05,07

# Влияние закалки на магнитоструктурные и магнитокалорические свойства $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$

© В.И. Вальков[1], А.В. Головчан[1], И.Ф. Грибанов[1], О.Е. Ковалев[1], Р.А. Сафонов[1], Н.Ю. Нырков[1], А.Л. Желудкевич[2], В.И. Митюк[2]

[1] Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, Россия
[2] НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

E-mail: oleg_kovalev_2018@mail.ru

Поступила в Редакцию 25 декабря 2024 г.
В окончательной редакции 15 апреля 2025 г.
Принята к публикации 24 апреля 2025 г.

Приведены результаты экспериментальных исследований магнитных и магнитокалорических свойств закаленных образцов $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$. Показано, что магнитные фазовые переходы из парамагнитного в геликоидальное состояние становятся размытыми магнтоструктурными фазовыми переходами 1-го рода $PMhex(P6_3/mmc) \leftrightarrow HMorth(Pnma)$, что является причиной кратного усиления магнитокалорических свойств по сравнению с незакаленным образцом. Дополнительной особенностью закалки является возможность понижения температуры магнитоструктурного перехода для образцов с незначительным отклонением протоколов закалки. Проведен теоретический анализ слияния размытого структурного перехода 1-го рода $PMhex(P6_3/mmc) \leftrightarrow PMorth(Pnma)$ и магнитного изоструктурного перехода 2-го рода $PMorth(Pnma)-HMorth(Pnma)$ в единый магнитоструктурный переход 1-го рода $PMhex(P6_3/mmc) \leftrightarrow HMorth(Pnma)$ при закалке $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$. В рамках модели кооперативных локальных смещений атомов Ge и Ni и концепции размытых фазовых переходов 1-го рода предложено теоретическое описание магнитоструктурных переходов в медленноохлажденном и закаленном сплаве $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$.

**Ключевые слова:** размытый переход 1-го рода, магнитокалорический эффект, закалка, магнитоструктурный фазовый переход.

DOI: 10.61011/FTT.2025.04.60547.353

## 1. Введение

Результаты экспериментальных исследований сплавов системы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ [1–3], показывают ряд общих характерных особенностей магнитоструктурных свойств. К важнейшим среди них можно отнести: (1) существенное различие температур структурных и магнитных фазовых переходов для образцов, медленно охлажденных после гомогенизирующего отжига (850°C). В этом случае размытые структурные переходы 1-го рода типа смещения $PMhex \leftrightarrow PMorth$ [3,4] между гексагональной hex (группа симметрии $P6_3/mmc$) и ромбической orth (группа симметрии $Pnma$) парамагнитными (PM) фазами более чем на 100 K превышают температуру изоструктурного магнитного фазового перехода 2-го рода из парамагнитной в гелимагнитную (HM) фазу $PMorth \leftrightarrow HMorth$; (2) сближение (вплоть до совмещения) структурного и магнитного переходов для образцов подвергнутых воздействию гидростатического давления или закаленных после длительного гомогенизирующего отжига (850°C) в ледяную воду. Например, для закаленных образцов NiMnGe и $Mn_{0.93}Cr_{0.07}NiGe$ температуры лабильности (абсолютной неустойчивости) структурных переходов 1-го рода $PMhex \leftrightarrow PMorth$ ($T_{t2}$, $T_{t1} < T_{t2}$) понижаются от 470 до 370 K и от 430 до 380 K (для $T_{t1}$) соответственно [1]. Это значительно сокращает температурный интервал между структурными переходами 1-го рода $PMhex \leftrightarrow PMorth$ и изоструктурными магнитными фазовыми переходами 2-го рода $PMorth \leftrightarrow HMorth$.

Теоретическое описание магнитоструктурных и магнитокалорических свойств полугейлеровых сплавов системы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ дано в работах [3,4]. В целом, описание проводилось только для медленно охлажденных сплавов, в которых для $x \leq 0.18$ и, в частности, для $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$ реализуются разнесенные по температуре размытый структурный переход 1-го рода типа смещение $PMhex \leftrightarrow PMorth$ и изоструктурный магнитный фазовый перехода 2-го рода из парамагнитного в гелимагнитное состояние $PMorth - HMorth$. В работах [3,4] авторы исходили из того, что медленное охлаждение образца от температуры гомогенизирующего отжига (850°C) приводит к реализации равновесной предпереходной гексагональной фазы PMhex со стабильной конфигурацией атомов в подрешетках Ni и Ge (позиции Ni заняты только атомами Ni, позиции Ge заняты только атомами Ge). В спиновой подсистеме при этом, согласно данным работы [5], в ромбической фазе ниже температуры Нееля ($T < T_N$) реализуется гелимагнит-

ное упорядочение [6]. При этом подразумевается, что при медленном охлаждении атомы замещения (Cr) в подрешетке Mn могут сформировать такую стабильную конфигурацию, которая обеспечивает [7] минимальное расстояние между атомами Mn и, как следствие, максимальную температуру магнитного упорядочения.

Настоящая статья посвящена изложению и обсуждению результатов экспериментальных исследований магнитных, рентгеновских и магнитокалорических свойств независимо приготовленных закаленных образцов $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$, в которых реализуются размытые магнитоструктурные переходы 1-го рода PMhex $\leftrightarrow$ HMorth с низкими характерными температурами. Также в работе проведен теоретический анализ магнитокалорического эффекта в исследуемых образцах. Расчеты проведены в рамках модели локальной структурной моды [2,8,9] при условии ее размягчения и последующего замерзания в гомогенных зародышах гетерогенной магнитоактивной среды [3,4,10].

## 2. Методики приготовления и измерения образцов

Исследуемые образцы были приготовлены методом индукционной плавки исходных элементов Mn, Cr, Ni, Ge, взятых в соответствующих пропорциях. Навески исходных материалов были двукратно переплавлены индукционным способом в запаянной откачанной кварцевой ампуле, затем отжигались в печи в вакуумной среде при температуре 850°C в течении 110 h и медленно охлаждались вместе с печью (медленно охлажденные образцы — $s$). Затем одну часть полученного слитка вновь помещали в откачанную кварцевую ампулу и нагревали до температуры отжига 850°C и после выдержки в течение 3 h закаляли путем быстрого переноса ампулы в воду с последующим ее разрушением (закаленные образцы — $z$). Элементный состав полученных образцов приведен в табл. 1.

Температурные зависимости намагниченности $M(T)$ в постоянном магнитном поле до 0.97 T измерялись на маятниковых магнитных весах типа Доменикали. Оценку магнитокалорических свойств образца осуществляли косвенно, оценивая изменение изотермической энтропии $\Delta S^M(T)_{\Delta H}$ по температурным зависимостям намагниченности в разных магнитных полях с помощью соотношения Максвелла

$$\Delta S^M(T)_{\Delta H} = \int_0^{H_0} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH. \qquad (1)$$

Для расчета магнитокалорического эффекта по соотношению (1) набор изополевых температурных зависимостей намагниченности $M(T)$ перестраивался в набор изотермических полевых зависимостей $M(H)$. Такой подход позволяет корректно рассчитывать магнитокалорический эффект в гистерезисной области размытого фазового перехода 1-го рода.

**Таблица 1.** Элементный анализ медленно охлажденных образцов $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$

| Партия № 1 | | Партия № 2 |
|---|---|---|
| Element | at.% | at.% |
| Ge $K_\alpha$ | 32.71 | 33.56 |
| Ni $K_\alpha$ | 33.55 | 33.13 |
| Mn $K_\alpha$ | 29.71 | 29.17 |
| Cr $K_\alpha$ | 4.03 | 4.14 |
| Total | 100 | 100 |

## 3. Экспериментальные результаты

В работе представлены результаты исследований двух образцов состава $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$, приготовленных независимо друг от друга. Элементный анализ полученных образцов (см. табл. 1) показывает, что их состав практически идентичен. Для медленно охлажденных образцов температурные зависимости обратной парамагнитной восприимчивости $\chi(T)^{-1}$ демонстрируют аномальное поведение, характерное для структурного перехода 1-го рода PMhex $\leftrightarrow$ PMorth. Основные особенности этих аномалий заключаются в расщеплении обратной восприимчивости на две ветви и появлении температурного гистерезиса (рис. 1).

Каждая из ветвей по обе стороны от области температурного гистерезиса описывает обратную восприимчивость спиновой подсистемы $\chi_{\text{hex}}(T)^{-1}$, $\chi_{\text{orth}}(T)^{-1}$ в гексагональной или ромбической фазе соответственно. При этом температурная область аномальных изменений $\chi(T)^{-1}$, определяемая интервалами температур лабильности $\delta T_{t2}, \delta T_{t1}$ соответствующих фаз PMorth, PMhex (рис. 1, $a$, рис. 2, $a$) почти на 80 K выше температуры плавного нарастания намагниченности. Так как соответствующие парамагнитные температуры Кюри соотносятся как $\theta_{\text{orth}} \gg \theta_{\text{hex}}$ (рис. 1, $a$, рис. 2, $a$), то магнитное упорядочение в спиновой подсистеме в медленно охлажденных образцах индуцировано структурным фазовым переходом. Этот переход реализуется как магнитное фазовое превращение 2-го рода PMorth – HMorth при температуре Нееля $T_{\text{N}} \geq \theta_{\text{orth}}$. Структурный переход 1-го рода PMhex $\leftrightarrow$ PMorth, как причина смещения магнитного упорядочения в область более высоких температур ($T_{\text{N}} \gg \theta_{\text{hex}}$), может квалифицироваться как размытый переход 1-го рода, что прямо подтверждается ходом температурной зависимости интенсивности $\text{X}-\text{Int}_{\text{orth}}(T)$ дифракционного пика ромбической фазы (рис. 1, $b$, рис. 2, $b$). При этом заметного изменения в $\text{X}-\text{Int}_{\text{orth}}(T)$

ромбической фазы в области магнитного фазового перехода не наблюдается, что подтверждает изоструктурный характер магнитного упорядочения (т. е. магнитное упорядочение не нарушает ромбическую симметрию).

Совершенно другие результаты получаются из измерений двух независимо приготовленных закаленных образцов. Во-первых, согласно рис. 1, *a*, и 1, *b*, на температурных зависимостях $\chi(T)^{-1}$ отсутствуют аномальные участки, ответственные за разделение $\chi(T)^{-1}$ на две ветви. Поэтому можно констатировать существование только парамагнитной ветви $\chi_{\mathrm{hexz}}(T)^{-1}$ для закаленных образцов. Парамагнитные температуры Кюри при этом находятся в соотношении $\theta_{\mathrm{hexz2}} < \theta_{\mathrm{hexz1}}$.

Во-вторых, магнитное упорядочение реализуется в каждом из закаленных образцов как размытый магнитоструктурный переход 1-го рода PMhex $\leftrightarrow$ HMorth. Это отчетливо демонстрируют температурные зависимости намагниченности $Mz1(T)$, $Mz2(T)$, которые обладают температурным гистерезисом и сопровождаются изменением соотношения между содержанием конкурирующих фаз $Xz1(T)$, $Xz2(T)$ (см. рис. 1, *c, b*, рис. 2, *c, b*).

Изотермические полевые зависимости $Mz1(H)$, $Mz2(H)$, измеренные в стационарном магнитном поле на вибрационном магнитометре (рис. 3, *a* и 3, *b*) дают

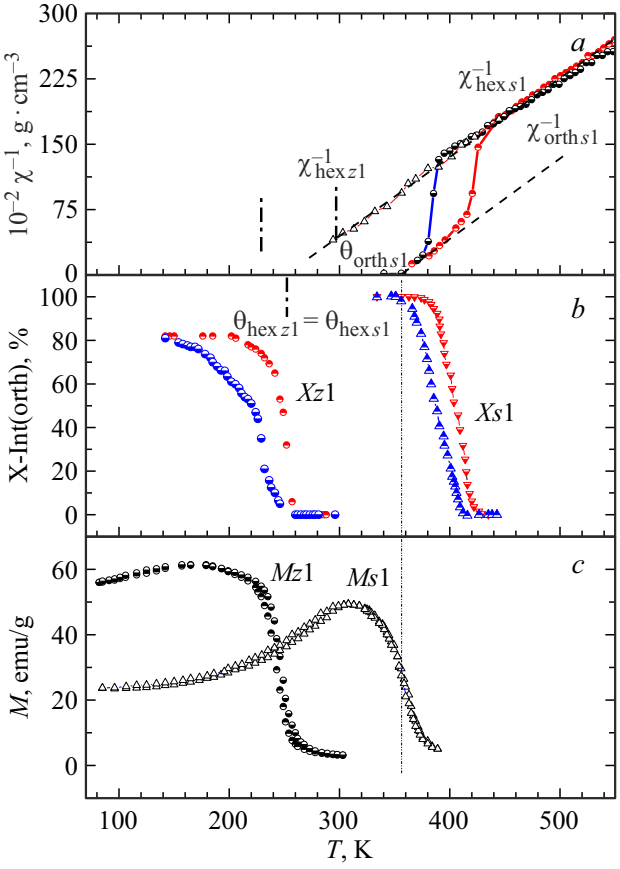



**Рис. 1.** Температурные зависимости магнитоструктурных характеристик медленно охлажденных ($s$) и закаленных ($z$) образцов из партии № 1.

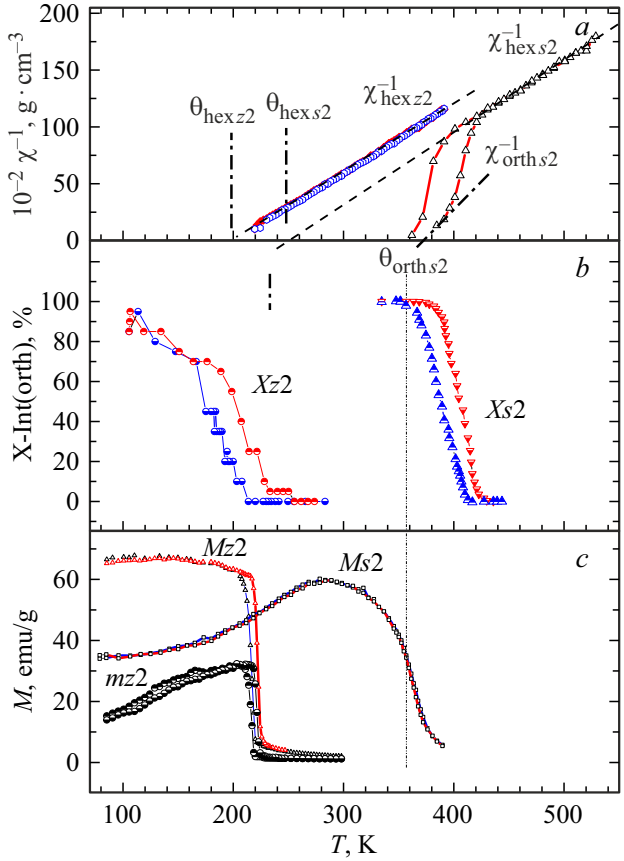



**Рис. 2.** Температурные зависимости магнитоструктурных характеристик медленно охлажденных ($s$) и закаленных ($z$) образцов из партии № 2.

представления не только о величинах намагниченности насыщения закаленных образцов, но и демонстрируют индуцированные полем переходы. Так, зависимости $Mz1(H)$, $Mz2(H)$ при $T = 278$ K и $T = 240$ K показанные на рис. 3, *a* и рис. 3, *b* соответственно, сопровождаются полевым гистерезисом и резким изменением величины намагниченности в относительно узком диапазоне магнитных полей. Это позволяет выделить критическое поле индуцирования перехода и разделять исходное и индуцированное состояние. Подобное поведение характерно для индуцированных магнитным полем переходов 1-го рода [11,12] (в данном случае — магнитоструктурных размытых переходов 1-го рода PMhex $\leftrightarrow$ FMorth). При более низких температурах полевые зависимости демонстрируют плавное намагничивание исходного геликоидального состояния до состояния насыщения коллинеарной фазы.

На основе полевых зависимостей (рис. 3) при использовании соотношения Максвелла (1) построены температурные зависимости изменения изотермической энтропии $\Delta S^M(T)_{\Delta H}$ (рис. 4). Как видно из рисунка, в независимо приготовленных образцах одинакового состава температуры максимума магнитокалорического эффекта различаются на 40 K, а величина $\Delta S$ при

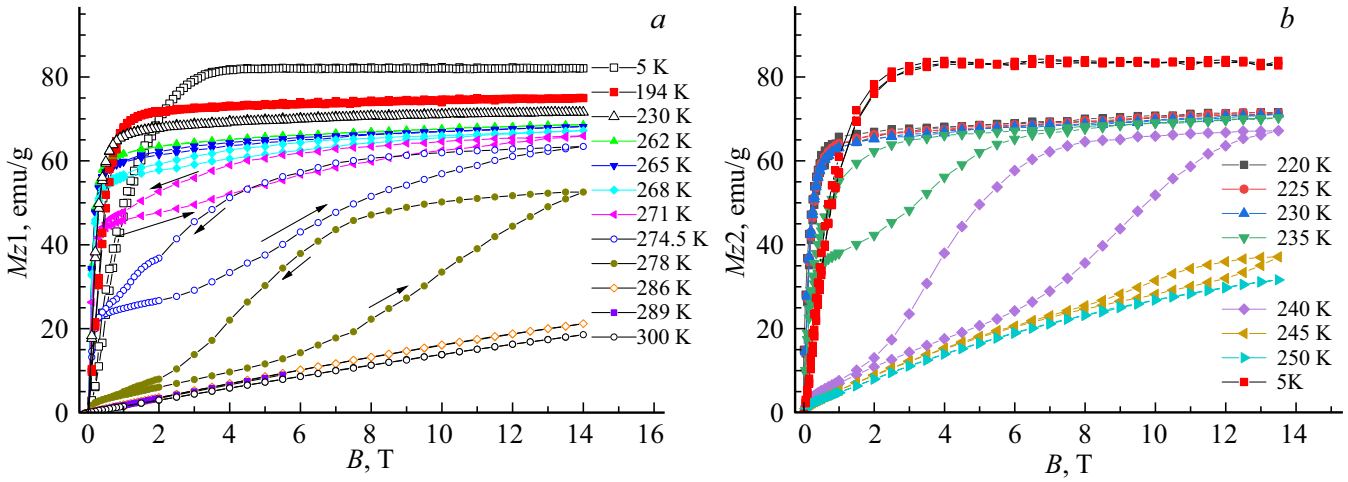



**Рис. 3.** Изотермические полевые зависимости намагниченности $Mz1(H)$, $Mz2(H)$ независимо приготовленных и независимо закаленных образцов № 1 и № 2.

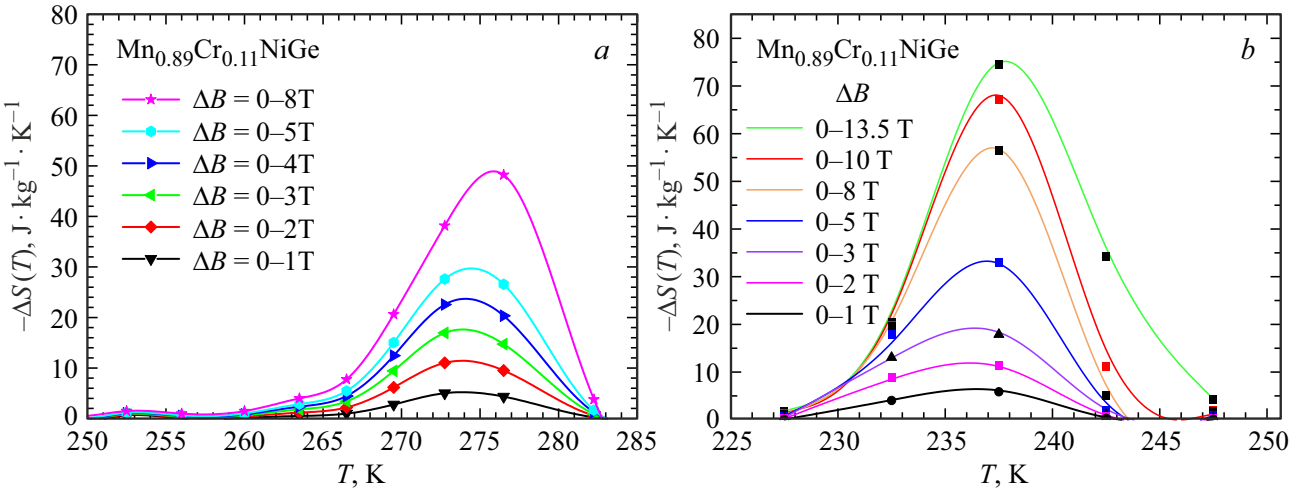



**Рис. 4.** Температурные зависимости магнитной энтропии для независимо приготовленных и независимо закаленных образцов № 1 ($a$) и № 2 ($b$) состава $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$ при нагреве.

изменении магнитного поля от 0 до 8 T отличается всего на 16% (49 J/kg · K против 57 J/kg · K).

Различие в магнитных и магнитокалорических свойствах между медленно охлажденными и закаленными образцами проявляются на рис. 5. Здесь отчетливо проявляются основные качественные и количественные особенности, обусловленные закалкой. К качественным относятся: изменение характера магнитного упорядочения: от изоструктурных магнитных фазовых переходов 2-го рода PMorth ↔ HMorth к размытым магнитоструктурным фазовым переходам 1-го рода PMhex ↔ HMorth. Количественные особенности выражаются в кратном возрастании величин магнитокалорического эффекта (МКЭ) для закаленных ($z$) образцов (рис. 5, $b$) при значительном понижении характерных температур магнитоструктурного фазового перехода. При этом температуры Нееля $T^{s1,s2}_{\text{Nheatimg}} = T^{s1,s2}_{\text{Ncooling}}$, определяемые по положениям максимумов температурной зависимости магнитной энтропии $\Delta S(T)$ для медленно охлажденных ($s$) и закаленных ($z$) образцов первой (1) и второй (2) партии находится в соотношении:

$$T^{s1,s2}_{\text{Nheatimg}} = T^{s1,z2}_{\text{Ncooling}} \approx 350\,\text{K} > T^{z1}_{\text{Nheatimg}}$$

$$\approx 270\,\text{K} > T^{z2}_{\text{Nheatimg}} \approx 225\,\text{K}.$$

Одной из основных проблем при оценке изменения магнитной части энтропии в окрестности фазовых переходов 1-го рода по данным магнитных измерений с помощью соотношения Максвелла является корректный учет гистерезисной области. В данной работе за основу взяты изополевые температурные зависимости намагниченности, что позволяет как при нагреве, так и при охлаждении, избегать „досрочного“ индуцирования высокомагнитной фазы. Полученный набор изополевых

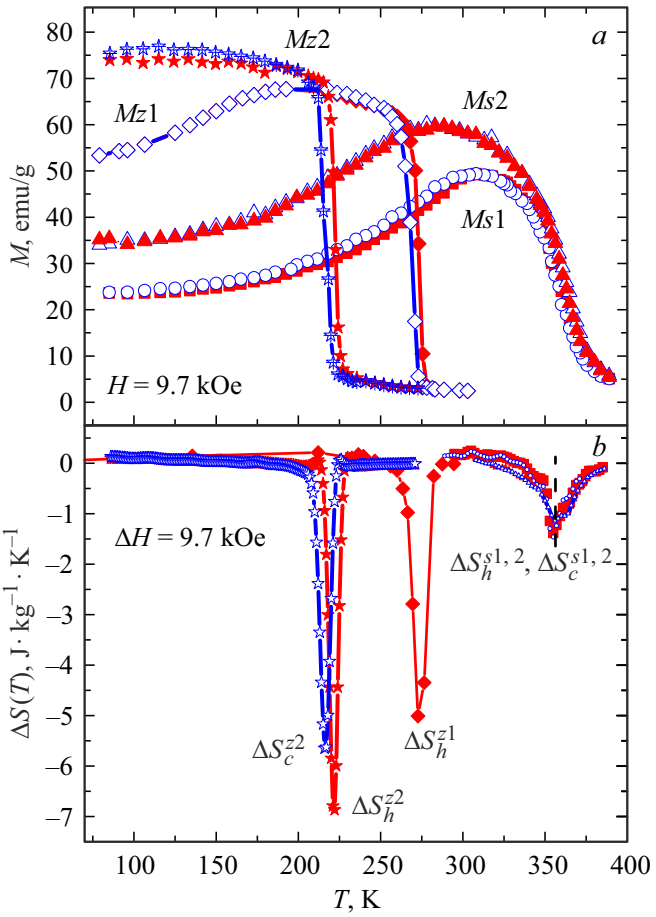



**Рис. 5.** Сравнение магнитных и магнитокалорических характеристик медленно охлажденных ($s1, s2$) и закаленных ($z1, z2$) образцов. Красные линии — нагрев, синие — охлаждение. Звездочки соответствуют данным для закаленного образца из партии № 2, ромбики — закаленный образец из партии № 1, треугольники — медленно охлажденный образец из партии № 2, кружки — медленно охлажденный образец из партии № 1.

кривых $M(T)$ для расчета $\Delta S(T)$ перестраивается в набор изотермических полевых зависимостей $M(H)$, что позволяет сравнивать полученные результаты с литературными данными. Результаты такой процедуры расчета $\Delta S(T)$ при нагревании ($h$), охлаждении ($c$) образца приведены на рис. 5. Следует отметить, что при нагревании этот метод вычисления $\Delta S(T)$ дает одинаковые результаты с методом прямого использования $M(H)$. Но при охлаждении образцов обладающих метастабильной температурной областью (температурным гистерезисом при переходах 1-го рода) он становится преимущественным, так как изначально содержит возврат к начальным условиям (парамагнитному состоянию). Это исключает „старт“ зависимостей $Mz1(H)$, $Mz2(H)$ из необратимо индуцированных состояний [12], которые сохраняются после предыдущего намагничивания в области температурного гистерезиса.

## 4. Закалка сплавов системы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ в рамках модели локальных кооперативных смещений

При построении модели структурных переходов 1-го рода будем предполагать, что мягкая мода, ответственная за структурный переход в системе $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$, соответствует локальной оптической моде (мягкой моде) гексагональной фазе (см. рис. 6, *a*) которая сводится к комбинации локальных смещений пар атомов Ni и Ge $(U_{nz}^{\mathrm{Ni1}} - U_{nz}^{\mathrm{Ni2}})/2a = Q_{nz}$, $(U_{nx}^{\mathrm{Ge1}} - U_{nx}^{\mathrm{Ge2}})/2c = Q_{nx}$ (рис. 6, *b*). При конечных температурах в гексагональной фазе средние (по времени) значения этих величин равны нулю $\big(\langle Q_{nz}\rangle = \langle U_{nz}^{\mathrm{Ni1,2}}\rangle = \langle Q_{nx}\rangle = \langle U_{nx}^{\mathrm{Ge1,2}}\rangle = 0\big)$. Замораживание мягкой моды при определенной температуре приводит к статическим локальным смещениям атомов Ni и Ge в новое положение равновесия. Подразумевается, что новые положения равновесия атомов Ni и Ge приводят к нелокальным смещениям атомов Mn и структурному переходу в ромбическую фазу PMorth.

В настоящей работе для описания указанных структурных переходов в общем случае (медленно охлажденных образцах $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$) и быстро закаленных образцах, в частности, используется комбинированный подход. Для гомогенной среды, состоящей из $N_0$ элементарных гексагональных ячеек, рассматриваются три подсистемы: структурная ($Q$), спиновая ($s$) и упругая ($e$). Предполагается, что такая гомогенная среда и ее магнитоструктурные свойства характерны для пространства зародышей из $g \ll N_0$ структурных единиц (элементарных ячеек) гетерогенной среды.

Магнитоструктурные свойства гомогенной системы описывались в работах [2,9] на основе полного термодинамического потенциала (ТП) $\Omega$ (см. Приложение):

$$\Omega \equiv \Omega(Q_0, y, e_1, e_2) = \Omega_e(e_1, e_2) + \Omega_s(Q_0, y, e_1) + \Omega_Q(Q_0, e_1, e_2). \quad (2)$$

В выражении (2) $Q_0 = \langle Q_{nz}\rangle$, $y = \langle \hat{s}_n^k\rangle/s$ — неравновесные параметры структурного и магнитного порядков (см. Приложение), $e_1, e_2$ — упругие деформации, описывающие изменение объема и ромбические искажения (рис. 6). Термодинамический потенциал $\Omega_Q(Q_0, e_1, e_2)$ структурной подсистемы, в которой структурный переход из гексагональной в ромбическую фазу описывается микроскопическим гамильтонианом (П1), рассчитывался в приближении смещенного гармонического осциллятора. Спиновая подсистема, в которой возникает геликоидальная структура с волновым вектором $\mathbf{q} = [0, 0, q_a]$ описывается гамильтонианом (П2). Термодинамический потенциал спиновой подсистемы $\Omega_s(Q_0, y, e_1)$ рассчитывается в приближении пространственно-периодического

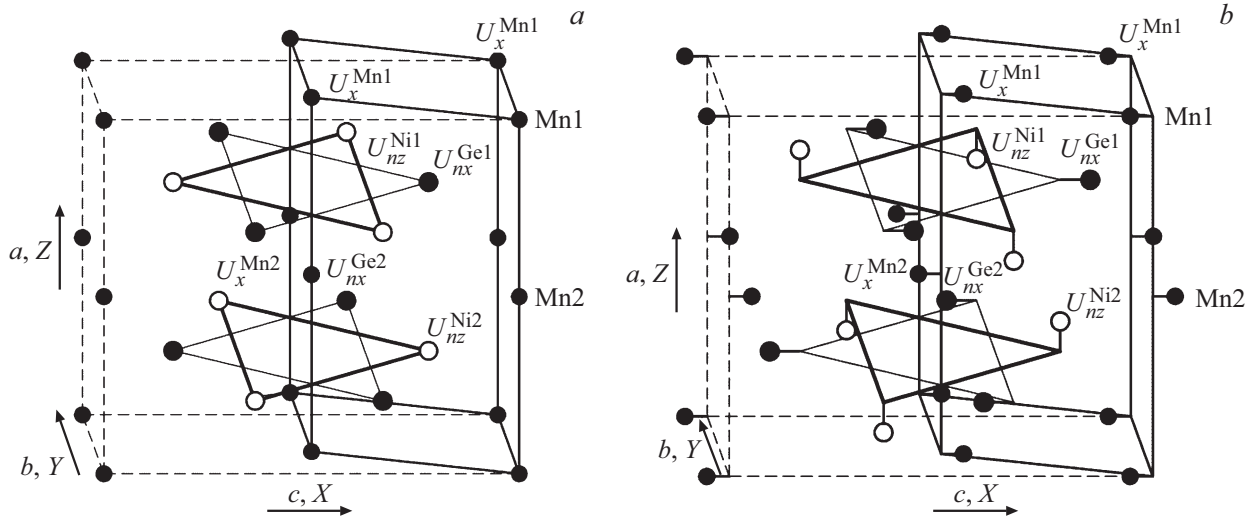



**Рис. 6.** Структурные переходы типа „смещение“ в MnNiGe: *a* — высокотемпературная предпереходная гексагональная фаза hex($P6_3/mmc$), элементарная ячейка выделена жирными линиями; *b* — низкотемпературная ромбическая фаза orth($Pnma$), обозначенная пунктирными линиями элементарная ячейка характеризуется смещениями атомов Ni, Ge, Mn и ромбическими искажениями ($e_2 = (c/b - \sqrt{3})/\sqrt{3} \neq 0$).

среднего поля $\mathbf{h}_n^k = h\mathbf{U}_n^k \equiv h(\mathbf{q})\mathbf{U}_n^k(\mathbf{q})$. Направление среднего поля для $k$-го атома Mn в $n$-й элементарной ячейке в присутствии внешнего магнитного поля $\mathbf{H}_0 = [0, 0, H_0]$ определяется единичным вектором $\mathbf{U}_n^k(\mathbf{q})$ (см. Приложение). Связь между параметром магнитного порядка $y$ и однородной намагниченностью $M$ спиновой полсистемы в магнитном поле $\mathbf{H}_0 = [0, 0, H_0]$ описывается соотношением

$$M = M_0(s)y\cos(\vartheta), \tag{3}$$

где $\vartheta \equiv \vartheta(H_0, Q_0)$ — угол между направлениями $\mathbf{H}$ и $\mathbf{h}_n^k$.

Объемные упругие деформации $e_1 = e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}$ и деформации в базисной плоскости $(xy)$ $e_2 = (e_{xx} - e_{yy}) = (c/b - \sqrt{3})/\sqrt{3}$ элементарной ячейки описываются ТП упругой подсистемы $\Omega_e(e_2, e_1)$:

$$\Omega_e(e_2, e_1) = \frac{1}{2}e_1^2 k_0 + \frac{1}{2}k_1(e_2)^2 + Pe_1 - T(\nu_0 e_1), \tag{4}$$

где $e_{ii}$ — упругие деформации вдоль соответствующих осей; деформации $e_2$, описывающие искажения ромбической ячейки как целого, возникают в результате оптических смещений атомов Ni и Ge (рис. 6) и выступают в роли вторичных параметров порядка.

Равновесное значение намагниченности

$$M(H_0, T) \equiv M\big(H_0, y(T), Q_0(T)\big)$$

определяется равновесными значениями параметров магнитного и структурного порядков, которые являются решениями системы уравнений состояния

$$\begin{aligned} &(\partial\Omega/\partial Q_0) = 0, \quad (\partial\Omega/\partial y) = 0,\\ &(\partial\Omega/\partial\sigma) = 0, \quad (\partial\Omega/\partial e_1) = 0,\\ &(\partial\Omega/\partial e_2) = 0, \quad (\partial\Omega/\partial\vartheta) = 0. \end{aligned} \tag{5}$$

В рамках излагаемого подхода, переход от гексагонального парамагнитного (PM) состояния PMhex к ромбическому парамагнитному состоянию PMorth при понижении температуры связывается с появлением отличного от нуля решения $Q_0 \equiv Q_0(T)$ уравнений $(\partial\Omega/\partial Q_0) = 0$, $(\partial\Omega/\partial\sigma) = 0$. Это решение, называемое равновесным, возникает в результате конкуренции внутриячеечной $V(Q_0, \sigma)$ и межъячеечной $-\frac{1}{2}N_0\nu_0(e_1, e_2)Q_0^2$ энергий (П1, П5b). При $\omega_0^2 > 0$, $\gamma > 0$, $\Gamma > 0$ ТП $\Omega_Q$ описывает переходы типа смещение с одноминимумным потенциалом $V(Q_0, \sigma)$ [8]. Отметим также, что при выполнении условия применимости приближения смещенного гармонического осциллятора $\omega^2 < \nu_0 < 2\omega^2$ и слабых взаимодействиях с упругой подсистемой, этот переход будет плавным безгистерезисным переходом 2-го рода, что типично для структурных фазовых переходов 2-го рода типа смещение. При сильных структурно-упругих взаимодействиях этот переход может стать переходом 1-го рода со скачкообразными изменениями параметра структурного порядка, величин упругих деформаций и различными температурами лабильности для гексагональной $T_{t1}$ и ромбической $T_{t2} > T_{t1}$ фазы. В простом случае, при $\Gamma = 0$ величина $T_{t1}$ определяется выражением (6a). При этом парамагнитная температура Кюри $\theta_{\text{hex}}$ спиновой подсистемы в гексагональной фазе определяется выражением (6b)

$$T_{t1} = \frac{1}{3k_{\text{B}}\gamma}\tilde{\nu}_0(\tilde{\nu}_0 - \omega^2),$$

$$\tilde{\nu}_0 = \nu_0(1 + L_2e_1 + L_3e_2) = \sum_n \nu_{nn'}, \tag{6a}$$

$$\theta_{\text{hex}} = T_0(1 + 3z), \tag{6b}$$

где

$$\tilde{\nu}_0 = \nu_0(1 + L_1 e_1 + L_2 e_2),\ e_1 \equiv e_1(Q_0 = y = 0),$$

$$e_2 \equiv e_2(Q_0 = 0),\ T_0 = J_{00}\, s(s+1)2/3k_{\mathrm{B}},$$

$J_{00}$, $z$ — параметры Фурье-компонент интегралов обменного взаимодействия в ферромагнитном гексагональном состоянии $J(\mathbf{q} = Q_0 = 0)$; $s = 3/2$ (см. Приложение). Согласно (6a), варьируя величину $\omega$ в пределах $\omega^2 < \nu_0 < 2\omega^2$ можно изменять температуру $T_{t1}$ и также температуру $T_{t2}$. При этом представляют интерес два предельных случая:

1) $T_{t1} > \theta_{\mathrm{orth}} > \theta_{\mathrm{hex}}$. $T_{t1}$ превосходит парамагнитную (PM) температуру Кюри ромбической фазы ($\theta_{\mathrm{orth}}$) и значительно больше $T_{t1} \gg \theta_{\mathrm{hex}}$ PM-температуры Кюри гексагональной фазы ($\theta_{\mathrm{hex}}$). Этот случай характерен для медленно охлажденных образцов $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$, в которых температура геликоидального упорядочения $T_{\mathrm{N}}$ находится в следующем соотношении с другими характерными температурами $T_{t1} > T_{\mathrm{N}} \geq \theta_{\mathrm{orth}} > \theta_{\mathrm{hex}}$.

2) $T_{t1} \cong \theta_{\mathrm{orth}} > \theta_{\mathrm{hex}}$. В рамках модели точечных (скачкообразных) переходов 1-го рода данный случай может быть применен к описанию единых магнитоструктурных переходов 1-го рода PMhex $\leftrightarrow$ PMorth, наблюдаемых в быстрозакаленных образцах $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$.

Таким образом, различные варианты магнитоструктурного поведения образцов, приведенные в предыдущем разделе, могут быть поняты с позиции положений точечной модели при следующих допущениях.

1. При медленном охлаждении образа в предпереходной области гексагональной фазы успевает сформироваться и стабилизироваться наиболее оптимальная конфигурация из атомов Ni и Ge, в которой каждый из атомов заселяет собственные позиции. Предполагается, что в этом случае достигается максимальная величина температур лабильности структурного перехода PMhex $\leftrightarrow$ PMorth и для $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$, реализуется условие $T_{t1} > T_{\mathrm{N}} \geq \theta_{\mathrm{orth}} > \theta_{\mathrm{hex}}$ и $T_{t1} \gg \theta_{\mathrm{hex}}$, которое обеспечивает разделение по температуре структурного перехода 1-го рода PMhex $\leftrightarrow$ PMorth и изоструктурного магнитного перехода 2-го рода PMorth – HMorth.

2. Закалка при быстром охлаждении от температуры 850°C может привести к консервации одной из метастабильных конфигураций предпереходного гексагонального состояния. Для метастабильных флуктуирующих конфигураций распределение атомов Ni и Ge по позициям носит более хаотичный характер, что, с позиции точечной модели структурных переходов, приводит к менее оптимальному соотношению между параметрами межъячеечного и внутриячеечного взаимодействий и, как следствие, к понижению температур лабильности структурного перехода $T_{t1}$ вплоть до сближения с парамагнитной температурой Кюри $\theta_{\mathrm{orth}}$ орторомбической фазы $T_{t1} \geq \theta_{\mathrm{orth}} > \theta_{\mathrm{hex}}$. В этом случае происходит вовлечение процессов магнитного упорядочения в спиновой подсистеме в процессы структурной перестройки в структурной подсистеме. Совпадение обеих процессов приводит к возникновению единого магнитоструктурного перехода 1-го рода PMhex $\leftrightarrow$ HMorth.

Следует отметить также возможность возникновения менее оптимального характера распределения атомов Mn и Cr с позиции модели вероятностного формирования кратчайшего расстояния между атомами Mn [7]. Это также может приводить к понижению величины $\theta_{\mathrm{hex}}$ и даже изменению типа магнитного порядка [7].

## 5. Размытые структурные переходы 1-го рода

Переход к более реалистическому описанию структурных фазовых переходов как размытых структурных переходов 1-го рода осуществляется в настоящей работе по схеме предложенной в [3,4]. В модели размытых переходов равновесные значения параметров магнитного и структурного порядков, вычисленные из уравнений состояния (4) преобразуются к виду

$$y^*_{c,h}(T) = y(T) L_{1c,h}(T), \tag{7a}$$

$$Q^*_{0c,h}(T) = Q_0(T) L_{1c,h}(T), \tag{7b}$$

где $L_{1c,h}(T)$ — относительное число зародышей ромбической фазы в гетерогенном состоянии системы при охлаждении ($c$), нагреве ($h$). Предполагается, что зависимости $L_{1c,h}(T)$ могут ассоциироваться с температурной зависимостью $\mathrm{X{-}Int_{orth}}(T)$ [3,4], описывающей относительное изменение содержания ромбической фазы в образце в области парамагнитного структурного перехода 1-го рода PMhex $\leftrightarrow$ PMorth. В случае невзаимодействующих зародышей, когда причиной изменения соотношения между относительными числами зародышей ромбической ($L_1$), гексагональной ($L_2$) фазы $L_1, L_2 = 1{-}L_1$ будет энтропия смешения [10]:

$$S = -k_{\mathrm{B}}[L_1 \ln L_1 + L_2 \ln L_2]$$

$$\equiv -k_{\mathrm{B}}[L_1 \ln L_1 + (1 - L_1)\ln(1 - L_1)].$$

Зависимость $L_1(T)$ приводится к виду [3]

$$L_{1c,h}(T) = \left(1 + e^{(\Delta U^{c,h}_{12})/(k_{\mathrm{B}}T)}\right)^{-1}, \tag{8a}$$

$$\Delta U^{c,h}_{12} = \left(\frac{\Omega_1 - \Omega_2}{N_0}\right) g + g^{2/3}\left(\frac{n^{c,h}_1 \Omega_1 - n^{c,h}_2 \Omega_2}{N_0}\right), \tag{8b}$$

$$\Omega_1 = \Omega(\mathrm{orth}) \equiv \Omega(Q_0, y, e_1, T, P, H),$$

$$\Omega_2 = \Omega(\mathrm{hex}) \equiv \Omega(Q_0 = 0, y, e_1, T, P, H), \tag{8c}$$

где $Q_0 \equiv Q_0(T)$, $y \equiv y(T)$, $e_1 \equiv e_1(T, P, y, Q_0)$, $e_2 \equiv e_2(Q_0)$ — соответствующие равновесные функции параметров структурного, магнитного порядков, объемных, ромбических деформаций, вычисленные из решений уравнений состояния (4) в модели точечных переходов [2] $\Omega(Q_0, y, T, P, H) \equiv \Omega_1$ и $\Omega(Q_0 = 0, y, T, P, H) \equiv \Omega_2$ — равновесные ТП,

**Таблица 2.** Основные параметры модели для описания свойств медленно охлажденных и закаленных образцов $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$. Расчеты проводились для $\tilde{A} = \tilde{B} = 0$

| $\sqrt{N_0}\omega$, $\sqrt{\text{kbar}}$ | $N_0\nu_0$, kbar | $N_0\gamma$, kbar | $M_0$, emu/g | $M_{00}$, emu/g | $\lambda_{00}$ | $\alpha$, $\text{K}^{-1}$ | $\kappa$, 1/kbar | $A/B$ | $z$ | $T_0$, K | $g$ | $\cos(\Psi)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Медленно охлажденные | | | | | | | | | | | | |
| 4.455 | 38.976 | 134.3 | 80.2 | 100 | 24 | $5 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ | 9/150 | 1.265 | 47 | 190 | 0.88–0.884 |
| Быстрозакаленный 1 | | | | | | | | | | | | |
| 6.597 | 38.976 | 134.3 | 80.2 | 133.75 | 24.6 | $5 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ | 11/200 | 1.265 | 44 | 100 | 0.89–0.906 |
| Быстрозакаленный 2 | | | | | | | | | | | | |
| 7.283 | 38.976 | 134.3 | 80.2 | 133.75 | 24.6 | $5.0 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ | 19.5/980 | 1.265 | 42 | 100 | 0.877–0.965 |

вычисленные соответственно для ромбической и гексагональной фаз.

Таким образом, используемая модель размытых структурных переходов 1-го рода комбинирует два подхода: полумикроскопическую модель точечных скачкообразных переходов для гомогенной среды зародышей и термодинамическую модель смешения зародышей конкурирующих фаз для гетерогенной среды, возникающей в окрестности реальных переходов 1-го рода.

Апробация модели проводилась при описании магнитоструктурных свойств медленно охлажденных сплавов $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$. На этом этапе были подобраны основные параметры модели, ответственные за характерные температуры разнесенных структурного и магнитного переходов при атмосферном давлении (см. рис. 7). К таким параметрам, прежде всего, относятся параметры межъячеечного $(\nu_0(1 + L_2e_1 + L_3e_2))$, внутриячеечного $(\omega, \gamma, \Gamma)$ взаимодействий; параметры $A, \tilde{A}, B, \tilde{B}$ и $T_0$, ответственные за характеристики геликоидальной структуры и парамагнитную температуру Кюри $\theta_{\text{hex}}$ (рис. 7, *a*). Дополняют этот набор параметры $n_1^{c,h}$ и $n_2^{c,h}$ (8b). Выбранные параметры для описания магнитоструктурных свойств при атмосферном давлении сохранялись как опорные и при изменении давления не изменялись. Удовлетворительное описание барических эффектов являлось дополнительной верификацией выбора параметров. В табл. 2 приведены наборы наиболее важных параметров модели для описания свойств образцов при медленном охлаждении и их измененные значения, используемые для описания эффектов быстрой закалки.

На рис. 7 приведены совмещенные экспериментальные и модельные зависимости, которые дают представление о наиболее характерных особенностях магнитоструктурных свойств медленно охлажденных образцов $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$ и позволяют оценить адекватность используемых положений модели. Как видно из рис. 6, *a*, аномальное расщепление температурной зависимости обратной восприимчивости $\chi(T)^{-1}$ на гексагональную $\chi_{\text{hex}}(T)^{-1}$ и ромбическую $\chi_{\text{orth}}(T)^{-1}$ ветви демонстрируют хорошее качественное соответствие между исходными модельными предпосылками и экспериментальными реалиями размытого структурного перехода 1-го рода PMhex $\leftrightarrow$ PMorth (в дальнейшем парамагнитный структурный переход 1-го рода).

Аналитическое выражение для модельной зависимости $\chi(T)^{-1}$ позволяет понять механизм образования аномальной переходной области $\chi(T)^{-1}$ и оценить величину $\Delta\chi(T)^{-1} = \chi_{\text{hex}}(T)^{-1} - \chi_{\text{orth}}(T)^{-1}$ (см. рис. 7, *a*). Оказывается, что $\Delta\chi(T_{t1})^{-1} \propto Q_0^*(T_{t1})^{10/9}$ (см. рис. 7, *d*). Изменение фазового соотношения (температурная зависимость интенсивности рефлекса [211] ромбической фазы $X\text{–Int}_{\text{orth}}(T)$ на рис. 7, *b*), демонстрирует размытый характер PM структурного перехода 1-го рода и успешно моделируется теоретическими зависимостями $L_{1c,h}$ (8a). Эти зависимости и теоретические температурные зависимости параметра структурного порядка $Q^*_{0c,h}(T)$ показывают, что гелимагнитное упорядочение реализуется в области стабильности ромбического состояния в результате безгистерезисного плавного изоструктурного фазового перехода 2-го рода PMorth – HMorth (рис. 7, *c*). Этот переход, отделенный более чем на 100° от размытого структурного перехода 1-го рода PMorth $\leftrightarrow$ PMhex, сопровождается характерной зависимостью намагниченности от температуры $M(T)$ с максимумом $M(T_{\max})$ при $\theta_{\text{hex}} < T_{\text{N}_{\text{orth}_{\max}}}$. Модельная зависимость (рис. 7, *c*) намагниченности гелимагнитного состояния $M(T) = M_0(x)y^* \cos\big(\theta(T, H, y^*)\big)$ рассчитывалась для случая $\mathbf{H} \parallel \mathbf{q} = [0, 0, q_a]$. $M_0(x)$ — максимальный магнитный момент при коллинеарной конфигурации $\big(\cos\vartheta(T) = 1\big)$ локализованных спинов Mn для образца с заданным $x$ и спином $s = 3/2$. Для его расчета используем выражение

$$M_0[\text{emu/g}] = (1 - x)2s\mu_{\text{B}}/A(x) = 1.116906s \cdot 10000(1 - x)/A, \qquad (9)$$

где $A(x)$ — атомный вес на формульную единицу.

Возникающая в медленно охлажденном образце связь между структурной и магнитной подсистемами обеспечивает выполнение неравенства $\theta_{\text{hex}} \ll \theta_{\text{orth}}$, но не изменяет характер магнитного упорядочения. Изоструктурный магнитный фазовый переход

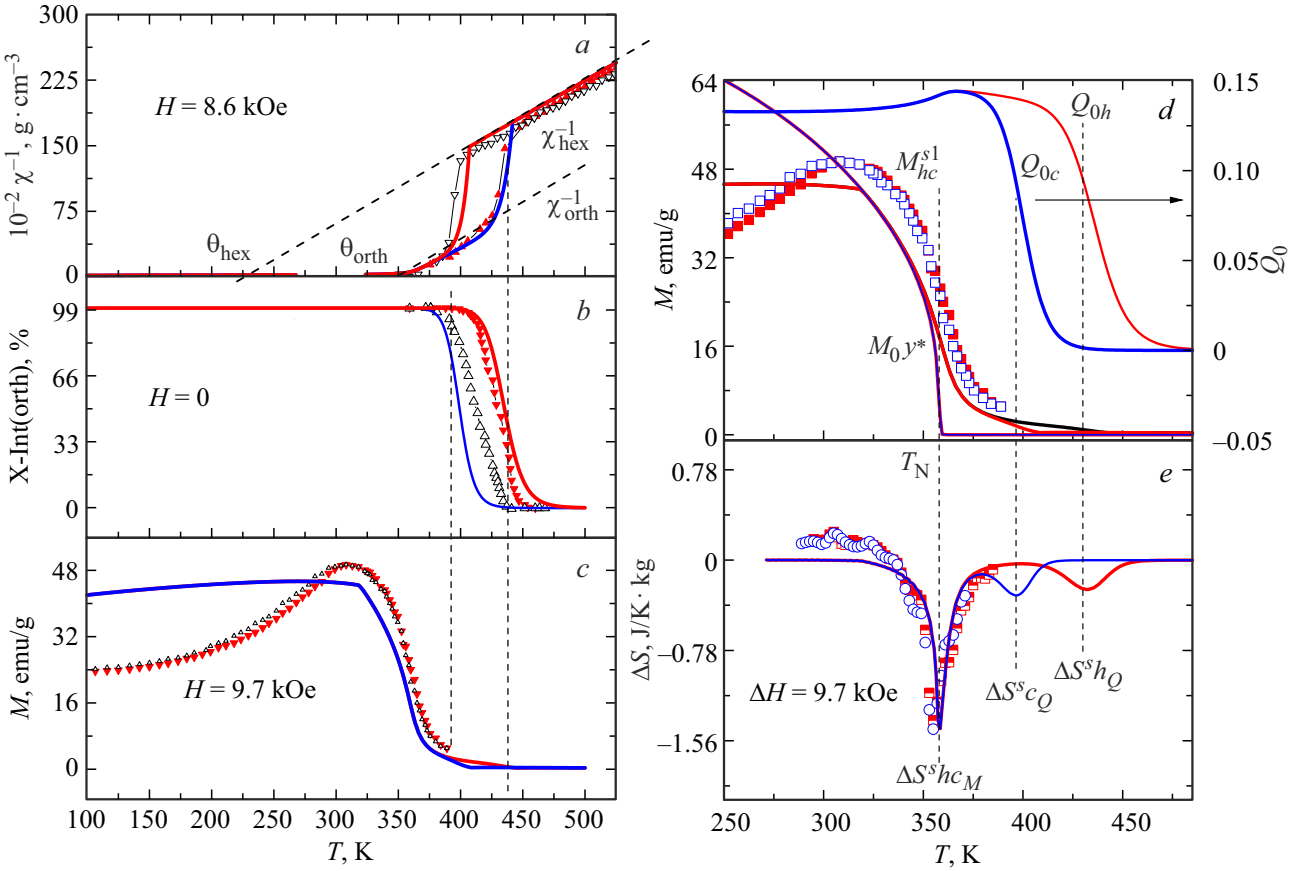



**Рис. 7.** Совмещенные экспериментальные [3,4,10] (символы) и теоретические (линии) температурные зависимости магнитоструктурных характеристик при атмосферном давлении. Модельные зависимости рассчитаны для $g = 190$. Здесь и далее синие ($c$)/красные ($h$) кривые соответствуют охлаждению/нагреву; светлые/темные символы — охлаждению/нагреву. Кривые $M_0y^*$ определяют перенормированные температурные зависимости параметра порядка при $H = 0$ (рис. 7, $d$); температура Нееля — $T_N \approx \theta_{orth}$ определяется из условия $M_0y^*(T_N) = 0$; расщепление модельной зависимости намагниченности $M(T)$ (рис. 7, $c$ и 7, $d$) в области структурного перехода (пунктирные вертикальные линии) определяет аномальное расщепление обратной восприимчивости на 2 ветви $\chi_{hex}(T)^{-1}$ и $\chi_{orth}(T)^{-1}$ (рис. 7, $a$).

PMorth – HMorth реализуется как фазовое превращение 2-го рода. Предположительно, спин-структурное и структурно-упругое взаимодействие, а также спин-упругое взаимодействие, приводят к характерной $P-T$-диаграмме состояний (см. рис. 8, $a$). При учете зависимости Фурье-компоненты среднего поля $h(\mathbf{q})$ (8b) в спиновой подсистеме от параметров структурного порядка и объемных деформаций $e_1$ в виде $h(\mathbf{q}) \equiv h(Q_0^{*10/9}, e_1Q_0^{*10/9}, Q_0^{*2}, Q_0^{*4})$, и зависимости $\tilde{\nu}_0 = \nu_0(1 + L_1e_1 + L_2e_2)$ в структурной подсистеме, модельная $P-T$-диаграмма (рис. 8, $b$) согласуется с экспериментальной (рис. 8, $a$).

Фазовые границы, показанные на рис. 8, $b$, определялись температурам максимумов зависимостей

$$\Delta S(T, \Delta H) = S\big(T, H, Q_0^*(H, T), y^*(H, T)\big) - S\big(T, 0, Q_0^*(0, T), y^*(0, T)\big).$$

Для $\Delta S^m h, c(T_{max})$, как следует из вставки на рис. 8, $b$, $T_{max} = T_N$ и линия $T_N(P)$ соответствует линии спонтанных переходов $(y^*(T_{max}) = 0)$ вне зависимости от величины внешнего поля $H$ при котором измеряется намагниченность. Таким образом, экспериментальные измерения $\Delta S^m h, c(T_{max})$ для заданного интервала изменений магнитного поля $\Delta H$ методом Максвелла при фазовых переходах 2-го рода позволяют определять критическую температуру фазового перехода 2-го рода во внешнем магнитном поле.

Под давлением характер магнитного упорядочения может измениться от изоструктурного перехода 2-го рода PMorth – HMorth, наблюдаемых при $P < 4$ kbar к размытому магнитоструктурному переходу 1-го рода PMhex $\leftrightarrow$ HMorth, при $P > 4$ kbar, например, при 8 kbar (см. рис. 9).

Анализ рис. 8 и рис. 9 показывает, что барическое понижение характерных температур структурного перехода 1-го рода (см. рис. 8) в итоге приводит к появлению единого магнитоструктурного перехода, сопровождающегося синхронным появлением параметров структурного (рис. 9, $c$) и магнитного (рис. 9, $a$) по-

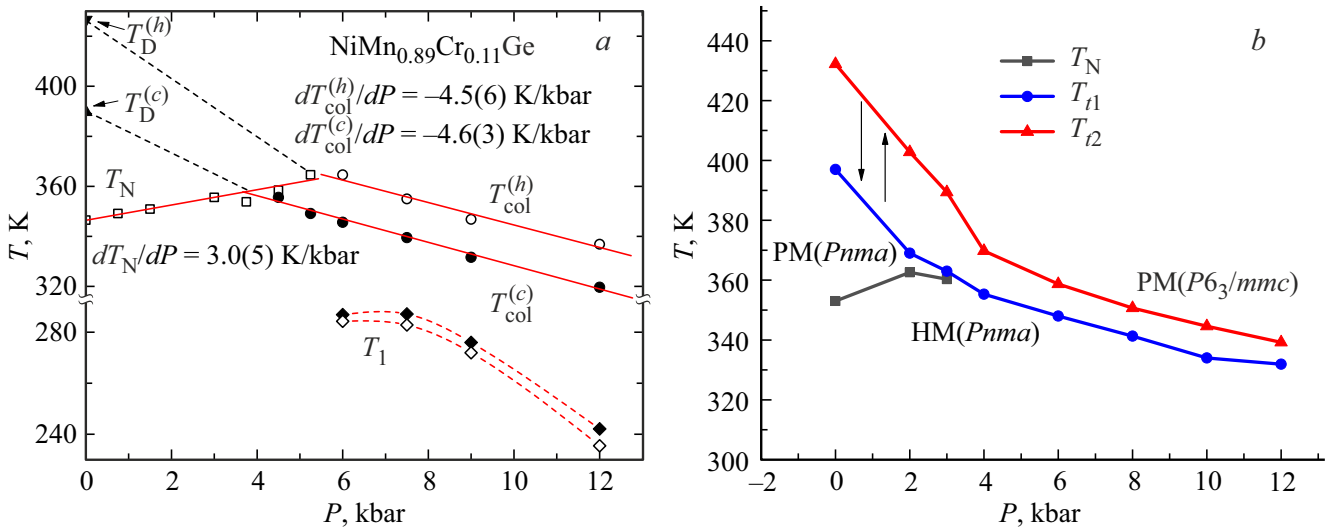



**Рис. 8.** Экспериментальная [13] ($a$) и теоретическая ($b$) фазовая $P-T$-диаграмма медленно охлажденного образца $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$. Вставка дает представление о температурах максимумов $\Delta S(T)$ и температурах особенностей параметров магнитного и структурного порядков.

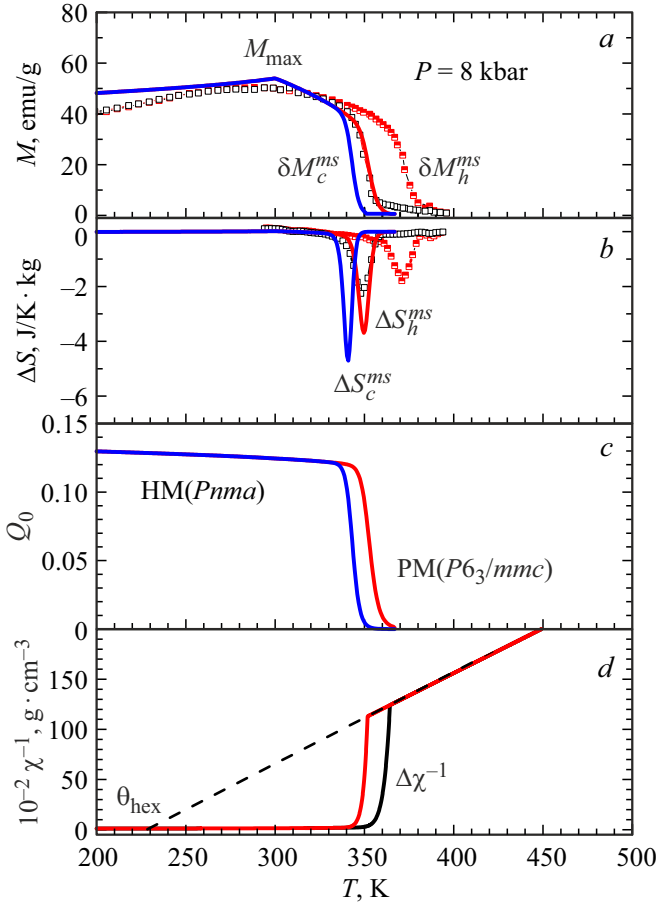



**Рис. 9.** Стимулированные давлением размытые магнитоструктурные переходы 1-го рода в медленно охлажденном образце. Символы — эксперимент [2], линии — модель.

рядков. Аналогичная ситуация возникает и при закалке образцов, но есть и существенные различия.

В настоящей работе мы проведем моделирование воздействие закалки путем увеличения параметра внутриячеечного взаимодействия $\omega$. В табл. 2 приводятся 3 значения этого параметра. Первый используется для описания магнитных, структурных и магнитокалорических свойств медленно охлажденных образов. Два последующих — для описания свойств двух независимо приготовленных быстро закаленных образцов с отличающимися температурами размытых магнитоструктурных переходов 1-го рода. Сопутствующими параметрами для каждого из значений $\omega$ будут параметры $A$, $\tilde{A}$, $B$, $\tilde{B}$, (П8d) и $T_0$. Каждое увеличение параметра сопровождается таким увеличением параметра $A$, которое приводит к сохранению косинуса угла $\Psi$ ($\cos(\Psi)$) между результирующими магнитными моментами ближайших плоскостей перпендикулярных волновому вектору гелимагнитной структуры $\mathbf{q}[0, 0, q_a]$. Уменьшение параметра $T_0$ описывает уменьшение величины $\theta_{\text{hex}}$ в каждом из независимых быстро закаленных образцов.

Результаты расчетов, приведенных на рис. 10 и рис. 11, дают представление о приемлемости используемых предположений модели для описания очевидных и не очевидных свойств закаленных образцов. Так, последовательное увеличение значений $\sqrt{N_0}\omega$ от 4.284 для медленно закаленных образцов (рис. 7, рис. 9) к 6.426 и далее к 7.283 для описания свойств быстро закаленных образцов (рис. 10 и рис. 11) приводит к совмещению структурных и магнитных переходов в единые размытые магнитоструктурные переходы 1-го рода с более низкими характерными температурами. Эти процессы сопровождаются увеличением магнитных и магнитокалорических характеристик при значительным уменьше-

нии величин $\Delta\chi^{-1}$ при $T = T_N$ (рис. 9) и параметров структурного порядка $Q_0$. Анализ уравнений состояния для магнитного и структурного параметров порядка $(\partial\Omega/\partial Q_0) = 0$, $(\partial\Omega/\partial y) = 0$ показывает, что в рассматриваемом подходе возникновение магнитоструктурного перехода индуцируется спиновой подсистемой. Так как температура $T_{t1}$ спонтанного $(y = H = 0)$ возникновения параметра структурного порядка $Q_0$ для выбранных значений $\omega$, $\nu_0$ становится отрицательной. Поэтому возникновение ромбической структуры возможно только при одновременном возникновении магнитного порядка. Предполагается, что подобное сочетание энергетических параметров возникает в результате быстрого замораживания метастабильных конфигураций распределения атомов Mn и Ge. Разнообразие таких конфигураций, отличающихся степенью хаотичности в заселенности атомных позиций, может приводить к разбросу характерных температур и магнитокалорических характеристик быстро закаленных образцов. В теоретическом описании это может учитываться использованием различных величин управляющих параметров $\Omega$, $A$, $B$, $T_0$.

Следует отметить, что этот результат не связан с уменьшением объема элементарной ячейки, которое является предпосылкой для барической трансформации

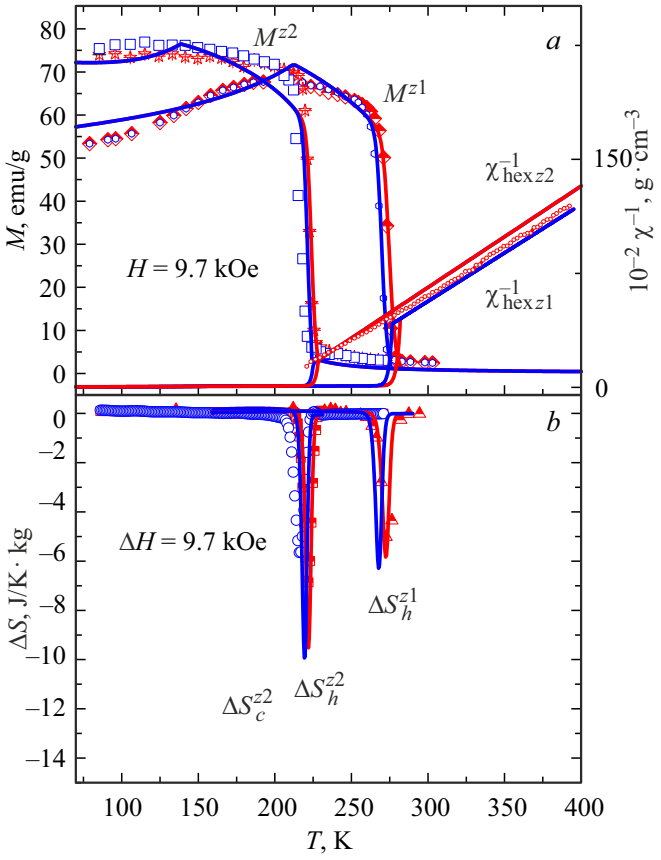



**Рис. 10.** Температурные зависимости магнитных и магнитокалорических характеристик закаленных образцов при атмосферном давлении. Символы — эксперимент; линии — модель.

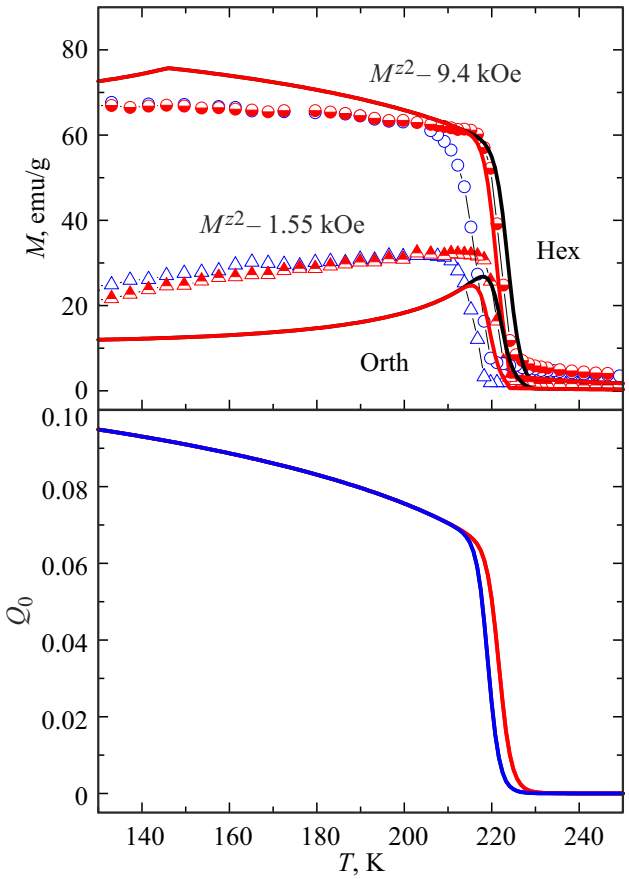



**Рис. 11.** Температурные зависимости магнитоструктурных характеристик закаленного образца № 2 в магнитных полях различной напряженности. Символы — эксперимент; линии — модель.

изоструктурного перехода 2-го рода в магнитоструктурный переход 1-го рода.

## 6. Заключение

Предварительный анализ проведенных измерений закаленных образцов показывает, что основное воздействие закалки сводится к трем результатам.

1) Совмещение размытого структурного перехода 1-го рода PMhex $\leftrightarrow$ PMorth и изоструктурного магнитного перехода 2-го рода PMorth – HMorth в единый размытый магнитоструктурный переход 1-го рода PMhex $\leftrightarrow$ HMorth.

2) Кратное повышение магнитокалорического эффекта при понижении характерных температур магнитоструктурного перехода.

3) Неконтролируемый разброс характерных температур магнитоструктурных переходов для независимо приготовленных и независимо закаленных образцов.

Попытка объяснить воздействие закалки аналогией с воздействием гидростатического и химического (увеличение концентрации $x$) давления не соответствует

реалиям. Действительно, с одной стороны, оба типа давлений могут привести к единому магнитоструктурному переходу 1-го рода с понижением характерных температур и увеличению МКЭ [5,11]. Однако, существенное несоответствие между этими аналогиями вскрывается при анализе результатов рентгеноструктурного анализа закаленных и медленно охлажденных образцов.

Так, установлено, что в медленно охлажденном образце барическое стимулирование появления единого магнитострктурного перехода 1-го рода PMhex $\leftrightarrow$ HMorth обусловлено сближением и совмещением магнитного и структурного переходов по мере увеличения давления [2,11–13] и, соответственно, увеличением сжатия исходной элементарной ячейки медленно охлажденного образца [5].

Совершенно другая ситуация наблюдается в закаленном образце. Согласно данным работы [14], реализация магнитоструктурного перехода 1-го рода PMhex $\leftrightarrow$ HMorth в закаленном образце происходит в условиях, когда исходный (в гексагональной фазе) объем ячейки закаленного образца) превышает исходный объем ячейки медленно охлажденного образца при атмосферном давлении. Следовательно, воздействие закалки, приводящей к появлению магнитоструктурного перехода 1-го рода PMhex $\leftrightarrow$ HMorth, не может быть аналогией барического воздействия, поскольку отсутствует сжатие элементарной ячейки.

Мы предполагаем, что процесс закалки образцов и их последующие магнитоструктурные свойства связаны с замораживанием высокотемпературных метастабильных конфигураций распределения атомов Ge и Ni по собственным позициям. При этом флуктуации исходной температуры закалки и ее скорости могут приводить к замораживанию метастабильных конфигураций с различным распределением атомов Ge и Ni по этим позициям. Имеется ввиду различие в степени заполнения позиций атомов Ni атомами Ge и, соответственно, позиций атомов Ge атомами Ni. Сохранение химического состава для любой из метастабильных конфигураций не приводит к изменению объема элементарной ячейки, но предположительно может быть причиной понижения энергий межъячеечного взаимодействия структурной подсистемы, ответственной за возникновение структурного перехода. Это может привести к такому понижению характерных температур структурного перехода, которое в процессе совмещения структурного и магнитного переходов сформирует единый магнитоструктурный переход 1-го рода. При этом температура единого перехода может колебаться в зависимости от колебаний атомного распределения замораживаемых конфигураций. Это предположение не противоречит следующим фактам: при медленном охлаждении образца от температуры гомогенизации 850°C вполне допустимо, что в структурной подсистеме реализуется стабильная конфигурация атомов, когда атомы Ge занимают позиции Ge, а атомы Ni — позиции Ni. Именно с такой конфигурацией, характерной для медленно охлажденных образцов, структурная подсистема обладает максимальной температурой структурного перехода и разнесением характерных температур структурного и магнитного переходов. Следовательно, если в структурной подсистеме в результате закалки замораживается менее стабильная конфигурация, то вполне допустимо предполагать о сокращении области устойчивости ромбической фазы и понижении температуры структурного перехода без сжатия исходной кристаллической ячейки.

## Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, бюджетная тема „Фундаментальные и прикладные аспекты развития физики магнитных явлений в коррелированных системах“ FREZ-2023-0002 (В.И. Вальков, А.В. Головчан, И.Ф. Грибанов, О.Е. Ковалев, Р.А. Сафонов, Н.Ю. Ныркова) и задания 1.2.1 „Синтез новых магнитных материалов, перспективных для разработки технических устройств нового поколения“ подпрограммы „Физика конденсированного состояния и создание новых функциональных материалов и технологий их получения“ (В.И. Митюк, А.Л. Желудкевич).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Приложение

Допускается, что структурная подсистема, состоящая из $N_0$ элементарных гексагональных ячеек, может испытывать структурный переход 1-го рода $\mathrm{PMhex}(P6_3/mmc) \leftrightarrow \mathrm{PMorth}(Pnma)$. Этот переход интерпретируется как скачкообразное кооперированное смещение атомов Ni и Ge (см. рис. 6) во всех ячейках при строго определенной температуре. Такая кооперация возникает в результате межъячеечного взаимодействия между локальными смещениями в отдельных ячейках. Эти переходы будем далее называть точечными переходами 1-го рода.

Для описания термодинамики структурного перехода $\mathrm{PMhex}(P6_3/mmc) \leftrightarrow \mathrm{PMorth}(Pnma)$ в системе $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ используем гамильтониан структурной подсистемы в виде

$$H(Q_n) = \sum_n V(Q_n) - \frac{1}{2}\sum_{nn'} v_{nn'Q_nQ_{n'}}, \qquad (\Pi 1)$$

$$V(Q_n) = \frac{1}{2}\omega_0^2 Q_n^2 + \frac{1}{4}\gamma Q_n^4 + \frac{1}{6}\Gamma Q_n^6,$$

$$\omega_0^2 > 0, \quad \gamma > 0, \quad \Gamma > 0.$$

Здесь переменная $Q_n = Q_{nz}$ описывает групповые статические смещения положений равновесия для атомов Ni при стабилизации ромбической фазы. Среднее статистическое значение этой величины $\langle Q_n \rangle$ является

параметром структурного порядка; $V(Q_n)$ — внутриячеечная потенциальная энергия, стабилизирующая исходную гексагональную структуру ($\langle Q_n\rangle = 0$). Присутствие в гамильтониане межъячеечных взаимодействий $v_{nm}Q_nQ_{n'}$ при определенных условиях может привести к появлению кооперативных смещений с $\langle Q_n\rangle > 0$ и стабилизации ромбической фазы orth($Pnma$). Гамильтониан магнитной подсистемы ($\widehat{\mathbf{H}}_s$) и ее взаимосвязь со спиновой подсистемой ($\widehat{\mathbf{H}}_{sQ}$) учитывается в виде:

$$\widehat{\mathbf{H}}_s = -\sum_{nk,n'k'} J_{nn'}^{kk'}\,\widehat{\mathbf{s}}_n^k\,\widehat{\mathbf{s}}_{n'}^{k'} - 2\mu_{\mathrm{B}}\mathbf{H}_0\sum_{nk}\widehat{\mathbf{s}}_n^k, \tag{П2}$$

$$\begin{aligned}\widehat{\mathbf{H}}_{sQ} &= -\sum_{nk,n'k'}\left[L_{nn'}^{kk'}Q_nQ_{n'} + L4_{nn'}^{kk'}(Q_nQ_{n'})^2\right]\widehat{\mathbf{s}}_n^k\,\widehat{\mathbf{s}}_{n'}^{k'}\\ &\to -\sum_{nk,n'k'}\left[\widehat{\mathbf{s}}_n^k\,\widehat{\mathbf{s}}_{n'}^{k'}\right]\left\langle L_{nn'}^{kk'}Q_nQ_{n'} + L4_{nn'}^{kk'}(Q_nQ_{n'})^2\right\rangle\\ &\quad -\sum_{nk,n'k'}\left\langle\widehat{\mathbf{s}}_n^k\,\widehat{\mathbf{s}}_{n'}^{k'}\right\rangle\left[L_{nn'}^{kk'}Q_nQ_{n'} + L4_{nn'}^{kk'}(Q_nQ_{n'})^2\right],\end{aligned} \tag{П3}$$

где $\widehat{\mathbf{s}}_n^k$ — оператор спина $k$-го атома в $n$-й элементарной гексагональной ячейке; $J_{nn'}^{kk'} \equiv J_{nn'}^{kk'}(Q_0)$, $L_{nn'}^{kk'}$ — энергетические параметры эффективных спин-спинового, спин-структурного взаимодействия соответственно $\mathbf{H}_0 = [0, 0, H_0]$ — внешнее магнитное поле, $\mu_{\mathrm{B}}$ — магнетон Бора. Параметры $J_{nn'}^{kk'}(Q_0)$ и $L_{nn'}^{kk'}$ обуславливают различные типы взаимосвязи между спиновой и структурной подсистемами.

Полный термодинамический потенциал системы $\Omega$ определяется суперпозицией ТП спиновой $\Omega_s$, структурной $\Omega_Q$ и упругой подсистем $\Omega_e$

$$\Omega = \Omega_s + \Omega_Q + \Omega_e. \tag{П4}$$

ТП структурной подсистемы $\Omega_Q$ из $N_0$ структурных единиц на единицу объема вычисляется в приближении смещенного гармонического осциллятора (ПСГО) и может быть представлен в виде

$$\Omega_Q = U(Q_0, \sigma) - TS(T, \sigma), \tag{П5a}$$

$$\begin{aligned}U(Q_0, \sigma) &= N_0\frac{\omega^2}{2}(Q_0^2 + \sigma) + N_0\frac{\gamma}{4}(Q_0^4 + 6Q_0^2\sigma + 3\sigma^2)\\ &\quad + N_0\frac{\Gamma}{6}(Q_0^6 + 15Q_0^4\sigma + 45Q_0^2\sigma^2 + 15\sigma^3)\\ &\quad - \frac{1}{2}N_0V_0(e_1, e_2)Q_0^2,\end{aligned} \tag{П5b}$$

$$S(T, \sigma) = \frac{N_0k_{\mathrm{B}}}{2}\ln\sigma(T), \tag{П5c}$$

где $k_{\mathrm{B}}$ — постоянная Больцмана. Средние в ПСГО вычисляются по схеме

$$Q_0 = \langle Q_n\rangle_\rho = \int_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{\sqrt{2\pi\tilde{\sigma}}}\exp\left[-\frac{(Q_n - Q_0)^2}{2\tilde{\sigma}}\right]Q_n dQ_n,$$

$$\sigma = \left\langle[Q_n - Q_0]^2\right\rangle$$

и рассматриваются как независимые переменные ТП,

$$e_1 = e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}$$

и

$$e_2 = (e_{xx} - e_{yy}) = (c/b - \sqrt{3})/\sqrt{3} \neq 0$$

упругие объемные и ромбические деформаций элементарной ячейки как целого.

Термодинамический потенциал спиновой подсистемы $\Omega_s$ с геликоидальным магнитным упорядочением вычисляется в приближении среднего пространственно-периодического поля

$$\mathbf{h}_n^k = h\mathbf{U}_n^k \equiv h(\mathbf{q})\mathbf{U}_n^k(\mathbf{q}), \tag{П6a}$$

$$h(\mathbf{q}) = 2sy\left[J(\mathbf{q}) + 2LQ_0^2 + 2L4Q^4 - \Delta J(\mathbf{q})\cos^2(\vartheta)\right], \tag{П6b}$$

где $J(\mathbf{q}_a)$, $L$, $L4$ — Фурье-компоненты эффективного спин-спинового и обменноструктурного взаимодействий:

$$\begin{aligned}J(\mathbf{q}) \equiv J(q_a) &= \sum_{\Delta\mathbf{R}} J(|\Delta\mathbf{R}|)\cos(\mathbf{q}\Delta\mathbf{R}) \approx J_0(Q_0, e_1)\\ &\quad + J_1(Q_0, e_1)\cos(\Psi) + J_2(Q_0, e_1)\cos(2\Psi)\\ &= J_0(Q_0, e_1) + (2\delta^2 + 1)|J_2(Q_0, e_1)|\\ &= J_{00}\left[r_{AF} + |Q_0|^{2d}(\lambda_{AF} + \lambda_{1AF}e_1)2\right],\end{aligned} \tag{П7a}$$

$$\begin{aligned}\Delta J(\mathbf{q}) = J(\mathbf{q}) - J(\mathbf{q} = 0) &= J_{00}\left[1 + 2|Q_0|^{2d}(\lambda_{20} + \lambda_{21}e_1)\right]\\ &\quad \times 2z\left(\cos(\Psi) - 1\right)\left(2\delta(Q_0) - \cos(\Psi) - 1\right),\end{aligned} \tag{П7b}$$

где $\Psi = q_ac_{\mathrm{hex}}/2$, $2\Psi = q_ac_{\mathrm{hex}}$ — параметры геликоидальной структуры, описываемой волновым вектором $\mathbf{q} = [0, 0, q_a]$, $\vartheta$ — угол между направлением локальной оси квантования $\mathbf{h}_n^k$ и направлением внешнего поля

$$\mathbf{H}_0 = [0, 0, H];$$

$$\mathbf{U}_n^k \equiv \mathbf{U}_n^k(\mathbf{q}) = \left[\cos(\mathbf{q}\mathbf{R}_n^k)\sin(\vartheta), \sin(\mathbf{q}\mathbf{R}_n^k)\sin(\vartheta), \cos(\vartheta)\right]$$

— единичный вектор, определяющий направление среднего пространственно-периодического поля (СППП) $\mathbf{h} = h\mathbf{U}_n^k$, которое принимается за локальную ось квантования для оператора атомного спина $\widehat{\mathbf{s}}_n^k$ в позиции $\mathbf{R}_n^k$ в присутствии внешнего магнитного поля $\mathbf{H}_0$,

$$\langle\widehat{\mathbf{s}}_n^k\rangle_h = \mathbf{U}_n^k\langle\widehat{\mathbf{s}}_n^k\mathbf{U}_n^k\rangle_n = \mathbf{U}_n^k\langle\widehat{m}_n^k\rangle_h = \mathbf{U}_n^k\langle\widehat{m}\rangle_h = \mathbf{U}_n^kys,$$

$$r_{AF} = 1 + K(\Psi, Q_0),$$

$$\lambda_{AF} = \lambda_{00} + \lambda_{20}K(\Psi, Q_0),\ \ \lambda_{1AF} = \lambda_{01} + \lambda_{21}K(\Psi, Q_0), \tag{П8a}$$

$$\lambda_{1AF} = \lambda_{04} + \lambda_{24}K(\Psi, Q_0),$$

$$J_{00} = J_0(Q_0 = e_1 = 0) = k_{\mathrm{B}}T_02/3s(s + 1); \tag{П8b}$$

$$K(\Psi, Q_0) = \frac{J_{20}}{J_{00}}\big(\cos(\Psi) - 1\big)[2\delta(Q_0) - \cos(\Psi) - 1],$$

$$\delta(Q_0) = -\frac{J_1(Q_0, e_1)}{4J_2(Q_0, e_1)}$$

$$\approx 1 - AQ_0^2 - \tilde{A}|Q_0|^{2d} + BQ_0^4 + \tilde{B}|Q_0|^{4d}; \quad \text{(П8c)}$$

$$J_2(Q_0, e_1) < 0, \quad J_1(Q_0, e_1) > 0. \quad \text{(П8d)}$$

Наиболее эффективная конкуренция между спин-спиновыми $J_{0,2}(Q_0, e_1)$ и обменноструктурными вкладами (П3) в плане формирования $P-T$-диаграмм возникает, согласно данным работы [2], при показателе степени в (П8d) $d = 5/9$. В СППП средние значения вычисляются по схеме

$$\langle\widehat{m}\rangle = ys = Sp\widehat{m}e^{\beta h\widehat{m}}/z(X) \equiv \sum_{m_s=-s}^{s} me^{\beta h m_s}/z(X), \quad \text{(П9a)}$$

$$z(X) = Spe^{\beta h\widehat{m}} \equiv \sum_{m_s=-s}^{s} e^{\beta h m_s}; \quad X = -s/k_{\mathrm{B}}T, \quad \text{(П9b)}$$

где $m \in -s, -s+1, \ldots, s$ — собственное значение проекции оператора спина $\widehat{m} = \widehat{\mathbf{s}}_n^k \mathbf{U}_n^k$ на направление среднего поля $\mathbf{U}_n^k$.

Выражение для полного неравновесного ТП единицы объема гомогенной системы под давлением $P$ с геликоидальным магнитным упорядочением спинов $s$, принадлежащих $N = 2(1-x)N_0$ атомам Mn при используемых приближениях можно привести к виду

$$\Omega = ah_m(q_a, Q_0, e_1)y^2 - k_{\mathrm{B}}NT\ln z(X) + U(Q_0, \sigma)$$

$$- T\frac{k_{\mathrm{B}}}{2}N_0\ln(\sigma) + \frac{1}{2}e_1^2k_0 + \frac{1}{2}k_1(e_2)^2 + Pe_1 - T(\nu_0 e_1),$$

$$ah_m \equiv ah_m(Q_0, e_1) = NJ_{00}\big(J(q)/J_{00} - \Delta J(q)\cos\vartheta^2/J_{00}\big)s^2,$$

$$a = NJ_{00}s^2 = (3/2)s^2a_3T_0/s(s+1)N = 2(1-x)N_0. \quad \text{(П10)}$$

Равновесные

$$y \equiv y(T), \ Q_0 \equiv Q_0(T), \ e_1 \equiv e_1[T, P, Q_0(T), y(T)],$$

$$e_2 \equiv e_2[Q_0(T)], \ \sigma \equiv \sigma[T, Q_0(T)],$$

$\vartheta$ являются решениями уравнений состояния при заданных значениях давления $P$ и магнитного поля $H$:

$$(\partial\Omega/\partial Q_0) = 0, \ (\partial\Omega/\partial y) = 0, \ (\partial\Omega/\partial\sigma) = 0,$$

$$(\partial\Omega/\partial e_1) = 0, \ (\partial\Omega/\partial e_2) = 0. \quad \text{(П11)}$$

Первые два уравнения после подстановки аналитических выражений для решений приводятся к виду (П12) и решаются численно

$$(\partial\Omega/\partial Q_0) = 0, \quad \text{(П12a)}$$

$$y = B_s(X). \quad \text{(П12b)}$$

Здесь

$$B_s(X) = \left[\left(\frac{1}{2s+1}\right)\coth\frac{1}{2s+1}X - \left(\frac{1}{2s}\right)\coth\frac{1}{2s}X\right]$$

— функция Бриллюэна.

Уравнения $\partial J(q)/\partial q_a = 0$, $\partial\Omega/\partial\varphi = 0$, определяют условия существования гелимагнитной структуры при $H_0 = 0$ (П13a) и $H_0 > 0$ (П13b)

$$\cos\Psi = \begin{cases} \delta(Q_0) & \text{при } |\delta(Q_0)| < 1, \\ 1 & \text{в противном случае,} \end{cases} \quad \text{(П13a)}$$

$$\cos\vartheta = \begin{cases} \dfrac{2H_0\mu_{\mathrm{B}}}{(J(q_a) - J(0))y} & \text{при } |\delta(Q_0)| < 1, \\ \dfrac{2H_0\mu_{\mathrm{B}}}{(J(q_a) - J(0))y} & \text{при } \left|\dfrac{2H_0\mu_{\mathrm{B}}}{(J(q_a) - J(0))y}\right| < 1, \\ 1 & \text{в противном случае.} \end{cases} \quad \text{(П13b)}$$

Переход от равновесных решений в точечной модели для параметров магнитного и структурного порядков осуществляется по схеме (П11). Для описания сложных функций от этих параметров, например, намагниченности $M(T) = M_0 y\cos\big(\theta(T, H, y)\big)$, обратной восприимчивости и др. можно было использовать схемы

1. $M^*(T) = M_0 y^*\cos\big(\theta(T, H, y^*)\big)$,

где $y^*_{c,h}(T) = y(T)L_{1c,h}(T)$.

2. $M^*_{c,h}(T)L_{1c,h}(T)$.

3. $\chi^{-1}_{c,h}(T) \equiv \chi^{-1}_{c,h}[y_{c,h}(T, H)$

$$= \frac{H_0}{M_{00}y\cos\big(\theta(T, H, y)\big)} \to \frac{H_0}{M_{00}y^*\cos\big(\theta(T, H, y^*)\big)},$$

где $L_{1c,h}(T)\left(1 + e^{\frac{\Delta U^{c,h}_{12}}{k_{\mathrm{B}}T}}\right)^{-1}$.

Заметим, что сильное влияние локальных спиновых флуктуаций приводит к увеличению эффективного магнитного момента. Поэтому для описания обратной вприимчивости использовалось подгоночное значение $M_{00} > M_0$ (см. табл. 2). Эти спин-флуктуационные эффекты не описываются в рамках используемой модели, но проявляются в сплавах переходных металлов [15].

## Список литературы

[1] И.Ф. Грибанов, А.В. Головчан, В.Д. Запорожец, В.И. Каменев, Л.Д. Клищенко, В.В. Коледов, В.И. Митюк, А.П. Сиваченко. ФТВД **28**, *3*, 13 (2018).

[2] В.И. Вальков, И.Ф. Грибанов, Е.П. Андрейченко, О.Е. Ковалев, В.И. Митюк. ФТТ **65**, *3*, 1758(2023)

[3] В.И. Вальков, А.В. Головчан, О.Е. Ковалев, Н.Ю. Ныркова. ФТВД **33**, *4*, 36 (2023).

[4] В.И. Вальков, А.В. Головчан, И.Ф. Грибанов, О.Е. Ковалев, В.И. Митюк. ФТТ **66**, 988 (2024).

[5] A. Szytuta, S. Baran, T. Jaworska-Gota, M. Marzec, A. Deptuch, Yu. Tyvanchuk, B. Penc, A. Hoser, A. Sivachenko, V. Val'kov, V. Dyakonov, H. Szymczak. J. Alloys Compd. **726**, 978 (2017).
[6] B. Penc, A. Hoser, S. Baran, A. Szytuła, Phase Transit. **91**, 118 (2018).
[7] W. Bażela, A. Szytuła. Phys. Status Solidi A **64**, 45 (1981); W. Bażela, A. Szytuła, J. Todorović, A. Zięba. Phys. Status Solidi A **64**, 367 (1981).
[8] Р. Блинц, Б. Жекш. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки, Мир, М. (1975).
[9] В.И. Вальков, А.В. Головчан, В.В. Коледов, Б.М. Тодрис, В.И. Митюк. ФТТ **62**, 710 (2020).
[10] Г.А. Малыгин. УФН **71**, *2*, 187 (2001).
[11] В.И. Вальков, А.В. Головчан, И.Ф. Грибанов, Б.М. Тодрис, Е.П. Андрейченко, В.И. Митюк, А.В. Маширов. ФТТ **65**, *2*, 285 (2023).
[12] В.И. Вальков, Б.М. Тодрис, А.В. Головчан, В.И. Митюк, А.В. Маширов. ФТВД **32**, *2*, 7 (2022).
[13] R. Duraj, A. Szytuła, T. Jaworska-Gołąb, A. Deptuch, Yu. Tyvanchuk, A. Sivachenko, V. Val'kov, V. Dyakonov. J. Alloys Compd. **741**, 449 (2018).
[14] T. Jaworska-Gołąb, S. Baran, R. Duraj, M. Marzec, V. Dyakonov, A. Sivachenko, Yu. Tyvanchuk, H. Szymczak, A. Szytuła. J. Magn. Magn. Mat. **385**, 1 (2015).
[15] Т. Мория. Спиновые флуктуации в магнетиках с коллективизированными электронами. Мир, М. (1988).

*Редактор А.Н. Смирнов*