

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

*А. А. Асландукова, А. В. 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  $^{57}\text{Fe}$  в монофосфиде  $\text{Mn}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}\text{P}$ , 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  $\text{MnP}$ . Анализ спектров при  $T < T_N$  показал необходимость учета магнитокристаллической анизотропии геликоидальной структуры  $\text{MnP}$ , а также анизотропии сверхтонкого магнитного поля  $H_{hf}$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ . 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  $T_N < T < T_0$  сосуществования двух магнитных структур. Анализ температурной зависимости  $H_{hf}(T)$ , проведенный в рамках теории молекулярного 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  $\mu_{\text{Fe}}$  претерпевают сильные тепловые флуктуации.

DOI: 10.31857/S004445102006005X

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Неослабевающий интерес исследователей к бинарному фосфиду  $\text{MnP}$  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)  $\text{MnP}$  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  $\text{MnP}$  три последовательных перехода [3]: при  $T < T_C \approx 292$  К — парамагнетик  $\leftrightarrow$  ферромагнетик (НТ) с направлением намагниченности вдоль оси  $c$  орторомбической ячейки фосфида (пр. гр.  $Pbnm$ ); при  $T < T^* \approx 190$  К — переход, при котором сохраняется ферромагнитная коллинеарная структура (ИТ), но появляется составляющая намагниченности ( $M_{\parallel b}$ ) вдоль направления оси  $b$ ; при  $T < T_N \approx 60$  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 → IT) и нагревании (LT → 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 стенках на  $180^\circ$ . 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  $^{57}\text{Fe}$ , введенных в микроколичествах (около 1 ат. %) в структуру MnP [10]. Было показано, что, несмотря на существенные различия электронного строения и кристаллохимии катионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , зондовые атомы  $^{57}\text{Fe}$  оказываются очень чувствительными к изменениям магнитной структуры недопированного фосфида [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  $^{57}\text{Fe}$  при фазовых превращениях фосфида марганца. Кроме того, представленная в работе [10] расшифровка мессбауэровских спектров (МС), отвечающих геликоидальной структуре LT, проводится в рамках «дискретной модели» (суперпозиции нескольких зеемановских компонент), что не согласуется с квазинепрерывным изменением направления магнитных моментов марганца  $\mu_{\text{Mn}}$  с пе-

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

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

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образца  $\text{Mn}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}\text{P}$  осуществлялся путем многостадийного отжига при  $T = 1173$  К в вакууме (около  $10^{-5}$  бар) таблеток, спрессованных из порошков Mn и P<sub>w</sub> в избытке (около 10–15 %), и пластины  $^{57}\text{Fe}$ . 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:  $5.3^\circ\text{C}/\text{мин}$  до  $T = 773$  К;  $2^\circ\text{C}/\text{мин}$  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  $^{57}\text{Fe}$  измерялись 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.

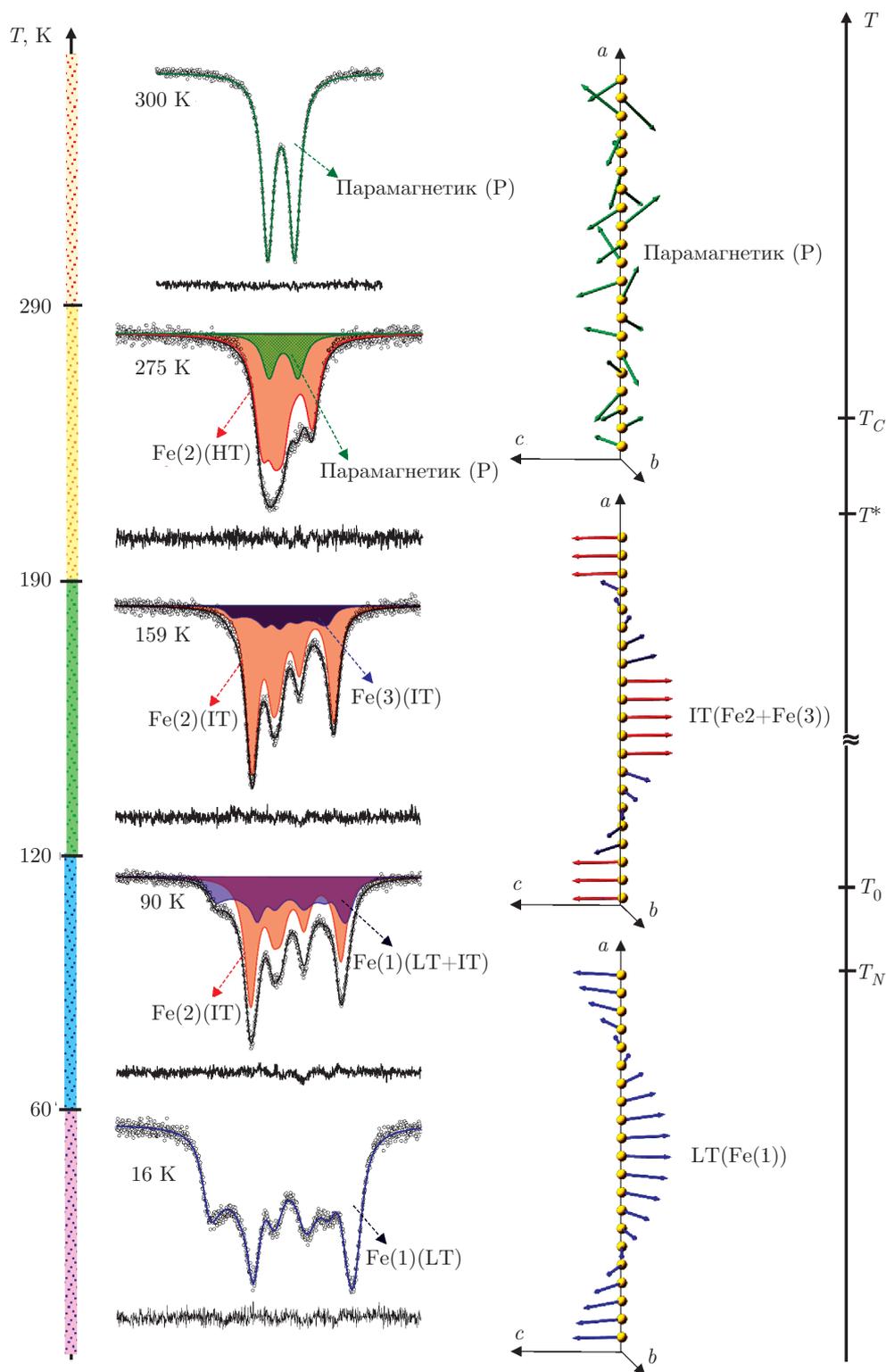


Рис. 1. Характерные мессбауэровские спектры (сплошная линия — их модельная аппроксимация) на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  образца  $\text{Mn}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}\text{P}$  для различных температурных областей (шкала слева) и схематическое изображение фрагментов магнитной структуры  $\text{MnP}$  для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

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

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

Мессбаэровские спектры (МС) ядер  $^{57}\text{Fe}$  (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  $^{57}\text{Fe}$  в фосфиде  $\text{MnP}$ . Значение химического сдвига  $\delta_{300\text{K}} = 0.34(1)$  мм/с очень близко к соответствующему значению для собственной фазы  $\text{FeP}$  (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 соотношение становится менее очевидным [13].

Высокое значение квадрупольного расщепления  $\Delta_{300\text{K}} = 0.52(1)$  мм/с дублета означает, что на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  индуцируются сильные градиенты электрических полей (ГЭП). Для пниктидов железа  $\text{FeX}$  из-за высокой степени ковалентности связей  $\text{Fe-X}$  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  $\text{MnP}$ , 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. 2а). 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  $^{57}\text{Fe}$  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]:

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

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

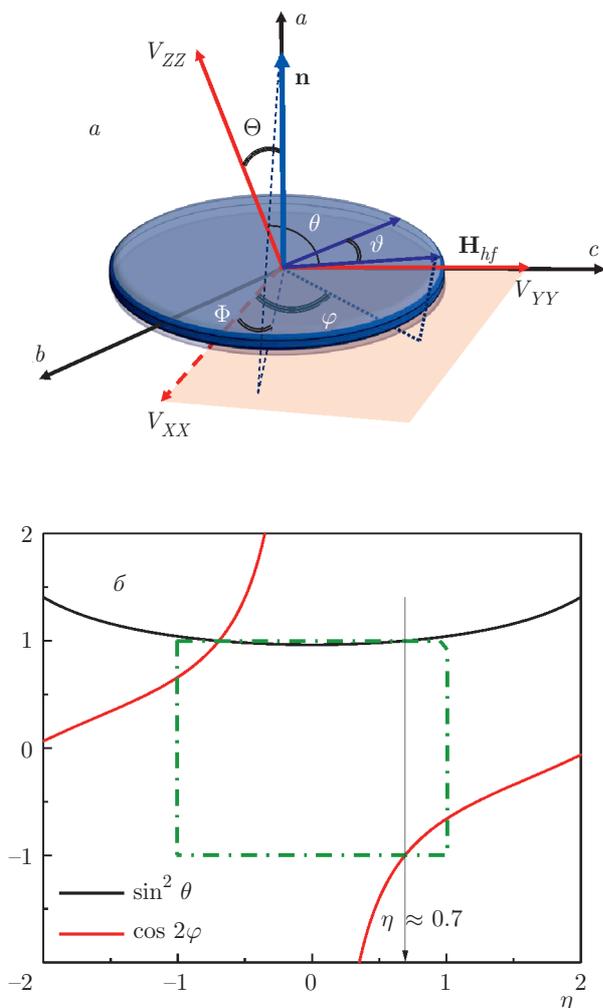
Модулированная магнитная структура аппроксимировалась в виде суперпозиции большого числа ( $N$ ) зеемановских секстетов, каждый из которых характеризуется своим набором параметров  $\theta_{\Theta, \Phi}(\vartheta_i)$ ,  $\varphi_{\Theta, \Phi}(\vartheta_i)$  и  $H_{hf}(\vartheta_i)$ . Значения  $\vartheta(z)$  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;  $\phi_0$  — фаза (отсчет от оси  $b$ ), определяющая начало отсчета угла поворота магнитных моментов железа ( $\mu_{\text{Fe}}$ ) в плоскости геликоиды;  $\xi$  — параметр, характеризующий степень ангармоничности геликоидальной структуры, т. е. неравномерность разворота  $\mu_{\text{Fe}}$ . 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;  $H_{\alpha}, H_{\beta}$  —



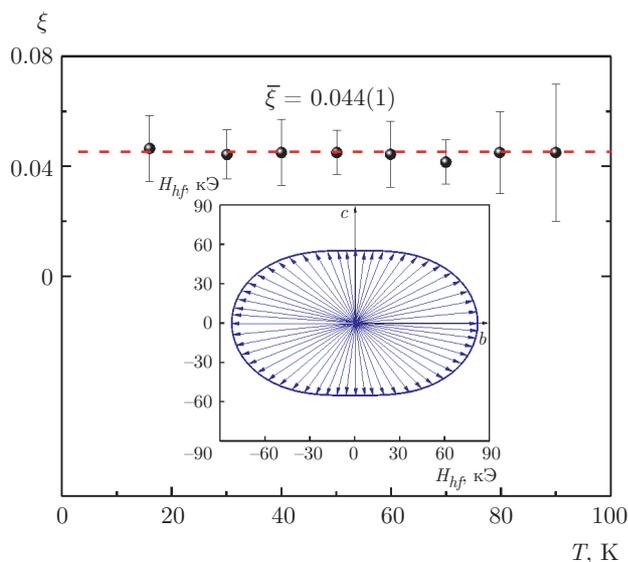
**Рис. 2.** а) Локальная система координат главных осей тензора ГЭП на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  ( $\theta, \varphi$  — сферические углы, задающие ориентацию поля  $\mathbf{H}_{hf}$ ;  $\Theta, \Phi$  — углы Эйлера, определяющие ориентацию плоскости магнитной геликоиды;  $\vartheta$  — угол поворота магнитного момента  $\mu_{\text{Fe}}$  в плоскости геликоиды;  $\mathbf{n}$  — нормаль к этой плоскости; б) решения полного гамильтониана сверхтонких взаимодействий для спектра  $\text{Mn}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}\text{P}$  ( $T = 218 \text{ K}$ ) в виде зависимостей  $\sin^2 \theta$  и  $\cos 2\varphi$  от параметра  $\eta$  ( $eQV_{ZZ} < 0$ ). 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  $^{57}\text{Fe}$  ( $\delta, H_\alpha, H_\beta, eQV_{ZZ}$ ) и параметры ( $\Theta, \Phi, \phi_0, \xi$ ), определяющие пространственное распределение магнитных моментов зондовых атомов  $^{57}\text{Fe}$  в исследуемом фосфиде.

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

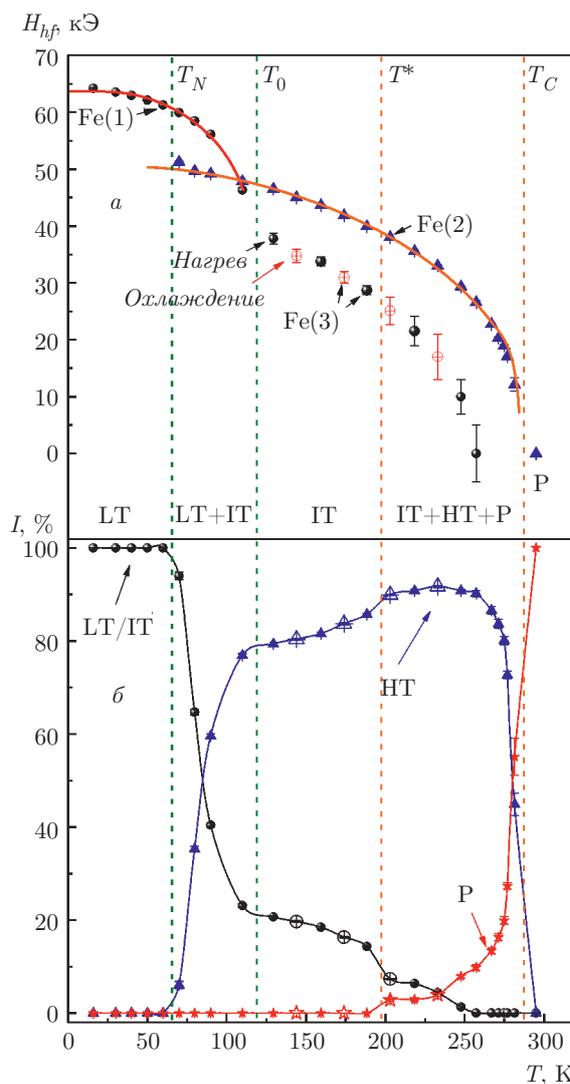
В рамках описанной выше модели были проанализированы все спектры, измеренные в температурном интервале  $15 \text{ K} \leq T < T_N$ . Полученные данные указывают на заметную анизотропию сверхтонкого магнитного поля  $\Delta H_{anis,15 \text{ K}} = H_\alpha(\parallel b) - H_\beta(\parallel c) \approx 27 \text{ кЭ}$ , т. е. зависимость величины поля  $H_{hf}$  от угла поворота ( $\vartheta$ ) магнитного момента  $\mu_{\text{Fe}}$  в плоскости геликоиды. Графически данный результат продемонстрирован на рис. 3 в виде полярной диаграммы  $\mathbf{H}_{hf}(\vartheta)$ , оси которой  $H_\alpha$  и  $H_\beta$ , согласно результатам анализа экспериментальных спектров, совпадают с соответствующими осями в плоскости  $bc$  ромбической ячейки  $\text{MnP}$ . 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  $\text{FeP}$  [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  $\Delta H_{anis}$  для  $\text{Mn}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}\text{P}$  превышала бы соответствующее значение для изоструктурной фазы  $\text{FeP}$  [11]. Эксперимент показывает обратное соотношение. Таким образом, наиболее вероятной причиной наблюдаемой нами анизотропии поля  $\mathbf{H}_{hf} = \hat{\mathbf{A}}\mu_{\text{Fe}}$  является анизотропия константы магнитного сверхтонкого взаимодействия  $\hat{\mathbf{A}}(\vartheta)$ , отвечающая за механизмы формирования магнитной сверхтонкой структуры ядер  $^{57}\text{Fe}$  [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  $\mu_{\text{Fe}}$ .

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  $\mu_{\text{Fe}}$  в плоскости геликоиды. Значение фазы  $\phi_0 \approx 0$  в формуле (2) означает, что осью, вдоль которой предпочтительно ориентируются магнитные моменты  $\mu_{\text{Fe}}$ , является ось  $c$  орторомбической ячейки  $\text{MnP}$ . 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  $\xi$ , характеризующего степень ангармоничности геликоидальной структуры  $\text{Mn}_{0.995}^{57}\text{Fe}_{0.005}\text{P}$  (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  $\text{Mn}_{0.995}^{57}\text{Fe}_{0.005}\text{P}$  служит ангармоничность геликоидального упорядочения магнитных моментов зондовых атомов железа, взаимодействующих с магнитной марганцевой подрешеткой. Ангармоническая геликоида из одинаковых по величине магнитных моментов марганца  $\mu_{\text{Mn}} = 1.58\mu_B$  была предложена авторами работы [20] (bunching-model) в качестве одной из альтернативных магнитных структур, описывающих нейтронографические данные [4]. Согласно разным источникам, величина bunching-параметра ( $\xi_{\text{Mn}}$ ) для катионов марганца составляет 0.022 [21] и 0.09 [20]. В интервал между этими довольно противоречивыми значениями  $\xi_{\text{Mn}}$  попадает величина  $\langle \xi \rangle \approx 0.044$ , определенная нами из анализа спектров зондовых атомов  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{Mn}_{0.995}^{57}\text{Fe}_{0.005}\text{P}$ . Согласно результатам магнитных измерений [3], а также DFT-расчетам [22], ось легкого намагничивания в  $\text{MnX}$  ( $X = \text{P, As}$ ) совпадает с направлением с орторомбической ячейки, а величина энергии МКА зависит от деталей кристаллической структуры пниктида и параметров связей  $\text{Mn-X}$ . Косвенным подтверждением этой зависимости служит сравнение параметров  $\langle \xi \rangle$  для  $\text{FeP}$  (около 0.39) [11] с данными настоящих исследований  $\text{Mn}_{0.995}^{57}\text{Fe}_{0.005}\text{P}$ , демонстрирующими, что



**Рис. 4.** а) 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  $\text{Fe}(1)$ ,  $\text{Fe}(2)$ ,  $\text{Fe}(3)$

электронное состояние зондовых атомов железа и, как следствие, энергия МКА существенно меняются при варьировании ближайшего катионного окружения ( $\text{Fe, Mn, \dots}$ ).

На рис. 4а 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 магнестрикционных эффектов [23]. В данной модели свободная энергия системы ( $F$ ) при отсутствии внешнего магнитного поля представляется в виде степенного по-

линома от параметра порядка  $\sigma$  [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  $\zeta \propto \kappa \lambda^2$ , пропорционального произведению коэффициента сжимаемости ( $\kappa$ ) и квадрата изменения обменной энергии при сжатии ( $\lambda$ ). Абсолютное значение параметра  $\zeta$  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  $\zeta$  [23]:

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

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. 4а).

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  $\alpha \equiv H_{hf}/\mu_{Fe} \approx 89$  кЭ/ $\mu_B$  [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. 4б). 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  $\theta$  и  $\varphi$ , которые являются функцией параметра асимметрии ( $\eta$ ) 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  $\eta$  (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  $\pm \mathbf{H}_{hf}$ , можно показать, что все четыре решения являются тождественными. Учет нейтронографических данных о магнитной структуре MnP ( $T_N < T < T^*$ ), в которой магнитные моменты  $\mu_{Mn}$

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  $\mu_{\text{Fe}}$  практически полностью совпадает с плоскостью  $bc$ , что согласуется с данными нейтронографических исследований MnP [3]. Таким образом, зондовые атомы  $^{57}\text{Fe}$  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  $^{57}\text{Fe}$ , 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 нагрева «↑» и охлаждения «↓» 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 «↑» и «↓» 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 ( $\sigma$ ) блоховских

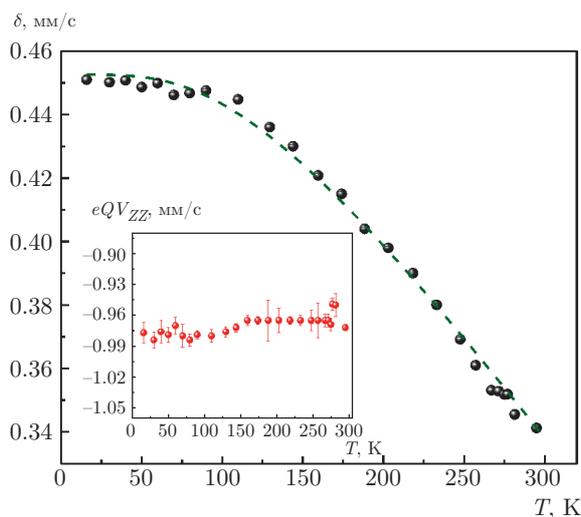


Рис. 5. Температурная зависимость химического сдвига  $\delta(T)$  (одинаковый для всех парциальных спектров). Штриховая линия — результат обработки в рамках «дебаевского» приближения. На вставке показана температурная зависимость константы квадрупольного взаимодействия  $eQV_{ZZ}$

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 описывается 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  $\epsilon QV_{ZZ}$  практически не зависит от температуры (рис. 5). Подобное поведение отличается от результатов мессбауэровских измерений для FeP [11], согласно которым при переходе в магнитоупорядоченную область ( $T < T_N \approx 120$  K),  $\epsilon QV_{ZZ}(T)$  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  $\text{Mn}_{0.995}^{57}\text{Fe}_{0.005}\text{P}$  может свидетельствовать о сохранении высокой степени вырождения  $d$ -орбиталей катионов железа и, как следствие, более изотропного распределения по ним валентных электронов.

При измерениях выше  $T^* \approx 190$  K 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  $T_C = 290(2)$  K, 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 ( $\Omega_{SP}$ ) суммарного магнитного момента катионов железа, локализованных в междоменных стенках, и «одноионной» релаксацией ( $\Omega_{SI}$ ) магнитных моментов зондовых атомов железа за счет увеличения с температурой скорости движения доменных стенок. В обоих случаях частоты релаксации  $\Omega_{SP}$  и  $\Omega_{SI}$  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<sup>-1</sup>) ядерного спина  $^{57}\text{Fe}$  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 ( $T^* \leq T \approx \approx 240$  K) 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 IT. Затем, когда зеемановская компонента Fe(3) практически полностью пропадает ( $T \approx 240$  K), 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  $\mu_{\text{Fe}}$  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  $^{57}\text{Fe}$  в качестве «локальных» источников информации о магнитной структуре MnP. Параметры сверхтонких взаимодействий зондовых атомов  $^{57}\text{Fe}$  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-структуры 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  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{Mn}_{0.995}^{57}\text{Fe}_{0.005}\text{P}$  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 геликоида  $bc$  низкотемпературной фазы LT  $\text{Mn}_{0.995}^{57}\text{Fe}_{0.005}\text{P}$ . Сверхтонкое магнитное поле  $H_{hf}$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  проявляет значительную пространственную анизотропию  $\Delta H_{anis} = H_{\alpha}(\parallel b) - H_{\beta}(\parallel c) \approx 27$  кЭ. Однако полученные значения параметров  $\xi$  и  $\Delta H_{anis}$  оказываются значительно меньше соответствующих значений для фосфида FeP, что свидетельствует о различном электронном состоянии атомов железа в этих бинарных

изоструктурных системах. Эти различия могут быть связаны с меньшей для  $\text{Mn}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}\text{P}$  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 ( $T_0 - T_N \approx 60$  K), 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  $T^* < T < T_N$  ( $T_N - T^* \approx 90$  K) 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. Komatsubara, *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. Gülich, 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. Карягин, *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).