

05.2; 05.3

© 1992

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ПРИ АНТИФЕРРО-ФЕРРИМАГНИТНОМ ПЕРЕХОДЕ В СОЕДИНЕНИИ  $Mn_{1.9}Cr_{0.1}Sb$ 

Н.В. Баранов, П.Е. Маркин, Ю.А. Хрулев

В качестве материалов для магнитных рефрижераторов, предназначенных для работы при комнатных температурах, рассматривают вещества, испытывающие в этой области температур магнитные фазовые переходы (МФП). Это могут быть переходы второго рода типа порядок-беспорядок, МФП первого рода типа порядок - другой порядок и ориентационные МФП, связанные с изменением ориентации намагниченности относительно кристаллографических осей [1-3]. Среди материалов первого класса наибольшей холодопроизводительностью вблизи температуры Кюри  $T_C$  обладают сплавы редкоземельных металлов  $Tb-Gd$  [3, 4]. В них достигается величина магнитокалорического эффекта (МКЭ)  $\Delta T$  до 10 К при индукции 6 Тл. Недавно на соединении  $Fe_{49}Rh_{51}$ , которое относится ко второму классу материалов, получено  $\Delta T$  до 12.9 К при  $B = 1.95$  Тл [5]. В этом соединении при повышении температуры до критического значения  $T_K = 320-340$  К происходит спонтанный МФП первого рода из антиферромагнитного ( $AF$ ) в ферромагнитное ( $F$ ) состояние. Приложение магнитного поля при  $T < T_K$  также индуцирует  $AF-F$  переход 1-го рода, который в адиабатических условиях сопровождается охлаждением образца. Представляет интерес поиск соединений с аналогичным поведением, но не содержащих дорогих и дефицитных элементов.

В настоящей работе проведено исследование магнитокалорического эффекта при МФП в соединении  $Mn_{1.9}Cr_{0.1}Sb$ .  $Mn_2Sb$  обладает ферримагнитным ( $FI$ ) упорядочением при  $T < T_C = 550$  К [6]. Частичное замещение марганца хромом, ванадием, кобальтом, медью или цинком, а также замещение сурьмы германием, мышьяком или оловом приводит к образованию при низких температурах антиферромагнитного порядка, который при повышении температуры сменяется ферримагнитным также путем МФП 1-го рода [7, 8]. Выполненные в последнее время расчеты зонной структуры [9] и измерения электронной части теплоемкости [10] позволяют предположить, что наличие таких переходов в соединениях на основе  $Mn_2Sb$  так же, как и в  $FeRh$ , обусловлено особенностями электронного энергетического спектра и поведение этих соединений должно рассматриваться в рамках модели зонного магнетизма.

Соединение  $Mn_{1.9}Cr_{0.1}Sb$  было получено сплавлением компонентов в индукционной печи с последующим отжигом при  $750^\circ C$  в течение недели. Согласно данным рентгеновского анализа, образцы содержали следы фазы  $MnSb$ . Намагниченность измерялась

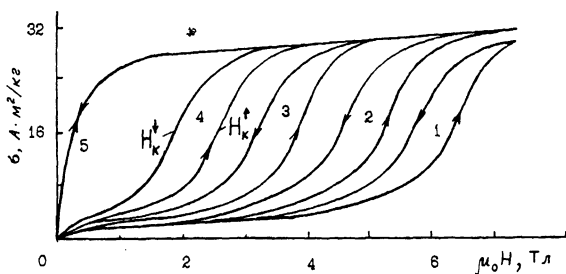


Рис. 1. Полевые зависимости намагниченности, измеренные на образце соединения  $Mn_{1.9}Cr_{0.1}Sb$  при разных температурах: 1 - 240, 2 - 245, 3 - 250, 4 - 255, 5 - 265 К.

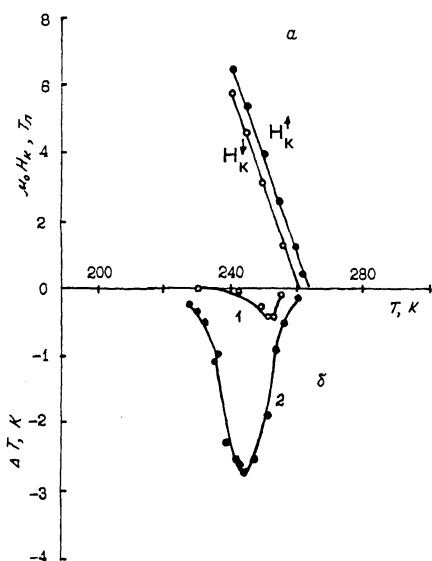


Рис. 2. Температурные зависимости критических полей  $H_{K\uparrow}, H_{K\downarrow}$  (а) и величины магнитокалорического эффекта  $\Delta T$  (б) при  $\mu_0 H = 1$  (1) и 6 Тл (2) для соединения  $Mn_{1.9}Cr_{0.1}Sb$ .

с помощью вибрационного магнитометра при индукции до 7.5 Тл. Измерения МКЭ проводились с помощью дифференциальной термодомпары медь-константан при введении и выведении образца из поля, создаваемого сверхпроводящим соленоидом.

Как видно из рис. 1, где представлены полевые зависимости намагниченности соединения  $Mn_{1.9}Cr_{0.1}Sb$ ,  $AF-FI$  переход при индукции до 7.5 Тл наблюдается при температурах  $240 < T < 2.65$  К и сопровождается значительным гистерезисом. Размытие перехода на интервал индукций до 2 Тл может быть обусловлено не достаточно однородным распределением хрома по образцу и, следовательно, различием критических полей в разных областях образца.

На рис. 2, а представлены температурные зависимости критических полей  $H_K^{\uparrow}$  и  $H_K^{\downarrow}$ , которые были определены из полевых зависимостей намагниченности при возрастании и убывании поля соответственно. Как видно, зависимости  $H_K^{\uparrow}(T)$  в этой области температур близки к линейным, а величина  $\mu_0 dH_K^{\uparrow}/dT = -0.26$  Тл/К согласуется с данными работы [11]. Экстраполяция зависимости  $H_K^{\uparrow}(T)$  на  $H = 0$  дает значение критической температуры  $AF-FI$  перехода  $T_K = 264$  К. При  $T < T_K$   $AF-FI$  переход под действием поля в образце соединения  $Mn_{1.9}Cr_{0.1}Sb$ , осуществленный в адiabатических условиях, сопровождается его охлаждением. Как следует из температурных зависимостей магнитокалорического эффекта, представленных на рис. 2, б при  $\mu_0 H = 6$  Тл охлаждение образца достигает 2.7 К. В соответствии с анализом, проведенным в [11] на основании термодинамического соотношения

$$\frac{dH_K}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta M},$$

где  $\Delta S_m$  и  $\Delta M$  - изменения магнитной части энтропии и намагниченности при переходе соответственно, можно заключить, что меньшая величина МКЭ в исследуемом соединении по сравнению с  $FeRh$  обусловлена существенно меньшим значением скачка энтропии  $\Delta S_m$  (5.9 Дж/кг·К для  $Mn_{1.9}Cr_{0.1}Sb$  и 10.8 Дж/кг·К для  $FeRh$ ). Однако следует отметить, что МКЭ в случае МФП 1-го рода зависит не только от изменений магнитного вклада в энтропию, которые являются обратимыми, но и от кинетики переходов, поскольку они осуществляются путем образования и роста зародышей новой фазы. Поэтому следует ожидать, что можно достичь большего охлаждения образца  $Mn_{1.9}Cr_{0.1}Sb$  при уменьшении полевого гистерезиса при переходе, то есть площади, заключенной между кривыми  $\phi(H^{\downarrow})$  и  $\phi(H^{\uparrow})$ , поскольку необратимые процессы смещения межфазных границ сопровождаются выделением тепла.

Учитывая сказанное выше, можно сделать заключение, что соединения  $Mn_{2-x}A_xSb_{1-y}By$  могут представлять интерес в качестве материалов для магнитных рефрижераторов. Положительным моментом является также тот факт, что путем изменения концентрации замещающих элементов может быть получено соединение с любым интервалом рабочих температур в диапазоне от 100 до 400 К.

## С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Б е л о в К.П. Упругие, тепловые и электрические явления в ферромагнитных металлах. М., 1951.
- [2] Б е л о в К.П. Магнитотепловые явления в редкоземельных магнетиках. М., 1990. 95 с.
- [3] Т и ш и н А.М. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. В. 2. С. 12-16.
- [4] Н и к и т и н С.А., Т и ш и н А.М., Р е д ь к о С.В. // ФММ. 1988. Т. 66. В. 1. С. 86-94.
- [5] N i k i t i n S.A., M y a l i k g u l y e v G., T i s h i n A.M., A n n a o r a z o v M.P., A s a t r y a n K.A., T y u r i n A.L. // Phys. Lett. A. 1990. V. 148. P. 363-366.
- [6] W i l k i n s o n M.K., G i n g r i c h M.S., S h u l l C.G. // J. Phys. Chem. Sol. 1957. V. 2. P. 289-300.
- [7] B i t h e r T.A., W a l t e r P.H.L., C l o u d W.H., S v o b o d a T.J., B i e r s t e d t P.E. // J. Appl. Phys. Suppl. 1962. V. 33. P. 1346-1347.
- [8] Г а л к и н А.А., З а в а д с к и й Э.А., М о р о з о в Е.М. // УФН. 1970. Т. 15. В. 9. С. 1440-1444.
- [9] Б а р а н о в Н.В., М а р к и н П.Е., Р е с е л ь Р. Теа. докл. 29 Совещ. по физике низких температур. Казань, 1992. Ч. 2. С. 77.
- [10] S h o n a n T., Y a m a d a A., M o t i z u - k i R. // J. Phys. Soc. Jap. 1991. V. 60. P. 1638-1646.
- [11] F l i p p e n R.B., D a r n e l F.J. // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. P. 1094-1095.

Поступило в Редакцию  
28 сентября 1992 г.