

# MnFeP<sub>0.45</sub>As<sub>0.55</sub> 材料中的相变研究\*

朱志永 王文全 苗元华 王岩松

(吉林大学物理学院, 长春 130023)

陈丽婕 代学芳 刘国栋 陈京兰 吴光恒†

(中国科学院物理研究所北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100080)

(2005 年 3 月 28 日收到, 2005 年 3 月 29 日收到修改稿)

利用不同的测量方法, 研究了 MnFeP<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub> (0.32 < x < 0.66) 材料巡游电子变磁性转变附近一级相变与其他物理性质变化的关系. 可以发现, 材料的一级相变是一个温度滞后为 10K, 但持续发生在至少 66K 的一个很大的温度区间的结构相变. 磁性相变与一级相变的温度点并不对应. 晶格突变与居里温度和一级相变温度点并不一一对应, 属于磁致伸缩的机制, 来源于磁弹性耦合. 实验指出, 顺磁-铁磁转变是在一级相变的过程中, 由于晶格的连续变化, 导致了 a-b 面内最近邻 Fe-Fe 原子间的距离增大, 而非观察到的晶格突变所引起.

关键词: MnFePAs, 磁致伸缩, 巡游电子变磁性, 一级磁相变

PACC: 7580, 7530K, 6470K

## 1. 引言

MnFeP<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub> 化合物是 MM'X (M, M' = 3d 或者 4d 金属元素; X = P, As) 系列化合物家族中的一员. 近年来, 在 MnFeP<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub> 化合物中观察到了可以同 Gd<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 和 LaFeSi 系列相比拟的磁热效应<sup>[1,2]</sup>和大约 70% 的磁致电阻效应<sup>[3]</sup>. 当成分为 0.20 < x < 0.66 时, 化合物为六角晶系 Fe<sub>2</sub>P 型结构, 空间群 P-62m. 前人系统的研究表明, 当 0.32 < x < 0.66 时, 随温度的升高, 在居里温度附近发生一个一级相变和从铁磁相到顺磁相的磁相变<sup>[4]</sup>. 同时, 细致的 x 射线衍射 (XRD) 测量发现, 在相变附近出现一个明显的晶格突变. 不同研究组都认为, 铁磁状态到顺磁状态的转变与晶格突变是同时发生的<sup>[4]</sup>. Tegus 等人<sup>[5]</sup>在掺 Si 化合物 MnFeP<sub>0.5</sub>As<sub>0.4</sub>Si<sub>0.1</sub> 中观察到磁性转变温度 T<sub>C</sub> 和电阻的温度关系中出现曲线转折的温度点是不一致的. 固守着晶格突变和磁相变以及电阻突变都发生在同一个温度的想法, 他们将这一差别归因于不同测量样品间的成份差异. 本文工作采用在同一块 MnFeP<sub>0.45</sub>As<sub>0.55</sub> 样品上进行的电阻、磁性和应

变的测量的方法, 排除了样品间成分差异的可能性. 三种测量方法综合使用的目的是, 电阻测量可以不受居里温度的限制, 观察较高温度的相变信息, 磁性测量则可以直接地获得顺磁-铁磁转变的温度点, 而应变测量则直接给出晶格变化的温度关系. 可以发现, 三个参数的特征温度点都是不一致的. 为此分析了实验数据和对比了前人的工作, 更加清楚地揭示了这种材料一级相变过程中各种物理量的变化关系.

## 2. 实验方法

化合物的合成方法同文献 [1]. 为了消除成份的不均匀性, 样品经过细致的研磨均匀化, 并在适当的温度进行退火和烧结<sup>[1]</sup>. 为了进一步排除不同的测量样品间成份的差异, 我们特意制备了一块样品, 使其尺寸适合所有的电阻、磁性和应变测量. 我们用经典的四点法测量样品的电阻, 磁测量采用超导量子干涉磁强计 (SQUID-Quantum Design MPMS), 应变测量采用的是应变片方法.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 50471056) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: ghwu@aphy.iphy.ac.cn

### 3. 结果和讨论

图 1(a) 示出  $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$  样品分别在高场或低(零)场下测量的磁化强度和应变的温度关系. 低场  $M-T$  曲线表明样品的居里温度  $T_C$  为 310K, 升温曲线和降温曲线基本重合, 温度滞后最多为 1K. 5T

磁场的测量使  $T_C$  上移到大约 336K, 也几乎观察不到温度滞后. 而零场的应变温度关系  $\epsilon-T$  曲线则表明在 280K 处样品发生了晶格突变. 加上 2T 磁场, 晶格突变的温度起点  $T_\epsilon$  上移到大约 292K. 这两种曲线的测量都观察到磁场可以使测量曲线向高温漂移, 但无论外磁场高低, 在升降温的测量过程当中, 显示的温度滞后都很小, 大约为 1—2K.

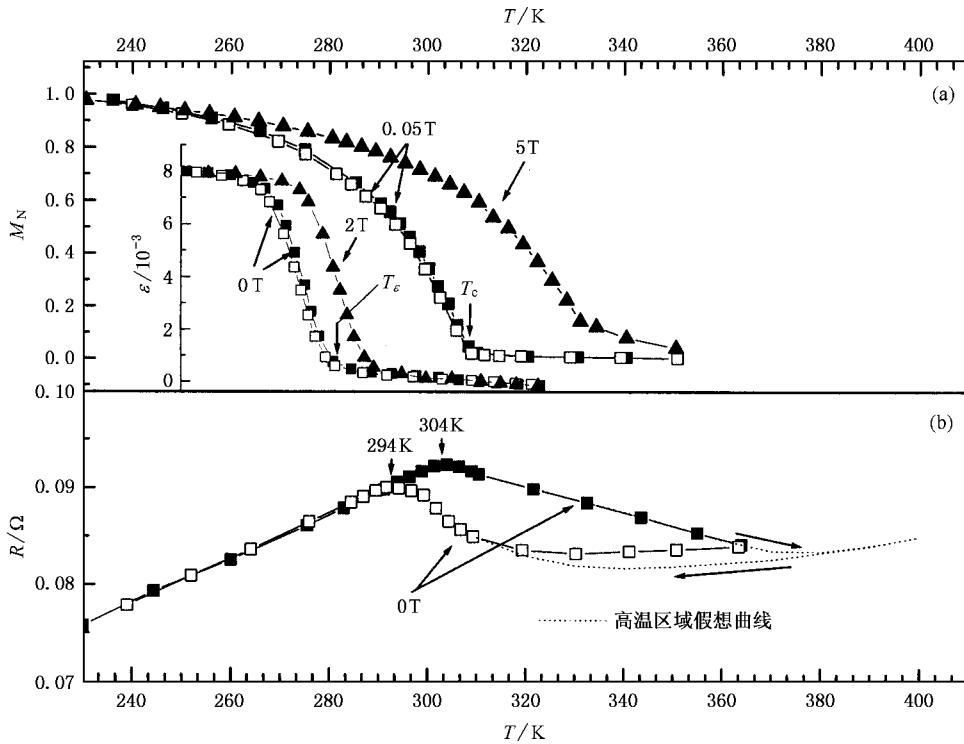


图 1 (a) 高场和低(零)场下磁化强度和应变的温度依赖关系 (b) 零场下电阻的温度依赖关系 ( $M_N$  为归一化磁化强度, 实心和空心符号分别代表升温和降温曲线)

图 1(b) 是零场下测量的样品电阻  $R$  与温度关系  $R-T$  曲线. 在升温过程中  $R-T$  曲线在低温区域呈金属性, 并在 304K 出现折点. 继续升温, 出现了电阻随温度的升高而降低的变化形式. 直至设备的最高测量温度 360K 时, 仍未出现电阻随温度升高而升高的金属性行为. 继而从 360K 降温过程中,  $R-T$  曲线并未重复升温  $R-T$  曲线, 而是先出现了电阻随温度降低而稍有降低的变化形式, 然后才变为随温度降低而升高, 最后在 294K 出现折点并与升温曲线重合. 详细分析这一段的电阻变化形式是很必要的. 因为我们从下面可以看到, 电阻测量提供了很重要的一级相变的信息.

图 1(b) 的  $R-T$  曲线分别在降温曲线 294K 处和 304K 升温曲线处出现的折点, 说明样品具有典型的可逆一级相变行为. 相变具有温度滞后, 大约为

10K. 非常特别的是, 这个相变过程在  $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$  样品中持续了很大的温度范围. 我们相信, 高温相的  $R-T$  曲线也应该是金属性的. 虽然由于仪器的限制, 我们没有测量到高温处的  $R-T$  曲线折点, 但可以知道相变持续的温度范围应大于  $360\text{K} - 294\text{K} = 66\text{K}$  (从降温曲线判断).

以上的实验观察, 与过去关于这类材料相变的研究结论十分不同. 一般认为,  $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$  材料存在一个一级相变, 相变标志是晶格突变<sup>[1,4]</sup>. 在晶格突变的同时, 发生磁性的转变<sup>[4]</sup>以及其他物理量, 比如电阻的变化<sup>[3]</sup>. 磁性及其他物性变化的温度滞后与相变的滞后对应.

本文工作观察到了一个持续在很大温度范围的一级相变, 相变温度滞后在 10K 左右, 这个相变特征是以往研究所没有报道的. 而顺磁性 with 铁磁性间

的磁相变,以非常小的温度滞后发生在这个一级相变中的某一温度点,与相变的转折点并不重合.而且在磁相变和一级相变的过程中,未测量到相应的晶格突变.应变突变发生在 280K,在一级相变的区域之外的低温一侧,比  $T_c$  低 30K,比一级相变点低 14K.这明显表现出,晶格突变,磁相变和结构相变三者间完全没有温度上的对应.由于  $R-T$ ,  $M-T$  和  $\epsilon-T$  是同一样品的三种测量结果,排除了测量样品的成分差异的影响.应该指出的是,本文工作测量到的  $T_c$  与文献 [1] 中相同成分的样品中测量到的  $T_c$  是一致的.因此尽管上述观察结果与目前所流行的看法不同,但数据是可信的.

根据上述测量结果,我们提出了关于  $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$  材料的磁相变,结构相变和晶格突变的不同看法: 1) 材料中的结构相变是一个发生在大温度范围内(降温时为 294K - 360K = 66K 或更高),温度滞后大约 10K. 应变研究表明,在一级相变开始后的持续转变过程中,样品的体积随温度的上升而连续变小(见图 1(a)的  $\epsilon-T$  曲线).这种违反一般材料热膨胀规律的表现,以及我们上面提到的电阻从 360K 降温时的变化行为,是关于这个一级相变在高温一侧的很大温度范围里持续发生的有力证据.同时还观测到了磁场导致电阻转折点向高温移动的现象(零场

时为 304K,在 5T 高磁场下为 314K.图 1 中未显示),表明这个一级相变的相变点也随外加磁场的增强而向高温漂移. 2) 在从 360K 开始的降温过程中,铁磁有序的发生是由于晶格  $a$  轴的逐渐变大而使最近邻 Fe-Fe 原子间距逐渐变大而实现的.本文工作的样品,在 310K 开始了顺磁-铁磁相变,此为  $T_c$ .

Zach 等人用 XRD 方法细致测量了一系列不同成份的材料的晶格常数随温度的变化<sup>[3]</sup>.我们把文献 [3] 结果重新画成图 2(a),并将晶格突变温度与材料成分的关系示于图 2(b).如图 2(a)所示,可发现所有样品都随温度的变化,并在不同温度点出现了晶格突变.文献 [3] 认为,出现晶格突变的温度,就是相应样品的  $T_c$ .从图 2(a)可见,晶格突变时, $a$  轴是伸长的.后来中子衍射研究和能带计算研究<sup>[6,7]</sup>指出,发生顺磁-铁磁转变的条件就是最近邻 Fe-Fe 原子间距变大到一个合适的数值.

但是从图 2(a)我们也可以看到,在发生晶格突变之前,随温度降低, $a$  轴和  $c$  轴是分别连续变长和变短的.也就是说,降温过程中,晶格的  $a$  轴在发生突变前就已经开始连续变大了.这一变化趋势意味着,使最近邻 Fe-Fe 原子间距变大而导致顺磁-铁磁转变的条件<sup>[6,7]</sup>有可能在降温过程中的某一温度时就已经具备,不一定要等到晶格突变时才发生.

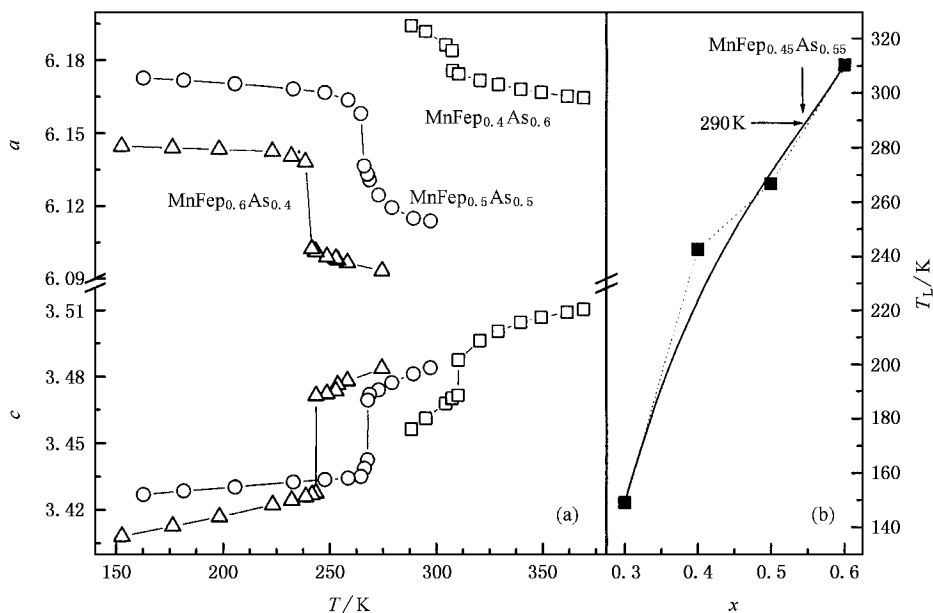


图 2 (a) Zach 等人测量的  $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$  系列化合物的晶格常数随温度变化的结果, (b) 根据 (a) 图作出的晶格突变温度  $T_L$  和 As 含量的关系

图 2(a) 虽然没有展示我们的样品成分,但按照

其成份与晶格突变温度的变化规律(如图 1(b)所

示)我们的样品突变温度,应该在  $\text{MnFeP}_{0.4}\text{As}_{0.6}$  和  $\text{MnFeP}_{0.5}\text{As}_{0.5}$  两个样品之间(图 1(b)). 这与我们观察到的形变温度 280K 是一致的. 实际上,细致考察 Zach 和 Tegus 等人已经发表的工作,如果把他们的多种测量方法获得的特征温度点对比一下,可以发现他们的实验数据本身已经说明了  $T_C$  与晶格突变温度的不一致<sup>[4,5]</sup>. 而作者为什么断定晶格突变温度与  $T_C$  一致的原因却不得而知.

众所周知,这种材料具有在居里温度附近产生场致磁相变的特性. 为了进一步证明磁相变温度  $T_C$  是在晶格突变  $T_L$  之上,我们测量了该样品的一系列的变温  $M-H$  曲线,如图 3 所示. 由图可知,磁场诱发磁相变时在  $M-H$  曲线上出现折点发生在 312—324K 范围内. 早在 308K 就已经观察不到场致磁相变的痕迹了. 这个测量也引证了在 280K 发生晶格突变之前,顺磁-铁磁相变已经结束.

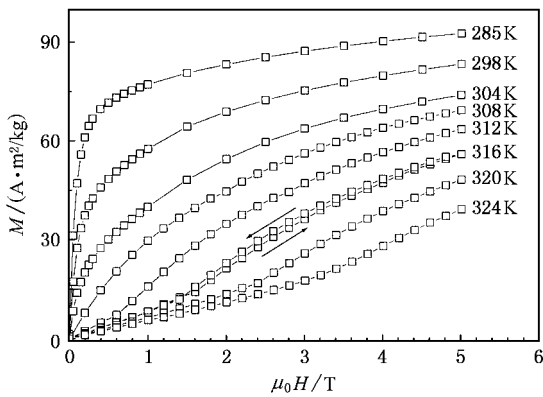


图 3  $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$  在不同温度下的磁化曲线

上面根据我们和前人的实验结果,证明了晶格突变与顺磁-铁磁相变和一级相变无关. 那么,这个晶格突变是个什么机制呢? 我们认为,随着温度降低,材料变为铁磁性,磁弹性耦合增强. 在分子场和磁弹性耦合的共同的作用下,晶格发生的突变是磁致伸缩所造成的. 它虽然很大,但不是一个一级相变. 从图 1(a) 可以看到,当外加 2T 磁场时,  $\epsilon-T$  曲线

向高温移动. 这是由于磁场引起  $T_C$  的变化,进而引起磁弹性耦合的温度点向高温移动. 零场和 2T 场的  $\epsilon-T$  曲线在给定温度的差别,就是在那个温度上由外场引起的磁致伸缩. 我们注意到,在 280K 晶格发生突变的时候,材料的磁化和输运性质却没有相应的大变化. 这更加说明,晶格突变来源于磁弹性耦合,而非一个一级相变.

## 4. 结 论

本文工作利用不同的测量方法,研究了  $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$  ( $0.32 < x < 0.66$ ) 材料巡游电子变磁性转变附近一级相变与其他物理性质变化的关系. 我们发现,结构相变、磁相变和晶格突变间没有一一对应的温度关系. 电阻测量发现,材料的一级相变是一个温度滞后为 10K、但持续发生在至少 66K 的一个很大的温度区间的结构相变. 综合 Zach 等人的工作和我们的结果,相变的结构特征被确定为随温度升高,  $a$  轴缩短,  $c$  轴伸长,而晶胞体积缩小. 进一步的磁性和应变测量发现,磁性相变发生在这个一级相变的中间部分,与一级相变的相变点不是对应的. 同时,我们的应变测量观察到晶格突变发生在低于居里温度和一级相变点以下的温度点上,它属于磁致伸缩的机制,来源于磁弹性耦合. 针对前人关于晶格突变即是结构相变的特征,并与磁性转变一致的看法,我们在上述结论的基础上提出了顺磁-铁磁转变的来源. 在一级相变的过程中,随着温度的降低,晶格的连续变化导致 (001) 面内原子间的距离连续的变大,当最近邻 Fe-Fe 原子间的距离增大到一定的程度时,材料即可发生从顺磁性到铁磁性的磁性相变,而不必依赖在更低温度下发生的晶格突变. 本文工作详细对比了我们和前人的测量结果,证明了上述结论.

感谢荷兰阿姆斯特丹大学提供样品.

- [1] Tegus O, Bruck E, Buschow K H J *et al* 2002 *Nature* **415** 150  
 [2] Wang F, Chen Y F, Wang G J *et al* 2003 *Chin. Phys.* **12** 911  
 [3] Tegus O, Bruck E, Dagula W *et al* 2002 *IEEE Trans. Magn.* **38** 2753

- [4] Zach R, Guillot M and Fruchart R 1990 *J. Magn. Magn. Mater.* **89** 221  
 [5] Tegus O, Bruck E, Dagula W *et al* 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 7655

- [ 6 ] Bacmann M , Soubeyroux J L , Barrett R *et al* 1994 *J. Magn. Mater.* **134** 59
- [ 7 ] Zach R , Bacmann M , Fruchart D *et al* 1997 *J. Alloys. Compd.* **262—263** 508

## Characterization of transitions in MnFeP<sub>0.45</sub>As<sub>0.55</sub> compound<sup>\*</sup>

Zhu Zhi-Yong Wang Wen-Quan Miao Yuan-Hua Wang Yan-Song

( Department of Physics , Jilin University , Changchun 130023 , China )

Chen Li-Jie Dai Xue-Fang Liu Guo-Dong Chen Jing-Lan Wu Guang-Heng<sup>†</sup>

( Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China )

( Received 28 March 2005 ; revised manuscript received 29 March 2005 )

### Abstract

The resistance , magnetization and strain measurements have been carried out on MnFeP<sub>0.45</sub>As<sub>0.55</sub> compound. We found that , at variance with what is commonly believed , the critical temperature points for the first order transition , paramagnetism-ferromagnetism transition , and lattice anomaly are not identical. The first order transition goes on in a quite wide temperature range with a thermal hysteresis of about 10K. In the duration of the first order transition , the paramagnetism-ferromagnetism transition is observed , which indicates that they are not related to the lattice anomaly. Thus , we attribute it to the continuous change of the lattice parameters due to the structure transition based on our observation and Zach *et al.* 's work. On the other hand , the lattice anomaly occurs at lower temperature than that of the first order structural and magnetic transitions. We conclude that it is a magnetostrictive behavior associated with the magnetoelastic coupling below the Curie temperature.

**Keywords** : MnFePAs , magnetostriction , itinerant-electron metamagnetism , first order phase transition

**PACC** : 7580 , 7530K , 6470K

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China( Grant No.50471056 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : ghwu@aphy. iphy. ac. cn