

## **Соединение MnAs с гигантским магнитокалорическим эффектом в области комнатных температур**

**С. А. Никитин, Н. Ю. Панкратов, Ю. А. Овченкова,  
А. И. Смаржевская, А. И. Крохотин, А. И. Звонов, И. С. Терешина,  
Г. А. Политова, Г. А. Говор, В. М. Рыжковский, В. И. Митюк**

---

Приведены экспериментальные данные о температурной и полевой зависимости магнитокалорического эффекта (МКЭ) в соединении MnAs в области перехода ферромагнетизм-парамагнетизм. Проведена оценка максимального МКЭ и хладоемкости (в поле 140 кЭ). Обнаружено сильное влияние метастабильных состояний MnAs на МКЭ в области фазового перехода. Показано, что соединение MnAs — перспективный материал для создания экологически безопасных магнитных рефрижераторов на основе магнитокалорического эффекта.

**Ключевые слова:** магнитокалорический эффект, арсенид марганца, фазовый переход.

---

Experimental data of temperature and field dependencies of magnetocaloric effect (MCE) in the MnAs compound in the range of ferromagnetism-paramagnetism transition have been obtained. The estimation of the maximum MCE and cooling capacity (in the field of 140 kOe) have been carried out. A strong influence of the metastable states on the MCE in range of the phase transition was observed. It was shown, that MnAs compound is a promising material for the creation of ecologically safe magnetic refrigerators based on magnetocaloric effect.

**Keywords:** magnetocaloric effect, manganese arsenide, phase transition.

---

### **Введение**

За последние 10 лет сильно возрос интерес к магнитному охлаждению с помощью магнитных твердотельных хладагентов, поскольку магнитные рефрижераторы потребляют энергии на 20 – 30 % меньше, чем холодильные устройства, использующие технологию газового сжатия. Кроме того, использование магнитных рефрижераторов снижает выброс вредных газовых составляющих при работе газовых холодильных устройств. Известно, что 15 % мирового энергетического потребления затрачивается на работу различных холодильных устройств [1, 2]. По этой причине разработка рефрижераторов, основанных на магнитном охлаждении — весьма актуальна для решения как экологических проблем (охрана окружающей среды), так и энергетических (создание энергосберегающих систем потребления электроэнергии) [1, 2].

Для разработки новых магнитных рефрижераторов необходим поиск новых магнитокалорических материалов. Особый интерес представляют материалы с гигантским магнитокалорическим эффектом. К числу таких материалов относятся соединения  $Gd_5(Si_2Ge_2)$  [1, 2], Fe-Rh [3, 4], сплавы Гейслера [5], а также MnAs [6]. Преимущество соединения MnAs — низкая стоимость по сравнению с материалами на основе редкоземельных металлов.

В работе приведены экспериментальные данные по температурной и полевой зависимости МКЭ в соединении MnAs в области перехода первого рода из ферромагнитного состояния в парамагнитное, которое имеет место в некотором интервале температур вблизи температуры Кюри  $T_C = 313$  К. Известно, что MnAs — ферромагнетик с намагниченностью насыщения  $3,4 \mu_B$  на атом марганца [6, 7]. В этом соединении можно ожидать гигантского значения магнитного вклада в энтропию — порядка 103 Дж/(кг·К)

[8]. Отличительной особенностью этого перехода является то, что фактически это магнитоструктурный переход, так как при нагревании выше  $T_C$ , кроме магнитного перехода происходит структурный фазовый переход из гексагональной структуры NiAs в парамагнитную орторомбическую фазу MnP [9].

Цель настоящей работы — исследование МКЭ прямым методом и определение изменения магнитной энтропии в области фазового перехода, а также установление связи МКЭ с нестабильными магнитными состояниями MnAs, вызванными термической и магнитной предысторией образца.

### Методики эксперимента

Монокристаллы арсенида марганца получали методом Стокбаргара-Бриджмена. Исходные компоненты помещали в кварцевую ампулу с коническим хвостовиком, диаметром 6 – 10 мм при угле конуса ампулы  $45^\circ$ . Ампулы опускали из зоны расплава вдоль зоны кристаллизации со скоростью 2 – 3 мм/ч. Для улучшения условий зарождения и роста монокристаллов внутреннюю поверхность кварцевой ампулы покрывали тонким слоем оксида алюминия.

Фазовый состав контролировали с помощью дифрактограмм в  $Cu K_\alpha$ -излучении на порошковых образцах. Анализ дифрактограмм показал, что образцы практически однофазные с примесью второй фазы не более 1%. Были определены параметры решетки и рассчитан объем элементарной ячейки.

Предварительную ориентацию монокристаллов производили в магнитном поле, после чего плоскости (110), (001) выводили рентгеновским методом с точностью в несколько минут. Легкое направление намагничивания совпадает с кристаллографическим направлением [110], а трудное направление — с направлением [001].

В данной работе измерения МКЭ проводили прямым методом, для чего была разработана специальная установка.

Вставка для измерения МКЭ представляла собой двойную нержавеющую трубку с высоким вакуумом  $\sim 10^{-4}$  мм рт.ст. с бифилярно намотанной печкой. Образец приклеивали на тонкую пластиковую сетку, которую крепили в свою очередь на пластмассовые кольца. Внутри образца помещали спай термопары медь-константан, который дополнительно закрепляли сплавом Вуда. Выходной сигнал с термопары измеряли нановольтметром Keithley 2182. Чувствительность метода определялась тем, что можно было измерять относительные изменения температуры с точностью до 0,001 К.

Вставку с образцом помещали в электромагнит, который создавал магнитное поле. Вакуум, тонкая термопара и пластиковая подставка для образца позволили минимизировать отвод тепла и выполнить условие адиабатичности за время измерений.

Измерения проводили следующим образом: при некоторой стабильной температуре с помощью быстродействующей электронной выпрямительной схемы устанавливали необходимое значение магнитного потока  $\Delta H$ , время установления которого составляло порядка 3 с, затем измеряли величину  $\Delta T$ .

МКЭ измеряли также прямым методом на автоматизированной установке MagEq MMS 901 с максимальным магнитным полем 18 кЭ.

Для определения изотермического изменения энтропии в области перехода были проведены исследования намагниченности образцов в статических полях до 140 кЭ. Изотермы намагничивания получали по индукционной методике на вибрационном магнитометре vibrating sample magnetometer (VSM) фирмы Cryogenic Limited. Измерения намагниченности и МКЭ проводили вдоль оси легкого намагничивания.

### Результаты и обсуждение

Из результатов рентгенографических исследований следует, что соединение MnAs обладает кристаллографической структурой типа NiAs с пространственной группой  $R\bar{6}/mmm$ . Параметры элементарной ячейки:  $a = 3,722 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,699 \text{ \AA}$ .

Температурная зависимость намагниченности данного соединения была измерена на магнитометре в магнитных полях 140 и 10 кЭ. Зависимости намагниченности от температуры показаны на рис. 1. Для определения температуры Кюри был проведен термомагнитный анализ образца, то есть измерена температурная зависимость намагниченности  $\sigma$  в поле 300 Э и 10 кЭ. Температуру Кюри определяли как температуру резкого уменьшения намагниченности, измеренной в поле 300 Э при нагревании образца, предварительно охлажденного в нулевом поле до температуры  $T = 4,2 \text{ К}$ . Из рис. 1 видно, что при нагреве образца наблюдается резкое падение намагниченности при температуре  $T_C = 313 \text{ К}$  в магнитном поле 300 Э и  $T = 315 \text{ К}$  в поле 10 кЭ, что обусловлено переходом из ферромагнитного состояния в парамагнитное.

При охлаждении образца в поле 10 кЭ (рис. 1б) скачок намагниченности наблюдается при температуре 306 К. Следовательно, температура перехода зависит от термомагнитной истории образца, что характерно для фазовых переходов первого рода.

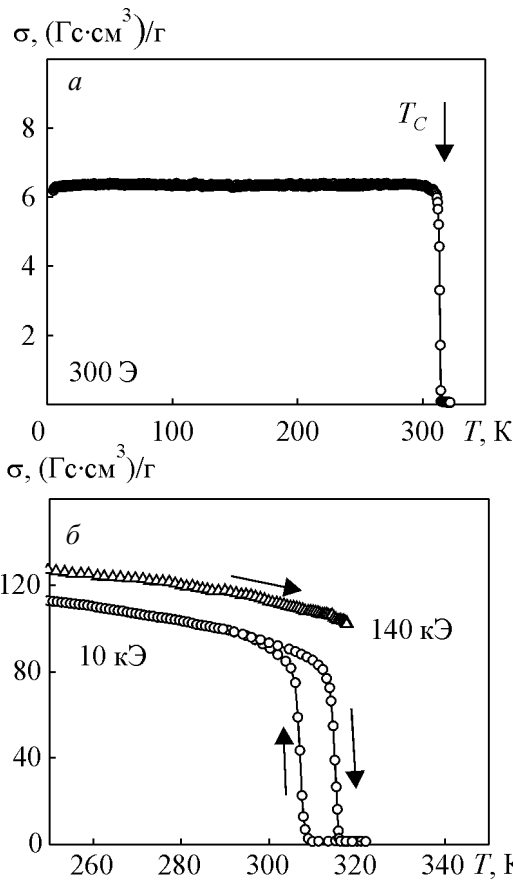


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности образцов MnAs: *a* – предварительно охлажденного при  $H = 0$ , при последующем нагревании в поле 300 Э, *б* – при нагревании и охлаждении в поле  $H = 10$  кЭ и при нагревании в поле  $H = 140$  кЭ.

Существенно, что данный переход сопровождается трансформацией кристаллической структуры [9].

Определение магнитокалорических характеристик проводили двумя методами:

- 1) определяли изотермическое изменение магнитной части энтропии в поле при фазовом переходе;
- 2) проводили прямое измерение МКЭ в адиабатических условиях.

Для определения изотермического изменения магнитной части энтропии  $\Delta S_m$  при фазовом переходе были измерены изотермы намагничивания при последовательном повышении температуры (с небольшим шагом  $\Delta T$ ) вблизи точки фазового перехода. Изотермы намагничивания для MnAs показаны на рис. 2. Видно, что при температурах вблизи  $T_c$  наблюдаются скачки намагниченности в полях, превышающих критическое значение  $H_{кр}$ . Этот эффект связан с тем, что при  $H > H_{кр}$  магнитное поле индуцирует в парамагнитной фазе ферромагнитное упорядочение.

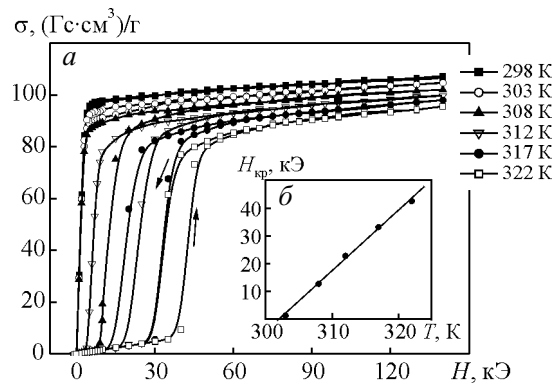


Рис. 2. *a* – Изотермические кривые намагничивания монокристалла MnAs в поле вдоль направления легкого намагничивания, *б* – температурная зависимость  $H_{кр}$ .

$H_{кр}$  возрастает с температурой,  $dH_{кр}/dT = 2,2$  кЭ/К. Вблизи  $H_{кр}$  наблюдался заметный полевой гистерезис, что указывает на существование метастабильных парамагнитных и ферромагнитных фаз.

Для расчета  $\Delta S_m$  обычно [1] используют соотношение Максвелла

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,P} = -\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,B}, \quad (1)$$

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

$$dS = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B dH. \quad (2)$$

Для изменения общей энтропии при изменении внешнего магнитного поля от 0 до  $H_0$  можно с учетом (2) приближенно записать

$$\Delta S \approx \Delta S_m \left(\frac{T_1 + T_2}{2}\right) = \frac{1}{T_2 - T_1} \times \left[ \int_0^{B_0} M(T_2, H) dB - \int_0^{B_0} M(T_1, H) dH \right]. \quad (3)$$

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 разность температур  $\Delta T = T_2 - T_1$  между ними. Соотношение в виде (3) было использовано для численного определения зависимостей  $\Delta S_m(T)$  из серии экспериментальных изотерм намагничивания, снятых последовательно через небольшой интервал температур  $\Delta T$ .

Зная температурные зависимости скачков энтропии  $\Delta S_m(T)$ , соответствующие разным величинам

изменения магнитного поля  $\Delta H$ , можно для этих  $\Delta H$  определить хладоемкость  $q$  — один из наиболее важных параметров магнитоохлаждающих систем и характеризующий количество тепла, переносимого между холодным и горячим резервуарами в одном идеальном цикле охлаждения

$$q = \int_{T_1}^{T_2} \Delta S(T, \Delta H) dT, \quad (4)$$

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

Из изотерм намагничивания в соответствии с выражением (3) были рассчитаны изотермические изменения энтропии ( $\Delta S$ ) при заданном изменении магнитного поля для ряда температур и построены зависимости  $-\Delta S(T)$  (рис. 3). Все измерения проводили при последовательном уменьшении температуры с шагом 4–5 К и увеличении магнитного поля с шагом 0,1 кЭ. Нами было найдено, что максимальное изменение магнитной энтропии составляет примерно 40 Дж/(кг·К) для изменения магнитного поля от 0 до 140 кЭ.

На рис. 3 показана зависимость  $-\Delta S(T)$  для диапазона изменения магнитного поля от 0 до 140 кЭ. Из данных, представленных на рис. 3, можно провести расчет хладоемкости исследуемого сплава согласно формуле (4). В качестве пределов интегрирования были выбраны начальная и конечная точки температурного интервала, соответствующего половине высоты пика на зависимости  $-\Delta S(T)$ . Величина хладоемкости составляет  $q = 442$  Дж/кг.

Используя значение  $\Delta S_m$ , мы вычислили величину МКЭ по формуле

$$\Delta T = \frac{T}{C_p} \Delta S_m, \quad (5)$$

где  $C_p$  — известное значение для теплоемкости [10]. Температурная зависимость МКЭ  $\Delta T(T)$  в поле  $H = 140$  кЭ показана на рис. 3б. В этом поле максимальная величина  $\Delta T$  составляет 13 К.

Обычно верхний предел магнитного вклада в энтропию [11] определяют по формуле

$$\Delta S_m^{\max} = R \ln(2S + 1), \quad (6)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $S = 3/2$  для локализованного момента иона Mn. Однако эта оценка не учитывает тот факт, что энтропия вещества, который испытывает магнитоупорядоченный переход — MnAs, в общем случае, содержит не только чисто магнитный вклад, но и вклад, обусловленный взаимодействием магнитной и решеточной подсистем (магнитоупругий вклад).

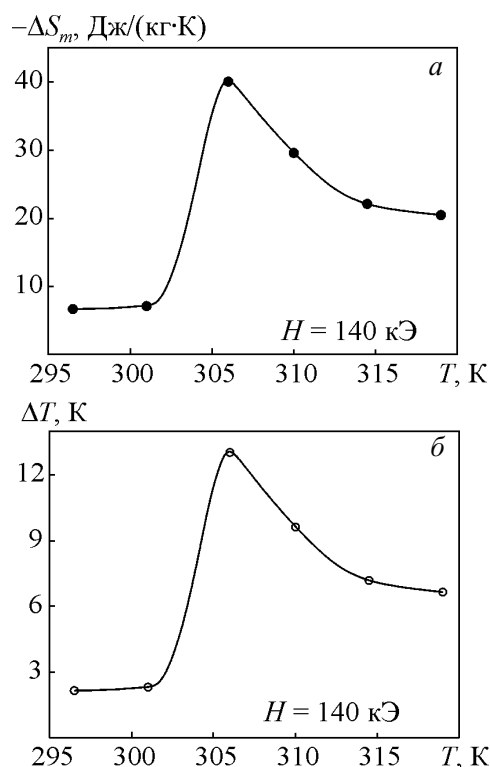


Рис. 3. Температурная зависимость изменения изотермической магнитной энтропии  $\Delta S_m$  (а) и МКЭ (б) для монокристалла MnAs при изменении магнитного поля от 0 до 140 кЭ.

По этой причине для адекватной оценки эффективности магнитокалорического материала необходимы непосредственные измерения МКЭ прямым методом. Оценка  $\Delta S_m$  на основе соотношения Максвелла пригодна для области сильных магнитных полей, где необратимые эффекты по температуре и магнитному полю выражены сравнительно слабо. Для практического использования важно иметь данные в области более слабых полей менее 20 кЭ, где отчетливо наблюдается температурный и полевой гистерезис намагниченности в области магнитного фазового перехода первого рода. С целью определить влияние метастабильных состояний на МКЭ мы провели измерения МКЭ прямым методом.

На рис. 4 представлены температурные зависимости МКЭ в соединении MnAs в магнитных полях 12,5 и 18 кЭ. Эти зависимости исследованы для двух случаев.

Кривые 1 и 2 соответствуют случаю, когда образец нагревается из ферромагнитной области  $T < 300$  К и температура достигает значений, при которых происходит переход, а далее образец переходит в парамагнитное состояние. Видно, что величина эффекта в этих полях достигает величины

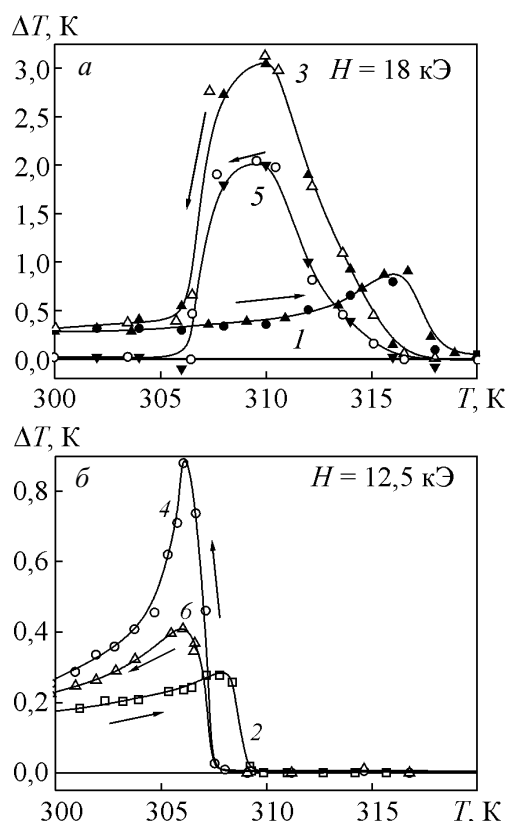


Рис. 4. Температурная зависимость МКЭ: *a* – в поле 18 кЭ, *б* – в поле 12 кЭ. Кривые 1 и 2 – измерения при нагреве, кривые 3 – 6 – при охлаждении.

$\Delta T = 0,88$  К при температуре  $T = 316$  К в магнитном поле  $H = 18$  кЭ. В магнитном поле  $H = 12,5$  кЭ максимум МКЭ  $\Delta T = 0,3$  К наблюдается при температуре  $T = 309$  К.

Во втором случае образец охлаждается из парамагнитной области  $T > 320$  К. Температура достигала значения, ниже которого образец переходит в ферромагнитное состояние (на рис. 4 кривая 3 в поле 18 кЭ и кривая 4 в поле 12,5 кЭ). В этом случае величина эффекта достигала значительно больших значений  $\Delta T = 3,05$  К при  $T = 310$  К в поле 18 кЭ и  $\Delta T = 0,87$  К при температуре  $T = 309$  К в поле 12,5 кЭ. Таким образом, наблюдается сильный температурный гистерезис величины МКЭ в зависимости от термической предыстории образца (нагрев или охлаждение). Эти данные указывают на то, что в образце сосуществуют метастабильные ферро- и парамагнитные фазы, причем МКЭ обусловлен переходом из парамагнитной в ферромагнитную фазу. Поскольку относительное соотношение ферромагнитной и парамагнитной фаз в образце неодинаковы при нагреве и охлаждении, в области перехода величина МКЭ приобретает разные значения в зависимости от термической предыстории образца.

На это также указывают данные представленные на рис. 4 кривыми 5 и 6, которые отображают поведение МКЭ после предварительного намагничивания образца при этой же температуре. В этом случае первое включение магнитного поля индуцирует большой МКЭ (кривые 3 и 4). При выключении магнитного поля ( $H = 0$ ) в образце остается большое количество ферромагнитной фазы и меньшее количество парамагнитной фазы по сравнению с начальным состоянием. Очевидно, что вторичное включение магнитного поля будет приводить к меньшему значению МКЭ, поскольку сам эффект обусловлен переходом из парамагнитного состояния в ферромагнитное. Снижение температурного гистерезиса возможно, например, при замещении марганца сурьмой [12].

### Заключение

Выращен монокристалл MnAs.

Проведены измерения МКЭ прямым методом.

Определена зависимость намагниченности от температуры в магнитных полях до 140 кЭ. Определена изотермическая часть магнитной энтропии в магнитном поле в области фазового перехода.

Обнаружено, что МКЭ достигает гигантских значений  $\Delta T \approx 13$  К в поле 140 кЭ.

В полях до 18 кЭ наблюдается сильный гистерезис МКЭ, что объясняется сосуществованием метастабильных ферро- и парамагнитных фаз в области фазового перехода I рода.

MnAs можно рассматривать как перспективный материал для магнитных рефрижераторов, работающих в области комнатных температур.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ РФФИ гранты № 10-02-90016 и № 11-02-90902 и БРФФИ грант №Ф10-Р-073.*

### Литература

1. Gschneidner K.A., Pecharsky V.K., Tsokol A.V. Recent developments in magnetocaloric materials. Rep.Progr. Phys., 2005, v. 68, p. 1479 – 1539.
2. Gschneidner K.A. The magnetocaloric effect, magnetic refrigeration and ductile intermetallic compounds. Acta Materialia, 2009, v. 57, p. 18 – 28.
3. Nikitin S.A., Myalikguliev G., Tishin A.M., Annaorazov M.P., Asatryan K.A., Tyurin A.L. The magnetocaloric effect in  $Fe_{49}Rh_{51}$  compound. Phys. Lett. A, 1991, v. 148, p. 363 – 366.
4. Annaorazov M.P., Asatryan K.A., Myalikguliev G., Nikitin S.A., Tishin A.M., Tyurin A.L. Alloys of the Fe-Rh system as a new class of working material for

- magnetic refrigerators. Cryogenics, 1992, v. 32, p. 867 – 872.
5. Шавров В.Г., Бучельников В.Д., Васильев А.Н., Коледов В.В., Таскаев С.В., Ховайло В.В. Магнитоуправляемая память формы и гигантский магнитокалорический эффект в сплавах Гейслера. Известия РАН, Сер. Физическая, 2008, т. 72, с. 559 – 561.
  6. Wada H., Tanabe Y., Giant magnetocaloric effect of  $MnAs_{1-x}Sb_x$ . Appl. Phys. Lett. 2001, v. 79, p. 3302 – 3304.
  7. Guillaud C. Les points de transformation des composés définis MnAs, MnBi en relation avec un mécanisme probable d'antiferromagnétisme. J.Phys.Radium 1951, v. 12, p. 223 – 227.
  8. Gama S., Coelho A.A., de Campos A., Magnus A., Carvalho G., Gandra F.C.G., Ranke P.J., Oliveira N.A. Pressure-Induced Colossal Magnetocaloric Effect in MnAs. Phys. Rev. Lett. 2004, v. 93, p. 237202(4).
  9. Govor G.A. Structural aspects of phase transition in alloy systems with structure close NiAs-type. in Double Exchange in Heusler Alloys and Related Materials. Ed. Klaus Baerner. Trivandrum, Kerala, India: Research Signpost, 2007, p. 29 – 62.
  10. Gronvold F., Snildal S., Westrum Jr., Edgar F. Manganese monoarsenide. thermodynamic properties in the range 5 to 700 degrees K and transition behavior. Acta Chemica Scandinavica 1970, v. 24, p. 285 – 298.
  11. Киттель Ч. Статистическая термодинамика. М.: Наука, 1977, 336 с.
  12. Wada H., Funaba Ch., Asano T., Ilyn M., Tishin A.M. Recent progress of magnetocaloric effect of  $MnAs_{1-x}Sb_x$ . First IIF-IIR International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Motreux, Switzerland, 27 – 30 September 2005, p. 1 – 9.

**Никитин Сергей Александрович** — Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, физический факультет, доктор физико-математических наук, профессор. Специалист в области физики магнитных явлений. E-mail: [nikitin@phys.msu.ru](mailto:nikitin@phys.msu.ru).

**Панкратов Николай Юрьевич** — Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, физический факультет, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области физики магнитных явлений. E-mail: [pankratov@phys.msu.ru](mailto:pankratov@phys.msu.ru).

**Овченкова Юлия Амирановна** — Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, физический факультет, кандидат физико-математических наук, старший преподаватель. Специалист в области физики магнитных явлений. E-mail: [ovtchenkova@mail.ru](mailto:ovtchenkova@mail.ru).

**Смаржевская Александра Ивановна** — Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, физический факультет, физик. Специалист в области физики магнитных явлений. E-mail: [smarzhevskaya@physics.msu.ru](mailto:smarzhevskaya@physics.msu.ru).

**Крохотин Андрей Игоревич** — Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, физический факультет, студент. E-mail: [krohotin@mail.ru](mailto:krohotin@mail.ru).

**Звонов Алексей Игоревич** — Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, физический факультет, студент. E-mail: [zvopov@physics.msu.ru](mailto:zvopov@physics.msu.ru).

**Терешина Ирина Семеновна** — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (г. Москва), доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области физики магнитных явлений. E-mail: [teresh@ultra.imet.ac.ru](mailto:teresh@ultra.imet.ac.ru).

**Политова Галина Александровна** — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (г. Москва), младший научный сотрудник. Специалист в области физики магнитных явлений. E-mail: [g\\_politova@mail.ru](mailto:g_politova@mail.ru).

**Говор Геннадий Антонович** — Государственное научно-производственное объединение “Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению” (г. Минск, Беларусь), доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник. Специалист в области физики твердого тела. E-mail: [govor@ifftp.bas-net.by](mailto:govor@ifftp.bas-net.by).

**Рыжковский Владимир Михайлович** — Государственное научно-производственное объединение “Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению” (г. Минск, Беларусь), доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник. Специалист в области физики твердого тела. E-mail: [ryzhkov@ifftp.bas-net.by](mailto:ryzhkov@ifftp.bas-net.by).

**Митюк Виктор Иосифович** — Государственное научно-производственное объединение “Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению” (г. Минск, Беларусь), кандидат физико-математических наук, научный сотрудник. Специалист в области физики твердого тела. E-mail: [mitsiuk@physics.by](mailto:mitsiuk@physics.by).