

К 90-ЛЕТИЮ
ВЛАДИМИРА ГРИГОРЬЕВИЧА ШАВРОВА

УДК 537.622;537.638.5

МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
СПЛАВА $Mn_{1,9}Cu_{0,1}Sb$

© 2023 г. В. И. Митюк^{a,*}, Адам В. Гурбанович^a, Антон В. Гурбанович^a, Т. М. Ткаченко^b,
В. И. Вальков^c, А. В. Головчан^c, А. В. Маширов^d, З. Суворец^{e,f}

^a Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,
ул. Петруся Бровки, 19, пом. 5, Минск, 220072 Республика Беларусь

^b Белорусский государственный аграрный технический университет,
проспект Независимости, 99, Минск, 220012 Республика Беларусь

^c Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина,
ул. Р. Люксембург, 72, Донецк, 283050 Российская Федерация

^d Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
ул. Моховая, 11, стр. 7, Москва, 125009 Российская Федерация

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

^f Институт физики, Университет им. Марии Кюри-Склодовской,
пл. Марии Кюри-Склодовской, 1, Люблин, 20-031 Польша

*E-mail: mitsiuk@physics.by

Поступила в редакцию 13.09.2022 г.

После доработки 07.10.2022 г.

Принята к публикации 12.10.2022 г.

Исследованы магнитные и магнитокалорические характеристики сплава $Mn_{1,9}Cu_{0,1}Sb$. 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 10 Тл.

DOI: 10.31857/S0033849423040095, EDN: PFWZCE

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 $Mn_{2-x}Cu_xSb$, в которой переход типа “порядок—порядок” наблюдается в районе 100 К [3–6].

Цель данной работы — исследование структурных, магнитных и магнитокалорических характеристик сплава $Mn_{1,9}Cu_{0,1}Sb$.

1. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования магнитокалорических свойств данной системы нами на первом этапе был синте-

зирован образец $Mn_{1,9}Cu_{0,1}Sb$ 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 цинк-содержащих пниктидов марганца [7], оптимизированная в процессе работы для исследуемых объектов. Образец $Mn_{1,9}Cu_{0,1}Sb$ получали методом прямого сплавления взятых в необходимых рассчитанных количествах и тщательно перемешанных мелко-дисперсных порошков марганца, меди, сурьмы. Фазовый состав и параметры элементарной кристаллической ячейки определены при комнатной температуре методом рентгеноструктурного анализа с использованием $CuK\alpha$ -излучения. Для определения изотермического изменения энтропии в области фазового перехода были проведены измерения намагниченности в статических полях до 10 Тл. Магнитокалорические характеристики рассчитывались косвенным методом на основе термодинамических соотношений Максвелла.

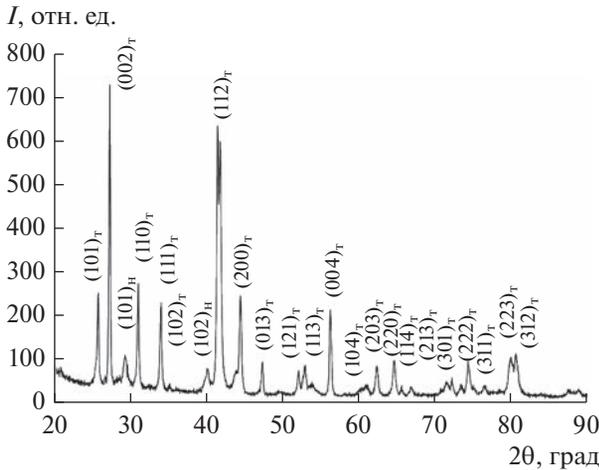


Рис. 1. Дифрактограмма сплава $Mn_{1.9}Cu_{0.1}Sb$.

В результате рентгеноструктурных исследований синтезированного образца 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 $a = 4.078 \text{ \AA}$, $c = 6.539 \text{ \AA}$. Дифрактограмма сплава $Mn_{1.9}Cu_{0.1}Sb$, полученная при комнатной температуре в диапазоне углов $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, представлена на рис. 1.

Рентгенофазовый анализ показал, что сплав $Mn_{1.9}Cu_{0.1}Sb$ не является строго однофазным – он содержит небольшое количество ($\approx 5...7\%$) гексагональной никель-арсенидной фазы. Известно [8], что в матрице Mn_2Sb всегда содержатся зародыши фазы $MnSb$, что характерно и для образца $Mn_{1.9}Cu_{0.1}Sb$, близкого по составу к Mn_2Sb . Видно, что на рентгенограмме сплава при комнатной температуре (см. рис. 1) наряду с рефлексами основной тетрагональной фазы присутствуют рефлексы гексагональной фазы слабой интенсивности.

Результаты измерений удельной намагниченности исследуемых составов представлены на рис. 2. Магнитные измерения были проведены на поликристаллических образцах по индукционной методике на вибрационном магнитометре (VSM) фирмы Cryogenic Limited.

Как видно из рис. 2, при охлаждении ниже 100 К намагниченность образца уменьшается, что согласно литературным данным по магнитным фазовым переходам в сплавах на основе Mn_2Sb [16] соответствует фазовому переходу из ферримагнитного в антиферромагнитное состояние ($\Phi \leftrightarrow A\Phi$). Такие переходы порядок-порядок зачастую сопровождаются обратным магнитокалорическим эффектом [9].

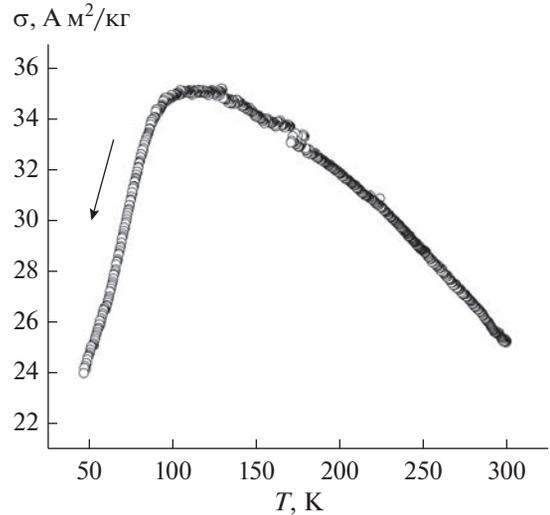


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности сплава $Mn_{1.9}Cu_{0.1}Sb$ в магнитном поле 1 Тл при охлаждении.

Электронная структура и межатомные обменные интегралы рассчитывались полностью релятивистским методом Корринги–Кона–Ростокера (пакет SPRKKR v8.6 [10, 11]) 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 [12] без учета градиентных поправок. Межатомные обменные интегралы рассчитывались по методике [13], 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

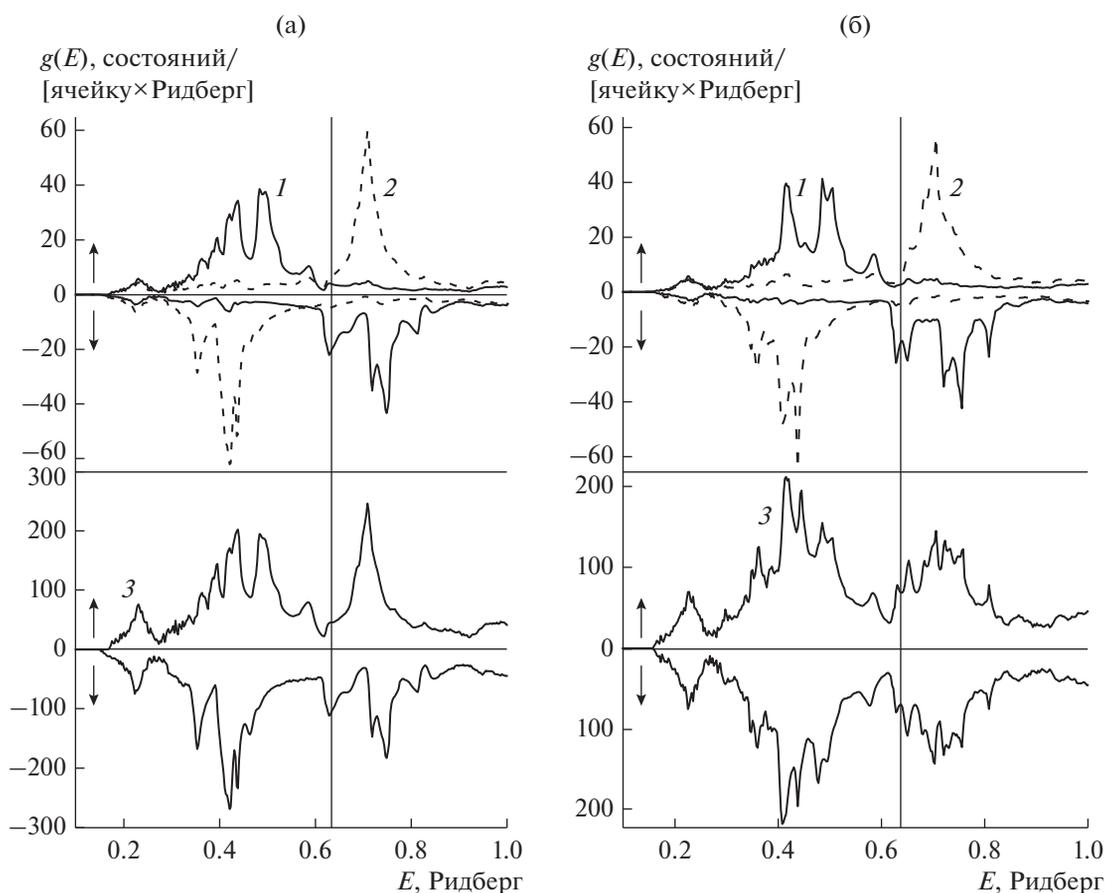


Рис. 3. Плотность электронных состояний $g(E)$ в $\text{Mn}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Sb}$ для ферримагнитной (а) и антиферромагнитной (б) структур (кривая 1 – плотность состояний d -электронов Mn_I , 2 – плотность состояний d -электронов Mn_{II} , 3 – полная плотность состояний); вертикальной линией обозначено положение уровня Ферми.

Mn_I и Mn_{II} из соседних слоев сонаправлены) [14]. Согласно данным расчетов наименьшей энергией обладает FIM ($-70727.47111598 \text{ Ry}$), далее следует FM ($-70727.46506323 \text{ Ry}$), AF1 ($-70727.46152557 \text{ Ry}$) и AF2 ($-70727.41038789 \text{ Ry}$). Магнитные моменты атомов марганца составляют $M(\text{Mn}_I) = 3.2\mu_B$, $M(\text{Mn}_{II}) = 3.76\mu_B$ и варьируются на $0.1 \dots 0.3\mu_B$ по величине при изменении ориентации. Магнитные моменты атомов меди и сурьмы не превосходят $0.2\mu_B$.

Электронная структура $\text{Mn}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Sb}$ представлена на рис. 3 для структур FIM и AF1. 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 $\text{Mn}_I\text{--Mn}_I$ в рассматриваемом сплаве. Прямые расчеты межатомных обменных интегралов, проведенные для различных магнитных структур, подтверждают это предположение (рис. 4, табл. 1).

Магнитокалорические характеристики исследуемого материала определяли по набору изотермических кривых намагничивания (рис. 5) через соотношение Максвелла

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

Определенная таким образом температурная зависимость изменения магнитной энтропии в сплаве $\text{Mn}_{1.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Sb}$ приведена на рис. 6. Максимальное значение изменения магнитной энтропии наблюдается при температуре $\sim 70 \text{ K}$.

В результате проведенных исследований было обнаружено, что при изменении магнитного поля от 0 до 10 Тл максимальное изменение маг-

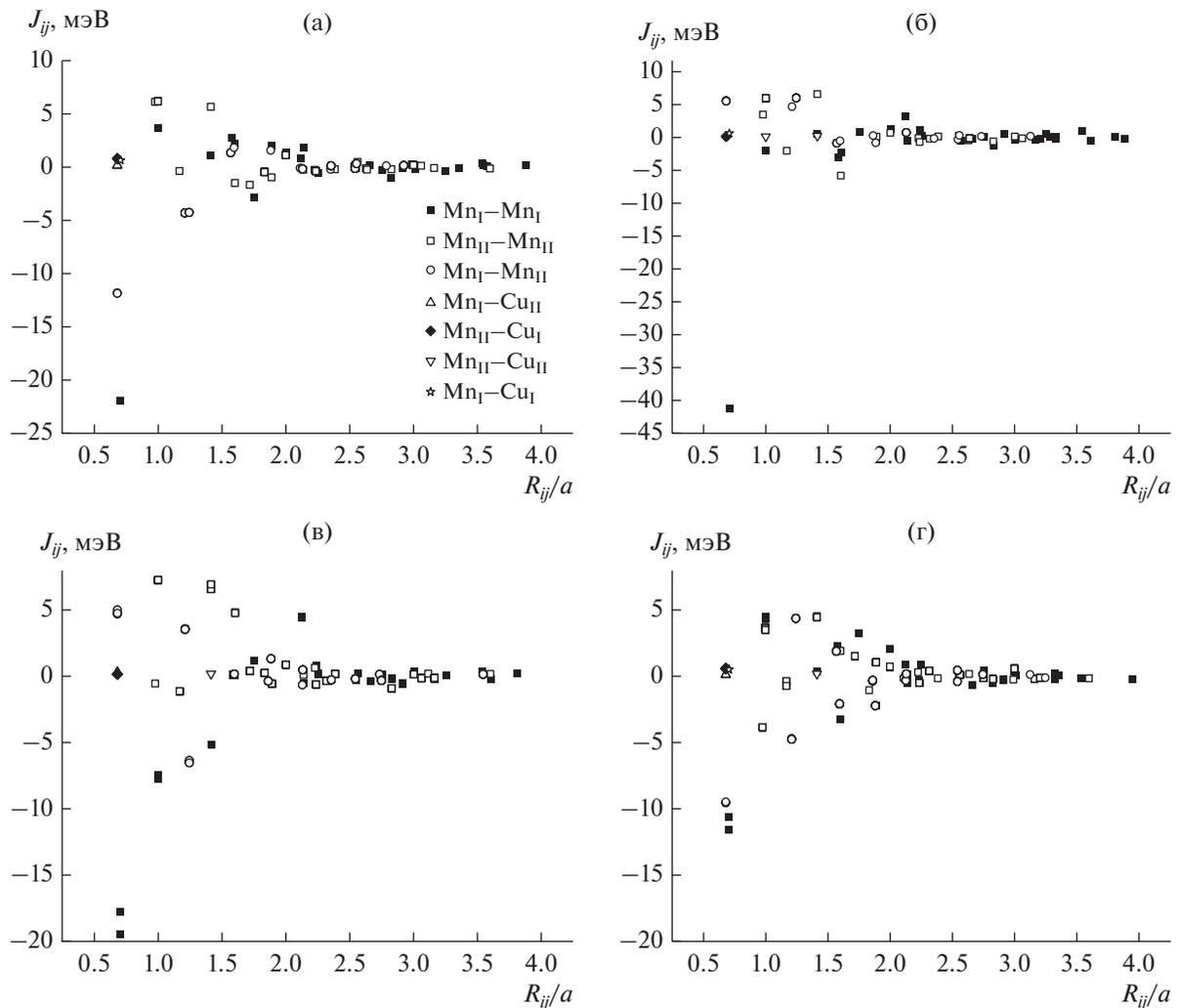


Рис. 4. Зависимость межатомных обменных интегралов J_{ij} в $Mn_{1,9}Cu_{0,1}Sb$ от расстояния R_{ij}/a для рассмотренных магнитных структур: FM (а), FIM (б), AF1 (в), AF2 (г).

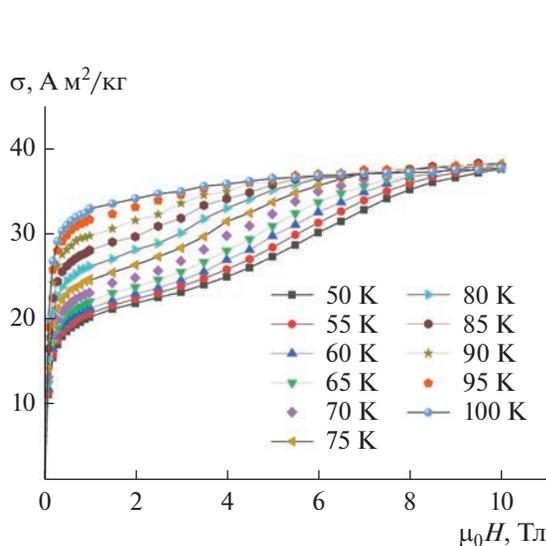


Рис. 5. Полевые зависимости намагниченности образца $Mn_{1,9}Cu_{0,1}Sb$ при изменении индукции магнитного поля от 0 до 10 Тл.

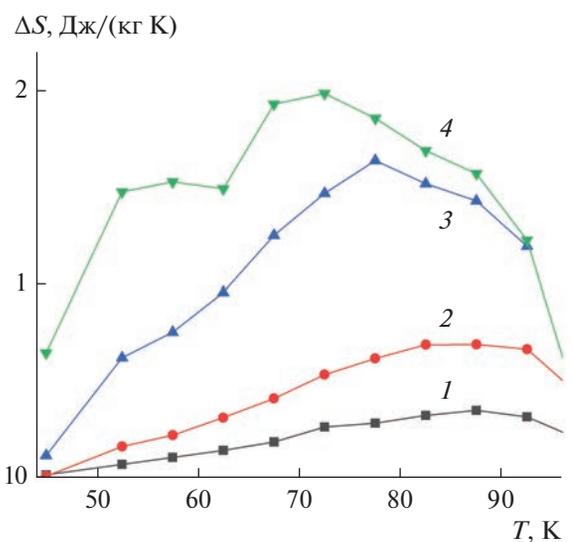


Рис. 6. Зависимость изменения магнитной энтропии в сплаве $Mn_{1,9}Cu_{0,1}Sb$ при различных магнитных полях: $\Delta B = 0 \dots 1$ (1), $0 \dots 2$ (2), $0 \dots 5$ (3), $0 \dots 10$ Тл (4).

Таблица 1. Влияние параметров решетки и типа магнитной структуры на межатомные обменные взаимодействия J_{ij} при различных значениях параметров a и c

Структура	R_{ij}/a	J_{ij} , мЭВ							
		$a = 4.078 \text{ \AA},$ $c = 6.539 \text{ \AA}$				$a = 4.05 \text{ \AA},$ $c = 6.494 \text{ \AA}$		$a = 4.0 \text{ \AA},$ $c = 6.414 \text{ \AA}$	
		FM	FIM	AF1	AF2	FIM	AF1	FIM	AF1
Mn _I –Mn _{II}	0.682	–11.9	5.6	5.1	–9.5	6.4	5.6	6.7	6.5
Mn _I –Mn _I	0.707	–21.9	–41.3	–19.5	–11.6	–36.9	–17.1	–31.2	–18.8
Mn _{II} –Mn _{II}	0.977	6.1	3.5	–0.5	–3.8	4.2	–0.8	6.3	–2.3
Mn _I –Mn _I	1.0	3.7	–2.0	–7.3	4.4	–2.2	–7.4	–1.5	7.5
Mn _{II} –Mn _{II}	1.0	6.2	6.0	7.2	3.6	5.9	7.3	5.9	–6.4
Mn _I –Mn _{II}	1.211	–4.3	4.7	3.6	–4.7	4.1	3.2	3.2	2.6
Mn _I –Mn _{II}	1.244	–4.3	6.0	–6.5	4.4	6.2	–7.0	6.2	–8.0
Mn _{II} –Mn _{II}	1.414	5.6	6.6	6.6	4.5	7.3	7.4	8.5	8.9
									–8.7*

Примечание. Сравнение полных энергий магнитных структур при основных параметрах кристаллической решетки ($a = 4.078 \text{ \AA}$, $c = 6.539 \text{ \AA}$) показывает, что основным магнитным состоянием является ферримагнитное (FIM), а остальные состояния лежат выше по энергии на 90 (FM), 134 (AF1) и 779 мЭВ (AF2) соответственно (табл. 1). *При большом сжатии в структуре AF1 обнаружено “расщепление” обменного взаимодействия Mn_I–Mn_{II}, являющееся признаком негеизенберговской зависимости обмена от взаимной ориентации спинов.

нитной энтропии для сплава Mn_{1,9}Cu_{0,1}Sb составляет ~2 Дж/кг К.

ных исследований (проект № Т20Р-204) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-58-00059).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных экспериментальных исследований 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 ($\Phi \leftrightarrow \text{AF}$) приводит к появлению обратного магнитокалорического эффекта, который, в отличие от ряда других соединений [15], сохраняется в магнитных полях вплоть до 10 Тл, что делает перспективным использование Mn_{1,9}Cu_{0,1}Sb в качестве рабочего тела для магнитных рефрижераторов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаменталь-

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shen Q., Batashev I., Zhang F. et al. // J. Alloys Compound. 2021. V. 866. Article No. 158963. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158963>
2. Zhang H., Gimaev R., Kovalev B. et al. // Physica B: Cond. Matt. 2019. V. 558. P. 65. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.01.035>
3. Рыжковский В.М. // Металлы. 2001. № 3. С. 59.
4. Zhang Y.Q., Zhang Z.D., Xiong D.K. et al. // J. Appl. Phys. 2003. V. 94. № 7. P. 4726. <https://doi.org/10.1063/1.1608468>
5. Matsumoto Y., Orihashi H., Matsubayashi K. et al. // IEEE Trans. 2014. V. MAG-50. № 1. Pt. 1. Article No. 1000704. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2013.2279536>
6. Matsumoto Y., Matsubayashi K., Uwatoko Y. et al. // AIP Conf. Proc. 2015. V. 1763. № 2. P. 020005. <https://doi.org/10.1063/1.4961338>
7. Pankratov N.Yu., Mitsiuk V.I., Ryzhkovskii V.M., Nikitin S.A. // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 470. P. 46. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.06.035>
8. Wolf J.D., Hanlon J.E. // J. Appl. Phys. 1961. V. 32. № 12. P. 2584. <https://doi.org/10.1063/1.1728358>

9. Митюк В.И., Римский Г.С., Коледов В.В. и др. // ФТТ. 2021. Т.63. № 12. С. 2082.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2021.12.51669.153-2>
10. Ebert H., Kodderitzsch D., Minar J. Munich SPRKKR package, version 8.6. 41 p. München: Ludwig-Maximilians Universität, 2010 <https://www.ebert.cup.uni-muenchen.de/sprkkkr>.
11. Ebert H., Kodderitzsch D., Minar J. // Rep. Prog. Phys. 2011. V. 74. № 9. Article No. 096501.
12. Vosko S.H., Wilk L. // Phys. Rev. B. 1980. V. 22. № 8. P. 3812.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.22.3812>
13. Liechtenstein A.I., Katsnelson M.I., Antropov V.P., Gubanov V.A. // J. Magn. Magn. Mater. 1987. V. 67. P. 65.
[https://doi.org/10.1016/0304-8853\(87\)90721-9](https://doi.org/10.1016/0304-8853(87)90721-9)
14. Вальков В.И., Головчан А.В. // ФНТ. 2008. Т. 34. № 1. С. 53.
15. Королев К.А., Сиваченко А.П., Грибанов И.Ф. и др. // Челябинский физ.-мат. журн. 2020. Т. 5. № 4. С. 569.
<https://doi.org/10.47475/2500-0101-2020-15416>
16. Рыжковский В.М., Глазков В.П., Гончаров В.С. и др. // ФТТ. 2002. Т. 44. № 12. С. 2178.