

PACS: 75.30.Kz, 75.50.Cc, 75.60.Ej

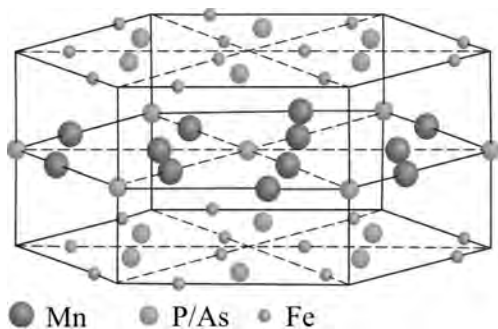
В.И. Вальков, Д.В. Варюхин, И.Ф. Грибанов, Б.М. Тодрис,  
А.П. Сиваченко

### ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА МАГНИТОСТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина  
E-mail: valkov@dpms.fti.ac.donetsk.ua

*Приведены результаты экспериментальных исследований воздействия гидростатического давления до 1.5 kbar на спонтанные и индуцированные магнитным полем магнитные фазовые переходы первого рода в сплавах системы  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$ . Обнаружены немонотонная зависимость намагниченности насыщения от концентрации железа и слабая чувствительность магнитных характеристик к давлению. Для образцов с  $x \leq 0.5$  ферромагнитная фаза реализуется только при конечных значениях внешнего магнитного поля. Сделан вывод об антиферромагнитном характере низкотемпературного состояния этих образцов.*

Интерес к всестороннему изучению физико-химических характеристик железомарганцевых пниктидов, в частности сплавов системы  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{1-y}P_y$ , обусловлен перспективой использования их в качестве рабочих материалов для магнитных рефрижераторов. Это связано с обнаруженным недавно в некоторых из них гигантским магнитокалорическим эффектом (МКЭ), сопутствующим индуцированному магнитным полем переходу из парамагнитного (ПМ) в ферромагнитное (ФМ) состояние [1]. Такое индуцирование порождает большое изменение энтропии и соответственно резкое увеличение калорических эффектов, ассоциируемых с упорядочением и разупорядочением магнитных моментов [1,2]. Магнитные охлаждающие устройства на базе индуцированных магнитных фазовых переходов рассматриваются в настоящее время как эффективная экологически чистая замена существующих парогазовых компрессионных холодильников, работающих в области комнатных температур. Перспективным является применение этих устройств для получения и хранения жидкого водорода, что связано с глобальными планами ускоренного развития водородной энергетики и замены углеводородных энергоносителей на водород. Эффективное решение задачи магнитного охлаждения до низких температур требует наличия ряда рабочих материалов с

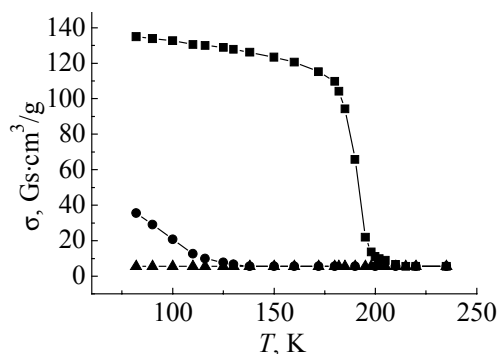


**Рис. 1.** Гексагональная кристаллическая структура типа  $\text{Fe}_2\text{P}$  (пространственная группа  $P\bar{6}2m$ ). Катионы занимают пирамидальные ( $3g$ ) и тетраэдрические ( $3f$ ) позиции, анионы – позиции  $2c$  (As) и  $1b$  (P)

разными температурами индуцируемых магнитных фазовых переходов, сопровождающихся гигантским МКЭ. Исследованию такого типа материалов посвящена настоящая работа.

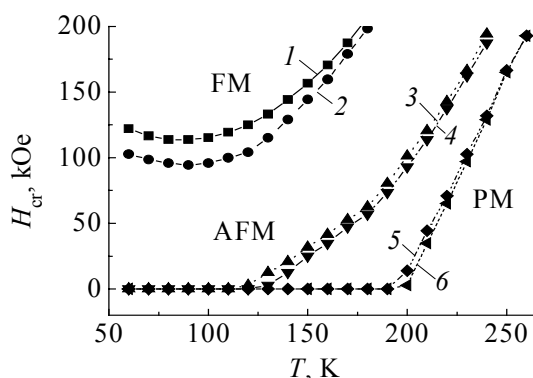
Сплавы системы  $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$  в изучаемом диапазоне концентраций имеют гексагональную структуру типа  $\text{Fe}_2\text{P}$  (группа симметрии  $P\bar{6}2m$ , рис. 1), для которой характерно наличие двух неэквивалентных кристаллографических позиций (тетрагональной и пирамидальной) металлических атомов с существенно различными локальными электронными и магнитными характеристиками [3]. Проведенные ранее исследования родственной системы  $\text{MnFeAs}_{1-y}\text{P}_y$  выявили, что в диапазоне  $0.32 \leq y \leq 0.66$  существования ферромагнитной фазы, с индуцированием которой связан гигантский МКЭ, ее точка Кюри сильно зависит от соотношения анионов в сплавах, понижаясь с ростом концентрации фосфора [4]. Подобное поведение, как установлено нами, имеет место и при вариации катионного состава.

Так, измерения температурных зависимостей удельной намагниченности  $\sigma$  поликристаллических образцов системы  $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$  в постоянном магнитном поле показали, что в диапазоне  $0.6 \leq x \leq 1.5$  уменьшение концентрации железа приводит к монотонному понижению температуры  $T_C$  переходов первого рода ПМ–ФМ в диапазоне  $100 \text{ K} < T_C < 330 \text{ K}$  с выполаживанием зависимости  $T_C(x)$  в области  $1.1 \leq x \leq 1.3$ . Из анализа низкотемпературных кривых намагничивания были определены намагниченности насыщения образцов, характеризующие для ферромагнитного состояния величину полного магнитного момента элементарной ячейки, которая, наряду со скоростью изменения намагниченности, определяет изменение магнитной части энтропии в процессах индуцированного магнитным полем упорядочения магнитных моментов. Установлен экстремальный характер зависимости  $\sigma(x)$  с максимумом при  $x = 0.9$ .



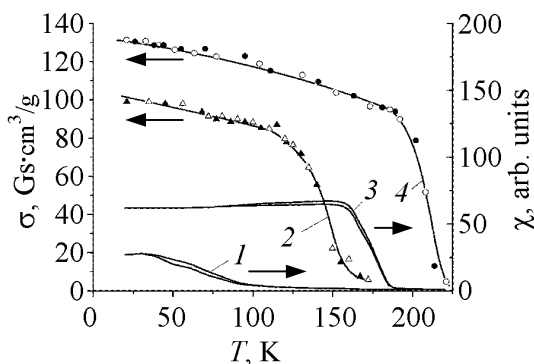
**Рис. 2.** Температурные зависимости намагниченности некоторых сплавов системы  $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$  в постоянном ( $H = 9.6 \text{ kOe}$ ) магнитном поле:  $\blacktriangle$  –  $x = 0.5$ ,  $\bullet$  –  $0.6$ ,  $\blacksquare$  –  $0.7$

Для этого образца величина намагниченности насыщения достигает значения  $\sigma_m = 140 \text{ Gs}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$ . В сплавах с  $x \leq 0.5$  спонтанные переходы в ФМ-фазу не наблюдаются (рис. 2).



**Рис. 3.** Изобарические температурные зависимости критических полей возникновения  $H_{c1}$  (кривые 1, 3, 5) и исчезновения  $H_{c2}$  (кривые 2, 4, 6) индуцированной ФМ-фазы в некоторых сплавах системы  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$ . 1, 2 –  $x = 0.5$ ; 3, 4 – 0.6; 5, 6 – 0.7

вых зависимостей производных намагниченности по полю  $\partial\sigma/\partial H(T)$  при заданной температуре. Для образца с  $x = 0.5$ , характеризующегося отсутствием спонтанной намагниченности, кривые  $H_{c_{1,2}}(T)$  обнаруживают минимум при  $T_C = 90$  К. Опыт исследования антиферромагнитных образцов системы  $Fe_{2-z}Mn_zAs$  с тетрагональной кристаллической структурой *C38* [5] показывает, что наличие такого минимума может свидетельствовать о стабилизации низкотемпературного магнитного упорядочения, не обладающего спонтанным магнитным моментом. Это упорядочение может быть аналогично антиферромагнетизму, наблюдаемому в кристаллографически изоструктурных

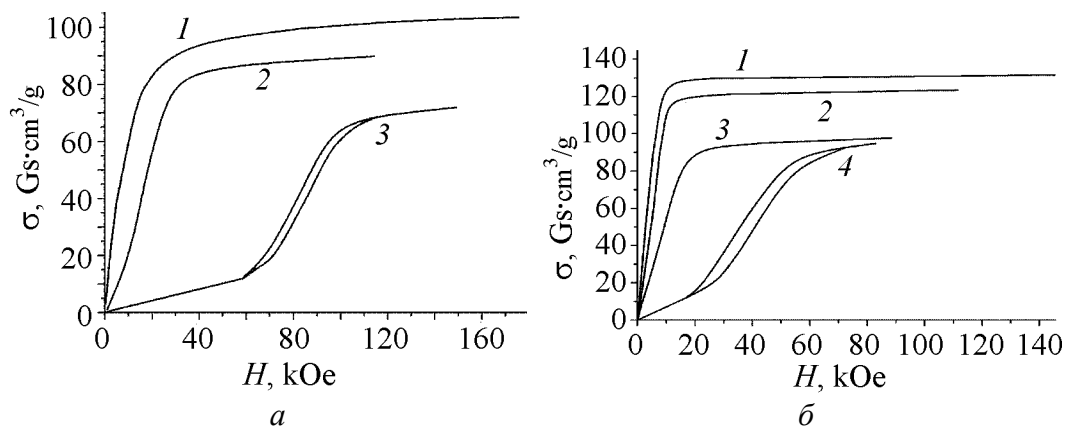


**Рис. 4.** Изобарические температурные зависимости намагниченности  $\sigma$  в поле  $H = 75$  кОе и восприимчивости  $\chi$  в поле  $H = 0$  для сплавов  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$  с  $x = 0.6$  (кривые 1, 2) и 0.7 (кривые 3, 4) при различных величинах давления:  $P = 1$  бар – светлые символы,  $P = 1.5$  кбар – темные

При атмосферном давлении исследование процессов намагничивания в импульсных магнитных полях до 250 кОе показали, что для  $x > 0.5$  вблизи  $T_C$  наблюдаются индуцированные переходы первого рода ПМ–ФМ. Изотермические зависимости критических полей возникновения  $H_{c1}(T)$  и исчезновения  $H_{c2}(T)$  ферромагнитного состояния при индуцированном превращении приведены на рис. 3. Эти зависимости характеризуют границы устойчивости ферромагнитной фазы в присутствии магнитного поля и определяются экспериментально из измерений адиабатических полевых

зависимостей производных намагниченности по полю  $\partial\sigma/\partial H(T)$  при заданной температуре. Для образца с  $x = 0.5$ , характеризующегося отсутствием спонтанной намагниченности, кривые  $H_{c_{1,2}}(T)$  обнаруживают минимум при  $T_C = 90$  К. Опыт исследования антиферромагнитных образцов системы  $Fe_{2-z}Mn_zP$  и/или  $Fe_{2-y}P$  при небольшом замещении атомов железа атомами марганца или вакансиями [6]. Согласно [7,8] температуры Нееля, определяемые по максимуму магнитной восприимчивости для образцов системы  $MnFeP_{1-y}As_y$ , обладающих аналогичным минимумом на зависимостях  $H_{c_{1,2}}(T)$ , составляют порядка 180 К.

Воздействие гидростатического давления до 2 кбар, создаваемого газообразным гелием, исследовали при измерении изобарических кривых намагничивания в импульсном магнитном поле, индуцируемом



**Рис. 5.** Полевые зависимости намагниченности поликристаллических сплавов  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$  при разных значениях температуры и давлениях  $P = 1$  bar и  $1.5$  kbar (соответствующие разным давлениям кривые практически сливаются):  $a - x = 0.6$ ,  $1 - T = 21$  К,  $2 - 100$ ,  $3 - 150$ ;  $b - x = 0.7$ ,  $1 - T = 21$ ,  $2 - 100$ ,  $3 - 175$ ,  $4 - 192$

миниатюрным соленоидом, помещенным в контейнер высокого давления. На рис. 4 представлены температурные зависимости намагниченности  $\sigma$  в магнитном поле напряженностью  $H = 75$  kOe и магнитной восприимчивости  $\chi$  в нулевом магнитном поле для сплавов  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$  с  $x = 0.6$  и  $x = 0.7$  при  $P = 1$  bar и  $P = 1.5$  kbar. На рис. 5 приведены кривые намагничивания образцов тех же составов при различных температурах как выше, так и ниже температуры фазовых переходов ПМ–ФМ при  $P = 1$  bar и  $P = 1.5$  kbar. Характерным результатом этих измерений является то, что при сравнительно высокой чувствительности параметров фазовых переходов и магнитных характеристик образцов к изменению химического состава и действию магнитного поля эффект гидростатического давления оказывается ничтожно малым (соответствующие различным давлениям кривые на рисунках сливаются). Этот факт можно объяснить, анализируя уравнение Клаузиуса–Клапейрона, описывающее зависимость температуры фазового перехода первого рода  $T_C$  от давления  $P$ . Для материалов с гексагональной симметрией кристаллической решетки оно имеет вид

$$dT_C / dP = \frac{2\Delta a / a + \Delta c / c}{\Delta S},$$

где  $\Delta S$ ,  $\Delta a/a$ ,  $\Delta c/c$  – изменение энтропии и удельные изменения параметров кристаллической решетки при переходе. Поскольку для данных материалов  $\Delta a/a = 0.9 \cdot 10^{-2}$ ,  $\Delta c/c = -1.8 \cdot 10^{-2}$  [8], то  $dT_C/dP \approx 0$ . Такой подход качественно объясняет наблюдаемую барическую устойчивость точки Кюри, однако его слабой стороной является игнорирование особенностей внутреннего механизма переходов первого рода порядок–беспорядок и их связи с переходами порядок–порядок. С учетом большой магнитной восприимчивости АФ-фазы, наблюдаемой на начальном участке кривой намагничивания (при  $H < H_{c1}$ ), такая связь должна проявляться во взаимодействии ФМ- и АФМ-параметров порядка. Подобное взаимодействие дает, наряду с обменно-стрикционным

вкладом, дополнительный вклад в механизм формирования индуцированных переходов порядок–порядок в этих материалах и также существенно увеличивает скачок энтропии при таких переходах. Дальнейшие исследования воздействия давления и вариации химического состава, наряду с расчетами электронного энергетического спектра, помогут прояснить особенности механизма магнитных фазовых превращений в этих пниктидах.

1. O. Tegus, E. Bruck, K.H.J. Bushow, F.R. de Boer, Nature (London) **415**, 150 (2002).
2. V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Jr., Phys. Rev. Lett **78**, 4494 (1997).
3. A. Koumina, M. Bacmann, D. Fruchart, M. Mesnaoui, P. Wolfers, M. J. Condensed Matter **5**, 117 (2004).
4. R. Zach, M. Guillot, R. Fruchart, JMMM **89**, 221 (1990).
5. В.И. Вальков И.Ф. Грибанов, А.В. Головчан, Б.М. Тодрис, ФНТ **31**, 1277 (2005).
6. H. Fujii, Y. Uwatoro, R. Motoya, Y. Ito, T. Okamoto, J. Phys. Soc. Japan **57**, 2143 (1988).
7. R. Zach, M. Guillot, J.C. Picoche, R. Fruchart, JMMM **140–144**, 1541 (1995).
8. R. Zach, M. Guillot, J.C. Picoche, R. Fruchart, IEEE Trans. Magn. **29**, 3252 (1994).

V.I. Val'kov, D.V. Varyukhin, I.F. Gribanov, B.M. Todris, A.P. Sivachenko

## INFLUENCE OF PRESSURE ON MAGNETOSTRUCTURAL PHASE TRANSITIONS IN ALLOYS OF THE $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$ SYSTEM

Experimental results of the investigation of hydrostatic pressure (to 1.5 kbar) effect on spontaneous and magnetic field-induced first-order phase transitions are given for alloys of the  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$  system. Nonmonotonic dependence of saturation magnetization on iron concentration and low sensitivity of magnetic characteristics to pressure have been revealed. For samples with  $x \leq 0.5$  the ferromagnetic phase is realized only at final values of the external magnetic field. The low-temperature state of the samples has been concluded to be of antiferromagnetic character.

**Fig. 1.** Hexagonal crystalline structure of the  $Fe_2P$  type (the space group  $P\bar{6}2m$ ). Cations occupy pyramidal (3g) and tetrahedral (3f) positions, anions – positions 2c (As) and 1b (P)

**Fig. 2.** Temperature dependences of magnetization for some alloys of the  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$  system in constant ( $H = 9.6$  kOe) magnetic field:  $\blacktriangle$  –  $x = 0.5$ ,  $\bullet$  – 0.6,  $\blacksquare$  – 0.7

**Fig. 3.** Isobaric temperature dependences of the critical fields of the induced FM phase origination  $H_{c_1}$  (curves 1, 3, 5) and disappearance  $H_{c_2}$  (curves 2, 4, 6) in some alloys of the  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$  systems. 1, 2 –  $x = 0.5$ ; 3, 4 – 0.6; 5, 6 – 0.7

**Fig. 4.** Isobaric temperature dependences of magnetization  $\sigma$  in field  $H = 75$  kOe and of susceptibility  $\chi$  in field  $H = 0$  for alloys  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$  with  $x = 0.6$  (curves 1, 2) and 0.7 (curves 3, 4) for different values of pressure:  $P = 1$  bar – light symbols,  $P = 1.5$  kbar – dark symbols

**Fig. 5.** Field dependences of magnetization for polycrystalline alloys  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$  and for different values of temperature and pressure  $P = 1$  bar and 1.5 kbar (the curves corresponding to different pressures are practically merging):  $a$  –  $x = 0.6$ , 1 –  $T = 21$  K, 2 – 100, 3 – 150;  $b$  –  $x = 0.7$ , 1 –  $T = 21$ , 2 – 100, 3 – 175, 4 – 192