

УДК 548:537.611.44

Г.А. ГОВОР, В.М. ДОБРЯНСКИЙ, В.И. МИТЮК

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И МАГНЕТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В АРСЕНИДЕ МАРГАНЦА

The influence of external magnetic field of up to 14 T at the phase transitions in manganese arsenide single crystals have been studied. It was shown that the temperature of the magnetic structural transition a first-order $T_U = 315$ K shifts in the magnetic field up to temperature $T_C = 380$ K. The estimation of the magneto caloric effect and cooling capacity in the field of 14 T has been carried out. The value of the magneto caloric effect in a field of 14 T near the T_U equal to 13 K.

В последние годы проблеме исследования природы и механизма фазовых переходов в арсениде марганца уделяется все большее внимание. С одной стороны, это связано с обнаружением возможно-

сти разрушения ферромагнитного состояния за счет воздействия относительно слабых импульсов света [1] или вследствие закачки свободных электронов электрическим полем в пленку на основе арсенида марганца в гетероструктуре, включающей монослой арсенида галлия [2, 3]. С другой стороны, в арсениде марганца наблюдается гигантский магнетокалорический эффект вблизи температуры разрушения упорядоченного магнитного состояния [4, 5].

Известно, что эквивалентный арсенид марганца MnAs при нормальных условиях – ферромагнетик с намагниченностью насыщения $3,4 \mu_B$ на атом марганца [6, 7]. При температуре $T_U = 315 \text{ K}$ в относительно небольших магнитных полях наблюдается фазовый переход 1-го рода с разрушением упорядоченного ферромагнитного состояния, а также структурный переход с изменением удельного объема кристаллической решетки $\Delta V/V_0 = -0,02$ [8].

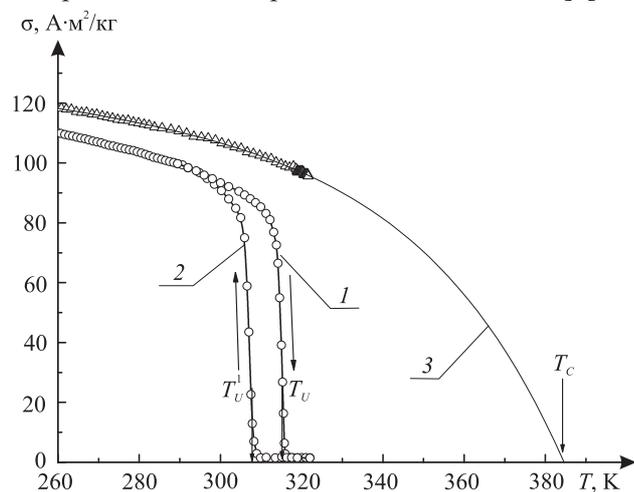


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности σ монокристалла арсенида марганца в магнитном поле $H = 1 \text{ Тл}$ при нагревании (1) и охлаждении (2) и $H = 14 \text{ Тл}$ (3)

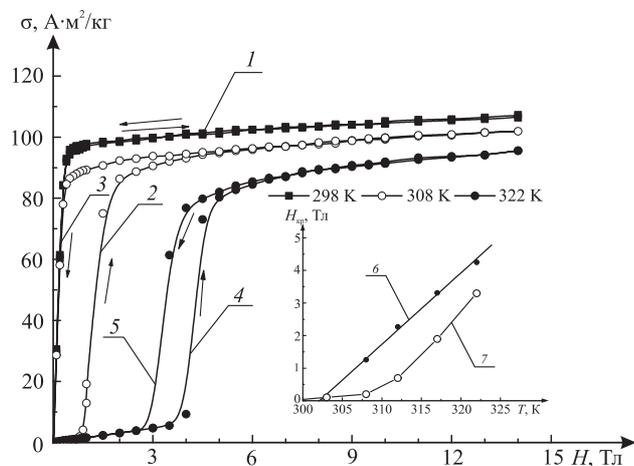


Рис. 2. Изотермические кривые намагничивания σ монокристалла арсенида марганца в направлении легкой оси намагничивания при $T = 298 \text{ K}$ – 1, $T = 308 \text{ K}$ при повышении и снижении величины магнитного поля – 2 и 3 соответственно, $T = 322 \text{ K}$ – 4 и 5 соответственно.

На вставке: температурная зависимость критического магнитного поля $H_{кр}$ перехода из упорядоченного ферромагнитного состояния в неупорядоченное – 6 и то же для обратного перехода – 7

Магнитное состояние арсенида марганца выше T_U относят к классу метамгнитных соединений, природа которого до настоящего времени не совсем ясна. В этой связи нами исследовалось влияние магнитных полей напряженностью до 14 Тл на температурные зависимости намагниченности арсенида марганца, а также был выполнен расчет магнетокалорического эффекта вблизи температуры фазового магнитного перехода T_U .

Монокристаллы эквивалентного арсенида марганца получены выращиванием по методу Стокбаргера – Бриджмена в вакуированных двойных кварцевых ампулах с коническим наконечником.

Для определения изотермического изменения энтропии в области перехода были проведены измерения намагниченности в статических полях до 14 Тл по индукционной методике на вибрационном магнитометре Vibrating Sample Magnetometer (VSM) фирмы Cryogenic Limited. Намагниченность и магнетокалорический эффект измерялись на монокристаллах арсенида марганца вдоль осей легкой намагничивания [110] и трудного намагничивания [001].

На рис. 1 приведены температурные зависимости намагниченности монокристалла арсенида марганца в магнитном поле напряженностью $H = 1 \text{ Тл}$ при нагреве и охлаждении (кривые 1 и 2 соответственно) и $H = 14 \text{ Тл}$ (кривая 3) при ориентации легкой оси намагничивания монокристалла нормально направлению внешнего магнитного поля.

Из приведенных результатов следует, что разрушение упорядоченного ферромагнитного состояния для арсенида марганца в магнитном поле напряженностью 1 Тл в результате магнитоструктурного фазового перехода 1-го рода наблюдается в случае нагревания при $T_U = 315 \text{ K}$ и охлаждения – $T_U^1 = 307 \text{ K}$.

Фазовый переход арсенида марганца из неупорядоченного метамгнитного состояния в парамагнитное в магнитном поле напряженностью $H = 14 \text{ Тл}$ происходит при $T_C = 390 \text{ K}$, как это следует из кривой 3 на рис. 1, построенной по результатам экстраполяции экспериментальных данных на нулевое значение намагниченности.

На рис. 2 приведены отдельные полевые зависимости намагничивания монокристалла арсенида марганца при направлении легкой оси намагничивания кристалла нормально внешнему магнитному

полю при температурах 298÷322 К. Из полученных результатов следует, что при температурах выше 315 К при наложении внешнего магнитного поля наблюдается фазовый переход арсенида марганца из неупорядоченного метамагнитного состояния в упорядоченное ферромагнитное. Такой переход происходит при повышении и снижении величины поля с гистерезисом, величина которого максимальна при температуре разрушения ферромагнитного состояния. Дальнейшее повышение температуры приводит к уменьшению гистерезиса.

На вставке рис. 2 приведена температурная зависимость критического магнитного поля $H_{кр}$ перехода из упорядоченного ферромагнитного состояния в неупорядоченное магнитное (кривая 1) и то же для обратного перехода (кривая 2).

Для определения изотермического изменения магнитной части энтропии при фазовом переходе были измерены изотермы намагничивания при последовательном повышении температуры (с небольшим шагом ΔT) вблизи точки перехода. Установлено, что при температурах, близких к T_C , наблюдаются скачки намагниченности в полях, превышающих $H_{кр}$. Этот эффект связан с тем, что при $H > H_{кр}$ магнитное поле в неупорядоченной метамагнитной фазе индуцирует ферромагнитное состояние. Величина критического поля перехода в ферромагнитное состояние возрастает с температурой, $dH_{кр}/dT = 2,2$ кЭ/К. Вблизи $H_{кр}$ наблюдался заметный полевой гистерезис, что указывает на существование метастабильных метамагнитной и ферромагнитной фаз.

Для расчета изменения энтропии ΔS_m обычно [1] используют соотношение Максвелла

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

где S – энтропия, M – намагниченность на единицу объема. Для изотермически-изобарического процесса получим

$$dS = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B dB. \quad (1)$$

Изменение общей энтропии при изменении внешнего магнитного поля от 0 до B_1 с учетом (1) можно записать

$$\Delta S \approx \Delta S_m \left(\frac{T_1 + T_2}{2}\right) = \frac{1}{T_2 - T_1} \left[\int_0^{B_1} M(T_2, B) dB - \int_0^{B_1} M(T_1, B) dB \right]. \quad (2)$$

Как видим, изотермическое изменение энтропии при температуре $T = \frac{T_1 + T_2}{2}$ определяется площадью между двумя магнитными изотермами, снятыми при температурах T_1 и T_2 , поделенной на их разность $\Delta T = T_2 - T_1$. Соотношение (2) было использовано для нахождения зависимостей $\Delta S_m(T)$ из серии экспериментальных изотерм намагничивания, снятых последовательно через небольшой интервал температур ΔT .

Зная температурные зависимости скачков энтропии $\Delta S_m(T)$, соответствующие разным величинам изменения магнитного поля ΔH , можно для них найти хладоемкость q – один из наиболее важных параметров магнитоохлаждающих систем и определяющий количество тепла, перенесенного между холодным и горячим резервуарами в одном идеальном цикле охлаждения

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

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

По изотермам намагничивания в соответствии с выражением (2) были рассчитаны величины (ΔS) при заданном изменении магнитного поля для ряда температур и построены зависимости $\Delta S(T)$ (рис. 3, кривая 1).

Все измерения проводились при последовательном уменьшении температуры на 4–5 К и увеличении магнитного поля с шагом 0,1 Тл. Было установлено, что максимальное изменение магнитной энтропии составляет примерно 40 Дж/кг·К для магнитного поля от 0 до 14 Тл.

Используя значение ΔS_m , вычислим величину магнетокалорического эффекта по формуле

$$\Delta T = \frac{T}{C_p} \Delta S_m,$$

где C_p – известное значение теплоемкости [9].

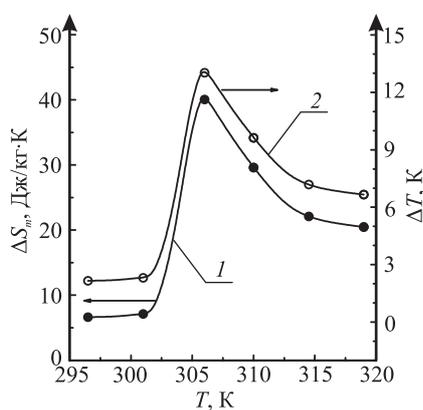


Рис. 3. Температурная зависимость изменения изотермической магнитной энтропии – 1 и магнетокалорического эффекта – 2 для монокристалла арсенида марганца в магнитном поле 0–14 Тл

Температурная зависимость изотермической магнитной энтропии и магнетокалорического эффекта для монокристалла арсенида марганца при изменении магнитного поля от 0 до 14 Тл представлена на рис. 3 (кривые 1 и 2 соответственно).

Из приведенных данных следует, что максимальное значение изменения изотермической магнитной энергии 40 Дж/кг·К соответствует магнетокалорическому эффекту, равному величине $\Delta T = 13$ К.

Гигантское значение магнетокалорического эффекта в арсениде марганца связано, с одной стороны, с упорядочением магнитного момента в метамагнитной области, с другой – с магнитострикционным эффектом при намагничивании кристалла арсенида марганца.

* * *

Результаты исследования влияния внешнего магнитного поля на фазовые переходы в арсениде марганца свидетельствуют о том, что в интервале температур от $T_U = 315$ К до $T_C = 390$ К су-

ществует метамагнитная фаза, представляющая собой разупорядоченные локальные ферромагнитные области. При наложении внешнего магнитного поля происходит выстраивание магнитного момента локальных ферромагнитных областей по направлению поля. Равенство значений намагниченности до температуры фазового перехода $T_U = 315$ К и при температурах выше этого значения в магнитном поле $H = 14$ Тл указывает на сохранение величины магнитного момента атома марганца $\mu_{Mn} = 3,37\mu_B$. Существующие представления об изменении спина атома марганца выше температуры фазового перехода T_U , полученные на основании измерений температурной зависимости восприимчивости, являются неверными.

Анализ изменения свободной энергии Гиббса в разложении Ландау с учетом степени упорядочения статических смещений атомов, их величины и степени магнитного порядка показал, что ее минимальные значения примерно одинаковы для ферромагнитного упорядочения с одноосноупорядоченными смещениями ниже T_U и разупорядоченного метамагнитного состояния выше T_U . В результате фазовый переход 1-го рода в арсениде марганца при температуре $T_U = 315$ К может быть рассмотрен как изоэнергетический переход с возможностью его активации, например, светом или электрическим полем.

Наличие гигантского магнетокалорического эффекта в арсениде марганца, а также тот факт, что максимальное его значение наблюдается при нормальных условиях, представляют интерес для практического использования арсенида марганца в качестве рабочего тела магнетокалорических холодильных машин.

1. Говор Г. А., Семченко И. В. // ЖЭТФ. 2004. Т. 126. С. 936.
2. Awschalom D. D., Kawakami R. K. // Nature. 2000. Vol. 108. P. 923.
3. Young D. K., Gupta J. A., Johnston-Halperin E. et al. // Semicond. Sci. Technol. 2002. Vol. 17. P. 275.
4. Wilson R. H., Kasper J. S. // Acta Cryst. 1964. Vol. 17. P. 95.
5. Zieba A., Selte K., Kjekshus A., Andresen A. F. et al. // Acta Chemica Scandinavica. 1978. Vol. A 32. P. 173.
6. Говор Г. А. // ФТТ. 1981. Т. 23. С. 841.
7. Govor G. A., Bärner K., Schünemann J. et al. // Phys. Stat. Sol. (a). 1989. Vol. 118. P. 403.
8. Bean C. P., Rodbell D. S. // Phys. Rev. 1962. Vol. 126. P. 104.
9. Grønvold F., Snildal S., Westrum Jr., Edgar F. // Acta Chemica Scandinavica. 1970. Vol. 24. P. 285.

Поступила в редакцию 10.02.11.

Геннадий Антонович Говор – доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник НИЦ по материаловедению НАН Беларуси.

Валерий Михайлович Добрянский – доктор технических наук, профессор БГПУ им. Максима Танка.

Виктор Иосифович Митюк – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник НИЦ по материаловедению НАН Беларуси.