

### Магнитные и магнитокалорические характеристики сплава $Mn_{1.9}Zn_{0.1}Sb$

В.И. Митюк<sup>1\*</sup>, М.В. Бушинский<sup>1</sup>, Т.М. Ткаченко<sup>2</sup>, В.И. Вальков<sup>3</sup>, А.В. Головчан<sup>3</sup>,  
А.В. Маширов<sup>4</sup>, З. Суровец<sup>5,6</sup> и Т. Пикула<sup>7</sup>

<sup>1</sup>ГО "НПЦ НАН Беларусь по материаловедению", ул. П. Бровки, 19, пом.5, Минск, 220072,  
Беларусь

<sup>2</sup>Белорусский государственный аграрный технический университет, проспект  
Независимости, 99, Минск, 220012 Беларусь

<sup>3</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, ул. Р. Люксембург, 72, Донецк,  
283050, РФ

<sup>4</sup>Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, ул. Моховая, 11, корп.  
7, Москва, Российская Федерация

<sup>5</sup>Институт физики Университета М. Кюри-Склодовской, пл. Марии Кюри-Склодовской, 1,  
Люблин, 20-031, Польша

<sup>6</sup>Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри, 6, Дубна, 141980,  
Российская Федерация

<sup>7</sup>Люблинский Технический Университет, ул., Надыстырицкая 38, Люблин 20-618, Польша

\* e-mail: [mitsiuk@physics.by](mailto:mitsiuk@physics.by)

#### Аннотация

Исследованы магнитные и магнитокалорические характеристики сплава  $Mn_{1.9}Zn_{0.1}Sb$ .

Установлено наличие относительно резкого уменьшения намагниченности в области 100 К, которое, согласно проведенным первопринципным расчетам можно интерпретировать как переходы антиферромагнетизм–ферримагнетизм. Наличие магнитного фазового перехода из ферримагнитного в антиферромагнитное состояние ( $\Phi \leftrightarrow A\Phi$ ) приводит к появлению обратного магнитокалорического эффекта, который сохраняется в магнитных полях вплоть до 8 Тл.

**Ключевые слова:** магнитокалорический эффект, фазовый переход, электронная структура.

#### Введение

Активное изучение в последнее время магнитных материалов на основе пниктидов марганца стимулировано обнаруженным в них широким разнообразием магнитных фазовых превращений и, как следствие, большим значением обратного магнитокалорического эффекта [1]. Последний позволяет значительно упростить конструкцию магнитных рефрижераторов и снизить тепловые потери на конструктивных элементах [2]. Перспективным для магнитного охлаждения в криогенной области температур является система  $Mn_{2-x}Zn_xSb$ , в которой переход типа “порядок–порядок” наблюдается в районе 100 К [3]. Цель данной работы – исследование структурных, магнитных и магнитокалорических характеристик сплава  $Mn_{1.9}Zn_{0.1}Sb$ .

#### Экспериментальная часть

Для исследования магнитокалорических свойств данной системы нами на первом этапе был синтезирован образец  $Mn_{1.9}Zn_{0.1}Sb$  и измерены его магнитные свойства. В основу технологии получения твердых растворов  $Mn_{2-x}Me_xSb$  ( $Me$  - Zn, Cu) со структурой типа

$\text{Cu}_2\text{Sb}$  была положена апробированная ранее технология получения цинксодержащих пниктидов марганца [4], оптимизированная в процессе работы для исследуемых объектов. Образец  $\text{Mn}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Sb}$  получали методом прямого сплавления взятых в необходимых рассчитанных количествах и тщательно перемешанных мелкодисперсных порошков марганца, цинка, сурьмы. Фазовый состав и параметры элементарной кристаллической ячейки определены при комнатной температуре методом рентгеноструктурного анализа с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. Для определения изотермического изменения энтропии в области фазового перехода были проведены измерения намагниченности в статических полях до 8 Тл. Магнитные измерения были проведены на поликристаллических образцах по индукционной методике на вибрационном магнитометре (VSM) фирмы Cryogenic Limited. Магнитокалорические характеристики рассчитывались косвенным методом на основе термодинамических соотношений Максвелла.

### Результаты и обсуждение

Рентгенофазовый анализ показал, что сплав  $\text{Mn}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Sb}$  не является строго однофазным – он содержит небольшое количество ( $\approx 5\ldots 7\%$ ) гексагональной никель-арсенидной фазы. Известно [5], что в матрице  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  всегда содержатся зародыши фазы  $\text{MnSb}$ , что характерно и для образца  $\text{Mn}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Sb}$ , близкого по составу к  $\text{Mn}_2\text{Sb}$ . В результате рентгеноструктурных исследований синтезированного образца установлено, что сплав  $\text{Mn}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Sb}$  при комнатной температуре обладает тетрагональной кристаллической структурой типа  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  (группа симметрии  $P4/nmm$ ) с параметрами кристаллической решетки  $a=4.082 \text{ \AA}$ ,  $c=6.522 \text{ \AA}$ .

Электронная структура и межатомные обменные интегралы рассчитывались полностью по релятивистским методом Коринги-Кона-Ростокера (пакет SPRKKR v8.6 [6]) в приближении когерентного потенциала (ККР-ПКП) для неупорядоченного сплава. Для кристаллического потенциала использовалось приближение атомных сфер. Для обменно-корреляционной энергии выбрана аппроксимация, дающая наилучшее согласие рассчитанных магнитных моментов с экспериментальными. Использовано приближение локальной плотности [7] без учета градиентных поправок. Межатомные обменные интегралы рассчитывались по методике [8], основанной на расчете вариации функционала полной энергии по отклонению выбранной пары спинов от положения равновесия. Параметры решетки определены по данным рентгеноструктурного анализа ( $a = a=4.082 \text{ \AA}$ ,  $c=6.522 \text{ \AA}$ ). В исследуемой структуре атомы Mn занимают позиции типа  $2a(0,0,0)$  и  $2c(1/4,1/4,z_1)$ , атомы Sb – позиций типа  $2c(1/4,1/4,z_2)$  пространственной группы  $P4/nmm$ . Параметры позиций  $z_1 = 0.295$ ,  $z_2 = 0.72$  соответствуют структуре чистого  $\text{Mn}_2\text{Sb}$ . Атомы Zn предполагались равномерно распределенными по позициям Mn. Рассматривались четыре типа магнитных структур – ферромагнитная (FM), ферримагнитная (FIM) и две антиферромагнитных (AF1, AF2). Ориентация магнитных моментов марганца в структуре AF1 соответствует антиферромагнитной структуре  $\text{Mn}_2\text{As}$  (магнитные моменты атомов  $\text{Mn}_I$  и  $\text{Mn}_{II}$  из соседних слоев направлены противоположно), а структура AF2 соответствует антиферромагнитной структуре  $\text{Fe}_2\text{As}$  (магнитные моменты атомов  $\text{Mn}_I$  и  $\text{Mn}_{II}$  из соседних слоев сонаправлены) [9]. Согласно данным расчетов наименьшей энергией обладает FIM(-70840.26092233 Ry), далее следует FM(-70840.25806876 Ry), AF1(-70840.24796205 Ry) и AF2(-70840.20635749 Ry). Магнитные моменты атомов марганца составляют  $M(\text{Mn}_I) = 3.2 \mu_B$ ,  $M(\text{Mn}_{II}) = 3.76 \mu_B$  и варьируются на  $0.1\ldots 0.3 \mu_B$  по величине при изменении ориентации. Магнитные моменты атомов цинка и сурьмы не превосходят  $0.1 \mu_B$ .

Электронная структура  $Mn_{1.9}Zn_{0.1}Sb$  представлена на рис. 1 для структур FIM и AF1. Спин-поляризованная плотность электронных состояний имеет типичную многопиковую структуру, характерную для соединений 3d-металлов.

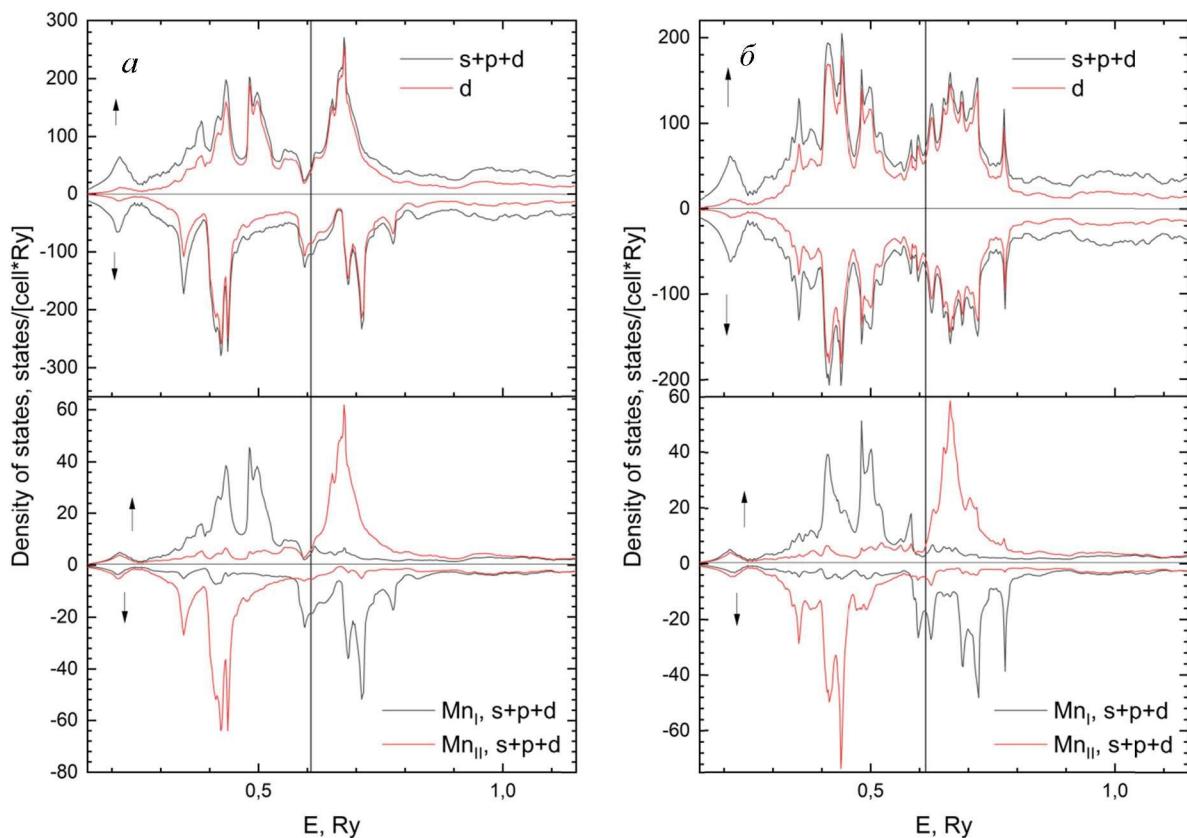


Рисунок 1. Плотность электронных состояний  $Mn_{1.9}Zn_{0.1}Sb$  для ферромагнитной (а) и антиферромагнитной типа AF1 (б) структур. Вертикальной линией обозначено положение уровня Ферми.

Основной вклад в формирование магнитных и транспортных свойств вносят d-электроны марганца. Сопоставление парциальных плотностей электронных состояний атомов марганца в FIM- и AF1-структурах указывает на существенное изменение поведения плотности состояний  $Mn_I$  в окрестности уровня Ферми, что должно существенно повлиять на межатомные обменные взаимодействия  $Mn_I$ - $Mn_I$  в рассматриваемом сплаве. Прямые расчеты межатомных обменных интегралов, проведенные для различных магнитных структур, подтверждают это предположение.

Магнитокалорические характеристики исследуемого материала определяли по набору изотермических кривых намагничивания через соотношение Maxwell'a

$$\frac{\partial S}{\partial B} = \frac{\partial M}{\partial T}.$$

Определенная таким образом температурная зависимость изменения магнитной энтропии в сплаве  $Mn_{1.9}Zn_{0.1}Sb$  приведена на рис. 2. Максимальное значение изменения магнитной энтропии наблюдается при температуре  $\sim 70$  К. В результате проведенных исследований было обнаружено, что при изменении индукции магнитного поля от 0 до 8 Тл

максимальное изменение магнитной энтропии для сплава  $Mn_{1.9}Zn_{0.1}Sb$  составляет  $\sim 2$  Дж/кг·К.

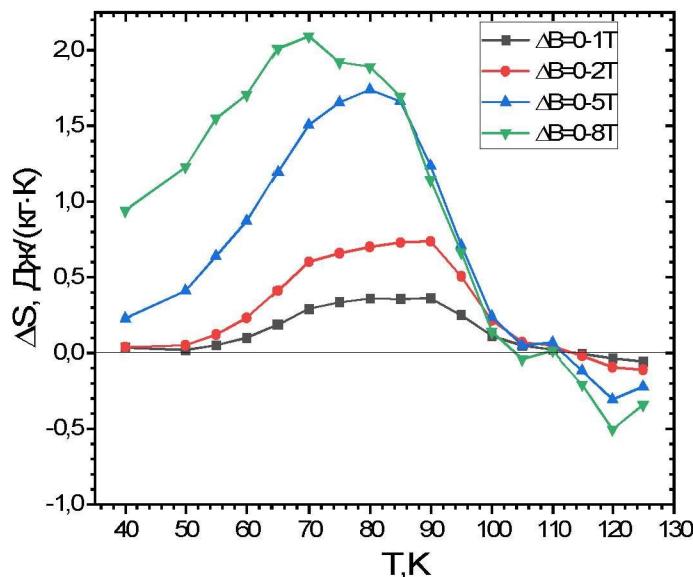


Рисунок 2. Температурная зависимость изменения магнитной энтропии в сплаве  $Mn_{1.9}Zn_{0.1}Sb$  при различных магнитных полях.

### Заключение

В результате проведенных исследований было обнаружено, что при изменении индукции магнитного поля от 0 до 8 Тесла максимальное изменение магнитной энтропии для сплава  $Mn_{1.9}Zn_{0.1}Sb$  составляет  $\sim 2$  Дж/кг·К в области 70 К. Наличие магнитного фазового перехода из ферримагнитного в антиферромагнитное состояние ( $\Phi \leftrightarrow A\Phi$ ) приводит к появлению обратного магнитокалорического эффекта. При изменении индукции магнитного поля от 0 до 8 Тесла максимальное изменение магнитной энтропии в области 120 К составляет  $\sim 0,5$  Дж/кг·К (прямой МКЭ).

### Список использованных источников:

- [1] Q. Shen [et al.] Journal of Alloys and Compounds 866 (2021) 158963.
- [2] H. Zhang [et al.] Physica B: Condensed Matter 558 (2019) 65.
- [3] В.М. Рыжковский Металлы 3 (2001) 59.
- [4] N. Pankratov [et al.] JMMM 470 (2019) 46.
- [5] J.D. Wolf [et al.] J. Appl. Phys. 32 (1961) 2584.
- [6] H. Ebert [et al.] Rep. Prog. Phys. 74 (2011) 096501.
- [7] S.H. Vosko [et al.] Phys. Rev. B. 22 (1980) 3812.
- [8] A.I. Liechtenstein [et al.] JMMM. 67 (1987) 65.
- [9] В.И. Вальков [и др.] ФНТ. 34 (2008) 53.