

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.634.2;537.638.5

МАГНИТОСТРИКЦИЯ И МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СПЛАВАХ $Mn_{1-x}Fe_xAs$

© 2023 г. А. Б. Гаджиев^{а, *}, А. Г. Гамзатов^а, Л. Н. Ханов^а, В. И. Митюк^б,
Г. А. Говор^б, А. М. Алиев^а

^аИнститут Физики им. Х.И. Амирханова, ДФИЦ РАН, ул. М. Ярагского, 94, Махачкала, 367015 Россия

^бНПЦ НАН Беларуси по материаловедению, ул. Петруся Бровки, 19, Минск, 220072 Беларусь

*e-mail: mr.gadzhev.93@mail.ru

Поступила в редакцию 03.07.2023 г.

После доработки 27.08.2023 г.

Принята к публикации 03.09.2023 г.

Представлены результаты исследования температурной зависимости магнитокалорического эффекта (ΔT_{ad}), теплового расширения и магнитоstriction в системе $Mn_{1-x}Fe_xAs$ ($x = 0.003, 0.006$) в магнитных полях до 8 Тл. Показано, что увеличение концентрации железа в системе $Mn_{1-x}Fe_xAs$ приводит к смещению температуры фазового перехода в сторону низких температур на 15 К. В поле 8 Тл величина $\Delta T_{ad} = 8.3$ К для образца $Mn_{0.997}Fe_{0.003}As$ при начальной температуре $T_0 = 318$ К, и $\Delta T_{ad} = 7.7$ К для $Mn_{0.994}Fe_{0.006}As$ при $T_0 = 307$ К. Данные по тепловому расширению и магнитоstriction показывают, что с увеличением концентрации железа магнитоstriction уменьшается, что также приводит к уменьшению магнитокалорического эффекта.

Ключевые слова: магнитоstriction, магнитокалорический эффект

DOI: 10.31857/S001532302360123X, **EDN:** IBPAAT

ВВЕДЕНИЕ

Технология магнитного охлаждения, основанная на магнитокалорическом эффекте (МКЭ), продолжает оставаться достаточно привлекательным направлением для научно-поисковых исследований. Ожидается, что у технологии магнитного охлаждения по сравнению с газом компрессорной технологией будут такие преимущества, как энергоэффективность и экологическая безопасность. Несмотря на то что процесс создания твердотельных магнитных холодильников выходит в практическую плоскость (созданы и описаны десятки типов холодильных машин с разными характеристиками, с различными рабочими телами, различной конструкции и т.д. [1–6]), технология магнитного охлаждения все еще имеет множество проблем, требующих дальнейших научных исследований.

Известно, что для использования в технологии магнитного охлаждения к материалам предъявляется большое количество требований. Среди них основным является то, что материал должен обладать большой величиной МКЭ в области комнатных температур. В последние годы были получены различные композиции магнитокалорических материалов с гигантскими значениями МКЭ, как правило, благодаря магнитоструктур-

ным фазовым переходам первого рода. Одним из ярких представителей таких материалов является MnAs и различные его соединения, которые ранее были хорошо изучены [2–5].

Известно, что в нулевом магнитном поле, при 316 К в MnAs наблюдается фазовый переход первого рода ферромагнетик (ФМ) – парамагнетик (ПМ). Большие значения МКЭ связаны с магнитным переходом, который сопровождается структурным переходом от α -фазы с гексагональной структурой типа NiAs (магнитно упорядоченной), к β -фазе с ромбической структурой типа MnP (неупорядоченной). Соединение претерпевает еще один структурный переход из орторомбической (β -фаза) в гексагональную (γ -фаза) при $T = 398$ К [5–9]. Магнитные характеристики (такие как температура Кюри и намагниченность насыщения) можно менять, за счет изменения межатомного расстояния, путем химического легирования. Осуществляется это путем частичной замены Mn или As другими элементами. Допирование различными элементами также приводит к изменению температур максимумов МКЭ или температурной ширины эффекта [5–8]. В работах [7–11] показано, что частичная замена As на 10% Sb приводит к уменьшению теплового гистерезиса, сохраняя при этом гигантские значения МКЭ.

Из-за свойственных данным материалам структурных изменений, сопровождающихся гигантскими изменениями объема решетки и гистерезисными явлениями, стабильность магнитокалорических свойств в циклических магнитных полях не является очевидной [5]. В работе [5] было показано, что МКЭ в таких системах является суммой различных вкладов (магнитный + решеточный) и из данных по магнитострикции и прямых измерений МКЭ можно оценить различные вклады.

В данной работе приводятся результаты исследования соединения $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ с низким уровнем легирования железом ($x = 0.003, 0.006$): температурной зависимости МКЭ, теплового расширения и магнитострикции в циклических магнитных полях до 8 Тл в интервале температур 77–350 К.

МЕТОДИКА

Прямые измерения адиабатического изменения температуры ΔT_{ad} проведены методом модуляции магнитного поля [12–19]. Суть метода заключается в том, что к образцу прикладывают переменное магнитное поле, которое благодаря МКЭ индуцирует периодическое изменение температуры образца. Это изменение температуры регистрируется синхронным детектором посредством дифференциальной термопары, один спай которой приклеен к исследуемому образцу, другой — к медному блоку. Данная методика позволяет регистрировать относительное изменение температуры с точностью не хуже 10^{-3} К [12].

Измерение теплового расширения и магнитострикции проведено тензометрическим методом [20–22] в нулевом магнитном поле и в магнитных полях до 8 Тл в режимах нагрева и охлаждения. Скорость изменения температуры на протяжении всего эксперимента составляла 2 К/мин. При измерении использовали тензорезисторы типа KFL-05-120-C1-11 с сопротивлением 120 Ом. Коэффициент тензочувствительности $k = 2.03$. Для измерения теплового расширения использовали образцы прямоугольной формы размером $3 \times 3.5 \times 1.8$ мм³. При измерениях один тензорезистор наклеивали на грань исследуемого образца, а другой являлся компенсационным, его наклеивали на кварцевую пластинку. Оба тензорезистора включали в плечи моста Уитсона, через который пропускают постоянный ток. Сопротивление рабочего и компенсационного тензорезисторов отличались не более чем на 0.1 Ом.

Изменение размера образца за счет теплового расширения приводит к изменению сопротивления рабочего тензорезистора и к нарушению равновесия моста. В диагонали моста возникает разность потенциалов, регистрируемая мультиметром. При измерении магнитострикции образец с

приклеенным тензодатчиком подвергают действию циклического магнитного поля.

Магнитные поля амплитудой 1.8 Тл и частотой $f = 0.2$ Гц создавали регулируемым источником магнитного поля фирмы АМТ&С. Постоянные магнитные поля амплитудой до 8 Тл создавали с помощью криомагнитной системы CryoFreeMagn 8 Тл. В этом случае циклическое воздействие магнитного поля на образец с частотой 0.13 Гц осуществляли путем введения (выведения) температурной вставки с образцом в “теплое” отверстие сверхпроводящего соленоида с помощью линейного актуатора, что обеспечивало выполнение необходимого при измерении условия квазиадиабатичности: скорость изменения магнитного поля составляла $\sim 1\text{--}2$ Тл/с, в то время как время установления теплового равновесия — десятки секунд.

ОБРАЗЦЫ

Поликристаллы соединений $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ были получены методом Стокбаргера–Бриджмена. Исходные компоненты синтеза имели следующие характеристики: марганец чистотой 99.98%, Fe, As чистотой 99.99%.

Исходные компоненты заданного состава помещали в кварцевую ампулу с коническим хвостовиком. Диаметр используемой ампулы составлял 6–10 мм при угле конуса ампулы $45^\circ\text{--}60^\circ$. Ампулу опускали из зоны расплава вдоль зоны кристаллизации со скоростью 2–3 мм/час. Рентгенофазовый анализ показал, что кристаллическая структура при комнатной температуре представляет собой гексагональную решетку типа NiAs с пространственной группой $P6/mmm$ (рис. 1). Для определения фазового состава измерены дифрактограммы в CuK_α -излучении на порошковых образцах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Результаты исследования линейного теплового расширения в зависимости от температуры для системы $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ в режимах нагрева и охлаждения представлены на рис. 2. Вблизи температуры Кюри наблюдается аномальное изменение линейного теплового расширения — резкое уменьшение длины образца при переходе из ФМ-фазы в ПМ-фазу. Изменение линейных размеров составляет 0.18 и 0.4% для образцов с $x = 0.003$ и 0.006 соответственно. Коэффициент линейного теплового расширения $\alpha = \frac{dl}{l_0 dT}$ оказался равным $10.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (для $x = 0.003$) и $25.9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (для $x = 0.006$). На кривой температурной зависимости линейного теплового расширения наблюдается тепловой гистерезис, ширина которого увеличивается с увеличением концентрации железа.

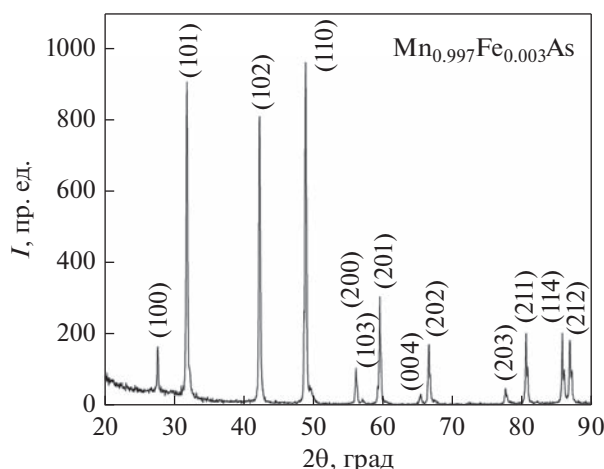


Рис. 1. Дифрактограмма состава $\text{Mn}_{0.997}\text{Fe}_{0.003}\text{As}$ соответствует кристаллографической структуре типа NiAs с пространственной группой $P6/mmm$. Дифрактограммы полученных образцов качественно идентичны.

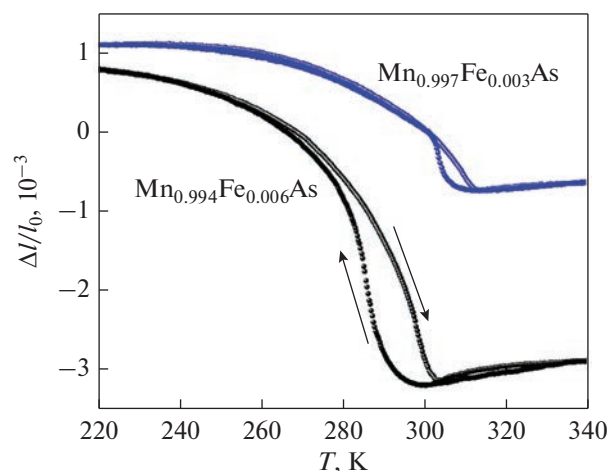


Рис. 2. Температурная зависимость линейного теплового расширения $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ в нулевом магнитном поле в режиме нагрева и охлаждения.

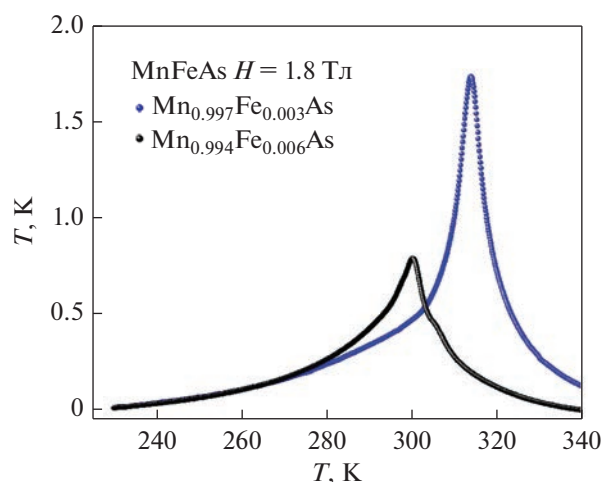


Рис. 3. Температурная зависимость МКЭ в поле 1.8 Тл для системы $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$.

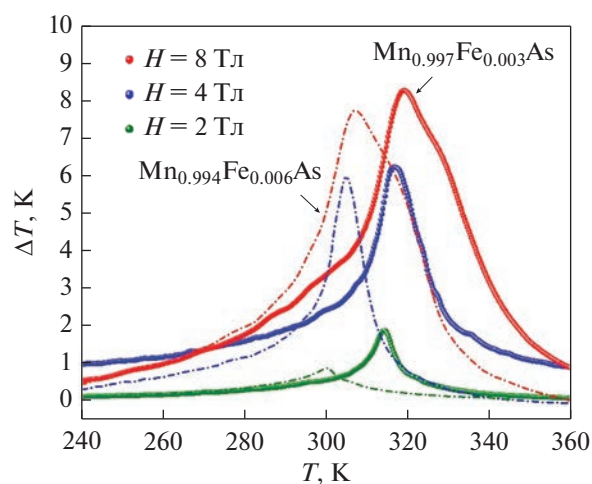


Рис. 4. Температурные зависимости МКЭ для различных составов системы $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ в магнитном поле до 8 Тл.

На рис. 3 представлены кривые МКЭ для системы $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ в режимах нагрева в циклическом магнитном поле 1.8 Тл с частотой $f = 0.2$ Гц. Максимальная величина МКЭ в поле 1.8 Тл равна $\Delta T_{\text{ad}} = 1.78$ К и наблюдается для образца $\text{Mn}_{0.997}\text{Fe}_{0.003}\text{As}$ при $T = 314$ К. Как видим из рис. 3, увеличение концентрации железа приводит к смещению температуры максимума в сторону низких температур на 15 К, при этом величина эффекта уменьшается более чем в 2.5 раза. Такое поведение может быть связано как с изменением магнитного состояния, так и уменьшением решеточного вклада в МКЭ.

На рис. 4 приведены температурные зависимости адиабатического изменения температуры для

систем $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ в циклических магнитных полях 2, 4 и 8 Тл. Если в магнитных полях до 2 Тл величина эффекта для образца с $x = 0.003$ более чем 2.5 раза больше, чем для образца с $x = 0.006$, то в больших магнитных полях мы наблюдаем несколько иную картину. Максимальная величина ΔT_{ad} в поле 4 Тл для образца $\text{Mn}_{0.997}\text{Fe}_{0.003}\text{As}$ равна 6.2 К, для $\text{Mn}_{0.994}\text{Fe}_{0.006}\text{As}$ 6 К, в поле 8 Тл 8.3 и 7.7 К соответственно, т.е. эффект практически одинаковый для обоих образцов. Такое поведение МКЭ в образцах с $x = 0.003$ и $x = 0.006$ мы связываем с разными критическими магнитными полями магнитоструктурных фазовых переходов и разным ходом магнитополевой зависимости магнитоstriction, и соответственно, разными значениями магнитного и структурного вкладов в МКЭ.

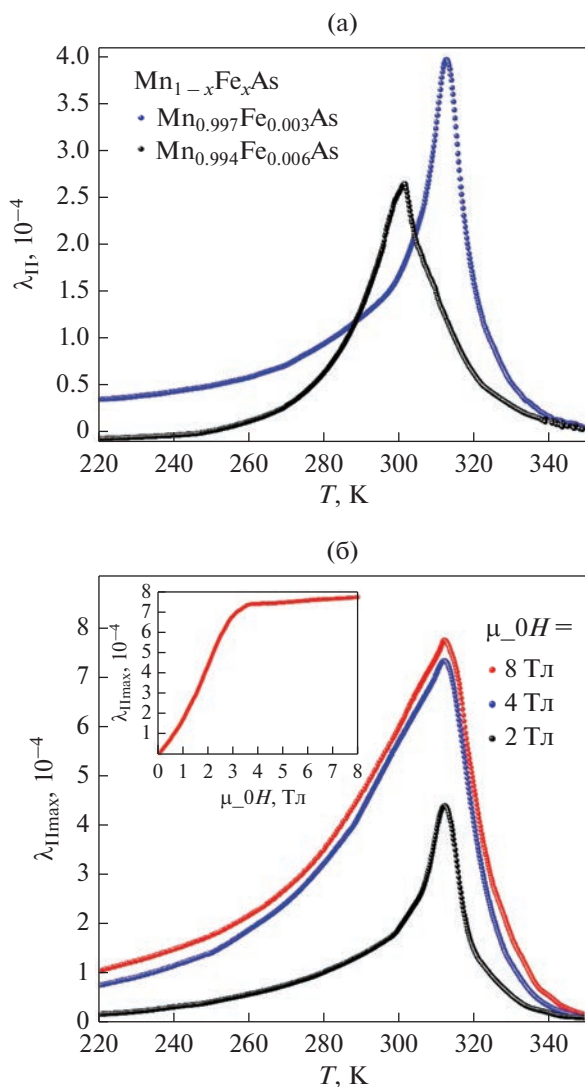


Рис. 5. а) Температурная зависимость продольной магнитострикции $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ в магнитном поле 1.8 Тл в режиме нагрева. б) Зависимость продольной магнитострикции от температуры $\text{Mn}_{0.997}\text{Fe}_{0.003}\text{As}$ в режиме нагрева в различных магнитных полях. На вставке – полевая зависимость магнитострикции при $T = 312.5$ К.

На рис. 5а приведены температурные зависимости продольной магнитострикции в циклическом магнитном поле 1.8 Тл для исследованных соединений $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$. Как видим, с увеличением содержания железа $\lambda_{||\text{max}}$ уменьшается и происходит смещение температуры максимума в сторону низких температур. Данный результат хорошо коррелирует с данными магнитокалорических измерений (рис. 3).

На рис. 5б представлены температурные зависимости продольной магнитострикции ($\lambda_{||}$) соединения $\text{Mn}_{0.997}\text{Fe}_{0.003}\text{As}$ в циклических магнит-

ных полях до 8 Тл. На вставке приведены полевые зависимости $\lambda_{||}$ при $T = 312.5$ К.

Максимальное значение $\lambda_{||}$ в поле 8 Тл составляет 7.77×10^{-4} . Такие величины магнитострикции характерны для соединений на основе MnAs [13]. Из рисунка видно, что в магнитных полях 4 и 8 Тл величина и температурный ход продольной магнитострикции практически идентичны, это связано с тем, что полевая зависимость выходит на насыщение. Это подтверждает полевая зависимость $\lambda_{||\text{max}}$. На вставке рис. 5б при $T = 312.5$ К видно, что в интервале магнитных полей 0–3.5 Тл идет резкий рост магнитострикции, а далее выход на насыщение, и при изменении магнитного поля от 3.5 Тл до 8 Тл магнитострикция изменяется не более чем на 5%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована температурная зависимость магнитокалорического эффекта (ΔT_{ad}), теплового расширения и магнитострикции в системе $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ ($x = 0.003, 0.006$) в магнитных полях до 8 Тл.

Показано, что замещение марганца железом приводит к изменению магнитокалорических свойств исходного соединения MnAs : с ростом концентрации железа температура максимумов МКЭ и магнитострикции смещаются в сторону низких температур, а величина МКЭ уменьшается. Уменьшение величины МКЭ объясняется уменьшением решеточного вклада в общий МКЭ. Магнитострикция исследованных соединений выходит на насыщение уже при полях чуть выше 3 Тл, и увеличение МКЭ в больших полях обусловлено ростом только магнитного вклада в МКЭ.

Несмотря на небольшие температурные интервалы, в которых наблюдаются значимые величины МКЭ в этих составах (порядка 10–30 К), такие соединения могут быть перспективными для технологии магнитного охлаждения, так как путем изменения концентрации железа можно получить соединения с различными температурами максимумов и температурными интервалами эффекта, и соответственно из этих соединений можно изготовить рабочие тела для холодильных устройств в виде композитов или слоистых структур.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках госзадания FMSW-2022-0006.

Нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. De Campos A., Rocco D.L., Carvalho A.M.G., Caron L., Coelho A.A., Gama S., da Silva L.M., Gandra F.C. G., dos Santos A.O., Cardoso L.P., von Ranke P.J. & de Ol-

- iveira N.A. Ambient pressure colossal magnetocaloric effect tuned by composition in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ // *Nature Materials*. 2006. V. 5. P. 802–804.
2. Gama S., Coelho A.A., de Campos A., Carvalho A.M.G., Gandra F.C.G., von Ranke P.J., de Oliveira N.A. Pressure-Induced Colossal Magnetocaloric Effect in MnAs // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 93. P. 237202.
 3. Yu B.F., Gao Q., Zhang B., Meng X.Z., Chen Z. Review on research of room temperature magnetic refrigeration *Recherches sur les systèmes frigorifiques magnétiques à température ambiante: la littérature passée en revue* // *Int. J. Refrigeration*. 2003. V. 26. P. 622.
 4. Tocado L., Palacios E., Burriel R. Adiabatic measurement of the giant magnetocaloric effect in MnAs // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2003. V. 84. P. 213–217.
 5. Aliev A.M., Khanov L.N., Gamzatov A.G., Batdalov A.B., Kurbanova D.R., Yanushkevich K.I., Govor G.A. Giant magnetocaloric effect in $\text{MnAs}_{1-x}\text{P}_x$ in a cyclic magnetic field: Lattice and magnetic contributions and degradation of the effect // *Appl. Phys. Lett.* 2021. V. 118. P. 072404.
 6. Соколовский В.В., Мирошкина О.Н., Бучельников В.Д. Обзор современных теоретических методов исследования магнитокалорических материалов // *ФММ*. 2022. Т. 123. С. 344–402.
 7. Zarkevich N.A., Zverev V.I. Viable Materials with a Giant Magnetocaloric Effect // *Crystals*. 2020. V. 10. P. 815–845.
 8. Wada H., Tanabe Y. Giant magnetocaloric effect of $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79. P. 3302–3304.
 9. Соколовский В.В., Мирошкина О.Н., Бучельников В.Д., Марченков В.В. Магнитокалорический эффект в металлах и сплавах // *ФММ*. 2022. Т. 123. С. 339–343.
 10. Krenke T., Duman E., Acet M., Wassermann E.F., Moya X., Manosa L., Planes A. Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni–Mn–Sn alloys // *Nat. Mater.* 2005. V. 4. P. 450–454.
 11. Sandeman K.G., Daou R., Ozcan S., Durrell J.H., Mathur N.D., Fray D.J. Negative magnetocaloric effect from highly sensitive metamagnetism in $\text{CoMnSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ // *Phys. Rev. B*. 2006. V. 74. P. 224436–224442.
 12. Алиев А.М., Батдалов А.Б., Калитка В.С. Магнитокалорические свойства манганитов в переменных магнитных полях // *Письма в ЖТФ*. 2009. Т. 90. С. 736–739.
 13. Yu B., Liu M., Egolf P.W., Kitanovski A. A review of magnetic refrigerator and heat pump prototypes built before the year 2010 // *Intern. J. Refrigeration*. 2010. V. 33. P. 1029–1060.
 14. Phan M.H., Yu S.C. Review of the magnetocaloric effect in manganite materials // *J. Magn. Magn. Mater.* 2007. V. 308. P. 325–340.
 15. Rocco D.L., de Campos A., Carvalho A.M.G., Caron L., Coelho A.A., Gama S., Gandra F.C.G., dos Santos A. O., Cardoso L.P., von Ranke P.J., de Oliveira N.A. Ambient Pressure Colossal Magnetocaloric Effect in $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{As}$ compounds // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90. P. 242507–242510.
 16. Balli M., Fruchart D., Gignoux D., Dupuis C., Kedous-Lebouc A., Zach R. Giant magnetocaloric effect in $\text{Mn}_{1-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_x\text{As}$: Experiments and calculations // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 103. P. 103908–103911.
 17. Selte K., Kjekshus A., Andresen A.F., Zieba A. On the magnetic properties of transition metal substituted MnAs // *J. Phys. Chem. of Solids*. 1977. V. 38. P. 719–725.
 18. Ziba A., Zach R., Fjellvag H., Kjekshus A. Effect of external pressure and chemical substitution on the phase transitions in MnAs // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1987. V. 48. P. 79–89.
 19. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел // М.: Наука, 1974. С. 294.
 20. Ханов Л.Н., Батдалов А.Б., Маширов А.В., Каманцев А.П., Алиев А.М. Магнитокалорический эффект и магнитоstriction в сплаве Гейслера $\text{Ni}_{49.3}\text{Mn}_{40.4}\text{In}_{10.3}$ в переменных магнитных полях // *ФТТ*. 2018. Т. 60. С. 1099–1102.
 21. Ido H., Yasuda S., Kido G. Magnetization and magnetostriiction of $\text{MnAs}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}$ in the paramagnetic temperature region // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 69. P. 4621–4623.
 22. Rocco D.L., de Campos A., Carvalho M.A.G., dos Santos A.O., da Silva L.M., Gama S., da Luz M.S., von Ranke P., de Oliveira N.A., Coelho A.A., Cardoso L.P., Souza J.A. Influence of chemical doping and hydrostatic pressure on the magnetic properties of $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ magnetocaloric compounds // *Phys. Rev. B*. 2016. V. 93. P. 054431–054440.

Magnetostriction and Magnetocaloric Properties of the $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ System

A. B. Gadzhiev¹*, A. G. Gamzatov¹, L. N. Khanov¹, V. I. Mityuk², G. A. Govor², and A. M. Aliev¹

¹Amirkhanov Institute of Physics DFRC RAS, Makhachkala, Republic of Dagestan, 367015 Russia

²NPC of the National Academy of Sciences of Belarus for Materials Science, Minsk, 220072 Belarus

*e-mail: mr.gadzhiev.93@mail.ru

Abstract—The results of studying the temperature dependence of the magnetocaloric effect (ΔT_{ad}), thermal expansion and magnetostriction in the $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ ($x = 0.003, 0.006$) system in magnetic fields up to 8 T are presented. It is shown that an increase in the iron concentration in the $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ system leads to a shift in the phase transition temperature towards low temperatures by 15 K. In a field of 8 T, the value $\Delta T_{\text{ad}} = 8.3$ K for the $\text{Mn}_{0.997}\text{Fe}_{0.003}\text{As}$ sample at the initial temperature $T_0 = 318$ K, and $\Delta T_{\text{ad}} = 7.7$ K for $\text{Mn}_{0.994}\text{Fe}_{0.006}\text{As}$ at $T_0 = 307$ K. The data on thermal expansion and magnetostriction show that the magnetostriction decreases with increasing iron concentration, which also leads to a decrease in the magnetocaloric effect.

Keywords: magnetostriction, magnetocaloric effect