

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

В.И. Митюк^{1*}, М.В. Бушинский¹, Т.М. Ткаченко², В.И. Вальков³, А.В. Головчан³,
А.В. Маширов⁴, З. Суровец^{5,6} и Т. Пикула⁷

¹ГГО "НПЦ НАН Беларуси по материаловедению", ул. П. Бровки, 19, пом.5, Минск, 220072, Беларусь

²Белорусский государственный аграрный технический университет, проспект Независимости, 99, Минск, 220012 Беларусь

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

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

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

⁶Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри, 6, Дубна, 141980, Российская Федерация

⁷Люблинский Технический Университет, ул., Надбыстрицкая 38, Люблин 20-618, Польша

* e-mail: 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–ферромагнетизм. Наличие магнитного фазового перехода из ферромагнитного 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

Cu_2Sb 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 CuK_α -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 Mn_2Sb всегда содержатся зародыши фазы MnSb , что характерно и для образца $\text{Mn}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Sb}$, близкого по составу к Mn_2Sb . 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 Cu_2Sb (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 релятивистским методом Корринги-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 – позиции 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 Mn_2Sb . 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 Mn_2As (магнитные моменты атомов Mn_I и Mn_{II} из соседних слоев направлены противоположно), а структура AF2 соответствует антиферромагнитной структуре Fe_2As (магнитные моменты атомов Mn_I и 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 $\text{Mn}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Sb}$ представлена на рис. 1 для структур FIM и AF1. Спин-поляризованная плотность электронных состояний имеет типичную многопиковую структуру, характерную для соединений 3d-металлов.

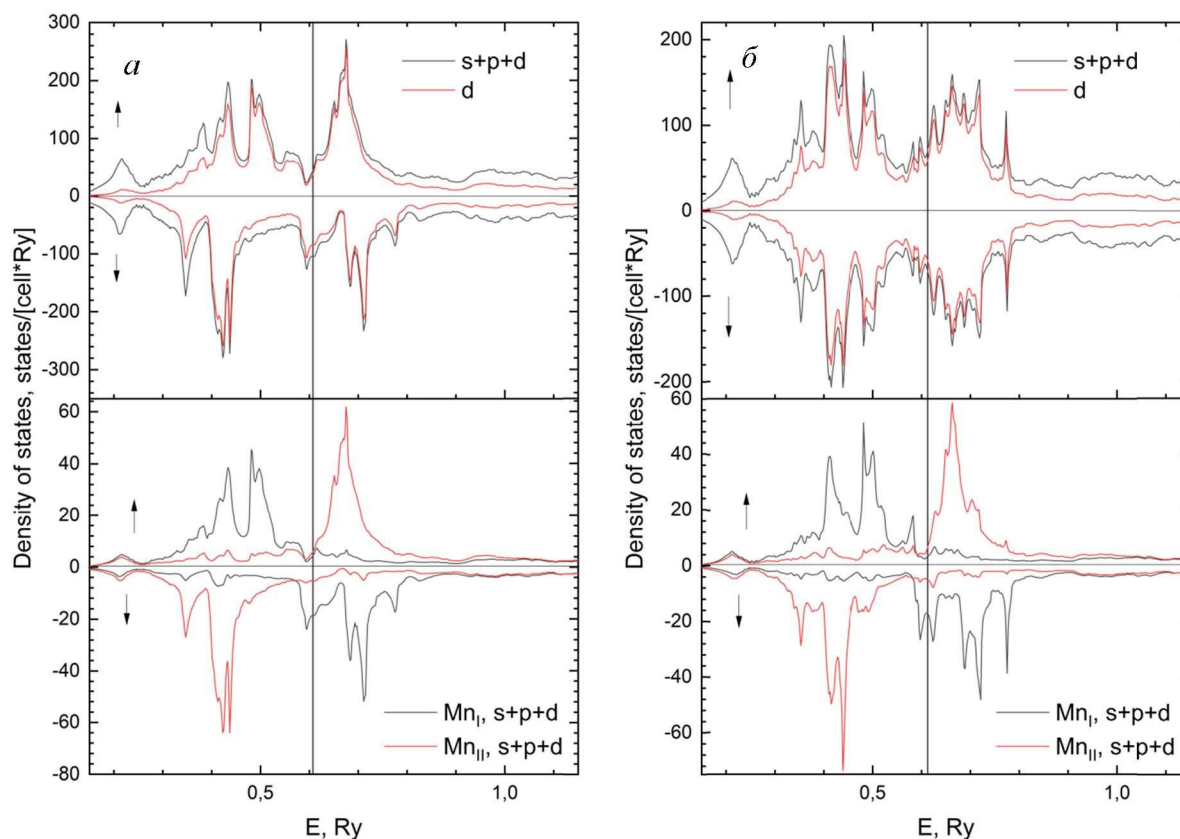


Рисунок 1. Плотность электронных состояний $\text{Mn}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Sb}$ для ферромагнитной (а) и антиферромагнитной типа AF1 (б) структур. Вертикальной линией обозначено положение уровня Ферми.

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 $\text{Mn}_I\text{-Mn}_I$ 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 Максвелла

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

Определенная таким образом температурная зависимость изменения магнитной энтропии в сплаве $\text{Mn}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Sb}$ приведена на рис. 2. Максимальное значение изменения магнитной энтропии наблюдается при температуре ~ 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 ~ 2 Дж/кг·К.

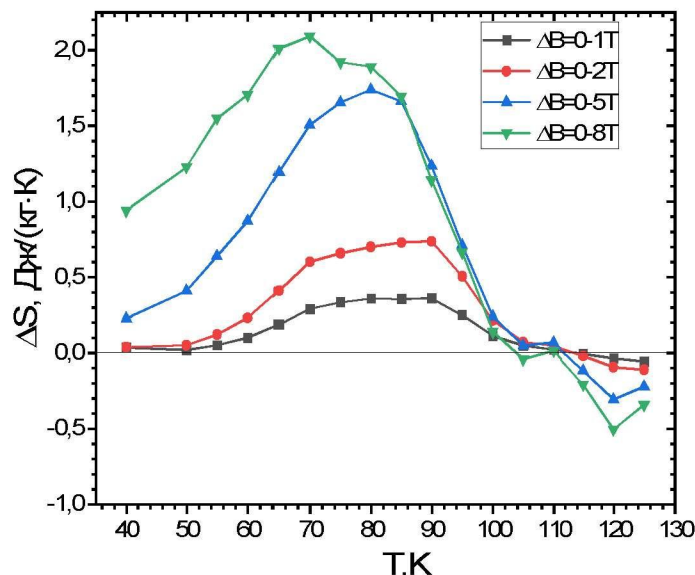


Рисунок 2. Температурная зависимость изменения магнитной энтропии в сплаве $Mn_{1.9}Zn_{0.1}Sb$ при различных магнитных полях.

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 ~ 2 Дж/кг·К в области 70 К. Наличие магнитного фазового перехода из ферромагнитного 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.