

МАГНИТНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В СПЛАВЕ (Mn,Fe)₂(P,Si)

Каманцев А.П., Коледов В.В., Шавров В.Г.

ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН, Москва, Россия, kaman4@gmail.com

Соединения на основе Mn представляют большую группу магнитокалорических материалов с потенциалом для использования в технологии магнитного охлаждения. Подробный обзор свойств соединений на основе Mn был представлен в [1]. В 2002 году, были представлены новые соединения Mn-Fe-P-As [2]. Данные сплавы обладают кристаллической структурой типа Fe₂P пространственной группы R $\bar{6}2m$ [2]. Регулируя соотношение P/As, точку Кюри T_C в них можно изменять в широком диапазоне температур от 150 до 335 K, например, MnFeP_{0.5}As_{0.5} имеет $T_C = 280$ K и изменение магнитной энтропии $\Delta S = 25$ Дж/(кг·K) в поле 20 кЭ [3]. Небольшое изменение в соотношении P/As значительно сдвигает точку Кюри и уменьшает ΔS , например, в MnFeP_{0.45}As_{0.55} [4]: $T_C = 306$ K и $\Delta S = 13$ Дж/(кг·K) в 20 кЭ. Другой интересной группой соединений на основе Mn являются сплавы Mn-Fe-P-Si [5]. Они демонстрируют магнитокалорическое поведение аналогичное Mn-Fe-P-As, однако, их главное преимущество состоит в отсутствии токсичных элементов (As) в их составе.

Образец Mn_{1.22}Fe_{0.73}P_{0.47}Si_{0.53} был получен методом твердофазной реакции [6]. Исходные компоненты сплава размалывались в течение 10 часов, затем спрессовывались в таблетки, которые запаивались в кварцевые ампулы в атмосфере аргона под давлением 200 мбар. Термообработка проводилась при 1373 K в течение 40 часов с последующей закалкой в воду. Перед проведением измерений образцы 5 раз нагревались/охлаждались, т.е. проводилось термоциклирование через фазовый переход (ФП). Измерения намагниченности выполнялись на вибрационном магнитометре Quantum Design (рис. 1а). Эксперименты по дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в нулевом магнитном поле проводились на коммерческой установке TA Q2000 (рис. 1б).

На рис. 1а представлена намагниченность образца в зависимости от температуры в магнитных полях от 0,5 до 20 кЭ. Сдвиг температуры ФП по полю равен $\sigma = dT/dH = 0,35$ K/кЭ, а точка Кюри при нагреве $T_C = 313$ K в низком поле. Полная ширина гистерезиса на половине максимума пика теплоемкости в нулевом магнитном поле составляет 3,0 K (рис. 1б). Интегрируя пик теплоемкости на полувысоте получаем, что скрытая теплота ФП в Mn_{1.22}Fe_{0.73}P_{0.47}Si_{0.53} составляет $\lambda = 5800$ Дж/кг.

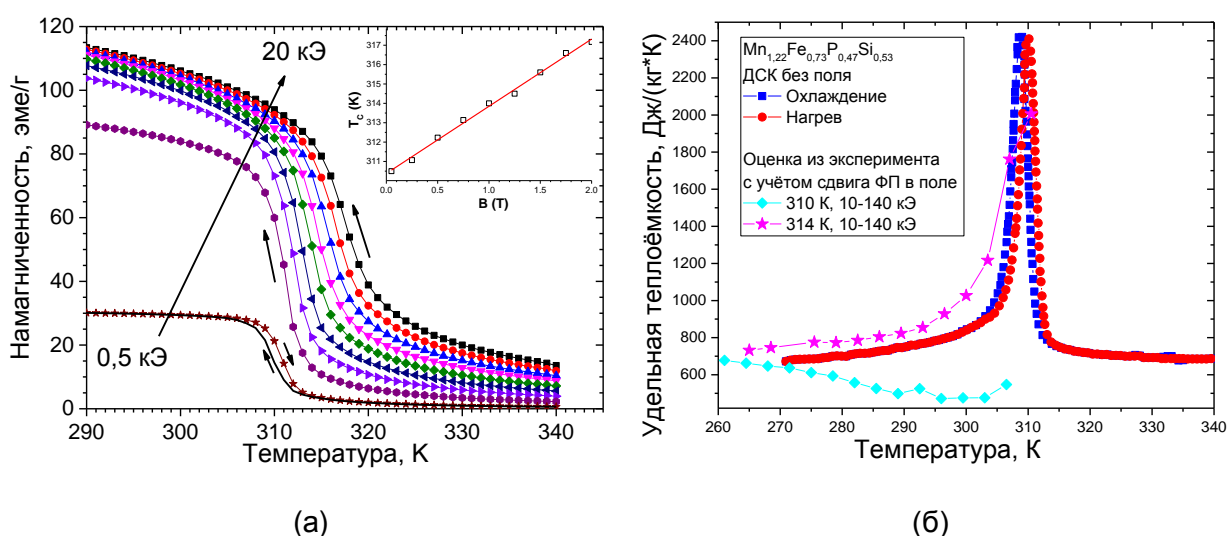


Рисунок 1 - а) Намагниченность образца Mn_{1.22}Fe_{0.73}P_{0.47}Si_{0.53} в зависимости от температуры (при нагреве, кроме $H = 0,5$ кЭ) в различных магнитных полях (0,5 кЭ, а затем от 2,5 до 20 кЭ с шагом 2,5 кЭ), на вставке показана зависимость температуры ФП от поля (масса образца 2 мг). б) Удельная теплоёмкость образца Mn_{1.22}Fe_{0.73}P_{0.47}Si_{0.53}, полученная методом ДСК (масса образца 30 мг), на вставке результат оценки удельной теплоёмкости из экспериментальных данных в магнитном поле.

Исследования магнитокалорического эффекта (МКЭ) проводились в полях Биттеровском магнита до 140 кЭ в Лаборатории сильных магнитных полей и низких температур, г. Вроцлав, Польша. Эксперименты по одновременному измерению адиабатического изменения температуры ΔT и изотермического тепла ΔQ в магнитном поле проводились по методике, описанной в [7]. Скорость изменения магнитного поля составляла 2 кЭ/сек. Температура измерялась при помощи платиновых терморезисторов РТ-1000. Перед экспериментом была измерена кривая релаксации, и постоянная времени составила ~ 800 сек, что значительно больше, чем длительность включения/выключения магнитного поля. На образце 1 массой $m_1 = 2,340$ г измерялся ΔT -эффект. Образец 2 массой $m_2 = 0,231$ г приклеивался к вольфрамовому блоку массой $m_b = 10,451$ г ($m_b/m_2 = 45,2$). Расчёт ΔQ -эффекта проводился по формуле

$$\Delta Q = -\frac{m_b}{m_2} \cdot C_b \cdot \Delta T_b, \quad (1)$$

где ΔT_b - изменения температуры блока, C_b - удельная теплоемкость блока.

Максимальное значение адиабатического МКЭ, полученного на образце $Mn_{1,22}Fe_{0,73}P_{0,47}Si_{0,53}$, составляет $\Delta T = 8,2$ К в поле $H = 140$ кЭ при $T_0 = 314$ К (рис. 2а) [8]. Теоретически вблизи точки Кюри $\Delta T \sim H^{2/3}$ [9]. Для проверки этого соотношения зависимости $\Delta T(H)$ были построены в логарифмических координатах (рис. 2б), и на них можно выделить два линейных участка: 10-40 кЭ и 50-140 кЭ. На участке 10-40 кЭ по наклону прямой получены значения показателя степени зависимости ΔT от H : $\phi = 0,72$.. $1,59$ и $\phi = 2,40$ в отдельном эксперименте. На участке 50-140 кЭ получено: $\phi = 0,29$.. $0,62$ и $\phi = 0,59$ в отдельном эксперименте (рис. 2б). Таким образом, закон 2/3 для $Mn_{1,22}Fe_{0,73}P_{0,47}Si_{0,53}$ приближённо выполняется лишь при $T_0 = 314$ К в полях от 50 кЭ. Это объясняется тем, что $Mn_{1,22}Fe_{0,73}P_{0,47}Si_{0,53}$ в точке Кюри демонстрирует ФП 1-го рода (рис. 1б) с довольно узким гистерезисом, а закон 2/3 выводился для ФП 2-го рода [9].

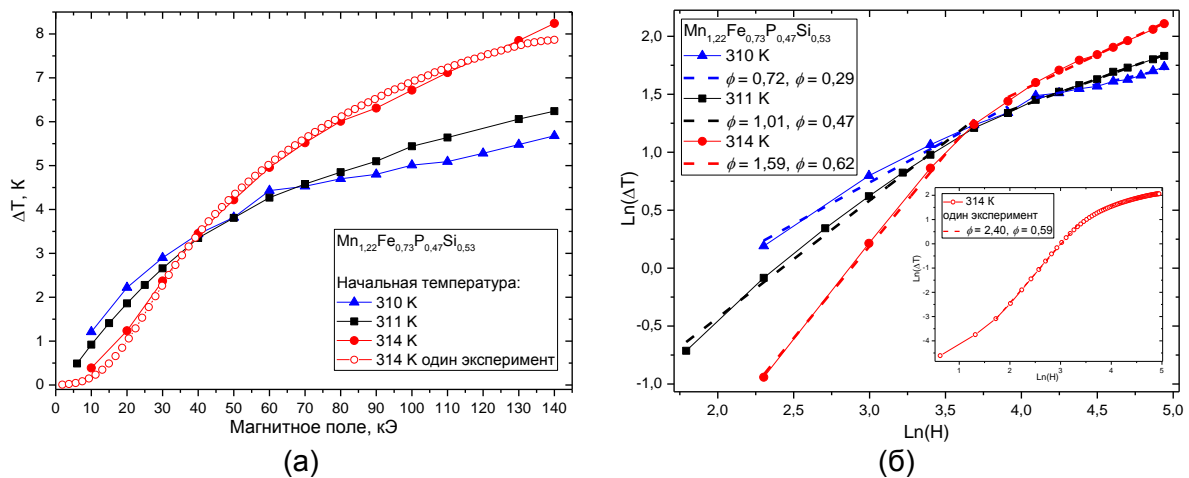


Рисунок 2 - а) Адиабатическое изменение температуры ΔT в $Mn_{1,22}Fe_{0,73}P_{0,47}Si_{0,53}$ в зависимости от магнитного поля при разных начальных температурах. б) Зависимость ΔT от магнитного поля в логарифмических координатах. Во вставке – отдельный эксперимент в логарифмических координатах.

Максимальное значение квазиизотермического МКЭ, полученное на $Mn_{1,22}Fe_{0,73}P_{0,47}Si_{0,53}$, составляет $\Delta Q = -6030$ Дж/кг в поле $H = 140$ кЭ при $T_0 = 314$ К (рис 3а). Учитывая, что диссипативные эффекты в эксперименте слабы и $\Delta Q = \Delta S \cdot T$, можно считать, что $\Delta Q \sim H^n$. Построим зависимости $\Delta Q(H)$ в логарифмических координатах для определения n (рис 3б). Показатели степени оказались следующие $n(310 \text{ K}) = 0,66$ и $n(314 \text{ K}) = 0,50$. В работе [10] показано, что по теории среднего поля в сплавах с редкоземельными элементами в точке Кюри $\Delta S \sim \Delta T \sim H^{2/3}$, однако там же отмечается, что для зонных магнетиков будет выполняться соотношение $\Delta S \sim H^{1/2}$, как в Ni [11]. Таким образом, ΔQ в $Mn_{1,22}Fe_{0,73}P_{0,47}Si_{0,53}$ при температуре ниже ФП подчиняется закону 2/3 как магнетики из редкоземельных элементов, а немного выше ФП – закону 1/2, что типично для зонных магнетиков.

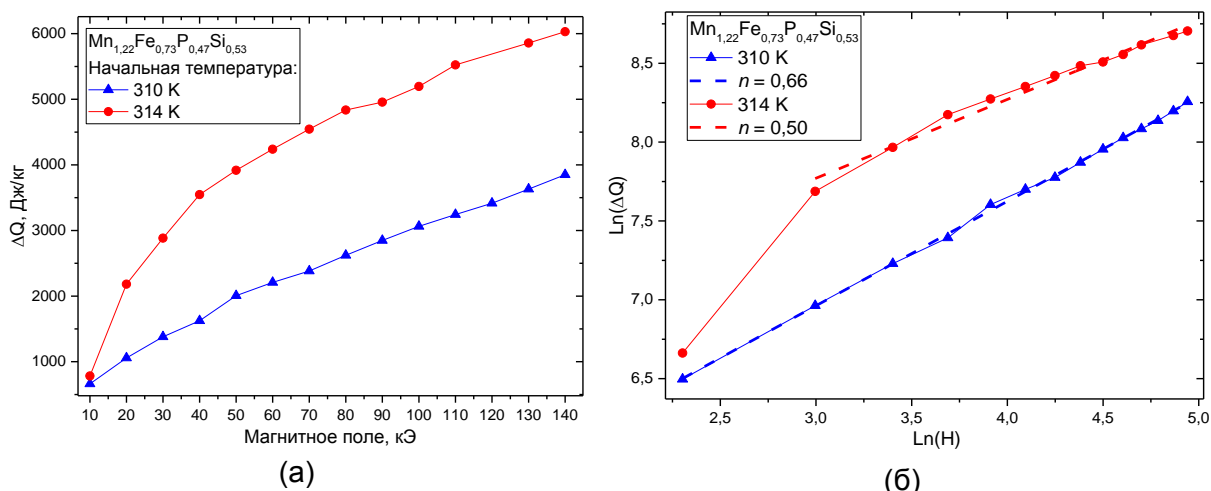


Рисунок 3 - а) Изотермическое тепло ΔQ (по модулю) переданное из образца $Mn_{1.22}Fe_{0.73}P_{0.47}Si_{0.53}$ в вольфрамовый блок в зависимости от магнитного поля при разных начальных температурах, и б) то же в логарифмических координатах.

Одновременное измерение ΔT и ΔQ - эффектов позволяет провести оценку для удельной теплоёмкости $Mn_{1.22}Fe_{0.73}P_{0.47}Si_{0.53}$ вблизи ФП по формуле

$$\tilde{C} \approx -\frac{\Delta Q}{\Delta T}. \quad (2)$$

Рассчитанные значения \tilde{C} (с учётом сдвига ФП в магнитном поле $\sigma = 0,35$ К/кЭ) представлены на рис. 16. Значения \tilde{C} , полученные из данных для $T_0 = 314$ К, с хорошей точностью (10-15%) ложатся на кривую удельной теплоёмкости образца в нулевом поле, снятую методом ДСК. Значения \tilde{C} , полученные из данных для $T_0 = 310$ К, не ложатся на кривую ДСК. Это объясняется тем, что при 310 К образец находится в переходной области между ФМ и ПМ фазами, поэтому ΔQ -эффект при включении магнитного поля возникает за счёт лишь магнитного упорядочения, а пик на кривой ДСК возникает вследствие перестройки структуры кристаллической решетки.

Таким образом, подробная расшифровка магнитокалорических свойств может быть использована для получения более фундаментальных характеристик ФП.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-08-01434.

Литература

- [1] Brück E. et al. //International journal of refrigeration. – 2008. – Т. 31. – № 5. – С. 763-770.
- [2] Tegus O. et al. //Nature. – 2002. – Т. 415. – №. 6868. – С. 150.
- [3] Brück E. et al. //Physica B: Condensed Matter. – 2003. – Т. 327. – №. 2-4. – С. 431-437.
- [4] Brück E. et al. //Journal of magnetism and magnetic materials. – 2005. – Т. 290. – С. 8-13.
- [5] Dung N. H. et al. //Applied Physics Letters. – 2011. – Т. 99. – №. 9. – С. 092511.
- [6] Yibole H. et al. //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2014. – Т. 47. – № 7. – С. 075002.
- [7] Kamantsev A.P. et al. // Journal of Applied Physics. – 2015. – V. 117. – №. 16. – P. 163903.
- [8] Guillou F. et al. // IEEE Transactions on Magnetics. – 2015. – V. 51. – №. 11. – P. 2503904.
- [9] Белов К. П. Магнитотепловые явления в редкоземельных магнетиках. – Наука, 1990.
- [10] Oesterreicher H., Parker F.T. //Journal of Applied Physics. – 1984. – Т. 55. – №. 12. – С. 4334-4338.
- [11] Kouvel J.S. et al. //Physical Review. – 1964. – Т. 136. – №. 6A. – С. A1626.