

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

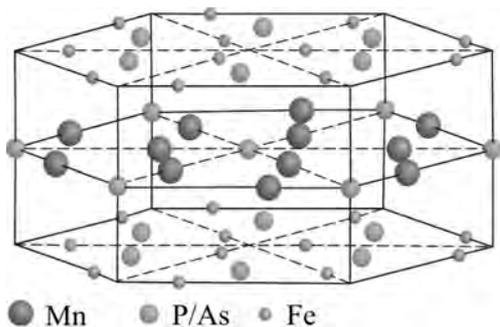


Рис. 1. Гексагональная кристаллическая структура типа Fe_2P (пространственная группа $P\bar{6}2m$). Катионы занимают пирамидальные ($3g$) и тетраэдрические ($3f$) позиции, анионы – позиции $2c$ (As) и $1b$ (P)

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 Fe_2P (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 σ 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 $x = 0.9$.

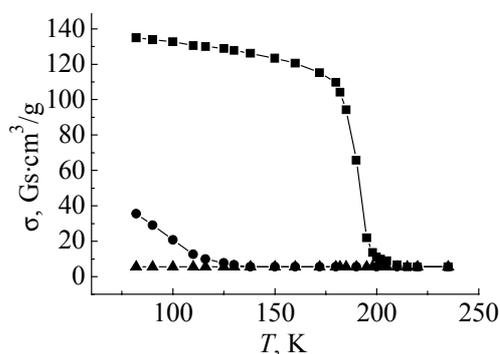


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности некоторых сплавов системы $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ в постоянном ($H = 9.6 \text{ kOe}$) магнитном поле: \blacktriangle – $x = 0.5$, \bullet – 0.6 , \blacksquare – 0.7

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).

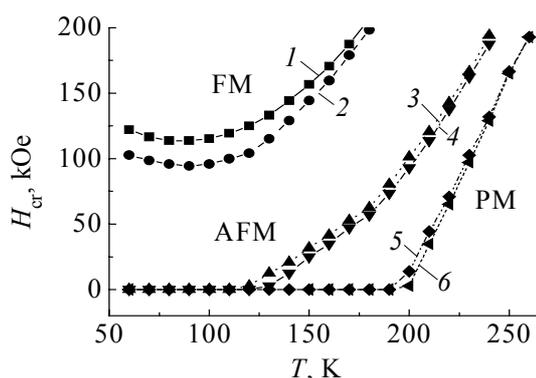


Рис. 3. Изобарические температурные зависимости критических полей возникновения H_{c1} (кривые 1, 3, 5) и исчезновения H_{c2} (кривые 2, 4, 6) индуцированной ФМ-фазы в некоторых сплавах системы $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$. 1, 2 – $x = 0.5$; 3, 4 – 0.6; 5, 6 – 0.7

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 $H_{c1,2}(T)$ 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

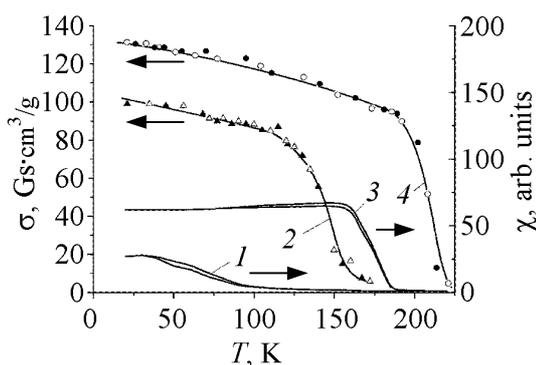


Рис. 4. Изобарические температурные зависимости намагниченности σ в поле $H = 75$ кОе и восприимчивости χ в поле $H = 0$ для сплавов $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$ с $x = 0.6$ (кривые 1, 2) и 0.7 (кривые 3, 4) при разных величинах давления: $P = 1$ бар – светлые символы, $P = 1.5$ кбар – темные

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 $H_{c1,2}(T)$ 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 $H_{c1,2}(T)$, составляют порядка 180 К.

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

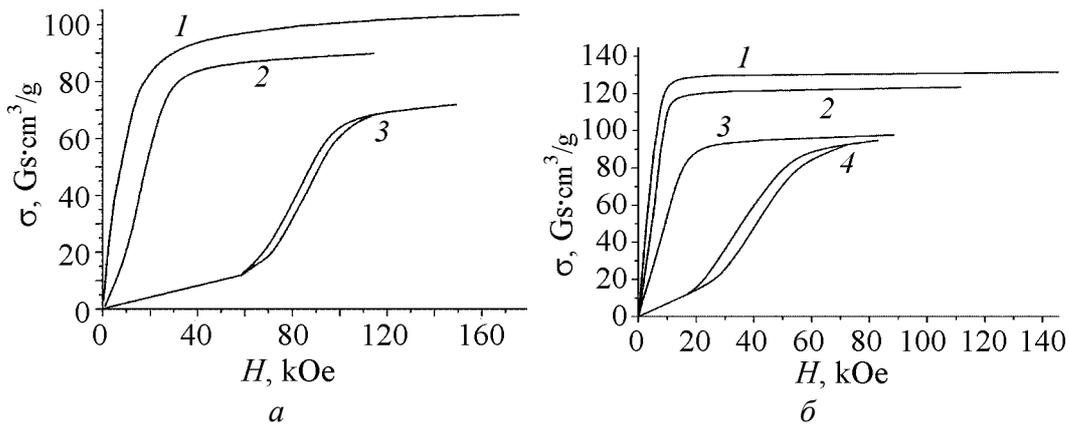


Рис. 5. Полевые зависимости намагниченности поликристаллических сплавов $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$ при разных значениях температуры и давлениях $P = 1$ bar и 1.5 kbar (соответствующие разным давлениям кривые практически сливаются): $a - x = 0.6$, $1 - T = 21$ К, $2 - 100$, $3 - 150$; $b - x = 0.7$,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

миниатюрным соленоидом, помещенным в контейнер высокого давления. На рис. 4 представлены температурные зависимости намагниченности σ в магнитном поле напряженностью $H = 75$ kOe и магнитной восприимчивости χ 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 ΔS , $\Delta a/a$, $\Delta c/c$ – 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 σ in field $H = 75$ kOe and of susceptibility χ 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