной структуры недопированного фосфида MnP. Анализ спектров при $T < T_N$ показал необходимость учета магнитокристаллической анизотропии геликоидальной структуры MnP, а также анизотропии сверхтонкого магнитного поля H_{hf} на ядрах ^{57}Fe . Для ферромагнитной фазы в температурной области $T_0 < T < T_C$ ($T_0 \approx 119$ К) установлено образование доменной структуры блоховского типа, а также области $T_N < T < T_0$ существования двух магнитных структур. Анализ температурной зависимости $H_{hf}(T)$, проведенный в рамках теории молекуллярного поля с учетом эффектов магнитострикции (модель Бина – Родбелла), показал различный характер фазовых переходов при T_N (первого рода) и T_C (второго рода). Установлено существование широкой области $T^* < T < T_C$ ($T^* \approx 190$ К), в которой магнитные моменты μ_{Fe} претерпевают сильные тепловые флуктуации.

DOI: 10.31857/S004445102006005X

1. ВВЕДЕНИЕ

Неослабевающий интерес исследователей к бинарному фосфиду MnP связан с целым каскадом проявляемых им магнитных фазовых переходов, индуцируемых изменением температуры, внешнего магнитного поля или давления [1–7]. Кроме того, недавно было установлено, что при действии внешнего давления (около 8 ГПа) и низких температур ($T < 5$ К) MnP переходит в сверхпроводящее состояние, сменяющее геликоидальный магнитный порядок в подрешетке марганца [5–7]. Несмотря на то что сверхпроводящее состояние становится возможным только при подавлении магнитного поряд-

ка, до сих пор вызывают дебаты вопросы, связанные с характером влияния специфики магнитного упорядочения на возможность его перетекания в сверхпроводимость [5, 7]. При отсутствии внешних полей понижение температуры индуцирует в MnP три последовательных перехода [3]: при $T < T_C \approx 292$ К — парамагнетик \leftrightarrow ферромагнетик (НТ) с направлением намагниченности вдоль оси с орторомбической ячейки фосфида (пр. гр. $Pbnm$); при $T < T^* \approx 190$ К — переход, при котором сохраняется ферромагнитная коллинеарная структура (ИТ), но появляется составляющая намагниченности ($M_{||b}$) вдоль направления оси b ; при $T < T_N \approx 47$ К — магнитный переход в состояние с геликоидальной несоразмерной антиферромагнитной структурой (ЛТ), в которой магнитные моменты марганца «вращаются» в плоскости bc , а вектор модуляции $\mathbf{q} = (0.117, 0, 0)$ направлен вдоль оси a [3]. Было показано, что именно фаза ЛТ переходит

* E-mail: salex12@rambler.ru

** E-mail: janglaz@bk.ru

в сверхпроводящее состояние при оказании на MnP внешнего давления [5–7].

Сравнительно недавние магнитные измерения монокристаллов MnP [3, 8] показали, что величина магнитной составляющей $M_{\parallel b}$ фазы IT демонстрирует заметный гистерезис при охлаждении (HT \rightarrow IT) и нагревании (LT \rightarrow IT) образцов, а также при их помещении во внешнее магнитное поле. На основании полученных данных было сделано предположение о том, что фаза IT представляет собой протяженные ферромагнитные домены, идентичные по структуре фазе HT и разделенные стенками, геликоидальная структура которых очень схожа с низкотемпературной фазой LT [3]. Предполагается, что изменение направления процесса (нагревание/охлаждение) при переходе в фазу IT влияет как на протяженность ферромагнитных доменов, так и на ширину разделяющих их «геликоидальных» доменных стенок. Приложение внешнего магнитного поля вдоль оси b кристалла изменяет направление разворота (киральность) магнитных моментов в доменных стенах на 180°. Сложное динамическое поведение предполагаемой доменной структуры было продемонстрировано при исследовании MnP в переменном магнитном поле [9].

Очевидно, что для более детального описания сценария сложного поведения MnP, основанного главным образом на данных магнитных измерений, необходимо привлекать локальные методы анализа, способные предоставить информацию о состоянии отдельных атомов в пространственно-неоднородных магнитных структурах. Ранее в качестве такого метода была использована мессбауэровская спектроскопия на зондовых ядрах ^{57}Fe , введенных в микроколичествах (около 1 ат. %) в структуру MnP [10]. Было показано, что, несмотря на существенные различия электронного строения и кристаллохимии катионов Mn^{3+} и Fe^{3+} , зондовые атомы ^{57}Fe оказываются очень чувствительными к изменениям магнитной структуры недопированного фосфida [10]. Однако авторы цитируемой работы приводят данные лишь нескольких измерений спектров в областях устойчивости фаз LT и IT, при этом отсутствует информация о динамике эволюции сверхтонких параметров ядер ^{57}Fe при фазовых превращениях фосфida марганца. Кроме того, представленная в работе [10] расшифровка мессбауэровских спектров (MC), отвечающих геликоидальной структуре LT, проводится в рамках «дискретной модели» (суперпозиции нескольких зеемановских компонент), что не согласуется с квазинепрерывным изменением направления магнитных моментов марганца μ_{Mn} с пе-

риодом модуляции, несоразмерным периоду кристаллической решетки [1–4].

В настоящей работе представлены результаты детального исследования сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe в поликристаллическом фосфиде $\text{Mn}_{0.995}^{57}\text{Fe}_{0.005}\text{P}$, проведенного в широком диапазоне температур, включающем температуры фазовых переходов T_N , T^* и T_C . Анализ MC, измеренных при $T < T_N$, осуществлялся с использованием предложенной нами и апробированной ранее на изоструктурном фосфиде FeP [11] модели, учитывающей особенности пространственной модуляции геликоидальной структуры MnP, в частности, проявления магнитокристаллической анизотропии. Анализ температурных зависимостей сверхтонких параметров спектров ^{57}Fe проводился в рамках теории молекулярного поля Вейсса с учетом возможных эффектов спин-решеточного взаимодействия (модель Бина – Родбэлла).

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образца $\text{Mn}_{0.995}^{57}\text{Fe}_{0.005}\text{P}$ осуществлялся путем многостадийного отжига при $T = 1173$ К в вакууме (около 10^{-5} бар) таблеток, спрессованных из порошков Mn и P_w в избытке (около 10–15 %), и пластины ^{57}Fe . Процедура перетирания и прессования в таблетки, а также последующий отжиг повторялись троекратно. Далее таблетки снова перетирались в порошок, помещались в кварцевую ампулу и избыток фосфора отгонялся в условиях динамического вакуума при 873 К (скорость нагрева: 5.3 °C/мин до $T = 773$ К; 2 °C/мин до $T = 873$ К) в течение 30 мин. На конечной стадии ампулы охлаждались на воздухе. Рентгенофазовый анализ полученных продуктов показал наличие единственной фазы с параметрами ромбической элементарной ячейки (пр. гр. $Pbnm$) $a = 5.912(1)$ Å, $b = 5.251(1)$ Å и $c = 3.167(1)$ Å, которые незначительно отличаются от литературных данных для недопированного MnP [1–3].

Мессбауэровские спектры на ядрах ^{57}Fe изменились на спектрометре MS-1104Em, работающем в режиме постоянных ускорений. Обработка мессбауэровских спектров была реализована с помощью программного комплекса SpectrRelax [12]. Все химические сдвиги мессбауэровских спектров приведены относительно $\alpha\text{-Fe}$ при комнатной температуре.

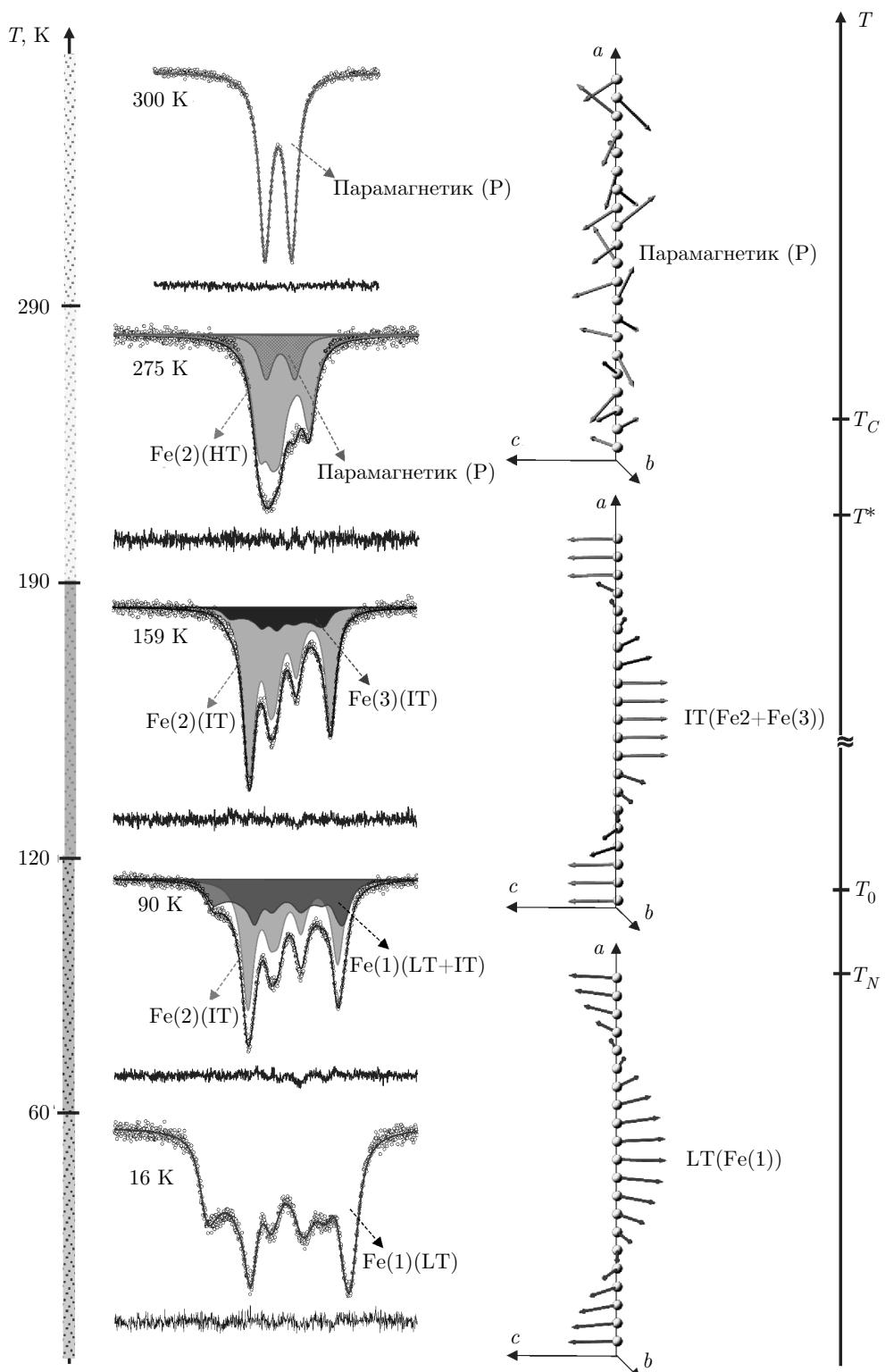


Рис. 1. Характерные мессбауэровские спектры (сплошная линия — их модельная аппроксимация) на ядрах ^{57}Fe образца $\text{Mn}_{0.995}^{57}\text{Fe}_{0.005}\text{P}$ для различных температурных областей (шкала слева) и схематическое изображение фрагментов магнитной структуры MnP для температурных областей, изображенных на шкале справа

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Измерения в парамагнитной области температур ($T > T_N$)

Мессбауэровские спектры (МС) ядер ^{57}Fe (рис. 1), измеренные при температурах выше $T_C \approx 292$ К, представляют собой квадрупольный дублет (Р) с узкими ($W = 0.28(1)$ мм/с) и симметричными линиями, что свидетельствует об эквивалентности кристаллических позиций зондовых атомов ^{57}Fe в фосфиде MnP. Значение химического сдвига $\delta_{300\text{ K}} = 0.34(1)$ мм/с очень близко к соответствующему значению для собственной фазы FeP (0.31 мм/с [11]), в которой катионы железа стабилизируются в формальной степени окисления «+3». Следует, однако, отметить, что в отличие от оксидов железа, где по значению химического сдвига можно с большой долей уверенности судить о зарядовом и спиновом состояниях железа, в случае пниктидов такое соотнесение становится менее очевидным [13].

Высокое значение квадрупольного расщепления $\Delta_{300\text{ K}} = 0.52(1)$ мм/с дублета означает, что на ядрах ^{57}Fe индуцируются сильные градиенты электрических полей (ГЭП). Для пниктидов железа FeX из-за высокой степени ковалентности связей Fe–X помимо решеточного вклада (V^{lat}) необходимо учитывать электронные вклады (V^{el}), связанные с неравномерной заселенностью валентными электронами 3d-орбиталей и перекрыванием заполненных 3p-орбиталей катионов железа и валентных 3(sp)-орбиталей анионов фосфора [13]. Исходя из симметрии ромбической решетки MnP, в которой плоскость зеркального отражения совпадает с плоскостью ac , можно предположить, что одна из главных осей тензора ГЭП $\{V_{ii}\}_{i=X,Y,Z}$ совпадает с направлением оси b (рис. 2a). Более определенная информация об ориентации осей ГЭП была получена в результате анализа спектров, измеренных при низких температурах.

3.2. Метод анализа МС для модулированной магнитной структуры

При переходе в низкотемпературную область $T < T_N$ в спектрах появляется сложная зеемановская структура (рис. 1) с уширенными линиями, свидетельствующая о наличии на ядрах ^{57}Fe небольшого распределения сверхтонких магнитных полей (H_{hf}). Поскольку в нашем случае максимальное поле H_{hf} не превышает примерно 64 кЭ, а константа квадрупольного взаимодействия достигает значе-

ния $|eQV_{ZZ}| \approx 0.98$ мм/с, расшифровка наблюдаемых МС возможна только с привлечением полного гамильтониана комбинированных сверхтонких взаимодействий [13]:

$$\hat{H}_{\mu Q} = \frac{eQV_{ZZ}}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_Z^2 - \hat{I}^2 + \eta (\hat{I}_X^2 - \hat{I}_Y^2) \right] - g\mu_N H_{hf} \left[(\hat{I}_X \cos \varphi + \hat{I}_Y \sin \varphi) \sin \theta + \hat{I}_Z \cos \theta \right], \quad (1)$$

где $\hat{I}_X, \hat{I}_Y, \hat{I}_Z$ — операторы проекции углового момента ядра ^{57}Fe ($I = 3/2$) в возбужденном состоянии; $\eta = (V_{YY} - V_{XX})/V_{ZZ}$ — параметр асимметрии ГЭП ($|V_{ZZ}| \geq |V_{YY}|, |V_{XX}|$); g — ядерный g -фактор; μ_N — ядерный магнетон Бора. Собственные векторы и значения гамильтониана $\hat{H}_{\mu Q}$ зависят от сверхтонких параметров (eQV_{ZZ}, H_{hf}, η) и от сферических углов (θ, φ), определяющих ориентацию H_{hf} в системе главных осей (X, Y, Z) тензора ГЭП (рис. 2). Для учета особенностей геликоидальной магнитной структуры MnP ($T < T_N$) при анализе МС мы выразили сферические углы $\theta_{\Theta, \Phi}(\vartheta)$ и $\varphi_{\Theta, \Phi}(\vartheta)$ через угол поворота (ϑ) магнитных моментов железа в плоскости геликоиды (bc), для ориентации которой в системе (X, Y, Z) достаточно задать только два угла Эйлера (Θ, Φ) (рис. 2a). Более детальное описание этих преобразований можно найти в наших предыдущих работах, посвященных исследованию неколлинеарных магнитных систем [11, 14–16].

Модулированная магнитная структура аппроксимировалась в виде суперпозиции большого числа (N) зеемановских секстетов, каждый из которых характеризуется своим набором параметров $\theta_{\Theta, \Phi}(\vartheta_i)$, $\varphi_{\Theta, \Phi}(\vartheta_i)$ и $H_{hf}(\vartheta_i)$. Значения $\vartheta(z)$ зависят от положения ионов железа (z) вдоль оси распространения геликоиды [17]:

$$\vartheta(z) = qz + \phi_0 + 2\xi \cos[2(qz + \phi_0)], \quad (2)$$

где q — вектор модуляции магнитной геликоиды; ϕ_0 — фаза (отсчет от оси b), определяющая начало отсчета угла поворота магнитных моментов железа (μ_{Fe}) в плоскости геликоиды; ξ — параметр, характеризующий степень ангармоничности геликоидальной структуры, т. е. неравномерность разворота μ_{Fe} . Учет возможной пространственной анизотропии поля H_{hf} проводился с использованием следующего выражения [16, 17]:

$$H_{hf}(\vartheta) = (A_{XX} \sin \theta \sin \varphi + A_{YY} \cos \theta \sin \varphi + A_{ZZ} \cos^2 \theta)^{1/2} \approx H_\alpha \cos^2 \vartheta + H_\beta \sin^2 \vartheta, \quad (3)$$

где A_{XX}, A_{YY}, A_{ZZ} — главные компоненты тензора сверхтонких магнитных взаимодействий; H_α, H_β —

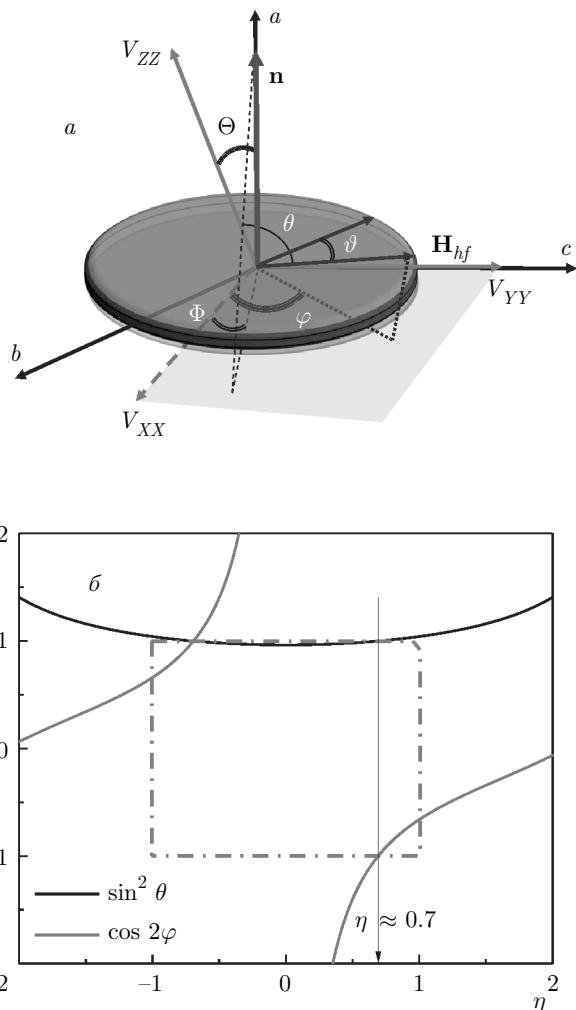


Рис. 2. а) Локальная система координат главных осей тензора ГЭП на ядрах ^{57}Fe (θ, φ — сферические углы, задающие ориентацию поля \mathbf{H}_{hf} ; Θ, Φ — углы Эйлера, определяющие ориентацию плоскости магнитной геликоиды; ϑ — угол поворота магнитного момента μ_{Fe} в плоскости геликоиды; \mathbf{n} — нормаль к этой плоскости; б) решения полного гамильтониана сверхтонких взаимодействий для спектра $\text{Mn}_{0.995}^{57}\text{Fe}_{0.005}\text{P}$ ($T = 218$ К) в виде зависимостей $\sin^2 \theta$ и $\cos 2\varphi$ от параметра η ($eQV_{ZZ} < 0$). Штрихпунктиром выделена область значений $-1 \leq \eta \leq 1$, $|\cos 2\varphi| \leq 1$ и $0 \leq \sin^2 \theta \leq 1$

соответственно максимальное и минимальное значения H_{hf} при повороте магнитных моментов в плоскости геликоиды. Таким образом, в качестве варьируемых параметров при описании экспериментальных спектров выступали параметры сверхтонкого взаимодействия ^{57}Fe ($\delta, H_\alpha, H_\beta, eQV_{ZZ}$) и параметры ($\Theta, \Phi, \phi_0, \xi$), определяющие пространственное распределение магнитных моментов зондовых атомов ^{57}Fe в исследуемом фосфиде.

3.3. Низкотемпературные мессбауэровские измерения ($T < T_N$)

В рамках описанной выше модели были проанализированы все спектры, измеренные в температурном интервале $15 \text{ K} \leq T < T_N$. Полученные данные указывают на заметную анизотропию сверхтонкого магнитного поля $\Delta H_{anis,15 \text{ K}} = H_\alpha(\parallel b) - H_\beta(\parallel c) \approx 27 \text{ кЭ}$, т. е. зависимость величины поля H_{hf} от угла поворота (ϑ) магнитного момента μ_{Fe} в плоскости геликоиды. Графически данный результат продемонстрирован на рис. 3 в виде полярной диаграммы $\mathbf{H}_{hf}(\vartheta)$, оси которой H_α и H_β , согласно результатам анализа экспериментальных спектров, совпадают с соответствующими осями в плоскости bc ромбической ячейки MnP. Отметим, что аналогичная анизотропия поля $\mathbf{H}_{hf}(\vartheta)$, но с еще большей величиной $\Delta H_{anis,11 \text{ K}} \approx 30 \text{ кЭ}$, наблюдалась ранее в МС фосфида FeP [11]. Обычно пространственная анизотропия \mathbf{H}_{hf} связывается с диполь-дипольными взаимодействиями [13]. Однако, если бы в нашем случае дипольный вклад \mathbf{H}_{dip} являлся бы основной причиной наблюдаемой анизотропии \mathbf{H}_{hf} , то из-за существенной разницы магнитных моментов $\mu_{\text{Mn}} = 1.3\mu_B$ [4] и $\mu_{\text{Fe}} \approx 0.39\mu_B$ [18] анизотропия ΔH_{anis} для $\text{Mn}_{0.995}^{57}\text{Fe}_{0.005}\text{P}$ превышала бы соответствующее значение для изоструктурной фазы FeP [11]. Эксперимент показывает обратное соотношение. Таким образом, наиболее вероятной причиной наблюдаемой нами анизотропии поля $\mathbf{H}_{hf} = \tilde{\mathbf{A}}\mu_{\text{Fe}}$ является анизотропия константы магнитного сверхтонкого взаимодействия $\tilde{\mathbf{A}}(\vartheta)$, отвечающая за механизмы формирования магнитной сверхтонкой структуры ядер ^{57}Fe [13]. В частности, речь может идти о ненулевом орбитальном вкладе \mathbf{H}_L , который из-за спин-орбитальной связи зависит от ориентации в кристалле магнитного момента μ_{Fe} .

Полученное в наших экспериментах ненулевое значение параметра $\langle \xi \rangle = 0.044(1)$, практически не изменяющееся с температурой (рис. 3), свидетельствует о неравномерном развороте магнитных моментов железа μ_{Fe} в плоскости геликоиды. Значение фазы $\phi_0 \approx 0$ в формуле (2) означает, что осью, вдоль которой предпочтительно ориентируются магнитные моменты μ_{Fe} , является ось с орторомбической ячейкой MnP. Одна из основных причин ангармоничности спиральных магнитных структур связана с магнитокристаллической анизотропией (МКА), включающей в себя несколько вкладов, среди которых наиболее значимым является вклад так называемой одноионной анизотропии, обусловленной спин-орбитальным взаимодействием магнит-

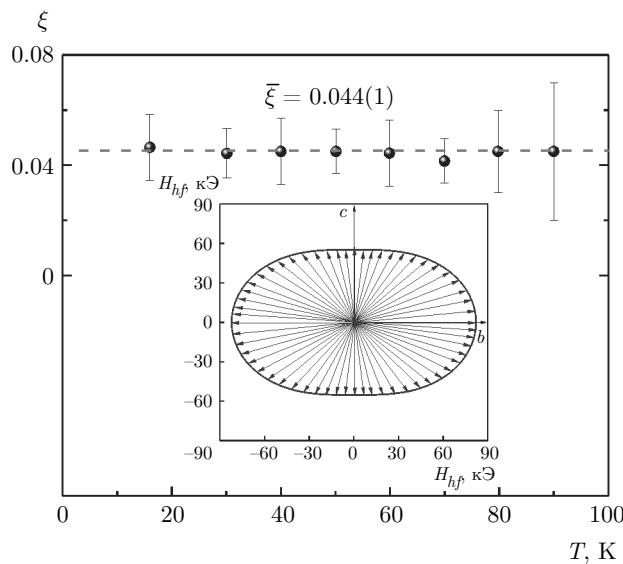


Рис. 3. Изменение с температурой bunching-параметра ξ , характеризующего степень ангармоничности геликоидальной структуры $Mn_{0.995}^{57}Fe_{0.005}P$ (фаза LT, при $T < T_N$). На вставке показана полярная диаграмма $H_{hf}(\vartheta)$, демонстрирующая анизотропию поля H_{hf} и ангармоничность геликоидальной структуры исследуемого фосфида

ных ионов [19]. Наши эксперименты показывают, что возможным проявлением МКА для низкотемпературной фазы $Mn_{0.995}^{57}Fe_{0.005}P$ служит ангармоничность геликоидального упорядочения магнитных моментов зондовых атомов железа, взаимодействующих с магнитной марганцевой подрешеткой. Ангармоническая геликоида из одинаковых по величине магнитных моментов марганца $\mu_{Mn} = 1.58\mu_B$ была предложена авторами работы [20] (bunching-model) в качестве одной из альтернативных магнитных структур, описывающих нейтронографические данные [4]. Согласно разным источникам, величина bunching-параметра (ξ_{Mn}) для катионов марганца составляет 0.022 [21] и 0.09 [20]. В интервал между этими довольно противоречивыми значениями ξ_{Mn} попадает величина $\langle \xi \rangle \approx 0.044$, определенная нами из анализа спектров зондовых атомов ^{57}Fe в $Mn_{0.995}^{57}Fe_{0.005}P$. Согласно результатам магнитных измерений [3], а также DFT-расчетам [22], ось легкого намагничивания в MnX ($X = P, As$) совпадает с направлением с орторомбической ячейки, а величина энергии МКА зависит от деталей кристаллической структуры пникида и параметров связей Mn–X. Косвенным подтверждением этой зависимости служит сравнение параметров $\langle \xi \rangle$ для FeP (около 0.39) [11] с данными настоящих исследований $Mn_{0.995}^{57}Fe_{0.005}P$, демонстрирующими, что

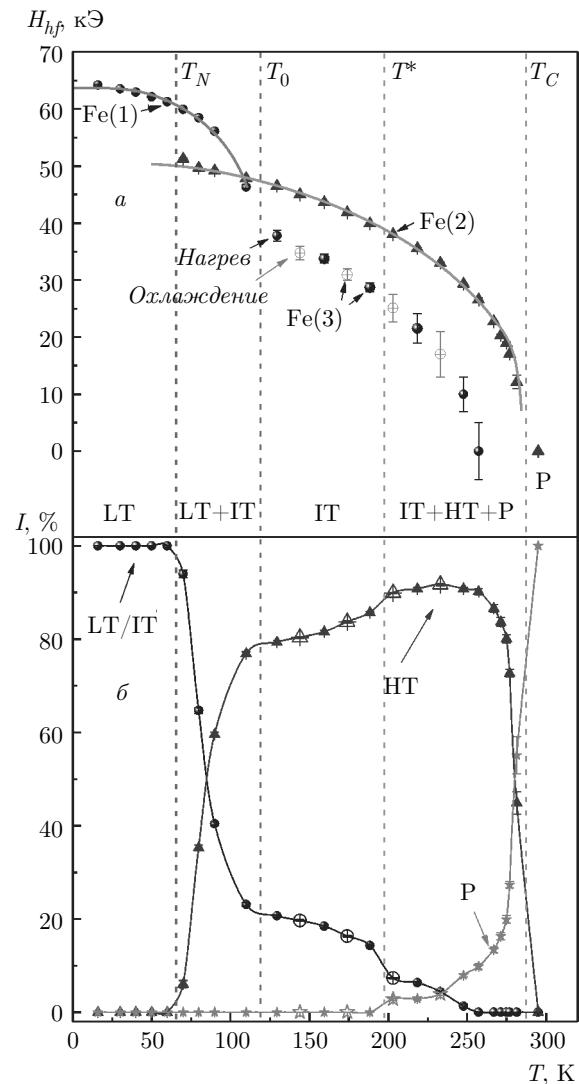


Рис. 4. *a)* Температурные зависимости сверхтонких магнитных полей $H_{hf,Fe(i)}(T)$ (сплошные линии — результат анализа в рамках модели Бина – Родбелла); *б)* температурные зависимости относительных вкладов (I_i) парциальных спектров Fe(1), Fe(2), Fe(3)

электронное состояние зондовых атомов железа и, как следствие, энергия МКА существенно меняются при варьировании ближайшего катионного окружения (Fe, Mn, ...).

На рис. 4 a показано изменение с температурой изотропной части сверхтонкого поля $H_{hf} = 1/3H_\alpha + 2/3H_\beta$. Наблюдаемая зависимость $H_{hf}(T)$ была описана в рамках модели Бина – Родбелла (БР), учитывающей возможные проявления магнитострикционных эффектов [23]. В данной модели свободная энергия системы (F) при отсутствии внешнего магнитного поля представляется в виде степенного по-

линома от параметра порядка σ [23]:

$$F(\sigma) \propto (T - T_N)\sigma^2 + 1/6(T - \zeta T_N)\sigma^4 + D\sigma^6, \quad (4)$$

где $\sigma = M(T)/M(0) \approx H_{hf}(T)/H_{hf}(0)$ — приведенные намагниченность (M) и сверхтонкое поле (H_{hf}); D — положительный множитель. Знак слагаемого $(T - \zeta T_N)$ зависит от величины параметра $\zeta \propto \kappa\lambda^2$, пропорциональному произведению коэффициента сжимаемости (κ) и квадрата изменения обменной энергии при сжатии (λ). Абсолютное значение параметра ζ определяет характер магнитного фазового перехода ($\zeta > 1$ соответствует переходу первого рода, а $\zeta \leq 1$ — переходу второго рода). Величина сверхтонкого магнитного поля также параметрически зависит от параметра ζ [23]:

$$H_{hf}(T) = H_{hf}(0)B_S \times \\ \times \left[\frac{3S}{S+1} \frac{\sigma(T)}{\tau} \left(1 + \frac{3}{5} \frac{(2S+1)^4 - 1}{2(S+1)^3 S} \zeta \sigma^2(T) \right) \right], \quad (5)$$

где S — суммарный спин магнитного катиона (было взято наименьшее значение $S = 1/2$); $H_{hf}(0)$ — поле насыщения (при $T \rightarrow 0$ К); $\tau = T/T_0$ — приведенная температура; T_0 — точка перехода в магнитоупорядоченное состояние абсолютно «жесткой системы». Описание с использованием данной модели экспериментальной зависимости $H_{hf}(T)$ дает следующие значения варьируемых параметров: $H_{hf}(0) = 64(1)$ кЭ, $T_0 = 119(10)$ К, $\zeta = 1.3(4)$ (рис. 4a).

Полученное значение $H_{hf}(0)$ значительно превышает величину примерно 36 кЭ для FeP [11], что еще раз указывает на различие электронных состояний железа в двух изоструктурных фосфидах. Воспользовавшись коэффициентом пропорциональности $\alpha \equiv H_{hf}/\mu_F \approx 89$ кЭ/ μ_B [11, 18], мы оценили значение $\mu_{Fe} \approx 0.72\mu_B$, которое хоть и небольшое, но заметно выше, чем среднее значение $\mu_{Fe} \approx 0.42\mu_B$, полученное для FeP из нейтронографических данных [24].

3.4. Измерения МС в промежуточной области температур ($T_N < T < T_C$)

Полученное из описания температурной зависимости $H_{hf}(T)$ значение $T_0 = 119(10)$ К существенно превышает температуру Нееля $T_N = 47$ К для MnP [3]. Более того, начиная с температуры примерно 60 К, очень близкой к точке Нееля для замещенного фосфида $Mn_{0.995}Fe_{0.005}P$ ($T_N = 47$ К) [25], МС представляют собой суперпозицию, как минимум, двух парциальных спектров (рис. 1), первый из которых (Fe(1)) по-прежнему соответствует геликоидальной фазе LT, а второй — (Fe(2)) —

можно соотнести с коллинеарной ферромагнитной структурой IT (или HT). При увеличении температуры в интервале $T_N < T < T_0$ наблюдается резкий переход одной парциальной компоненты в другую (Fe(1) \rightarrow Fe(2)) (рис. 4b). Таким образом, на основании полученных мессбауэровских данных можно утверждать, что фазовый переход $LT \leftrightarrow IT$ характеризуется наличием широкой промежуточной области температур ($\Delta T \approx 60$ К), в которой обе фазы сосуществуют и претерпевают взаимное превращение. Подобное поведение характерно для магнитных фазовых переходов первого рода, часто демонстрирующих гистерезисные и метастабильные явления [19]. Сделанное предположение согласуется с полученным нами из анализа зависимости $H_{hf}(T)$ значением параметра $\zeta \approx 1.3$, соответствующим фазовому переходу первого рода [23]. Интересно отметить, что фазовые переходы первого рода также наблюдались для других бинарных пниктидов, например, MnAs [26] и $FeAs_{1-x}P_x$ [11, 27], но при переходе этих соединений из магнитного (геликоидального) в парамагнитное состояние.

В интервале $T_0 < T < T^*$ преобладающий вклад в экспериментальный спектр (более 85 %) обусловлен зеемановской структурой Fe(2) (рис. 1) с узкими линиями ($W = 0.26$ мм/с), свидетельствующей об эквивалентности магнитных позиций подавляющей части ионов железа. Параметры сверхтонких взаимодействий, отвечающие данной зеемановской структуре, находятся при решении задачи на собственные значения гамильтониана (1). Однако очень часто одним и тем же собственным значениям соответствуют разные комбинации сферических углов θ и φ , которые являются функцией параметра асимметрии (η) тензора ГЭП [28]. На рис. 2б представлены решения гамильтониана (1) для спектра $Mn_{0.995}^{57}Fe_{0.005}P$ ($T = 218$ К) в виде зависимостей $\sin^2 \theta$ и $\cos^2 \varphi$ от параметра η (для $eQV_{ZZ} < 0$); штрихпунктиром выделена область значений $-1 \leq \eta \leq 1$, $|\cos 2\varphi| \leq 1$ и $0 \leq \sin^2 \theta \leq 1$. Из приведенных зависимостей видно, что для рассматриваемого нами случая существует четыре набора параметров $\{\theta_{0,1} = \pm 90(1)^\circ, \varphi_{0,1} = 88(2)^\circ, \eta_{0,1} = 0.7(1)\}$ и $\{\theta_{2,3} = \pm 90(1)^\circ, \varphi_{2,3} = 2(2)^\circ, \eta_{2,3} = -0.7(1)\}$, обеспечивающих теоретическое описание экспериментального спектра. Учитывая выбор «правой тройки» векторов главных осей ГЭП $\{V_{XX}, V_{YY}, V_{ZZ}\}$, а также неразличимость двух направлений $\pm H_{hf}$, можно показать, что все четыре решения являются тождественными. Учет нейтронографических данных о магнитной структуре MnP ($T_N < T < T^*$), в которой магнитные моменты μ_{Mn}

направлены вдоль оси c [3], позволил нам выбрать единственное решение $\{\theta_0, \varphi_0, \eta_0\}$ и, таким образом, определить ориентацию главных осей тензора ГЭП в кристаллической системе MnP: $V_{XX}\{0.77, 0.64, 0\}$; $V_{YY}\{0, 0, 1\}$ и $V_{ZZ}\{0.64, -0.77, 0\}$ (рис. 2). Предполагалось, что магнитные моменты $\mu_{\text{Fe}}(\parallel \mathbf{H}_{hf})$ коллинеарны намагниченности подрешетки марганца. На основании анализа спектров при $T < T_N$ были определены значения углов Эйлера $\Theta = 50^\circ$ и $\Phi = -22^\circ$ (рис. 2), т. е. плоскость разворота магнитных моментов μ_{Fe} практически полностью совпадает с плоскостью bc , что согласуется с данными нейтронографических исследований MnP [3]. Таким образом, зондовые атомы ^{57}Fe не вызывают существенных возмущений магнитной структуры MnP.

Следует подчеркнуть, что практически во всем температурном диапазоне $T_0 < T < T_C$ в спектрах продолжает присутствовать (около 15 %) дополнительная парциальная компонента Fe(3), по своей структуре очень напоминающая спектр геликоидальной фазы LT (рис. 1). Однако, в отличие от интервала $T_N < T < T_0$, вплоть до $T^* \approx 190$ К «перекачивание» одной компоненты (Fe(2)) в другую (Fe(3)) по мере приближения к T_0 происходит очень медленно (рис. 4б). Можно предположить, что данная компонента относится к небольшой части зондовых атомов ^{57}Fe , локализованных в междоменных стенках ферромагнитной фазы IT. Возможность образования в случае MnP доменных границ блоховского типа обсуждалась в работе [3] при исследовании намагниченности монокристаллов фосфида. Отметим, что магнитное упорядочение в блоховских доменных границах очень схоже с геликоидальной магнитной структурой низкотемпературной фазы LT, поэтому мессбауэровские спектры этих двух магнитных состояний также имеют практически неразличимые параметры. При проведении измерений монокристаллов MnP в режимах нагревания « \uparrow » и охлаждения « \downarrow » наблюдали гистерезис в составляющей намагниченности $M_{\parallel b}$ вдоль направления оси b , что объяснялось гистерезисом числа и степени протяженности междоменных областей [3]. Однако проведенные нами мессбауэровские измерения в режимах « \uparrow » и « \downarrow » не смогли выявить гистерезиса ни в значениях сверхтонких параметров, ни в парциальных вкладах спектров Fe(2) и Fe(3) (рис. 4).

Наблюдаемый в наших экспериментах, хоть и небольшой, но все же заметный рост (убывание) парциального вклада компоненты Fe(3) (Fe(2)) (рис. 4б), по-видимому, связан с увеличением по мере роста температуры толщины (σ) блоховских

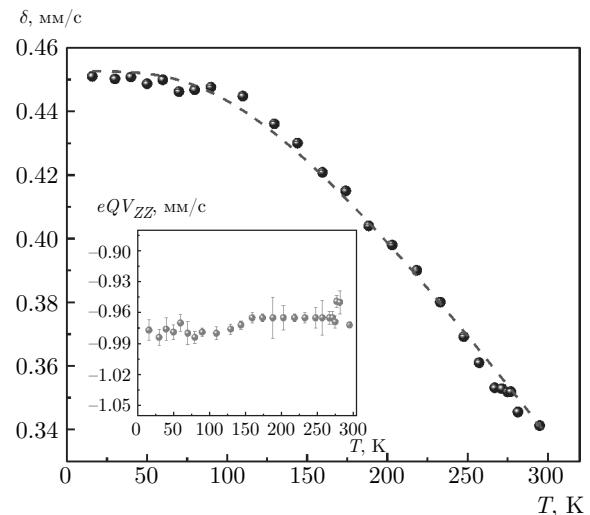


Рис. 5. Температурная зависимость химического сдвига $\delta(T)$ (одинаковый для всех парциальных спектров). Штриховая линия — результат обработки в рамках «дебаевского» приближения. На вставке показана температурная зависимость константы квадрупольного взаимодействия eQV_{ZZ}

междоменных стенок: $\sigma \propto (JS^2/K)^{1/2}$ [29]. Данный эффект, часто наблюдаемый для ферромагнитных доменных систем, объясняется существенным уменьшением с температурой константы МКА (K) при практически неизменной величине обменного взаимодействия (J), что характерно именно для магнитных фазовых переходов второго рода.

На рис. 4а представлены температурные зависимости сверхтонких магнитных полей $H_{hf, \text{Fe}(2)}$ и $H_{hf, \text{Fe}(3)}$. Отметим, что $H_{hf, \text{Fe}(2)}(T)$ хорошо описываются в рамках модели БР (3), но с параметром $\zeta \ll 1$ (рис. 4а), который соответствует магнитному фазовому переходу второго рода [23]. Полученное из этой же зависимости значение $T'_0 = 297(1)$ К оказывается близким к температуре Кюри $T_C \approx 292$ К для нелегированного железом фосфида MnP [3]. Значительно более резкая зависимость $H_{hf, \text{Fe}(3)}(T)$, которая не может быть описана в рамках модели БР, является характерной особенностью магнитного спектра возбуждений атомов, локализованных в междоменных областях ферромагнитных систем [29, 30].

Зависимость от температуры химического сдвига $\delta(T)$ (рис. 5), одинакового для всех магнитных парциальных спектров, хорошо описывается в рамках «дебаевской» модели с эффективной дебаевской температурой $\Theta_D = 480(10)$ К, очень близкой к соответствующим значениям для других бинарных пниктидов и халькогенидов переходных метал-

лов [31]. Константа квадрупольного взаимодействия eQV_{ZZ} практически не зависит от температуры (рис. 5). Подобное поведение отличается от результатов мессбауэровских измерений для FeP [11], согласно которым при переходе в магнитоупорядоченную область ($T < T_N \approx 120$ К), $eQV_{ZZ}(T)$ резко возрастает с уменьшением температуры. Предполагалось, что подобная резкая температурная зависимость обусловлена электронным вкладом в ГЭП, возникающим при неравномерном (анизотропном) заполнении электронами d -орбиталей, которое возрастает по мере уменьшения температуры [13]. Отсутствие заметного влияния данного вклада в случае $Mn_{0.995}^{57}Fe_{0.005}P$ может свидетельствовать о сохранении высокой степени вырождения d -орбиталей катионов железа и, как следствие, более изотропного распределения по ним валентных электронов.

При измерениях выше $T^* \approx 190$ К в спектрах появляется парамагнитная компонента (дублет) с узкими линиями и квадрупольным расщеплением, практически совпадающим со спектром при $T \gg \gg T_C$ (см. разд. 3.1). Вклад этой компоненты быстро возрастает при увеличении температуры за счет исчезновения магнитных компонент Fe(2) и Fe(3) (рис. 4б). Как уже было отмечено выше, полный переход в парамагнитное состояние наступает при температуре $T_C = 290(2)$ К, очень близкой к температуре Кюри для недопированного MnP. Наличие широкой области температур $T^* \leq T \leq T_C$, в которой сосуществуют магнитные и парамагнитная компоненты, может быть обусловлено, как минимум, двумя причинами: суперпарамагнитной релаксацией (Ω_{SP}) суммарного магнитного момента катионов железа, локализованных в междоменных стенах, и «одноионной» релаксацией (Ω_{SI}) магнитных моментов зондовых атомов железа за счет увеличения с температурой скорости движения доменных стенок. В обоих случаях частоты релаксации Ω_{SP} и Ω_{SI} будут резко возрастать с увеличением температуры. Можно предположить, что при некоторой температуре T^* значения одной или обеих частот превышают частоту ларморовской прецессии ($\Omega_L \sim 10^8$ с⁻¹) ядерного спина ^{57}Fe вокруг направления \mathbf{H}_{hf} , что и приводит к появлению и росту вклада парамагнитной компоненты.

Более детальное рассмотрение изменений парциальных спектров в области $T^* \leq T \leq T_C$ (рис. 4б) показывает, что на начальном этапе ($T^* \leq T \approx \approx 240$ К) резкое увеличение вклада парамагнитной компоненты происходит за счет убывания магнитного спектра Fe(3) на фоне практически постоянного вклада Fe(2), относящегося к ферромагнит-

ным доменам фазы ИТ. Затем, когда зеемановская компонента Fe(3) практически полностью пропадает ($T \approx 240$ К), начинает резко уменьшаться парциальный вклад компоненты Fe(2). На основании этих изменений можно предположить, что $\Omega_{SP} \gg \Omega_{SI}$, т. е. более высокочастотными являются флуктуации магнитных моментов μ_{Fe} в междоменных областях. Этот вывод согласуется с результатами теоретических расчетов [30], а также данными измерений магнитной восприимчивости в переменных магнитных полях [9]. К сожалению, плохое разрешение спектров при приближении к T_C , а также их сложная структура, связанная с сопоставимостью по величине электрических и магнитных сверхтонких взаимодействий, не позволяют провести более детальный количественный анализ спектров с привлечением релаксационных моделей.

4. ВЫВОДЫ

Проведенные нами исследования показали эффективность использования зондов ^{57}Fe в качестве «локальных» источников информации о магнитной структуре MnP. Параметры сверхтонких взаимодействий зондовых атомов ^{57}Fe оказываются очень чувствительными к характеру магнитного упорядочения в марганцевой подрешетке и отражают особенности протекающих в ней магнитных фазовых переходов. Полученные нами мессбауэровские данные в целом хорошо согласуются с ранее предложенной моделью [3] доменной страйп-структурой для MnP в температурной области $T_N \leq T \leq T_C$, где сосуществуют близкие по энергии геликоидальная и ферромагнитная фазы. В то же время, МС на ядрах зондовых атомов ^{57}Fe в $Mn_{0.995}^{57}Fe_{0.005}P$ демонстрируют более сложную, чем предполагалось ранее, эволюцию магнитной структуры в данной области температур.

Установлено, что геликоидальное упорядочение магнитных моментов железа при $T < T_N$ характеризуется ангармоничностью ($\xi \approx 0.044$), связанной с магнитокристаллической анизотропией в плоскости геликоиды bc низкотемпературной фазы ИТ $Mn_{0.995}^{57}Fe_{0.005}P$. Сверхтонкое магнитное поле H_{hf} на ядрах ^{57}Fe проявляет значительную пространственную анизотропию $\Delta H_{anis} = H_\alpha(\parallel b) - H_\beta(\parallel c) \approx 27$ кЭ. Однако полученные значения параметров ξ и ΔH_{anis} оказываются значительно меньше соответствующих значений для фосфida FeP, что свидетельствует о различном электронном состоянии атомов железа в этих бинарных

изоструктурных системах. Эти различия могут быть связаны с меньшей для $Mn_{0.995}Fe_{0.005}P$ по сравнению с величиной орбитального момента FeP , отвечающего волновой функции основного состояния ионов железа в рассматриваемых фосфидах. На основании анализа зависимости $H_{hf}(T)$ в рамках модели БР показано, что магнитный фазовый переход $LT \leftrightarrow IT$ является фазовым переходом первого рода с широкой областью температур ($T_0 - T_N \approx 60$ К), в которой обе магнитные фазы (LT , IT) сосуществуют и претерпевают взаимное превращение. Напротив, переход из ферромагнитной (IT) в парамагнитную фазу является фазовым переходом второго рода. В интервале $T_0 < T < T^*$ в МС обнаружена малоинтенсивная спектральная компонента, которая может быть отнесена к катионам железа в междоменных областях блоховского типа. В области $T^* < T < T_N$ ($T_N - T^* \approx 90$ К) в спектрах появляется и быстро растет с температурой парамагнитная компонента, свидетельствующая об участии катионов железа в быстрых магнитных флуктуациях.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №№ 17-52-80036, 18-33-01282).

ЛИТЕРАТУРА

1. E. E. Huber, jr., and D. H. Ridgley, Phys. Rev. **135**, A1033 (1964).
2. G. P. Felcher, J. Appl. Phys. **37**, 1056 (1966).
3. T. Yamazaki, Y. Tabata, T. Waki et al., J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 054711 (2014).
4. H. Obara, Y. Endoh, Y. Ishikawa, and T. Komatsu-barai, J. Phys. Soc. Jpn. **49**, 928 (1980).
5. Y. Wang, Y. Feng, J.-G. Cheng et al., Nat. Commun. **7**, 13037 (2016).
6. P. Bonfá, I. J. Onuorah, and R. De Renzi, arXiv: 1603.08891.
7. S. Yano, D. Lançon, H. M. Rønnow et al., J. Phys. Soc. Jpn. **87**, 023703 (2018).
8. T. Koyama, S. Yano, Y. Togawa et al., J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 043701 (2012).
9. M. Mito, H. Matsui, K. Tsuruta et al., J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 104707 (2015).
10. L. Häggström, T. Sundqvist, and H. Fjellvag, Phys. Rev. B **35**, 6838 (1987).
11. A. V. Sobolev, I. A. Presniakov, A. A. Gippius et al., J. Alloys Comp. **675**, 277 (2016).
12. M. E. Matsnev and V. S. Rusakov, AIP Conf. Proc. **1489**, 178 (2012).
13. P. Gütlich, E. Bill, and A. X. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry. Fundamentals and Applications*, Springer (2012).
14. A. V. Sobolev, A. A. Akulenko, I. S. Glazkova et al., J. Alloys Comp. **797**, 432 (2019).
15. A. V. Sobolev, A. A. Akulenko, I. S. Glazkova et al., Phys. Rev. B **97**, 104415 (2018).
16. А. В. Соболев, И. А. Пресняков, В. С. Русаков и др., ЖЭТФ **151**, 1104 (2017).
17. I. A. Zaliznyak and M. E. Zhitomirsky, ЖЭТФ **108**, 1052 (1995).
18. L. Häggström and A. Narayanasamy, J. Magn. Magn. Mater. **30**, 249 (1982).
19. D. Khomskii, *Basic Aspects of the Quantum Theory of Solids*, Cambridge (2011).
20. S. Hiyamizy and T. Nagamiya, Int. J. Magnetism **2**, 33 (1971).
21. R. M. Moon, J. Appl. Phys. **53**, 1956 (1982).
22. B. Wang, Y. Zhang, L. Ma et al., Nanoscale **11**, 4204 (2019).
23. C. P. Bean and D. S. Rodbell, Phys. Rev. **126**, 104 (1962).
24. G. P. Felcher, F. A. Smith, D. Bellavance, and A. Wold, Phys. Rev. B **3**, 3046 (1971).
25. H. Fjellvåg, A. Kjekshus, A. Zięba, and S. Foner, J. Phys. Chem. Sol. **45**, 709 (1984).
26. R. W. De Blois and D. S. Rodbell, Phys. Rev. **130**, 1347 (1963).
27. R. P. Hermann, O. Tegus, E. Brück et al., Phys. Rev. B **70**, 214425 (2004).
28. С. В. Карагин, ФТТ **8**, 493 (1966).
29. J. M. Winter, Phys. Rev. **124**, 452 (1961).
30. M. Weger, Phys. Rev. **128**, 1505 (1962).
31. A. Błachowski, K. Ruebenbauer, J. Zukrowski, and Z. Bukowski, J. Alloys Compd. **582**, 167 (2014).