

Секция III.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ СОВРЕМЕННОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

УДК: 539.2: 537.9

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТЕРМОМАГНИТНЫХ ДАТЧИКОВ

Т.М. Ткаченко, канд. физ.-мат. наук, доц.¹,

В.И. Митюк, канд. физ.-мат. наук², Ан.В. Гурбанович²,

Н.Ю. Панкратов, канд. физ.-мат. наук³,

О.М. Михалкович, канд. физ.-мат. наук, доц.⁴,

В.Н. Болодон, канд. биол. наук, доц.⁵

¹Белорусский государственный аграрный технический университет,
Минск, Беларусь

²ГНПО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь

³ФГОУ «МГУ имени М.В. Ломоносова», Москва, Россия

⁴Белорусский государственный педагогический университет
имени Максима Танка, Минск, Беларусь

⁵Белорусский национальный технический университет,
Минск, Беларусь

В работе исследованы структурные и магнитные характеристики материалов на основе антимонидов марганца составов MSb и Mn_2Sb . Материалы получены частичным замещением марганца на немагнитные цинк и медь и имеют перспективы использования в магнитооптических и магнитокалорических устройствах.

Ключевые слова: *антимонид марганца, катионное замещение, магнитокалорический материал.*

Введение. Перспективными направлениями современной энергетики является не только поиск и использование альтернативных источников энергии, но и энергосбережение, реализовать которое позволяет поиск, получение и внедрение новых материалов. Так, например, снижение энергозатрат энергоемких технологических процессов можно осуществлять через контроль температурных режимов. Для изготовления термодатчиков, необходимых в таких производственных схемах, используют постоянно пополняющийся ряд разнообразных магнитных материалов, обладающих особыми свойствами. В частности, к числу таких материалов относятся материалы, обладающие магнитокалорическими свойствами. Это, например, соединения переходных металлов с элементами III-IV групп периодической системы. Так, давно известный и хорошо изученный антимонид марганца $Mn_{1+\delta}Sb$, имеющий кристаллическую структуру типа $B8$ и протяженную область гомогенности $0 \leq \delta \leq 0,30$, интересен тем, что, незначительно меняя содержание марганца в соединении, можно варьировать его магнитные свойства. Например,

температура магнитного фазового перехода T_C при увеличении δ от 0 до 0.3 снижается от 600 К до 300 К. Антимонид марганца может служить базой для получения разнообразных новых материалов, широко используемых в технике. Другой антимонид марганца состава Mn_2Sb со структурой типа Cu_2Sb также служит основой для получения перспективных, в том числе магнитокалорических, материалов.

Эксперимент. В работе был получен $MnSb$ со структурой типа В8, замещенный медью и цинком, а также Mn_2Sb со структурой типа Cu_2Sb , замещенный цинком ($MnZnSb$). Изучены магнитные и магнитокалорические свойства полученных замещенных соединений.

По обычной технологии реакции в смешанной фазе [1] был синтезирован незамещенный антимонид марганца со структурой типа В8, а также антимонид марганца с замещением марганца на цинк и медь. Так как антимонид марганца может иметь состав со значительным отклонением от эквиаомного – $Mn_{1+\delta}Sb$ (δ до 0,3), то замещения проводились (1) на основе антимонида марганца эквиаомного состава и (2) антимонида сверхэквиаомного состава $Mn_{1,1}Sb$. Однако и те, и другие составы со структурой типа В8 могут содержать не более 10 атомных % немагнитных компонент – Cu или Zn . Фазовый состав контролировали методами рентгенографической спектроскопии при комнатной температуре в $Cu\ k\text{-}\alpha$ излучении.

Магнитные измерения проводились в диапазоне температур 77К-700К и в поле 0,86 Тл на установке, в основу которой положен измерительный метод Фарадея, суть которого заключается в измерении механической силы, действующей на исследуемый образец, помещенный в неоднородное магнитное поле. Этот метод относится к пondeромоторным методам исследования магнитных характеристик вещества. В сплаве состава $MnZn_{0,1}Sb$ наблюдается повышение температуры магнитного фазового перехода по сравнению с незамещенным антимонидом марганца состава $Mn_{1,1}Sb$. Для $Mn_{1,1}Sb$ температура перехода составляет $T_K \approx 423$ К, для $Mn_{1,0}Zn_{0,1}Sb$ – $T_K \approx 570$ К. Аналогичное повышение температуры перехода в немагнитное состояние наблюдается и при замещении марганца медью: для $Mn_{1,0}Cu_{0,1}Sb$ температура магнитного перехода составляет $T_K \approx 590$ К. Результаты магнитных измерений приведены в таблице.

Таблица. – Структурные и магнитные параметры твердых растворов $Mn_{1+\delta-x}Me_xSb$ ($Me-Zn, Cu, \delta=0.1, 0.2$, составы № 1–№ 6), а также $Mn_{1+\delta-x}Me_xSb$, полученных с применением давления (составы № 7–№ 10)

№	Состав	a , нм	c , нм	c/a	T_K , К
1	$Mn_{1,1}Sb$	0.4157	0.5757	1.385	520
2	$Mn_{1,0}Zn_{0,1}Sb$	0.4148	0.5760	1.389	570
3	$Mn_{1,0}Cu_{0,1}Sb$	0.4133	0.5770	1.396	590
4	$Mn_{1,2}Sb$	0.4197	0.5723	1.364	540
5	$Mn_{1,1}Zn_{0,1}Sb$	0.4175	0.5726	1.372	570
6	$Mn_{1,1}Cu_{0,1}Sb$	0.4164	0.5775	1.387	580
7	$Mn_{1,5}Sb$	0.4281	0.5648	1.319	230
8	$Mn_{1,4}Zn_{0,1}Sb$	0.4302	0.5656	1.315	260
9	$Mn_{1,30}Cu_{0,2}Sb$	0.4236	0.5674	1.339	350
10	$Mn_{1,20}Cu_{0,3}Sb$	0.4243	0.5671	1.337	450*

С целью возможного повышения содержания меди и цинка в составе антимонида марганца со структурой типа В8, был применен двухстадийный синтез. На первой стадии получали сплавы по обычной технологии получения в смешанной фазе. На второй применяли технологию «hot pressing»: полученные сплавы спекали при высоких температурах (порядка 2300 °С) с одновременным применением высоких давлений ($\sim 7 \times 10^9$ Н/м²). Затем материалы закаляли в воду. Обнаружено, что воздействие высокого давления $P = 7$ ГПа и температуры $T = 2300$ °С в течение 5 минут с последующей закалкой способствует возрастанию растворимости меди в антимониде марганца в пределах фазы до 30 ат. %. Однако на рентгенограмме сплава состава $Mn_{1.2}Cu_{0.3}Sb$ проявилась несимметричность пика (101), что может свидетельствовать об искажении исходной структуры. Увеличить в пределах фазы В8 содержание цинка в сплавах не удалось: она осталась на уровне 10 ат. %. Также, на рентгенограмме сплава $Mn_{1.3}Zn_{0.2}Sb$, помимо пиков основной фазы В8, появляются пики, соответствующие тетрагональной фазе $MnZnSb$.

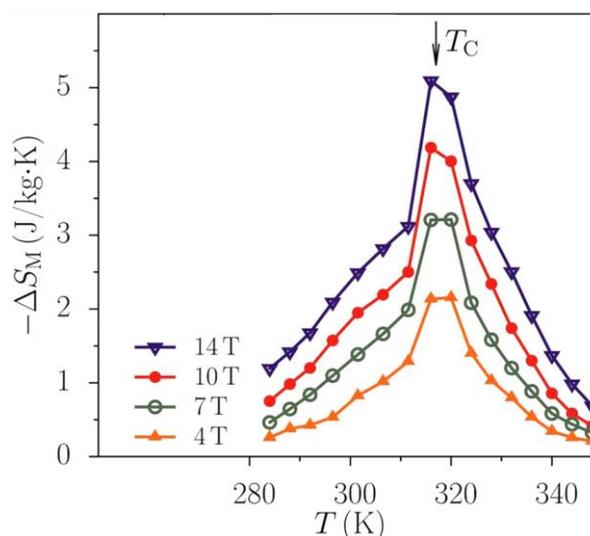
Полученные под давлением твердые растворы метастабильны: при температуре ~ 400 К они разрушаются. Магнитные характеристики твердых растворов – величины удельных намагниченностей и точки Кюри – существенно отличаются от характеристик незамещенного $Mn_{1.5}Sb$ (таблица, составы № 7–№ 10).

Был также синтезирован антимонид марганца состава Mn_2Sb со структурой типа Cu_2Sb , и на его основе получен замещенный сплав $MnZnSb$. Проведены рентгенографические и магнитные измерения, рассчитана температурная зависимость магнитной энтропии – $\Delta S_m(T)$.

Обнаружено, что пик теплоемкости $MnZnSb$ приходится на температуру 305 К и составляет $C_p \approx 20$ Кал/моль·К. Температура магнитного фазового перехода, определенная по результатам измерения намагниченности в магнитном поле напряжённостью 1,6 Тл, составляет 302 К. Более поздние результаты в магнитном поле 0,86 Тл дают температуру перехода «магнитный порядок-магнитный беспорядок» $T_c = 320$ К. В магнитном поле 0,86 Тл магнитное фазовое превращение сопровождается довольно резким изменением удельной намагниченности.

На рис. 1 показана полученная из изотерм намагничивания зависимость – $\Delta S_m(T)$ для $MnZnSb$ при изменении магнитного поля до 14 Тл.

Рисунок 1. – Температурная зависимость изменения магнитной энтропии для $MnZnSb$



Зависимости намагничивания измерялись при последовательном увеличении температуры с шагом 4-5 К и увеличении магнитного поля с шагом 0.1 Тл. Установлено, что максимальное изменение магнитной энтропии составляет ~ 5 Дж/кг·К при изменении магнитного поля от 0 до 14 Тл при положительном магнитокалорическом эффекте, т.е. при выделении тепла с увеличением магнитного поля и соответствующем уменьшении энтропии. Из расчетов также следует, что максимальная изменение температуры в магнитном поле 14 Тл составляет $\Delta T \approx 4,5$ К. Вычисленная из измерений намагниченности максимальная величина магнитокалорического эффекта в магнитных полях 14 Тл, 10 Тл, 7 Тл и 4 Тл составляет $\Delta T \approx 4,5$ К, 3,7 К, 3 К и 2 К, соответственно, т.е. в первом приближении величина ΔT пропорциональна напряженности поля H в соответствии с соотношением Максвелла. На рис.2 показаны температурные зависимости изменения магнитокалорического эффекта в магнитных полях 14 Тл и 10 Тл.

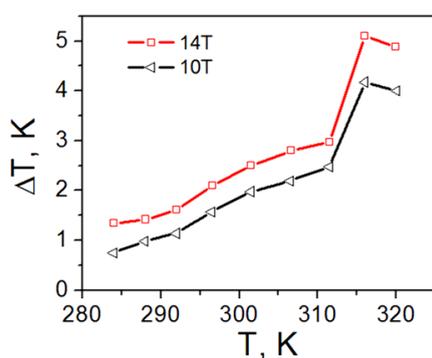


Рисунок 2. – Температурные зависимости изменения магнитокалорического эффекта в MnZnSb в магнитных полях 14 Тл и 10 Тл

Выводы. Синтезированы магнитные материалы: MnMeSb (где Me – Cu или Zn) с магнитными свойствами, отличающимися от свойств исходного незамещенного антимонид марганца со структурой типа В8. Обнаружено, что применение термобарической обработки приводит к увеличению растворимости меди в антимоиде марганца в пределах структуры типа В8 до 30 ат. % и не приводит к увеличению растворимости цинка. Термобарически обработанные сплавы являются метастабильными при комнатной температуре и разрушаются при $T > 450$ К.

Из результатов эксперимента по магнитокалорике сплава MnZnSb уточнена температура магнитного фазового превращения «магнитный порядок-магнитный беспорядок», она составляет 317 К. Обнаружено отсутствие температурного и полевого гистерезиса и существенное значение магнитокалорического эффекта в области комнатной температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (проект № ГР 20211394).

ЛИТЕРАТУРА

1. Магнитный материал: пат. 11937 Респ. Беларусь, МПК (2006) H 01F 1/01 C 01G 45/00 / В. И. Митюк, В. М. Рыжковский, Т. М. Ткаченко; заявитель ГО НПЦ НАН Беларуси по материаловедению. – а 20071233; заявл. 09.10.07, опубл. 30.06.09; // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2009. – № 3 (68). – С. 171.
2. Mitsiuk, V.I., Structure and magnetic properties of MnSb(Zn) and MnSb(Cu) solid solutions / Mitsiuk, V. I., Ryzhkovskii V. M., Tkachenka T. M. // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – V. 467. – P. 268–270.