

Гурбанович А.В.¹, Гурбанович А.В.¹, Митюк В.И.¹, к.ф.-м.н.,
Ткаченко Т.М.², к.ф.-м.н., доцент,
Головчан А.В.³, к.ф.-м.н., доцент,
Вальков В.И.³, д.ф.-м.н., профессор, Сурувец З.^{4,6}, д.ф.-м.н.,
Маширов А.В.⁵, к.ф.-м.н.

¹Научно-практический центр НАН Беларуси
по материаловедению, Минск

²Белорусский государственный аграрный технический
университет, Минск

³Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина,
Донецк

⁴Институт физики Университета М. Кюри-Склодовской,
Люблин

⁵Институт радиотехники и электроники
им. В.А. Котельникова РАН, Москва

⁶Объединенный институт ядерных исследований, Дубна
**МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ
В МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ПНИКТИДАХ МАРГАНЦА**

Изучение магнитных материалов на основе пниктидов марганца стимулировано обнаруженным в них разнообразием магнитных фазовых превращений и, как следствие, высоким значением обратного магнитокалорического эффекта [1], что позволяет значительно упростить конструкцию магнитных рефрижераторов и снизить тепловые потери [2]. Перспективным для магнитного охлаждения в криогенной области температур является сплав $Mn_{2-x}Cu_xSb$, в котором переход типа “порядок – порядок” наблюдается в районе 100 К [3]. Такие переходы порядок-порядок зачастую сопровождаются обратным магнитокалорическим эффектом.

Образцы были синтезированы методом прямого сплавления. 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 10Тл. 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. Электронная структура и межатомные обменные интегралы рассчитывались полностью релятивистским ККР-ПКП методом (пакет SPRKKR v8.6 [4]).

В результате рентгеноструктурных исследований установлено, что сплав $Mn_{1.9}Cu_{0.1}Sb$ обладает тетрагональной кристаллической структурой типа Cu_2Sb (группа симметрии $P4/nmm$) с параметрами кристаллической решетки $a=4.078 \text{ \AA}$, $c=6.539 \text{ \AA}$. Измерения намагниченности показали, что при охлаждении ниже 100 K образец испытывает фазовый переход.

Для расчета кристаллического потенциала использовалось приближение атомных сфер. Для обменно-корреляционной энергии выбрана аппроксимация, дающая наилучшее согласие рассчитанных магнитных моментов с экспериментальными. Использовано приближение локальной плотности без учета градиентных поправок. Межатомные обменные интегралы рассчитывались по методике, основанной на расчете вариации функционала полной энергии по отклонению выбранной пары спинов от положения равновесия. Параметры решетки определены по данным рентгеноструктурного анализа ($a=4.078 \text{ \AA}$, $c=6.539 \text{ \AA}$). 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 $z_1=0.2897$, $z_2=0.7207$ соответствуют структуре чистого Mn_2Sb . Атомы Cu 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). Согласно данным расчетов, наименьшей энергией обладает FIM(-70727.47111598 Ry), далее следует FM(-70727.46506323 Ry), AF1(-70727.46152557 Ry) и AF2(-70727.41038789 Ry). Магнитные моменты атомов марганца составляют $M(Mn_I)=3.2 \mu_B$, $M(Mn_{II})=3.76 \mu_B$ и варьируются на $0.1-0.3 \mu_B$ по величине при изменении ориента-

ции. Магнитные моменты атомов меди и сурьмы не превосходят $0,2 \mu_B$.

Спин-поляризованная плотность электронных состояний имеет типичную многопиковую структуру, характерную для соединений 3d-металлов. 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.

В результате проведенных исследований было обнаружено, что при изменении магнитного поля от 0 до 10 Тесла максимальное изменение магнитной энтропии для сплава $Mn_{1,9}Cu_{0,1}Sb$ составляет ~ 2 Дж/кг·К. Установлено наличие относительно резкого уменьшения намагниченности в области 100К, 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, в отличие от ряда других соединений, сохраняется в магнитных полях вплоть до 10 Тесла, что делает перспективным использование $Mn_{1,9}Cu_{0,1}Sb$ в качестве рабочего тела для магнитных рефрижераторов.

Список использованных источников

1. Shen Q., Batashev I., Zhang F. et al. // Journal of Alloys and Compounds. 2021. V. 866. P. 158963. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158963>.
2. Zhang H., Gimaev R., Kovalev B. et al. // Physica B: Condensed Matter. 2019. V.558. P.65. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.01.035>
3. Matsumoto Y., Matsubayashi K., Uwatoko Y. et al. // AIP Conf.Proc. 2015. V. 1763. P. 020005. <https://doi.org/10.1063/1.4961338>
4. Вальков В.И., Головчан А.В. // ФНТ. 2008. Т.34. №1. С. 53.