

Магнитные и магнитокалорические свойства сплавов системы $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{P}_{0,5}\text{As}_{0,5}$ ($0 \leq x \leq 0,5$)

И.Ф. Грибанов, А.В. Головчан, Д.В. Варюхин, В.И. Вальков, В.И. Каменев, А.П. Сиваченко, С.Л. Сидоров

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; golovchan@gmail.com

В.И. Митюк

НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, 19, г. Минск, 220726, Беларусь

Статья поступила в редакцию 16 марта 2009 г., после переработки 25 мая 2009 г.

Представлены результаты исследования магнитных и магнитокалорических свойств сплавов системы $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{P}_{0,5}\text{As}_{0,5}$ ($0 \leq x \leq 0,5$). Измерения намагниченности проведены в температурном интервале 4,2–700 К в магнитных полях до 8 Тл. Из изотерм намагничивания, снятых вблизи температур спонтанного возникновения ферромагнитного состояния (T_C, T_{AF-FM1}), определены изменения энтропии ΔS при изменении магнитного поля от 0 до 2, 4, 5, 8 Тл и построены зависимости $\Delta S(T)$. Установлено монотонное снижение T_C и T_{AF-FM1} с ростом концентрации марганца и полное подавление ферромагнитной фазы в $\text{Mn}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{As}_{0,5}$. Выявлен экстремальный характер концентрационных зависимостей максимального скачка энтропии (и соответствующей хладоемкости) и величины ферромагнитного момента элементарной ячейки с максимумами при $x = 0,9$ и $0,8$. Полученные данные сравниваются с рассчитанными ранее из первых принципов методом Корринги–Кона–Ростокера и приближения когерентного потенциала (ККР–ПКП) величинами ферромагнитных моментов — расхождение при $0,5 \leq x \leq 0,7$ связывается с появлением антиферромагнитной компоненты магнитной структуры. Сделан вывод о перспективности сплавов $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{P}_{0,5}\text{As}_{0,5}$ для использования в магнитных рефрижераторах, работающих в области комнатной температуры.

Представлено результати дослідження магнітних та магнитокалорических властивостей сплавів системи $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{P}_{0,5}\text{As}_{0,5}$ ($0 \leq x \leq 0,5$). Виміри намагніченості проведено в температурному інтервалі 4,2–700 К у магнітних полях до 8 Тл. З ізотерм намагнічування, які зняті поблизу температур спонтанного виникнення ферромагнітного стану (T_C, T_{AF-FM1}), визначено зміни ентропії ΔS при зміні магнітного поля від 0 до 2, 4, 5, 8 Тл та побудовано залежності $\Delta S(T)$. Встановлено монотонне зниження T_C та T_{AF-FM1} з ростом концентрації марганцю й повне пригнічення ферромагнітної фази в $\text{Mn}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{As}_{0,5}$. Виявлено екстремальний характер концентраційних залежностей максимального стрибка ентропії (і відповідної холодоємності) та величини ферромагнітного моменту елементарної комірки з максимумами при $x = 0,9$ і $0,8$. Отримані дані порівнюються з розрахованими раніше з перших принципів методом Корринги–Кона–Ростокера та приближення когерентного потенціалу (ККР–ПКП) величинами ферромагнітних моментів — розбіжність при $0,5 \leq x \leq 0,7$ зв'язується з появою антиферромагнітної компоненти магнітної структури. Зроблено висновок про перспективність сплавів $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{P}_{0,5}\text{As}_{0,5}$ для використання в магнітних рефрижераторах, що працюють в області кімнатної температури.

PACS: 75.30.Kz Границы магнитных фаз;
75.30.Sg Магнитокалорический эффект, магнитное охлаждение;
75.60.Ej Кривые намагничивания, гистерезис, эффект Баркгаузена и связанные эффекты.

Ключевые слова: магнитные измерения, магнитные фазовые переходы, магнитные структуры, магнитокалорический эффект.

1. Введение

В последнее время внимание исследователей привлекают магнитные материалы, пригодные для создания магнитных рефрижераторов, работающих в области комнатной температуры. Такие материалы, как правило, имеют в этой области температур спонтанные магнитные фазовые переходы между магнитными состояниями с существенно различающимися магнитными энтропиями (например, парамагнитным и ферромагнитным), причем вблизи температуры спонтанного фазового перехода изменение магнитного состояния может быть индуцировано внешним магнитным полем. Если процессы намагничивания–размагничивания носят адиабатический характер, вызываемое ими изменение энтропии приводит к выделению или поглощению тепла в образце, что и лежит в основе действия магнитных охлаждающих устройств [1]. Исследования в области магнитокалорических сплавов фокусируются на материалах, в которых магнитный фазовый переход является переходом первого рода, поскольку магнитокалорический эффект (МКЭ) пропорционален производной $\partial M / \partial T$ (M — намагниченность, T — температура), которая велика в области фазового перехода первого рода. В настоящее время известно довольно много сплавов и соединений, в которых вблизи комнатной температуры реализуется магнитный фазовый переход I рода, сопровождаемый большим МКЭ [2]. Среди них одними из наиболее многообещающих являются гексагональные сплавы системы $\text{MnFeP}_{1-y}\text{As}_y$ [3], обладающие требуемым сочетанием физико-химических характеристик. Их дальнейшее улучшение должно включать наряду с увеличением МКЭ одновременное уменьшение температурного и полевого гистерезисов, сопровождающих фазовый переход первого рода и снижающих эффективность магнитокалорических материалов из-за потерь на перемагничивание и соответствующего уменьшения хладоемкости. Проверка возможности такого улучшения за счет изменения катионного состава, которое должно существенно влиять на электронную структуру и заполнение зон вблизи уровня Ферми, а значит, на магнитные и связанные с ними свойства материала, является целью настоящей работы. В ней проведены исследования влияния замещения атомов Fe атомами Mn в сплавах системы $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{P}_{0,5}\text{As}_{0,5}$ на их магнитные и магнитокалорические свойства и даны рекомендации по оптимальному выбору таких материалов для магнитокалорических приложений.

2. Теоретическое рассмотрение

Согласно классической термодинамике, в изохорическом процессе изменение общей энтропии и свободной энергии дается выражениями [4]

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{B,P} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_{T,P} dB + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,B} dP, \quad (1)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{B,P} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial B} \right)_{T,P} dB + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,B} dP = -SdT - MdB + VdP. \quad (2)$$

Здесь T , B , P , M — термодинамические переменные: температура, индукция магнитного поля, давление и намагниченность соответственно. Условием того, что левая часть (2) представляет собой точный полный дифференциал, являются соотношения Максвелла [4]

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,B} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,B}, \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T,B} = - \left(\frac{\partial V}{\partial B} \right)_{P,T}, \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_{T,P} = - \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,B}. \quad (5)$$

Подставляя (5) в (1), получим для изотермически-изобарического процесса

$$dS = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B dB. \quad (6)$$

Общую энтропию магнитного материала с локализованными магнитными моментами можно выразить

$$S(T, B, P) = S_l(T, B, P) + S_e(T, B, P) + S_m(T, B, P),$$

где S_l — энтропия решеточной, S_e — электронной, S_m — магнитной подсистем. Среди этих трех составляющих только магнитная энтропия сильно зависит от магнитного поля. Поэтому для изменения общей энтропии при изменении внешнего магнитного поля от 0 до B_0 можно с учетом (6) приближенно записать

$$\begin{aligned} \Delta S &\approx \Delta S_m \left(\frac{T_1 + T_2}{2} \right) = \\ &= \frac{1}{T_2 - T_1} \left[\int_0^{B_0} M(T_2, B) dB - \int_0^{B_0} M(T_1, B) dB \right]. \quad (7) \end{aligned}$$

Как видим, изотермическое изменение энтропии при температуре $T = (T_1 + T_2)/2$ определяется площадью между двумя магнитными изотермами, снятыми при температурах T_1 и T_2 , поделенной на разность температур $\Delta T = T_2 - T_1$ между ними. Формулировка в виде

(7) используется для численного определения зависимостей $\Delta S_m(T)$ из серии экспериментальных изотерм намагничивания, снятых последовательно через небольшой интервал температур ΔT .

Зная температурные зависимости скачков энтропии $\Delta S(T)$, соответствующие разным величинам изменения магнитного поля ΔB , можно для этих ΔB определить хладоемкость q , являющуюся одним из наиболее важных параметров магнитоохлаждающих систем и характеризующую количество тепла, переносимого между холодным и горячим резервуарами в одном идеальном цикле охлаждения

$$q = \int_{T_1}^{T_2} \Delta S(T, \Delta B) dT, \quad (8)$$

где T_1 и T_2 — нижняя и верхняя температуры, соответствующие уровню половины максимума пика на зависимости $\Delta S(T)$ [5].

3. Эксперимент

Сплавы системы $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{P}_{0,5}\text{As}_{0,5}$ получены методом порошковой металлургии из предварительно синтезированных соединений MnFeAs , MnFeP , Mn_2As , Mn_2P . Порошки соединений, взятые в соответствующих пропорциях, спеклись в откачанных кварцевых ампулах при температуре 1000 °С в течение 5-ти суток с последующим отжигом при 900 °С в течение 3-х суток и медленным охлаждением. Промежуточные бинарные и тройные соединения получены таким же методом из исходных порошков Mn (99,9%), Fe (99,99%), As (99,9999%), P (99,999%). Отличие этого синтеза заключается в необходимости медленного (~10 град/ч) подъема температуры из-за интенсивной возгонки фосфора и мышьяка.

Рентгеновские исследования проводили на аппарате ДРОН-3 с использованием Fe K_α -излучения. Температурные и полевые зависимости намагниченности в статических магнитных полях до 1 Тл в области низких температур снимали с помощью маятниковых магнитных весов, а в области высоких температур — магнитных весов фарадеевского типа. Изотермы намагничивания в квазистатических полях до 8 Тл измеряли методом вибрационного магнитометра с помощью АСМС-блока установки РРМС-9 фирмы Quantum Design.

4. Результаты и обсуждение

Рентгеновские исследования образцов системы $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{P}_{0,5}\text{As}_{0,5}$ ($x = 1; 0,9; 0,8; 0,7; 0,6; 0,5$) показали, что все соединения кристаллизуются в гексагональную структуру типа Fe_2P . В этой структуре при

$x = 1$ атомы Mn занимают позиции типа 3g (с пирамидальным анионным окружением), атомы Fe — типа 3f (с тетраэдрическим анионным окружением), а атомы As и P распределены равномерно по позициям типа 2c и 1b. Увеличение содержания Mn приводит к небольшому смещению положения пиков на дифрактограмме в сторону меньших углов, что указывает на небольшое расширение решетки и согласуется с большей величиной атомного объема марганца в сравнении с железом. При этом увеличивается, в основном, ось a гексагональной решетки, тогда как ось c остается практически неизменной. Увеличение параметра a при уменьшении содержания железа от $x = 1$ до 0,5 составляет около 0,6% [6]. Рассмотренное влияние катионного замещения на параметры решетки отличается от влияния вариации соотношения анионов, когда замещение атомов P большими по размеру атомами As также приводит к увеличению объема, но в основном за счет увеличения параметра кристаллической решетки c [7].

Температурные зависимости намагниченности M сплавов с $0,5 \leq x \leq 1$, снятые в постоянном магнитном поле $B = 1$ Тл и характеризующие влияние катионного замещения на температуру спонтанного фазового перехода из парамагнитного (ПМ) в ферромагнитное (ФМ) состояние (а значит, на рабочую точку магнитокалорического сплава), опубликованы нами ранее в работе [8] и представлены там на рис. 1. Как видно на рисунке, с увеличением содержания Mn температура Кюри (T_C) понижается, причем по нашим данным T_C образцов с $x = 1$ и 0,9 отличаются примерно на 16 К, тогда как по данным [3] эти температуры практически одинаковы и разница в зависимостях $M(T)$ сводится к небольшому увеличению крутизны фазового перехода в образце с большим содержанием Mn. Несмотря на некоторое отличие полученных в разных работах температур Кюри исследуемых образцов, связанное, по-видимому, с небольшой вариацией их состава из-за разных методов синтеза, имеет место общая тенденция в зависимости $T_C(x)$, а именно: при уменьшении концентрации железа T_C понижается вплоть до полного исчезновения спонтанной ферромагнитной фазы при $x = 0,5$. При этом на температурных зависимостях дифференциальной магнитной восприимчивости образцов с $x = 0,5$ и 0,6, снятых в слабом переменном магнитном поле, проявляются небольшие пики при $T_N = 160$ и 170 К соответственно [9], что можно интерпретировать как возникновение с понижением температуры сложной антиферромагнитной структуры (АФ), аналогичной наблюдаемой в родственной структурной системе $\text{MnFeP}_{1-y}\text{As}_y$ при $0,15 < y < 0,3$ [10]. В сплаве $\text{Mn}_{1,4}\text{Fe}_{0,6}\text{P}_{0,5}\text{As}_{0,5}$ при охлаждении реализуется последовательность переходов ПМ–АФ и АФ–ФМ1, причем, как показано в [8,9], фаза ФМ1 (в

отличие от ФМ) представляет собой сосуществование ферромагнитного и антиферромагнитного состояний ($\Phi M1 = \Phi M + A\Phi$). Подобная последовательность переходов наблюдается и в системе $MnFeP_{1-y}As_y$ при y близком к 0,3 [10]. Полученная нами фазовая диаграмма сплавов системы $Mn_{2-x}Fe_xP_{0,5}As_{0,5}$ в координатах температура–концентрация показана на рис. 1,а.

Как отмечалось выше, для определения магнитокалорических характеристик магнитных материалов (в частности, скачка энтропии при индуцированных магнитным полем фазовых переходах) следует снимать серию изотерм намагничивания при последовательном повышении температуры (с небольшим шагом ΔT) вблизи точки фазового перехода. Такие серии для наиболее характерных образцов $Mn_{2-x}Fe_xP_{0,5}As_{0,5}$ ($0,5 \leq x \leq 1$) показаны на рис. 2. В сплаве с $x = 0,6$, в отличие от других, индуцированный магнитным полем переход из слабомагнитного в ферромагнитное состояние вблизи температуры спонтанного возникновения ферромагнитной фазы является переходом типа порядок–порядок (АФ–ФМ1), тогда как в сплавах с $x \geq 0,7$ — типа беспорядок–порядок (ПМ–ФМ). Сплавы с

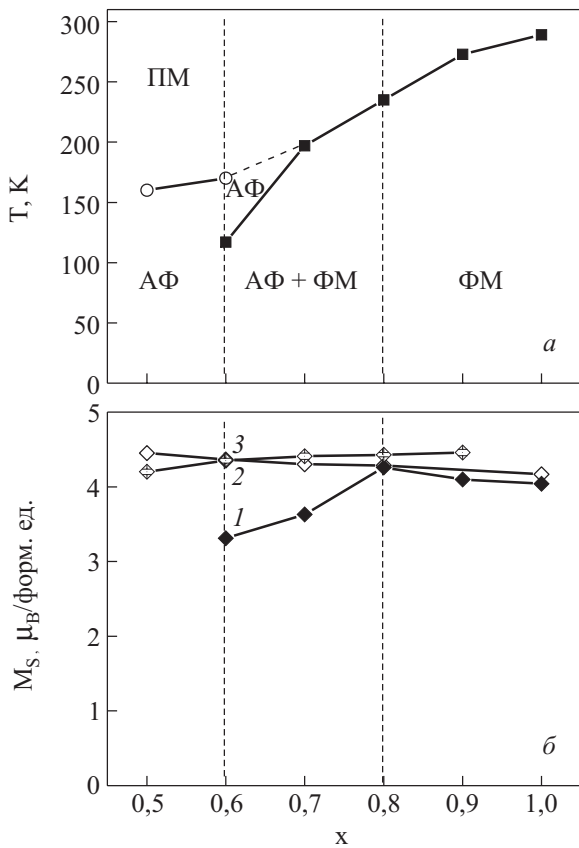


Рис. 1. Магнитная фазовая диаграмма (а) и магнитный момент насыщения, приходящийся на формульную единицу (б) в зависимости от концентрации Fe в сплавах $Mn_{2-x}Fe_xP_{0,5}As_{0,5}$. 1, 2, 3 — значения магнитных моментов, полученные из низкотемпературной намагниченности насыщения, из закона Кюри–Вейсса, и рассчитанные методом ККР–ПКП.

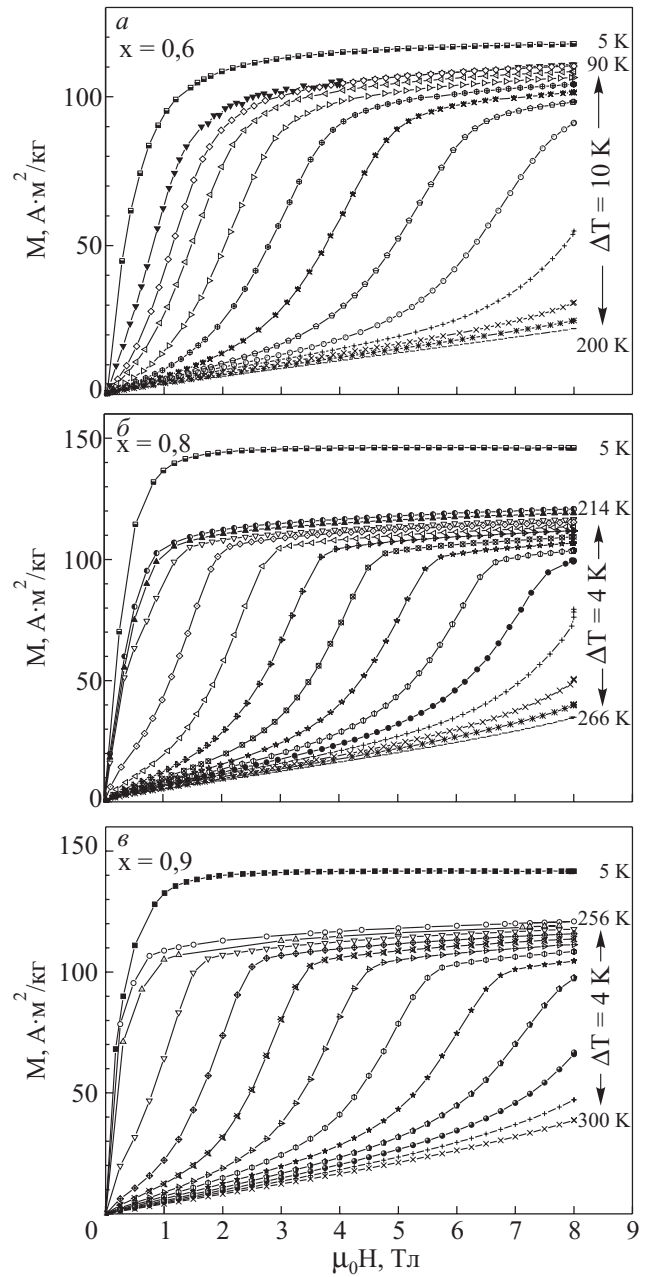


Рис. 2. Изотермические кривые намагничивания сплавов $Mn_{1,4}Fe_{0,6}P_{0,5}As_{0,5}$ (а), $Mn_{1,2}Fe_{0,8}P_{0,5}As_{0,5}$ (б) и $Mn_{1,1}Fe_{0,9}P_{0,5}As_{0,5}$ (в), снятые при увеличении магнитного поля в окрестности их температур спонтанного возникновения ферромагнитного состояния в образцах. Измерения проведены в процессе ступенчатого повышения температуры.

$x = 0,8$ и $0,9$ характеризуются, соответственно, максимальным ферромагнитным моментом элементарной ячейки и максимальным скачком энтропии при индуцированном магнитным полем фазовом переходе ПМ–ФМ. Следует отметить, что для сплавов с $x = 0,7$ и 1 серии изотерм намагничивания вблизи их точек Кюри в целом аналогичны представленным на рис. 2,б,в, тогда как для сплава с $x = 0,5$ индуцированное ферромагнитного состояния не наблюдается в по-

лях до 8 Тл. Исследование процессов намагничивания этого сплава в более сильных импульсных магнитных полях, достаточных для индуцирования ферромагнитного состояния, проведено в работе [9]. На графиках, представленных на рис. 2, показаны также изотермы намагничивания соответствующих образцов, снятые при $T = 5$ К. Экстраполяция таких кривых, измеренных для всех изучаемых сплавов, из области магнитного насыщения на нулевое поле дает возможность определить влияние катионного замещения на величину ферромагнитных моментов сплавов в основном состоянии. Результаты представлены на рис. 1, б, на котором для сравнения приведены также расчетная концентрационная зависимость ферромагнитного момента, приходящегося на формульную единицу, и концентрационная зависимость эффективного момента, определенного из температурного хода обратной магнитной восприимчивости изучаемых сплавов, достаточно точно следующей закону Кюри–Вейсса в области температур $T_C < T < 700$ К. Расчеты из первых принципов электронной структуры и ферромагнитного момента разных сплавов проводили полностью релятивистским методом Корринги–Кона–Ростокера (ККР) с использованием пакета программ SPRKKR [11] и приближения когерентного потенциала (ПКП) для модели неупорядоченного сплава, в которой предполагалось хаотическое распределение атомов Fe и Mn по тетраэдрическим позициям, а атомов As и P по позициям $2c$ и $1b$. Подробнее методика расчета и полученные результаты изложены в работе [9].

Как видно на рис. 1, рассчитанные для ферромагнитного состояния и определенные из закона Кюри–Вейсса полные магнитные моменты с уменьшением концентрации железа меняются слабо во всем диапазоне $0,5 \leq x \leq 1$. Это отражает тенденцию в концентрационной зависимости величин магнитных моментов магнитоактивных атомов и полного момента элементарной ячейки для гипотетического чистого ферромагнитного состояния. Реальный ферромагнитный момент, измеренный при низких температурах, немного растет с уменьшением концентрации Fe в диапазоне $0,8 \leq x \leq 1$ (что хорошо согласуется с результатами расчетов из первых принципов) и затем существенно уменьшается в сплавах с $x < 0,8$ (рис. 1, б, кривая 1). Такое поведение можно объяснить появлением антиферромагнитной компоненты в магнитном упорядочении указанных сплавов при сохранении величин локальных магнитных моментов атомов Mn и Fe (небольшой рост ферромагнитного момента элементарной ячейки при замещении железа на марганец обусловлен большей величиной локального магнитного момента атомов Mn в тетраэдрических позициях кристаллической решетки в сравнении с моментом атомов Fe в этих позициях). Подробно эта ситуация

проанализирована в [9], где предложена модель для описания магнитных структур в сплавах с $0,5 \leq x \leq 0,7$ и процессов их намагничивания. Максимальное значение низкотемпературного ферромагнитного момента в ряду исследуемых сплавов реализуется в $Mn_{1,2}Fe_{0,8}P_{0,5}As_{0,5}$ и составляет по нашим данным $4,25\mu_B$ на формульную единицу, что согласуется с результатами других авторов [6].

Из изотерм намагничивания каждого образца в соответствие с выражением (7) были рассчитаны изотермические изменения энтропии (ΔS) при заданном изменении магнитного поля для ряда температур вблизи точки спонтанного возникновения ферромагнитного состояния и построены зависимости $-\Delta S(T)$. Чтобы избежать ошибок, связанных с магнитной предысторией образцов, все измерения проводились при последовательном увеличении температуры с шагом 4 К (10 К для $x = 0,6$) и увеличении магнитного поля с шагом 0,2 Тл. Результаты для $\Delta B = 2$ и 4 Тл представлены на рис 3, а. Максимальное изменение магнитной энтропии наблюдается в соединении

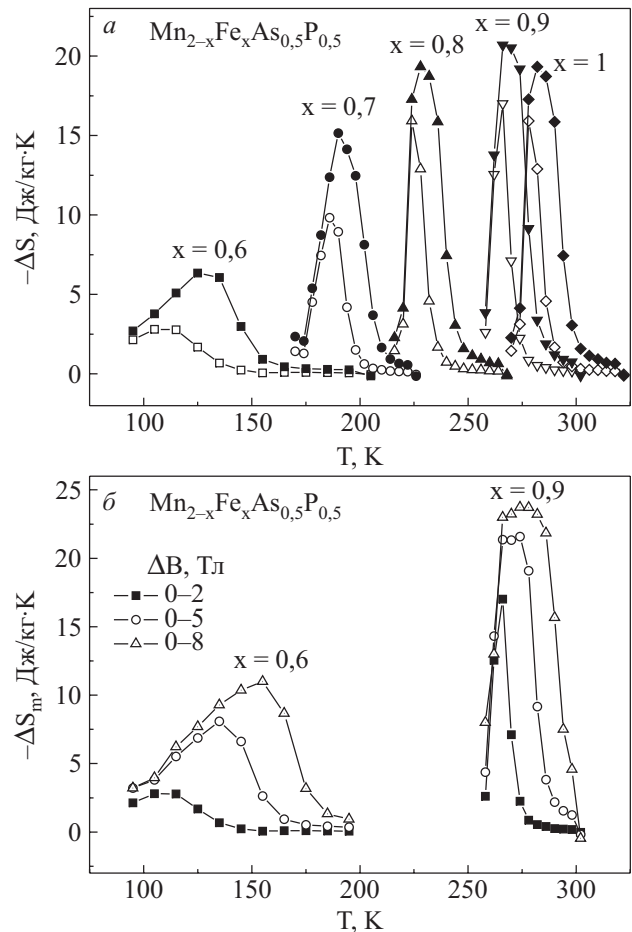


Рис. 3. Температурные зависимости изменения изотермической магнитной энтропии сплавов $Mn_{2-x}Fe_xP_{0,5}As_{0,5}$ при изменении магнитного поля от 0 до 2 Тл (светлые точки) и от 0 до 4 Тл (темные точки) (а), а также от 0 до 5 и 8 Тл (б).

$\text{Mn}_{1,1}\text{Fe}_{0,9}\text{P}_{0,5}\text{As}_{0,5}$ и составляет примерно 18 и 21 кДж/(кг·К) для изменения магнитного поля от 0 до 2 и 4 Тл соответственно. Полученные нами значения скачка энтропии для $\Delta B = 2$ Тл несколько меньше приведенных в [6], хотя основной вывод об экстремальном характере зависимости $\Delta S(x)$ с максимумом в точке $x = 0,9$ подтверждается и показывает возможность оптимизации служебных магнитокалорических характеристик исследуемых сплавов путем выбранного катионного замещения. Различия в величинах ΔS , полученные в разных работах, могут быть связаны с небольшой вариацией состава образцов из-за разных методов синтеза (как и в случае с температурой Кюри, отмеченном выше). Для сплавов с $x < 0,9$ увеличение содержания марганца приводит к уменьшению максимальной величины скачка магнитной энтропии при индуцировании магнитным полем ферромагнитного состояния вблизи температуры его спонтанного возникновения, причем это относится и к переходам беспорядок–порядок, и к переходам порядок–порядок. Заметим, что для индуцированного перехода АФ–ФМ1 наблюдается значительное уширение пика на зависимости $\Delta S(T)$, коррелирующее с размытием спонтанного фазового перехода АФ–ФМ1. Во всех случаях имеет место положительный магнитокалорический эффект, т.е. выделение тепла при увеличении магнитного поля и соответствующем уменьшении энтропии. На рис. 3, б выборочно показаны зависимости $\Delta S(T)$ для расширенного диапазона изменения магнитного поля (представлены два наиболее характерных сплава системы $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{P}_{0,5}\text{As}_{0,5}$, в которых реализуются индуцированные переходы типа порядок–порядок и беспорядок–порядок). Как видим, увеличение ΔB приводит к ожидаемым эффектам: смещению максимума и уширению пика на зависимости $\Delta S(T)$ из-за смещения температуры магнитного фазового перехода первого рода и его размытия в магнитном поле, а также к росту величины этого максимума до ~21,5 и 24 Дж/(кг·К) для $x = 0,9$ и $\Delta B = 5$ и 8 Тл.

Из данных, представленных на рис. 3, рассчитаны хладоемкости исследуемых сплавов согласно выражению (8). В качестве пределов интегрирования в этом выражении выбраны начальная и конечная точки температурного интервала, соответствующего половинной высоте пика на зависимости $-\Delta S(T)$ [5]. Результаты для $\Delta B = 2$ и 4 Тл показаны на рис. 4. Как видим, максимальной хладоемкостью обладает сплав $\text{Mn}_{1,1}\text{Fe}_{0,9}\text{P}_{0,5}\text{As}_{0,5}$ ($q = 125$ и 300 Дж/кг для $\Delta B = 2$ и 4 Тл соответственно), что коррелирует с максимумом скачка энтропии при намагничивании сплавов системы $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{P}_{0,5}\text{As}_{0,5}$. Однако изменение хладоемкости образцов при вариации x невелико и не превышает 30%, тогда как максимальные значения ΔS в ряду сплавов $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{P}_{0,5}\text{As}_{0,5}$ ($0,5 \leq x \leq 1$) различаются в

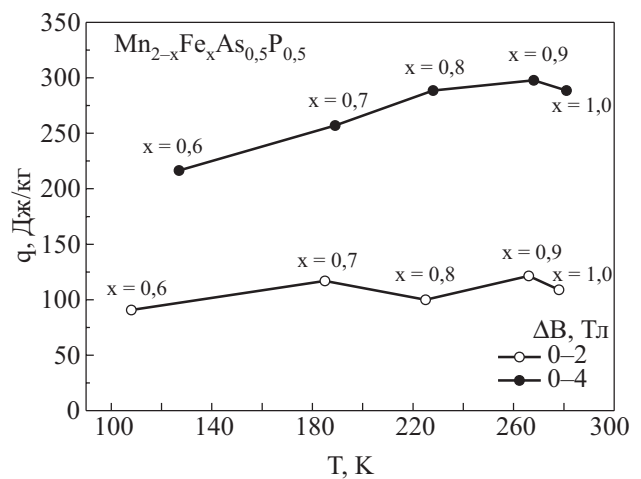


Рис. 4. Хладоемкость сплавов $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{P}_{0,5}\text{As}_{0,5}$, полученная для температурных интервалов, взятых на уровне 1/2 высоты пиков $\Delta S(T)$ и пределов изменения магнитного поля от 0 до 2 и 4 Тл.

несколько раз (например, для $\Delta B = 2$ Тл более чем в 6 раз, рис. 3). Очевидно, что относительно слабая зависимость хладоемкости от катионного состава обусловлена уширением пиков на кривых $\Delta S(T)$ при уменьшении содержания железа в сплавах. Следует отметить, что при сравнении между собой служебного потенциала разных магнитокалорических материалов, предназначенных для конкретных условий работы магнитного рефрижератора, оценку хладоемкости проводят для одного и того же фиксированного температурного интервала интегрирования в выражении (8), который в общем случае отличается от такого интервала, выбранного на уровне половины высоты пика на зависимости $-\Delta S(T)$.

Как известно, фазовые переходы первого рода всегда сопровождаются температурным и полевым гистерезисами, которые снижают эффективность холодильного цикла из-за необратимых потерь энергии в процессе намагничивания–размагничивания образца. Для сплава $\text{MnFeP}_{0,5}\text{As}_{0,5}$ температурный гистерезис δT перехода ПМ–ФМ, определенный из температурных зависимостей намагниченности, составляет около 2 К. Для сплава $\text{Mn}_{1,1}\text{Fe}_{0,9}\text{P}_{0,5}\text{As}_{0,5}$, оптимального с точки зрения магнитокалорических приложений, эта величина еще меньше ($\delta T \approx 1$ К), что согласуется с данными работы [6]. Возможность уменьшения температурного и полевого гистерезисов фазового перехода I рода одновременно с улучшением других служебных характеристик при выбранном катионном замещении является важным результатом проведенного исследования. Резкий характер магнитных фазовых переходов ПМ–ФМ в сплавах $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{P}_{0,5}\text{As}_{0,5}$ обусловлен, по-видимому, наличием сильного магнитоупругого взаимодействия [12]. Это взаимодействие

в нашем случае (в отличие от многих других, например MnAs [13]) не приводит к существенной магнитострикционной блокировке роста зародышей при фазовом переходе I рода, т.е. подавлен механизм, обычно способствующий расширению гистерезисных областей на соответствующих фазовых диаграммах и смещению реальных границ существования различных фаз к границам лабильности [14]. Такая особенность рассматриваемых сплавов может быть связана с противоположными тенденциями в скачкообразном изменении параметров a и c гексагональной решетки при переходе ПМ–ФМ (объем элементарной ячейки при этом меняется незначительно, а значит, при появлении зародышей новой фазы не возникает больших напряжений, препятствующих их росту) [14].

В заключение еще раз подчеркнем, что полученные в настоящей работе результаты вместе с имеющимися литературными данными свидетельствуют о том, что исследованные сплавы системы $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{P}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) обладают очень привлекательной с точки зрения магнитокалорических приложений совокупностью физико-химических характеристик (в сравнении с другими перспективными магнитокалорическими сплавами [2]). Это делает их многообещающими кандидатами в рабочие материалы магнитных рефрижераторов, предназначенных для использования как в области комнатной температуры, так и в достаточно широком диапазоне более низких температур.

Работа выполнена в рамках конкурсного проекта ГФФИУ–БРФФИ №29.1/016.

1. V.K. Pecharsky and K.A. Gschneidner, Jr., *J. Magn. Mater.* **200**, 44 (1999).
2. E. Brück, O. Tegus, D.T. Cam Thanh, Nguyen T. Trung, and K.H.J. Buschow, *Int. J. Refrigeration* **31**, 763 (2008).
3. O. Tegus, E. Brück, K.H.J. Buschow, and F.R. de Boer, *Nature* **415**, 150 (2002).
4. Р. Кубо, *Термодинамика*, Мир, Москва (1970).
5. K.A. Gschneidner, Jr., V.K. Pecharsky, A.O. Pecharsky, and C.B. Zimm, *Mater. Sci. Forum* **315–317**, 69 (1999).
6. E. Brück, O. Tegus, X.W. Li, F.R. de Boer, and K.H.J. Buschow, *Physica* **B327**, 431 (2003).
7. O. Tegus, E. Brück, L. Zhang, W. Dagula, K.H.J. Buschow, and F.R. de Boer, *Physica* **B319**, 174 (2002).
8. В.И. Вальков, Д.В. Варюхин, А.В. Головчан, И.Ф. Грибанов, А.П. Сиваченко, В.И. Каменев, Б.М. Тодрис, *ФНТ* **34**, 927 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 734 (2008)].
9. В.И. Вальков, Д.В. Варюхин, А.В. Головчан, *ФНТ* **34**, 536 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 427 (2008)].
10. M. Wasmann, J.-L. Soubeyroux, R. Barrett, D. Fruchart, R. Zach, S. Nizol, and R. Fruchart, *J. Magn. Mater.* **134**, 59 (1994).
11. The Munich SPR-KKR package, version 3.6, H. Ebert et al., <http://olymp.cup.uni-muenchen.de/ak/ebert/SPRKKR>; H. Ebert, Fully relativistic band structure calculations for

magnetic solids — Formalism and Application, in: *Electronic Structure and Physical Properties of Solids*, H. Dreyse (ed.), *Lecture Notes in Physics*, Springer, New York (2000), vol. 535, p. 191.

12. G.F. Wang, L. Song, Z.Q. Ou, Z.R. Zhao, and O. Tegus, *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)* **20**, 265 (2007).
13. В.Г. Барьяхтар, А.Е. Боровик, И.М. Витебский, И.Н. Нечипоренко, Д.А. Яблонский. *Изв. АН СССР, сер. физ.* **44**, 1401 (1980).
14. R. Zach, M. Guillot, and R. Fruchart, *J. Magn. Mater.* **89**, 221 (1990).

Magnetic and magnetocaloric properties of the $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{P}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) system alloys

I.F. Gribanov, A.V. Golovchan, D.V. Varyukhin, V.I. Val'kov, V.I. Kamenev, A.P. Sivachenko, S.L. Sidorov, and V.I. Mitsiuk

The experimental data on magnetic and magnetocaloric properties of the $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{P}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)-system alloys are presented. The magnetization measurements are made in the 4.2–700 K temperature range in magnetic fields up to 8 T. The magnetization isotherms taken near the temperatures of spontaneous occurrence of the ferromagnetic phase (T_C , T_{AF-FM1}) are used to determine changes in entropy ΔS with magnetic field varying from 0 to 2, 4, 5, 8 T, and to construct the $\Delta S(T)$ dependences. It is found that T_C and T_{AF-FM1} decrease monotonously with increasing the manganese concentration and the ferromagnetic phase in $\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ are completely suppressed. It is shown that the concentration dependences of maximum entropy jump (and of corresponding refrigeration capacity) and ferromagnetic moment of the unit cell are extreme with maxima at $x = 0.9$ and 0.8 , respectively. The obtained data are compared with the values of ferromagnetic moments calculated from the first principles by the Korringa–Kohn–Rostoker and coherent potential approximation (KKR–CPA) method — the discrepancy at $0.5 \leq x \leq 0.7$ is supposed to be due to the occurrence of antiferromagnetic components of the magnetic structure. In conclusion it may be said that $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{P}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ alloys are promising in magnetic refrigerator applications at room-temperature.

PACS: 75.30.Kz Magnetic phase boundaries;
75.30.Sg Magnetocaloric effect, magnetic cooling;
75.60.Ej Magnetization curves, hysteresis, Barkhausen and related effect.

Keywords: magnetic measurements, magnetic-phase transitions, magnetic structures, magnetocaloric effect.