

УДК 536.42

ПРИРОДА МАГНЕТИЗМА В РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ Ni-Mn СПЛАВАХ

А.Дж. ГЕЗАЛЯН, А.А. СААКЯН

Ереванский физический институт

(Поступила в редакцию 10 марта 2004 г.)

Методами нейтроноструктурного анализа и измерений магнитной восприимчивости исследованы магнитные свойства в широком концентрационном диапазоне Ni-Mn сплавов в неупорядоченном состоянии. Обнаружены возвратные температурные переходы от ферро- и антиферромагнитных состояний в спин-стекловое состояние. Уделено особое внимание антиферромагнетизму и уточнена критическая концентрация c_{Mn}^0 его возникновения. Построена диаграмма магнитных состояний и установлен кластерный механизм образования спинового стекла.

1. Введение

Исследование разупорядоченных Ni-Mn сплавов до настоящего времени остается актуальной задачей вследствие их необычных магнитных свойств, особенно, при низких температурах. Наличие терромагнитной предыстории, большая остаточная намагниченность и появление однонаправленной магнитной анизотропии приводят к аномальному магнитному поведению, в частности, к тому, что после охлаждения сплава от комнатной до гелиевых температур в магнитном поле гистерезисные петли оказываются сдвинутыми по оси полей относительно начала координат [1]. Эти свойства могут быть феноменологически описаны как микромагнетик или спиновое стекло (СС) [2].

Важной особенностью СС систем является возможность возникновения в них состояния возвратного СС, являющегося результатом эволюции неупорядоченных ферро-(ФМ) или антиферромагнетиков (АФМ) при их охлаждении. Многочисленные работы выполнены, например [3-5], в области концентрации марганца $c_{Mn} < 30$ ат.% (всюду ат. %), где интересной особенностью является возвратный температурный переход ФМ-СС для $c_{Mn} \leq 23,9\%$, а многокритическая точка, соответствующая $c_{Mn} = 23,9\%$, является пересечением температурных переходных линий, разделяющих СС, ФМ и парамагнитную (ПМ) фазы на магнитной фазовой диаграмме [3], построенной до $c_{Mn} = 27,0\%$.

В [6] рассмотрен антиферромагнетизм разупорядоченных сплавов при

$c_{Mn} > 30\%$, однако определить температуру Нееля T_N нейтронографическим методом не удалось из-за слабого брэгговского пика и явной температурной зависимости диффузного рассеяния. Дополнением в этой области послужило измерение T_N [5] по излому температурной зависимости восприимчивости по методу Фарадея; тем самым впервые реализован тройной фазовый переход ПМ-АФМ-СС для этих сплавов.

В настоящей работе представлены результаты нейтронографических и магнитных исследований в широком концентрационном диапазоне $21\% < c_{Mn} < 50\%$, с целью обнаружения возвратного СС от ФМ или от АФМ фазы, а также уточнения концентрационного порога возникновения АФМ. Новое измерение низкосолевой магнитной восприимчивости на образце с $27,6\%$ Мп позволило решить эту задачу. Следует отметить, однако, что область при $c_{Mn} \geq 30\%$ всё же остается мало исследованной с точки зрения антиферромагнетизма и возвратного температурного перехода АФМ-СС.

2. Методика исследований и образцы

Сплавы выплавлялись в вакуумной индукционной печи. В качестве исходных материалов использовались электролитический никель (99,93%) и марганец (99,7%). Согласно химическому анализу составы сплавов таковы: 21,2; 23,1; 25,2; 27,6; 29,0; 30,9; 33,3; 35,4; 39,5; 41,7; 45,4; 46,4; и 49,2% Мп.

Структурное состояние сплавов определялось с помощью нейтроноструктурного анализа, который имеет преимущество перед рентгеновским анализом для сплавов Ni-Mn системы. Нейтронограммы образцов были получены на дифрактометре с длиной волны нейтронов $\lambda = 0,128$ нм; вклад в интенсивность нейтронов $\lambda/2$ составлял 1,5%.

Нейтронографические измерения выполнялись на цилиндрических поликристаллах диаметром 8 и длиной 70 мм. Образцы закаливались в воде после отжига при 1273 К в течение 1,5 ч и имели ГЦК структуру. Из этих поликристаллов вырезались образцы для измерений восприимчивости.

Температурные зависимости дифференциальной магнитной восприимчивости χ_{ac} измерялись с помощью дифференциального трансформатора на частотах от 200 до 500 Гц в полях с амплитудой $0,5 \pm 1$ Э. Статическая восприимчивость χ измерялась по методу Фарадея в полях 1,8 и 2,4 кЭ.

Для обнаружения возвратных переходов ПМ-АФМ-СС в металлических системах иногда необходимы большие магнитные поля, что впервые обнаружено на примере АФМ сплавов ГЦК железа [7]. Подобные переходы обнаружены и в системе Fe-Ni-Cr [8]. В настоящей работе удалось обнаружить аналогичные переходы измерением χ по методу Фарадея, в сильных магнитных полях. Следует отметить, что возвратные переходы ПМ-ФМ-СС в системе Ni-Mn происходят в слабых магнитных полях [3-5].

3. Результаты измерений и их обсуждение

На рис.1 представлены нейтронограммы сплавов $Ni_{1-c}Mn_c$ при

$c_{Mn} \geq 29,0\%$, на которых пики (100) и (101), согласно [9], соответствуют АФМ упорядочению. Из рис.1 следует, что ближний АФМ порядок возникает уже при $c_{Mn} \approx 30\%$, и с ростом c_{Mn} , увеличиваясь, превращается в дальний атомный и АФМ порядок. Учитывая, что эквиатомный состав является АФМ с аномально высокой температурой $T_N = 1073 \pm 40\text{K}$, нами предположено наличие АФМ и при $c_{Mn} < 50\%$. Это подтверждается измерением восприимчивости χ на сплавах $c_{Mn} = 33,3$ и $35,4\%$ (образцы 7 и 8 на рис.2а).

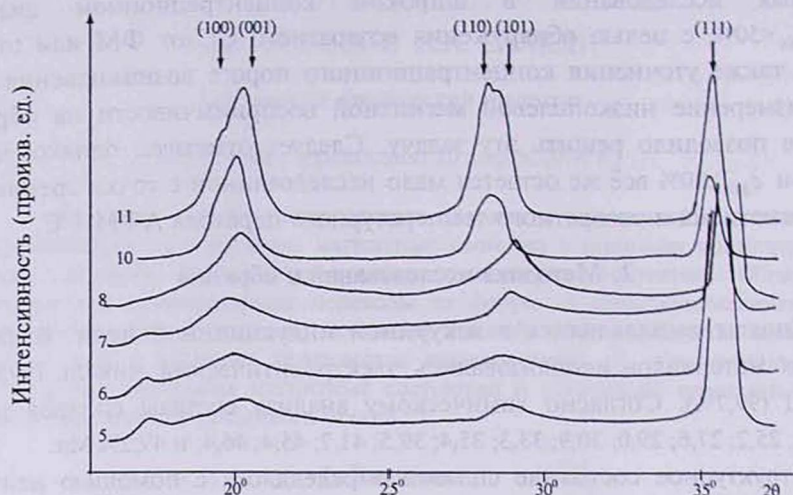


Рис.1. Нейтронogramмы закаленных сплавов $Ni_{1-x}Mn_x$: 5 – 29,0%Mn, 6 – 30,9%Mn, 7 – 33,3%Mn, 8 – 35,4%Mn, 10 – 41,7%Mn, 11 – 45,4%Mn.

АФМ был обнаружен на поликристаллических образцах при $c_{Mn} \geq 35\%$ [6], но авторам не удалось уточнить нижнюю границу критической концентрации появления АФМ. Однако они предположили что c_{Mn}^0 находится в интервале $30\% < c_{Mn} < 35\%$, что подтвердилось в настоящей работе.

На рис.2а представлены температурные зависимости статической магнитной восприимчивости, измеренные по методу Фарадея, при $c_{Mn} = 33,3$ и $35,4\%$ и $H = 1,8$ и $2,4$ кЭ, соответственно. При понижении температуры отчетливо проявляются переходы как в АФМ состояние, так и в фазу СС.

Магнитные фазы в образце 7 можно разбить на 3 температурные области: I – область СС, от 4,2К до 50 К; II – область АФМ, от 50 К до 290 К и III – область ланжевеновского ПМ, $T > 290$ К. А в образце 8: I – СС, от 4,2 К до 25К; II – АФМ от 25 К до 355 К и III – ланжевеновского ПМ, $T > 355$ К. Из рис.2а видно, что с возрастанием c_{Mn} значения T_N тоже возрастают, однако соответствующие $\chi(T_N)$, а также T_{afg} и $\chi(T_{afg})$ уменьшаются. Можно отметить, что, как и в работе [8], абсолютные значения $\chi(T_N) < \chi(T_{afg})$.

На рис.2б приводятся температурные зависимости дифференциальной магнитной восприимчивости χ_{ac} сплавов $Ni_{1-x}Mn_x$ при $c_{Mn} < 30\%$. Измерения проводились в слабых магнитных полях $0,5 \pm 1\text{Э}$. Для образцов 3 и 4 отчет-

ливо видны обычный переход ПМ – СС при $T_g \approx 100$ К, а также переходы ПМ – ФМ – СС в образцах 1 и 2 при T_c и T_{fg} .

$\chi \cdot 10^6$, эме/г

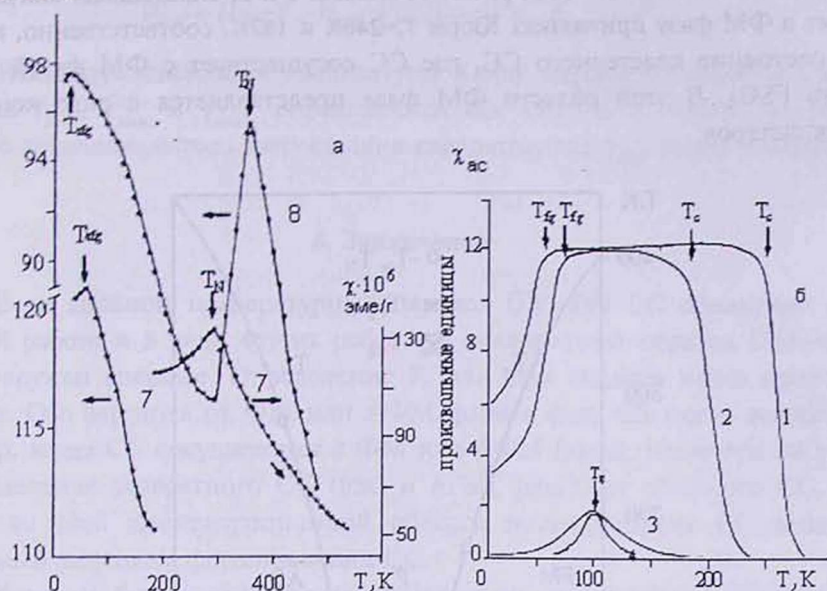


Рис.2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости сплавов: а) АФМ: 7 – 33,3% Mn, 8 – 35,4% Mn; б) ФМ: 1 – 21,2% Mn, 2 – 23,1% Mn, СС: 3 – 25,2% Mn, 4 – 27,6% Mn.

На основании данных, приведенных на рис.2а и 2б, построена магнитная фазовая диаграмма для разупорядоченных Ni-Mn сплавов (рис.3), откуда видно (ход кривых T_N и T_{fg}), что возвратное СС, образовавшись от АФМ фазы, имея кластерный характер, существует примерно до $c_{Mn} = 37\%$ и возникает при $c_{Mn} = 30\%$, после обычного СС $25\% \leq c_{Mn} \leq 30\%$, а $c_{Mn}^0 = 30\%$ соответствует многокритической точке.

Предвыделение АФМ интерметаллида NiMn фазы послужило образованию АФМ кластеров с некомпенсированными магнитными моментами в ПМ матрице, магнитные моменты которых “замораживаются” хаотически с нулевым моментом. После $c_{Mn} > 30\%$ эти конечные кластеры объединяются в топологически бесконечный АФМ кластер. Из-за слабых магнитных взаимодействий конечных кластеров СС не обнаруживалось в слабых магнитных полях, однако поля 1,8 и 2,4 кЭ оказались достаточными для проявления свойств СС.

Хорошо известно [10], что в ГЦК сплавах Ni-Mn взаимодействие ближайших соседей Mn-Mn АФМ, а Mn-Ni и Ni-Ni – ФМ. Кроме того, взаимодействие Mn-Mn на второй координационной сфере также ФМ. А наличие конкурирующего взаимодействия и разупорядоченность сплава являются необходимым условием образования состояния обычного СС. О возникнове-

нии такого состояния свидетельствует острый максимум низкополевой магнитной восприимчивости (рис.2б, образцы 3 и 4) в области $25\% \leq c_{Mn} \leq 30\%$, где ланжевенский ПМ "замораживается" при температуре T_g , переходя в состояние нормального СС (SG, рис.3). А сплавы 1 и 2, охлаждаясь, сначала переходят в ФМ фазу при точках Кюри $T_c=246\text{K}$ и 182K , соответственно, а дальше в состояние кластерного СС, где СС сосуществует с ФМ фазой (рис.3, область FSG). В этой области ФМ фаза представляется в виде конечных феррокластеров.

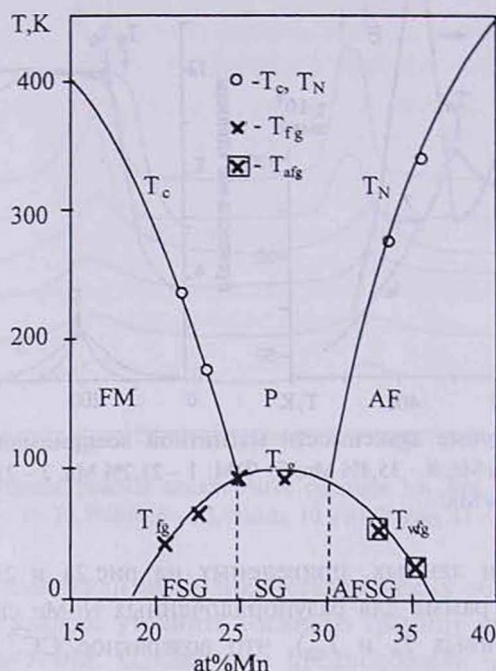


Рис.3. Магнитная фазовая диаграмма разупорядоченных Ni-Mn сплавов: FM – ФМ фаза, AFM – АФМ фаза, P – область ланжевенского ПМ, FSG – ФМ вместе с СС, SG – нормальное СС, AFSG – АФМ и СС вместе.

Надо отметить, что точки Кюри сплавов 1 и 2 хорошо совпадают с экспериментальными и расчетными данными, приведенными в [11].

Как первое приближение, модель парного взаимодействия [12] применяется для определения температуры Кюри, согласно которой T_c определяется из суммы парного взаимодействия ближайших соседей. Температура Кюри сплавов $Ni_{1-c}Mn_c$ выражается следующим образом:

$$T_c = P_{NiNi} T_{NiNi} + P_{NiMn} T_{NiMn} + P_{MnMn} T_{MnMn},$$

где P_{NiNi} , P_{NiMn} и P_{MnMn} – среднее относительное число пар атомов Ni-Ni, Ni-Mn и Mn-Mn на двух ближайших узлах решетки, T_{NiNi} , T_{NiMn} и T_{MnMn} – члены пропорции при энергии взаимодействий $(-2J_{ij}S_iS_j)$ пар атомов Ni-Ni, Ni-Mn и

Мп-Мп, соответственно. Относительное число разных пар на ближайших соседствах зависит от содержания сплава и от степени атомного порядка. Эти числа в разупорядоченном состоянии выражаются в виде

$$P_{NiNi} = (1-c)^2, P_{NiMn} = 2c(1-c) \text{ и } P_{MnMn} = c^2.$$

Используя измерения температуры Кюри, параметры парного взаимодействия T_{NiNi} , T_{NiMn} и T_{MnMn} определяются как 631, 193 и -4840К, соответственно, с помощью метода наименьших квадратов, где T_{NiNi} равен температуре Кюри.

4. Заключение

Если двойной температурный переход ПМ-ФМ-СС обнаружен в настоящей работе и в ряде других работ, то аналогичный переход ПМ-АФМ-СС обнаружен впервые. Определение T_N для двух сплавов Ni-Mn проведено впервые. Оба перехода от ФМ или АФМ фазы в фазу СС носят возвратный характер, когда СС сосуществует с ФМ или АФМ фазой. Несмотря на условное разделение возвратного СС (FSG и AFSG, рис.3) от обычного СС (SG), все же во всей концентрационной области возникновения СС действует кластерный механизм формирования СС.

Хотелось бы отметить важность полученных результатов с точки зрения существующих до сих пор данных в литературе. Сопоставляя ход кривых магнитных превращений в диаграмме фазового равновесия [13] и зависимость намагниченности от c_{Mn} [14], можно заметить, что невозможен ФМ при $c_{Mn} > 40\%$ даже в упорядоченных сплавах. В упорядоченных сплавах ФМ состояние исчезает около 35% Мп [9], а при $c_{Mn} \geq 30\%$ переходит в АФМ фазу, в разупорядоченном состоянии [5,6]. Значение $c_{Mn} = 30\%$ является порогом возникновения АФМ.

Существует мнение [15-18], что эквиатомный состав 50% Мп в закаленном состоянии не АФМ и только после отжига превращается в АФМ состояние, что не сходится с нашими данными, имея в виду ход кривой T_N на рис.3.

В заключение следует отметить, что АФМ область Ni-Mn сплавов нуждается в дальнейшем детальном изучении.

Автор считает своим долгом выразить искреннюю благодарность В.И.Гоманькову и Б.Н.Третьякову за обсуждения в ходе выполнения работы, а также С.В.Шульпековой за помощь в эксперименте.

ЛИТЕРАТУРА

1. J.S.Kouvel, C.D.Graham. J. Phys. Chem. Solids, 11, 220 (1959).
2. P.A.Beck. Progr. Mater. Sci., 23, 1 (1978).
3. W.Abdul-Razzaq, J.S. Kouvel. Phys. Rev. B, 35, 1764 (1987).
4. W.Abdul-Razzaq, M.Wu. J. Appl. Phys., 69, 5078 (1991).
5. А.Дж.Гезалин, С.В.Шульпекова. Письма в ЖЭТФ, 54, 48 (1991).
6. O.Moze, T.S.Hicks, P.Blanckenhagen. J. Magn. Magn. Mat., 42, 103 (1984).

7. Г.А.Такзей. Автореферат докторской диссертации. Киев, ИМФ, 1988.
8. В.И.Гоманьков, Б.Н.Третьяков, В.И.Клейнерман. ЖЭТФ, 88, 1827 (1985).
9. В.И.Гоманьков, А.Дж.Гезальян, Б.Н.Третьяков и др. ФММ, 12, 49 (1990).
10. J.W.Cable, H.R.Child. Phys. Rev.B, 10, 4607 (1974).
11. H.Tange, T.Tokunaga, M.Goto. J. Phys. Soc. Japan, 45, 105 (1978).
12. T.Mizoguchi, M.Akimitsu, S.Chkazumi. J. Phys. Soc. Japan, 34, 932 (1973).
13. Р.Бозорт. Ферромагнетизм, М., ИИЛ, 1956.
14. М.Хансен, К.А.Андерко. Структура двойных сплавов. М., Металлургиздат, т.2, 1962.
15. T.Lin, D.Mauri, N.Stand, C.Hwang, J.K.Howard, G.L.Gorman. Appl. Phys. Lett., 65, 1183 (1994).
16. S.Mao, S.Gangopadhyay, N.Amin, T.Murdock. Appl. Phys. Lett., 69, 3593 (1996).
17. S.Mao, N.Amin, T.Murdock. J. Appl. Phys., 83, 6807 (1998).
18. C.Loch, W.Mass, B.Ocker, K.Roll. J. Appl. Phys., 85, 4460 (1999).

ՄԱԳՆԻՍԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ԲՆՈՒՅԹԸ ՇԿԱՐԳԱՎՈՐՎԱԾ

Ni-Mn ՀԱՄԱՉՈՒՄՎԱԾՔՆԵՐՈՒՄ

Ա.Ջ. ԳՅՈԶԱԼՅԱՆ, Ա.Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ

Նեյտրոնմասսայի տիրապիմն ամալիզի և մագնիսական ընկալունակության չափման մեթոդներով ուսումնասիրված են չկարգավորված Ni-Mn համաձուլվածքների մագնիսական հատկությունները լայն կոնցենտրացիոն տիրույթում: Հայտնաբերվել են հետադարձ ջերմաստիճանային անցումները ֆեռո- և անտիֆեռոմագնիսական վիճակներից սպինային ապակու վիճակի: Հատուկ ուշադրություն է նվիրվել անտիֆեռոմագնիսականությանը և ճշտվել է նրա առաջացման c_{Mn}^0 կրիտիկական կոնցենտրացիան: Կառուցվել է մագնիսական վիճակների դիագրամը և հաստատվել է սպինային ապակու կազմավորման կլաստերային մեխանիզմը հարակից մագնիսական վիճակներից:

NATURE OF MAGNETISM IN DISORDERED Ni-Mn ALLOYS

A.J. GYOZALYAN, A.A. SAHAKYAN

Magnetic properties of disordered Ni-Mn alloys in a large concentration range are investigated by the neutron diffraction technique and by measuring the magnetic susceptibility. The reentrant temperature transitions from ferro- and antiferromagnetic states to the spin glass state are observed. A special attention is concentrated on antiferromagnetism and the critical concentration c_{Mn}^0 of its beginning is refined. The magnetic states diagram is plotted and a cluster mechanism of spin glass formation from adjacent magnetic states is established.