

05,11

Особенности формирования магнитокалорических явлений в системах $Mn_{1-t}Ti_tAs$ и $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$

© В.И. Вальков¹, И.Ф. Грибанов¹, Б.М. Тодрис¹, А.В. Головчан^{1,2}, В.И. Митюк³

¹ Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, ДНР

² Донецкий национальный университет, Донецк, ДНР

³ НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

E-mail: valkov09@gmail.com

В рамках модели взаимодействующих параметров магнитного и структурного порядков проведен анализ магнитокалорических свойств систем, обладающих разнесенными (совмещенными) по температуре магнитными (парамагнетизм (PM)–ферромагнетизм (FM)) и структурными (гексагональная–орторомбическая решетки) переходами. Показано, что в зависимости от характера сочетания низкосимметричной орторомбической (P_{nma}) и высокосимметричной гексагональной ($P_{63/mmc}$) фаз с ферромагнитным порядком можно ожидать усиления или ослабления магнитокалорических характеристик системы при совмещении структурного ($P_{63/mmc}$ – P_{nma}) и магнитного (PM–FM) переходов.

DOI: 10.21883/FTT.2018.06.45985.13M

1. Введение

Изменение температуры (ΔT) системы при ее адиабатическом намагничивании (размагничивании) называют магнитокалорическим эффектом (МКЭ) [1]. Основу МКЭ составляет сохранение полной энтропии системы $S(T, P, B)$, как функции температуры — T , давления — P и магнитной индукции — B при адиабатическом изменении магнитного поля. В этом случае для изобарического процесса выражение для изменения температуры — ΔT пропорционально $\Delta S_m(T, P, B)$ — изменению магнитоактивной части ($S_m(T, P, B)$) энтропии

$$\Delta T \approx \frac{-\Delta S_m(T, P, \Delta B)}{C_{P,B}/T} = \frac{-[S_m(T, P, 0) + S_m(T, P, B_0)]}{C_{P,B}/T}.$$

Для ферромагнетиков (FM), у которых FM-порядок возникает в результате магнитоструктурного перехода, максимальное значение ΔT достигается вблизи температуры перехода за счет включения в $\Delta S_m(T, P, B)$ дополнительных вкладов [2]. Теоретический анализ влияния совмещения магнитного и структурного переходов на магнитные и магнитокалорические свойства проведем на примере систем $Mn_{1-t}Ti_tAs$ и $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$.

2. Экспериментальные данные

Пниктиды на основе $MnAs$ [3] и полугейслеровы германиды на основе $MnNiGe$, в частности $Mn_{1-t}Ti_tAs$, $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ [4,5,6], $MnCo_xNi_{1-x}Ge$ [7,8] и др. относятся к классу материалов, перспективных для использования в качестве рабочих тел магнитных рефрижераторов, действие которых основано на магнитокалорическом эффекте, сопровождающем индуцированные магнитным полем фазовые переходы беспорядок–порядок

или порядок–порядок. На фоне всех различий химического состава и свойств пниктидов и германидов полезно сфокусировать внимание на общих чертах рассматриваемых систем:

1. Ниже температуры кристаллизации высокотемпературное парамагнитное (PM) состояние реализуется в гексагональной кристаллической решетке типа $NiAs(B8_1)$ (пниктиды), Ni_2In (германиды) с группой симметрии $P_{63/mmc}$, элементарная ячейка которой обозначена на рис. 1 штрих-пунктирной линией.

2. Последующее понижение температуры приводит к парамагнитным структурным переходам типа смещения PM(hex)–PM(orth). Эти переходы, приводящие к изменению симметрии решетки от гексагональной к орторомбической (группа симметрии P_{nma}) реализуются как смещения ионов из положений равновесия в гексагональной структуре [9,10] и сопровождаются удвоением элементарной ячейки в базисной плоскости. Это позволяет выбрать неприводимый вектор смещений ионов Mn в качестве единого параметра структурного порядка для обеих систем [11]. Элементарная ячейка орторомбической структуры (типа MnP для пниктидов и TiNiSi для германидов) выделена на рис. 1 сплошными линиями.

3. Переход к парамагнитной структуре типа MnP($B31$) в пниктидах является переходом второго рода и сопровождается плавным непрерывным возрастанием смещений u_1 . При увеличении давления температура этого перехода (T_t) возрастает ($\partial T_t/\partial P \approx \approx +12$ K/kbar) [9], рис. 2, *a, b*.

4. Возникновение парамагнитной орторомбической структуры типа TiNiSi в германидах реализуется как переход первого рода и сопровождается скачкообразным возникновением смещений u_i и гигантской объем-

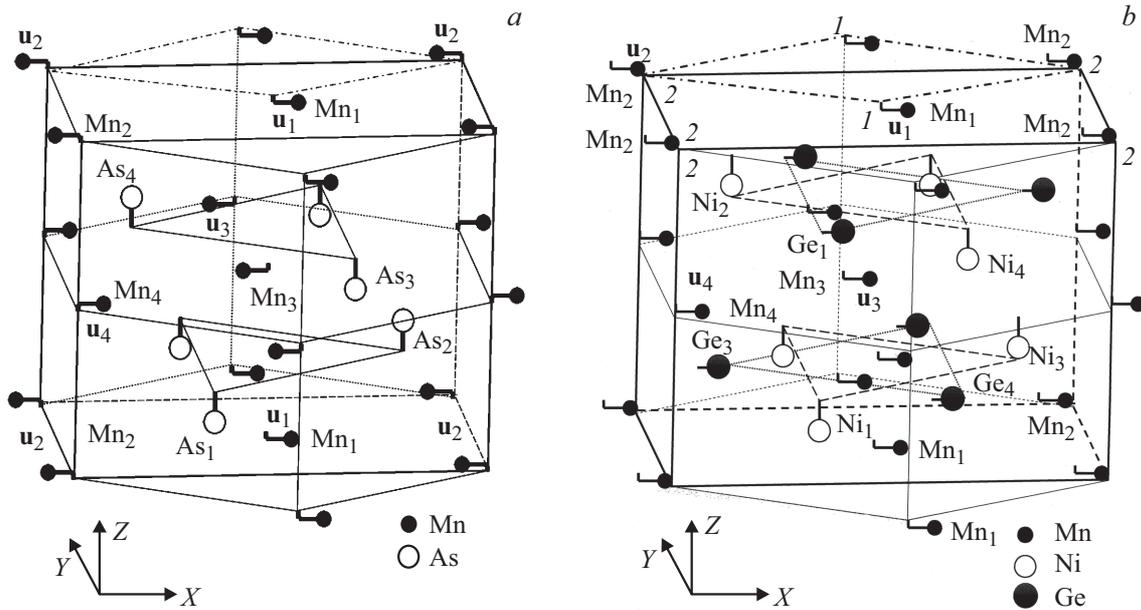


Рис. 1. Элементарные кристаллические ячейки MnAs (a), MnNiGe (b) в ромбической установке. Параметры ячейки (толстые линии) определены так, что $c \parallel x$, $b_{\text{orth}} \parallel a_{\text{hex}} \parallel y$, $a_{\text{orth}} \parallel c_{\text{hex}} \parallel z$; смещения атомов марганца при переходе $(P6_3/mmc) \rightarrow (Pnma)$ описываются векторами \mathbf{u} . Штрих-пунктирные линии в базисной плоскости выделяют элементарные NiAs (a), Ni₂In (b) гексагональные ячейки.

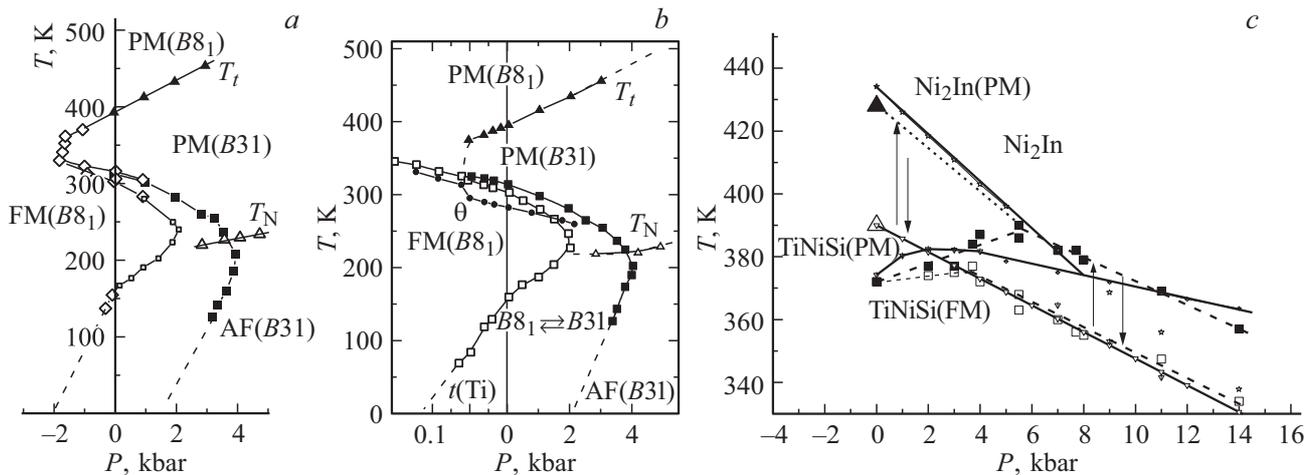


Рис. 2. Магнитные фазовые P – T диаграммы систем $\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{As}$ (a, b) [9,12] и $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ (c). \square (\blacksquare) — температуры возникновения (исчезновения) гексагональной FM(B81) фазы (a, b): ромбической FM(TiNiSi) фазы (c); \blacktriangle — температуры T_t парамагнитных структурных переходов 2-го рода PM(B81)–PM(B31) (a, b), \blacktriangle (\triangle) — температуры T_1 (T_2) возникновения (исчезновения) ромбической фазы PM(TiNiSi) при структурных переходах 1-го рода PM(Ni₂In)–PM(TiNiSi), (c); \diamond — температуры возникновения FM(B81) фазы, найденные методом экстраполяции критических полей индуцирования переходов PM(B31)–FM(B81), AF(B31) \rightarrow FM(B81) к нулевому полю; \triangle — температуры Нееля T_N ; \bullet — парамагнитная температура Кюри θ .

ной стрикцией $\sim 2.6\%$ [13]. Температуры лабильности T_1 , T_2 фазовых переходов понижаются с ростом давления $\partial T_1/\partial P > \partial T_2/\partial P \approx -6 \text{ K/kbar}$, рис. 2, c [14].

5. Однако коренное различие между исследуемыми германидами и пниктидами проявляется в характере сопряжения ферромагнитного порядка с орторомбической симметрией. В пниктидах при атмосферном давлении орторомбическая структура не совместима с высокоспиновой ($\mu_h \approx 3.4\mu_B$) FM фазой, рис. 3, a. В германидах,

напротив, возникновение орторомбической симметрии в результате парамагнитного структурного перехода первого рода $\text{PM}(P6_3/mmc) \leftrightarrow \text{PM}(Pnma)$ способствует стабилизации высокоспинового состояния FM($Pnma$), рис. 3, b. Так, парамагнитная температура Кюри орторомбической фазы θ_{orth} , которая практически совпадает с температурой возникновения FM порядка, превосходит парамагнитную температуру Кюри θ_{hex} для гексагональной фазы [11]. В пниктидах, напротив, поведение обрат-

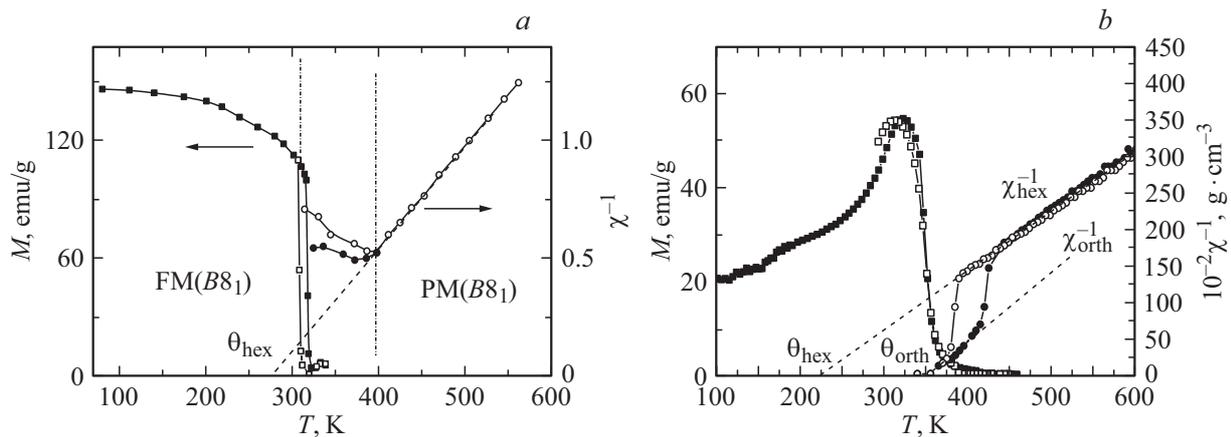


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности M и обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} в $MnAs$ (a) и в отожженном $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$ (b) [11]. Закрытые символы соответствуют нагреву, а открытые — охлаждению образцов; температурные зависимости (\blacksquare, \square), (\bullet, \circ) измерялись в магнитных полях $B = 1$ Т [14] (a) и $B = 0.86$ Т [11] (b); область между штрих-пунктирными линиями на рис. 3, a соответствует парамагнитной ромбической фазе $PM(B31)$; χ_{orth}^{-1} , $-\chi_{hex}^{-1}$ — на рис. 3, b соответствуют ромбической ($TiNiSi$) и гексагональной (Ni_2In) ветвям обратной восприимчивости χ^{-1} ; Θ_{hex} и Θ_{orth} — значения парамагнитных температур Кюри для гексагональной и орторомбической фаз [11].

ной магнитной восприимчивости ($\partial\chi_{orth}^{-1}/\partial T < 0$) ниже температуры возникновения орторомбической фазы T_t исключает появление границы лабильности РМ фазы ($\theta_{orth}^{-1} = 0$) и возникновение FM порядка путем фазового перехода 2 рода, рис. 3, a.

3. Взаимосвязь магнитокалорических и структурных свойств

Вопросы взаимосвязи магнитокалорических свойств и структурных особенностей кристаллической решетки вытекают из одинаковой основы, на которой базируются представления о МКЭ и структурном переходе (СП). Действительно, оба физических явления МКЭ и СП связаны с изменением энтропии системы, вызванным изменением симметрии магнитной и кристаллической подсистем.

Из общих соображений, основываясь лишь на характере сопряжения ферромагнитного порядка с орторомбической симметрией, можно показать в каких случаях величина магнитокалорического эффекта будет усиливаться или ослабляться при совмещении магнитного и структурного переходов.

Изменения объема и параметров магнитного и структурного порядков, сопровождающие магнитоструктурные переходы, должны участвовать в изменении магнитной и кристаллической симметрии системы и напрямую отвечать за изменение магнитоактивной части энтропии. Для понимания роли каждого из явлений, сопровождающих процессы намагничивания исследуемых систем, удобно выделить три вклада в магнитоактивную часть энтропии $S_m(T, P, B)$

$$S_m(T, P, B) = S_y(T, P, B) + S_\varphi(T, P, B) + S_\omega(T, P, B). \quad (1)$$

Здесь первое слагаемое соответствует энтропии спиновой конфигурации; второе — энтропии структурной конфигурации атомов решетки и третье — энтропии кристаллической решетки как целого. Это слагаемое ответственно за тепловое расширение и соответствует вкладу „статических“ фононов. Будем отсчитывать энтропию от наиболее симметричной гексагональной фазы в парамагнитном состоянии $S_0(T, P, B)$. Тогда каждое из слагаемых в (1) можно представить в виде разложения в степенной ряд по параметрам порядка и объемной деформации

$$S_y(T, P, B) = S_0(T, P, B) - \sum_n a_n y^{2n}, \quad a_n > 0,$$

$$S_\varphi(T, P, B) = S_0(T, P, B) - \sum_{nm} b_n \varphi^{2m},$$

$$S_\omega(T, P, B) = S_{\omega=0}(T, P, B) + \frac{\alpha}{\kappa} \omega, \quad \alpha > 0, \kappa > 0. \quad (2)$$

В (2) учтено понижение симметрии системы при возникновении магнитного — y и структурного — φ параметров порядка и, как следствие, понижение энтропии; увеличение относительного объема — ω при положительных коэффициентах объемного расширения α и сжимаемости κ , напротив, увеличивает энтропию.

Изменение энтропии будем рассматривать для случая, когда исходное состояние $B = 0, T > T_C$ соответствует парамагнитной фазе $y = 0$ и максимальное значение поля $B_0 > B_{k1}$ превышает критическое поле индуцированного перехода РМ–FM. При этом результаты могут оказаться различными для пниктидов и германидов. Начнем с классического пниктида — арсенида марганца. В $MnAs$ при $T > T_{C2} < T_t = 394$ К исходное РМ состояние соответствует орторомбической

структуре, описываемой конечным значением параметра $\varphi(y=0, T_1 > T \geq T_{C2})$. В поле с индукцией $B = B_0 > B_{k1}$, превышающей первое критическое значение B_{k1} , происходит индуцированный магнитным полем магнитоструктурный переход $\text{PM}[\text{orth}] \rightarrow \text{FM}[\text{hex}]$, который в терминах параметров порядка соответствует переходу $\text{PM}[y=0, \varphi(t > 0)] \rightarrow \text{FM}[y=y_{\text{FM}}, \varphi(T)=0]$. Тогда изменение энтропии $\Delta S_m(T, P, \Delta B) = S_m(B=0) - S_m(B=B_0)$ при нарастании магнитного поля от $B=0$ до $B=B_0$ определяется выражением

$$\Delta S_m(T, P, \Delta B) = \sum_n a_n y_{\text{FM}}^{2n} - \sum_{nm} b_n \varphi(T)^{2m} - \frac{\alpha}{\kappa} [\omega_{\text{FM}}(y_{\text{FM}}) - \omega_{\text{PM}}(0, T, \varphi)]. \quad (3)$$

Как видно из (3), правая часть является суммой разнознаковых слагаемых. И если вклад от изменения спиновой конфигурации (первое слагаемое) работает на увеличение $\Delta S_m(T, P, \Delta B)$, то магнитоструктурный (второе слагаемое) и магнитострикционный (третье слагаемое) вклады уменьшают значение и, соответственно, величину МКЭ.

Совершенно иная ситуация возникает в германидах, где орторомбическая структура и ферромагнитный порядок взаимообусловлены и поддерживают друг друга, рис. 3. Поэтому для магнитоструктурных переходов $\text{PM}[\text{hex}] \rightarrow \text{FM}[\text{orth}]$ понижение структурной ([hex] \rightarrow [orth]) и магнитной (PM \rightarrow FM) симметрий должно приводить к одинаковым знакам для вкладов — $\Delta S_y(T, P, \Delta B)$ и — $\Delta S_\varphi(T, P, B)$. В этом случае для $\Delta S_m(T, P, \Delta B)$ получим

$$\Delta S_m(T, P, \Delta B) = \sum_n a_n y_{\text{FM}}^{2n} + \left[\sum_{nm} b_n (\varphi(T, y_{\text{FM}})^{2m}) \right] - \frac{\alpha}{\kappa} [\omega_{\text{FM}}(y_{\text{FM}}, T, 0) - \omega_{\text{PM}}(0, T, 0)]. \quad (4a)$$

Например, для $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ ярко выраженные магнитоструктурные переходы первого рода $\text{PM}[\text{hex}] \rightarrow \text{FM}[\text{orth}]$ наблюдаются только под давлением $P \geq 6$ kbar или при атмосферном давлении, но после специальной термообработки. При $P \leq 6$ kbar в отожженных сплавах реализуются изоструктурные переходы 1 и 2 родов $\text{PM}[\text{orth}] \rightarrow \text{FM}[\text{orth}]$. В этом случае для изоструктурных процессов намагничивания получим

$$\Delta S_m(T, P, \Delta B) = \sum_n a_n y_{\text{FM}}^{2n} + \left[\sum_{nm} b_n (\varphi(T, y_{\text{FM}})^{2m} - \varphi(T, y=0)^{2m}) \right] - \frac{\alpha}{\kappa} [\omega_{\text{FM}}(y_{\text{FM}}, T, \varphi) - \omega_{\text{PM}}(0, T, \varphi)]. \quad (4b)$$

Выражения (3) и (4) отличаются знаками вкладов изменения энтропии структурной конфигурации $\Delta S_\varphi(T, P, B)$.

Эти результаты, полученные только на основе сведений о симметрии исходного (парамагнитного) и конечного (ферромагнитного) состояний системы, позволяют понять роль различных вкладов в полное изменение магнитоактивной части энтропии системы.

В плане усиления МКЭ в этих материалах имеет смысл проанализировать возможность подавления или стимуляции каким-либо образом влияния магнитоструктурного вклада.

4. Феноменологическое описание магнитокалорических свойств $\text{Mn}_{1-t}\text{Ti}_t\text{As}$ и $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ на основе модели взаимодействующих параметров магнитного и структурного порядков

Оценку этих возможностей удобно провести при исследовании температурной зависимости $\Delta S_m(T, P, \Delta B)$ и других магнитокалорических характеристик, рассчитанных в рамках модели взаимодействующих параметров магнитного — y и структурного — φ порядков без учета низкотемпературных антиферромагнитных состояний [10,11]. В этом случае выражение свободной энергии имеет вид

$$G = -a [1 + \lambda_0 u_{ll} + \lambda_z u_{zz} - \lambda \varphi^2 - \lambda_1 u_{ll} \varphi^2 - u_{ll} (\lambda_5 \varphi^4 + \Lambda_6 y^2)] y^2 T S(y) - M_0 y H + \left[\frac{1}{2} u_{ll}^2 k_0 + \frac{1}{2} k_z u_{zz}^2 + \frac{1}{2} k_{0z} u_{zz} u_{ll} + \frac{1}{2} k_1 (u_{xx} - u_{yy})^2 + P u_{ll} - T (v_0 u_{ll} + v_z u_{zz}) \right] + \left[\frac{1}{2} A (T - T'_t) \varphi^2 + \frac{1}{4} B \varphi^2 + \frac{1}{6} C \varphi^6 \right] + \varphi^2 [(\Lambda_0 + \lambda_5 \varphi^2) u_{ll} + \Lambda_z u_{zz} + L_1 (u_{xx} - u_{yy})], \quad (5)$$

где $S(y) = Nk [s_{3/2}(0) - s_{3/2}(y)] \equiv Nk [\ln(2s+1) - s_{3/2}(y)]$ — энтропия спиновой конфигурации для $s = 3/2$; $y = M/M_0$; $a = 0.9 N k_B T_0$; N — число магнитоактивных ионов на единицу объема; k_B — постоянная Больцмана; M_0, H — намагниченность насыщения и внешнее магнитное поле; первая скобка в (5) включает инварианты обменного, магнитоупругого и магнитоструктурного взаимодействия; во второй скобке размещены инвариантные комбинации, описывающие упругую энергию, энергию давления — P и решеточную энтропию для гексагональной решетки; третья и четвертая скобки описывают структурный переход и взаимодействие параметра структурного порядка $\varphi = (u_1 - u_2 + u_3 - u_4)/4a_{\text{hex}}\sqrt{3}$ с упругими деформациями — $u_{ik}(u_{ll} = \omega)$; T_0, T'_t — температуры спонтанного магнитного и структурного

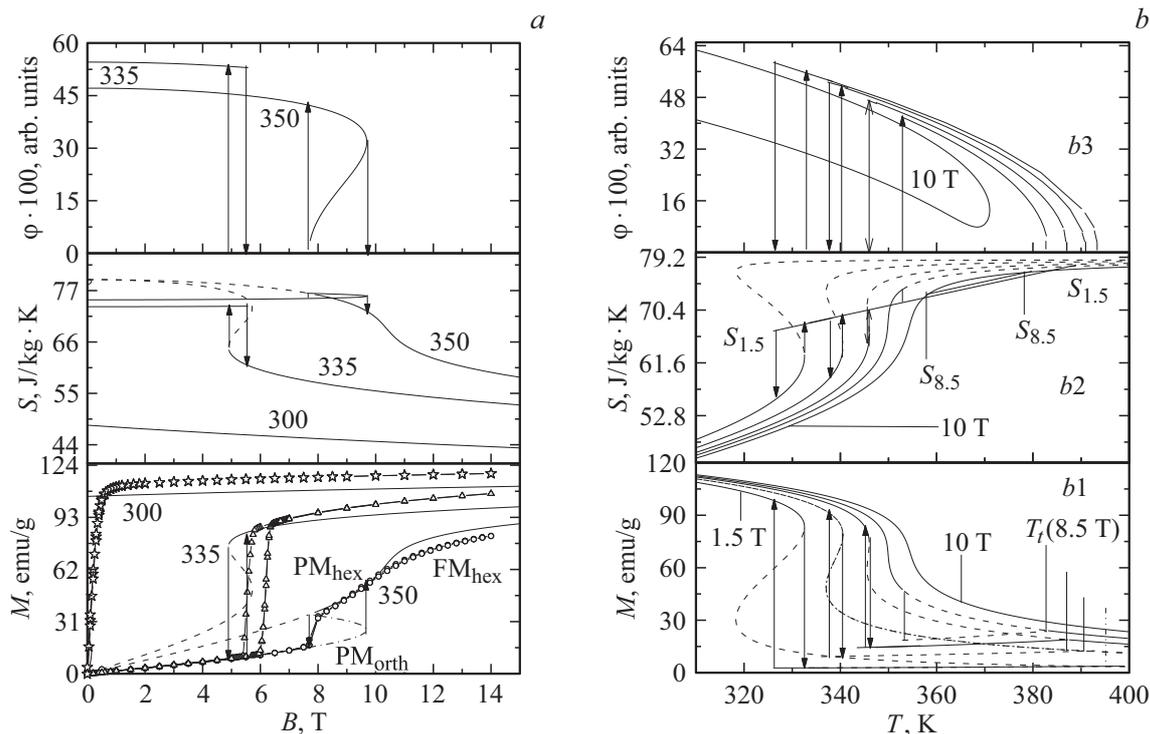


Рис. 4. Полевые и температурные зависимости магнитных, магнитокалорических и структурных характеристик в MnAs. Символы — эксперимент [15]: сплошные и штрих-пунктирные линии — равновесные и неравновесные состояния в магнито-структурной теории; штриховые линии соответствуют изоструктурной теории: *a*) стрелки вверх(вниз) определяют величины критических полей $B_{k1}(B_{k2})$ скачкообразного возникновения (исчезновения) гексагонального состояния $B8_1$; *b*) кривые слева направо соответствуют возрастанию поля 1.5 Т–5.0 Т–7.0 Т–8.5 Т–10 Т; стрелки вверх (вниз) определяют температуры $T_1(T_2)$ возникновения(исчезновения) гексагонального состояния $B8_1$; температуры смещения $T_i(B)$ парамагнитного структурного перехода $PM(hex, NiAs)–PM(orth, MnP)$ обозначены вертикальными линиями.

переходов при отсутствии всех вышеуказанных взаимодействий. Слагаемое $\Lambda_1(u_{xx} - u_{yy})\varphi^2/2$ в (5), описывающее взаимодействие между структурным параметром порядка и орторомбическими искажениями ($u_{xx} - u_{yy}$) гексагональной решетки как целого, ответственно за нарушение соотношения $c_{orth} - b_{orth}\sqrt{3} = 0$ при возникновении смещений атомов марганца — u_1, u_2, u_3, u_4 из положений равновесия в гексагональной структуре [11].

Значение $S = 3/2$ выбиралось исходя из среднего эффективного значения магнитного момента сплава $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$ — $\mu = (\mu_{PM} + \mu_{FM})/2 \approx 3.38\mu_B$. Здесь значение $\mu_{FM} \approx M_0A/5585 = 2.66\mu_B$ определялось по намагниченности насыщения $M_0 = 80$ emu/g и молекулярному весу $A = 185.91$ формульной единицы; значение $\mu_{PM} = \sqrt{3K_B A 0.01 / (N_A \mu_B^2 \text{tg } \alpha)} = 2.11\mu_B$ определялось из измерений тангенса угла наклона ($\text{tg } \alpha$) обратной магнитной восприимчивости (рис. 3, b) (N_A — число Авогадро).

Уравнения состояния $\partial G / \partial u_{ll} = 0, \partial G / \partial (u_{xx} - u_{yy}) = 0, \partial G / \partial (u_{zz} = 0, \partial G / \partial \varphi = 0, \partial G / \partial u = 0$ позволяют рассчитать различные типы зависимостей равновесных величин $u_{ll}, u_{zz}, u_{zz} - u_{yy}, \varphi, u$ и, из сравнения с экспериментальными данными, оценить знаки и величи-

ны большинства коэффициентов $\lambda, \Lambda_i, \nu_0, \nu_1$. В качестве примера на рис. 4, 5 приведен ряд характерных экспериментальных и теоретических зависимостей, позволяющих провести адекватную оценку пригодности теории для качественного описания исследуемых магнитных и магнитокалорических явлений. Анализ графиков показывает, что в рамках изоструктурной модели (штриховые линии и $\varphi(T) \equiv 0$ на рис. 4) невозможно описание всех особенностей индуцированных полем переходов в MnAs. Напротив, при использовании модели, учитывающей возможность изменения симметрии решетки, удастся адекватно интерпретировать эти особенности. Например, становится понятным, что скачкообразные переходы первого рода при $T \leq 344$ К, $B \approx 8$ Т, предшествующие возникновению ферромагнитной фазы при $B = 14$ Т, соответствуют парамагнитным переходам первого рода $PM(orth)–PM(hex)$ в цепочке переходов $PM(orth)–PM(hex)–FM(hex)$. В рамках магнито-структурной модели (сплошные и штрих-пунктирные линии) эта цепочка сопоставляется последовательности переходов первого и второго рода $PM(\varphi \neq 0)–PM(\varphi = 0)–FM(\varphi = 0)$. Штрих-пунктирные линии соответствуют метастабильным состояниям. В изоструктурной модели скачкообразные

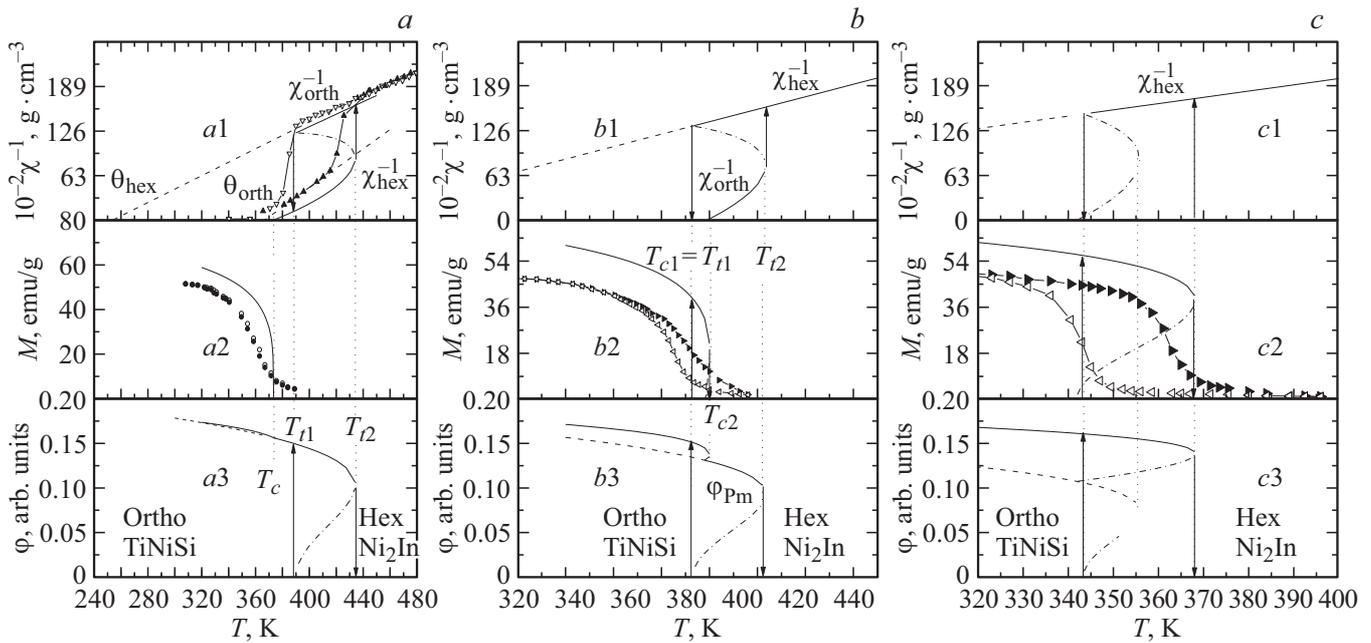


Рис. 5. Изменение температурных зависимостей магнитных и структурных характеристик образца $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$ при воздействии гидростатического давления. Символы — эксперимент ($B_0 = 1$ Т) [16]; сплошные и штрих-пунктирные линии — равновесные и неравновесные состояния (теория, $B_0 = 0$). P , kbar: $P = 0$ (a); $P = 4$ (b); $P = 11$ (c); вертикальные стрелки вверх (вниз) при нагревании (охлаждении) определяют: температуры возникновения (исчезновения) состояний PM(hex) (a1, b1, c1) и температуры возникновения(исчезновения) состояний FM(orth) на остальных рисунках.

переходы первого рода при $T \geq 344$ К не могут быть описаны в принципе (рис. 4, a). При описании температурных зависимостей $M(t)$, $\varphi(T)$, $S(T)$ проявляются как обнаруженные ранее экспериментально, так и не известные особенности MnAs. К известным можно отнести возрастание — уменьшение намагниченности в области температуры T_i парамагнитного структурного перехода PM(hex, NiAs)–PM(orth, MnP), по которым фиксируется смещение этой температуры по полю, рис. 4, b1. К неизвестным результатам можно отнести обрезание зависимостей $S(T)$ линиями $S_B - S_B$. На рис. 4, b2 показаны линии $S_{1.5} - S_{1.5}$ и $S_{8.5} - S_{8.5}$ для $B = 1.5$ Т и для $B = 8.5$ Т. Эти линии соответствуют структурному вкладу $-1/2A\varphi(T)^2$ в формуле (5). Возникновение этого обрезания описывает механизм уменьшения $\Delta S_m(T, P, \Delta B)$, выведенный в (3) из общих соображений.

Для германидов, $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$ рис. 5, модель позволила:

- предсказать скачкообразное поведение парамагнитной восприимчивости в области PM структурного перехода первого рода hex(Ni_2In)–orth($TiNiSi$), рис. 5, a3;
- объяснить изменение процесса магнитного упорядочения от изоструктурного перехода второго рода PM(orth, $TiNiSi$)–FM(orth, $TiNiSi$) (рис. 5, a) к магнито-структурному переходу первого рода PM(hex, Ni_2In)–FM(orth, $TiNiSi$) (рис. 5, c) при возрастании давления до 11 kbar;
- обосновать изменение типа магнитного фазового перехода при промежуточных величинах давле-

ния $P = 4$ kbar от магнитоструктурного фазового перехода PM(hex, Ni_2In) → FM(orth, $TiNiSi$) при понижении температуры к изоструктурному фазовому переходу FM(orth, $TiNiSi$) → PM(orth, $TiNiSi$) при последующем повышении температуры (рис. 5, b2, b3) и получить удовлетворительное согласие между экспериментальной и теоретической P – T диаграммами, рис. 2, c.

Эти примеры показывают адекватность описания особенностей магнитных свойств в исследуемых системах, а потому можно с доверием отнестись к результатам теоретических вычислений для магнитокалорических характеристик. На рис. 6 приведены рассчитанные в рамках модели изобарические температурные зависимости этих величин для MnAs

$$\Delta S_m(T, P, \Delta B), \quad \Delta Q(T, P, \Delta B) = T \Delta S_m(T),$$

$$\Delta T(T, P, \Delta B) = \Delta S_m(T, P, \Delta B) / (C_{P,B} / T);$$

$$\Delta S_m \equiv S_m(T, P, B = 0) - S_m(T, P, B = B_0).$$

Здесь полная магнитная составляющая энтропии системы определяется как $S_m \equiv -\partial G / \partial T$, что дает

$$S_m(T) \equiv Nk \ln(2S + 1) - S_y(y) - \frac{1}{2} A \varphi(T)^2 + (v_0 u_{ll} + v_z u_{zz}). \quad (6)$$

Тут значения параметров порядка и деформаций соответствуют равновесным для заданных температуры, давления и индукции.

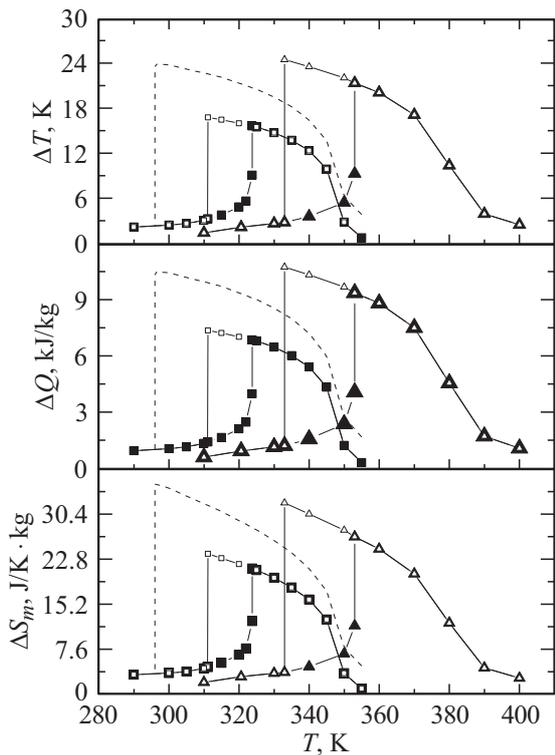


Рис. 6. Влияние структурного перехода на магнитокалорические характеристики в MnAs. ■, □ — расчетные зависимости при нагревании, охлаждении в теории взаимодействующих параметров магнитного и структурного порядка при $P = 0$; ▲, △ — тоже при $P = -2.8$ kbar, когда $\varphi(T) = 0$; штриховые линии соответствуют изоструктурной теории при $P = 0$, когда $\varphi(T) \equiv 0$.

При атмосферном давлении, когда структурный вклад в MnAs является магнитоактивным и процессы намагничивания (размагничивания) сопровождаются магнито-структурными переходами $PM[orth] \leftrightarrow FM[hex]$, теоретические зависимости $S_m(T)$ приведены на рис. 6 для двух случаев. Сплошные линии с символами ■, □ соответствуют учету магнито-структурного вклада в ΔS_m и близки к экспериментальным [15]; штриховые линии без символов соответствуют изоструктурной теории, в которой $\varphi(T) \equiv 0$. При гидростатическом расширении (▲, △) до давлений $P = -2.8$ kbar орторомбическая структура становится неустойчивой во всем диапазоне температур ($\varphi(T) = 0$). В этом случае процессы намагничивания (размагничивания) сопровождаются изоструктурными фазовыми переходами 1-го рода $PM[y = 0, \varphi(T) \equiv 0] \leftrightarrow FM[y_{FM}, \varphi(T) \equiv 0]$. Магнитокалорические характеристики в этом случае существенно увеличиваются, а сами зависимости смещаются в область более высоких температур. На практике подобная ситуация может быть достигнута в системе $Mn_{1-t}Ti_tAs$ (рис. 2). Как видно из рисунка, при $t = 0.06$ магнитное упорядочение еще реализуется как переход первого рода $PM[hex] \leftrightarrow FM[hex]$, но целиком в пределах гексагональной симметрии.

Для германидов, как уже отмечалось ранее, ситуация с МКЭ должна быть иной. Так, при атмосферном давлении для отожженного образца $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$ магнитное разупорядочение реализуется как изоструктурный переход второго рода $PM[orth] \leftrightarrow FM[orth]$. Изменение (○) энтропии $\Delta S_m(T, P = 0, \Delta B_0 = 9T)$, рассчитанное по соотношению Максвелла для изоструктурного намагничивания, представлено на рис. 7, а. Здесь же (■, □) приведена зависимость $\Delta S_m(T, P = 0, \Delta B_0 = 9T)$ для закаленного образца, в котором МКЭ сопровождается магнито-структурным переходом первого рода $PM(hex) \leftrightarrow FM(orth)$. Как видно из графиков, изменение $\Delta S_m(T, P, \Delta B)$ в случае магнито-структурного намагничивания (размагничивания) значительно превышает аналогичную величину для случая изоструктурного намагничивания. При теоретическом описании эти два варианта реализуются для двух значений давления: (○) — $P = 0$ и (■, □) — $P = 9$ kbar, рис. 7, б.

При промежуточном давлении ($P = 7$ kbar) теория предсказывает еще более нетривиальное поведение зависимости $\Delta S_m(T, P, \Delta B_0)$. На рис. 8, а для зависимости $\Delta S_m(T, P = 7$ kbar, $\Delta B_0 = 9T)$ при нагрева-

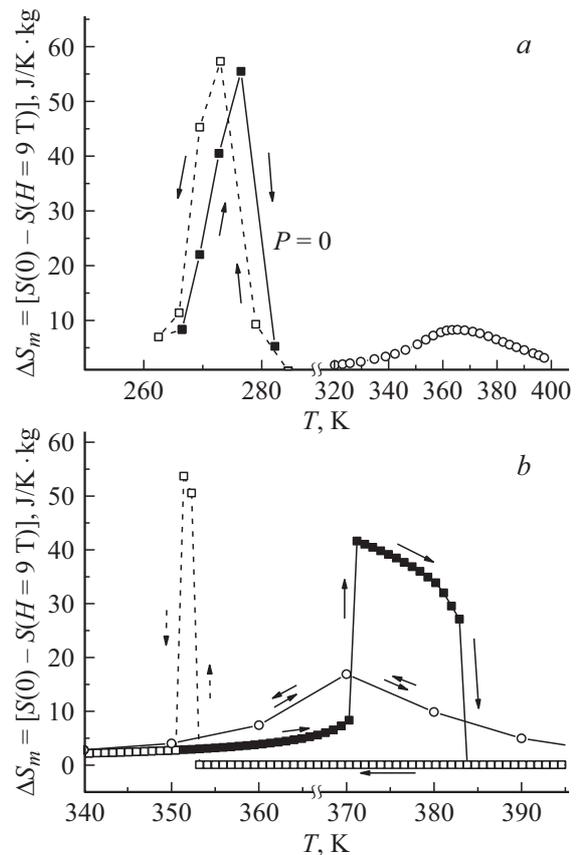


Рис. 7. Возрастание ΔS_m при барическом стимулировании магнито-структурных переходов $PM(hex) \leftrightarrow FM(orth)$ в $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$. (а) — экспериментальные зависимости $\Delta S_m(T)$ в быстрозакаленном $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$. Быстрая закалка образца выполняет роль давления. (б) — ○(■, □) — расчетные зависимости $\Delta S_m(T)$ при $P = 0$ ($P = 9$ kbar).

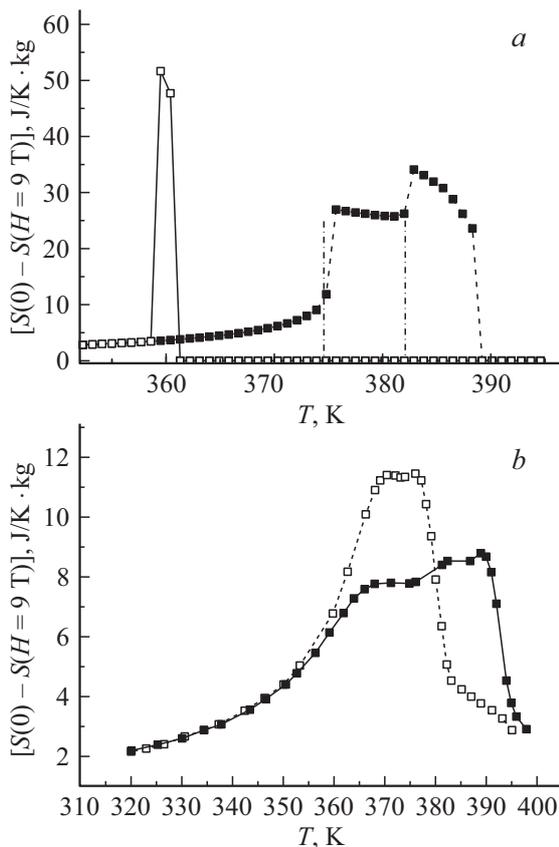


Рис. 8. Разделение изоструктурного и магнитоструктурного вкладов на температурной зависимости $\Delta S_m(T)$ в системе $\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{NiGe}$. (a) — (■) — разделение изоструктурного и магнитоструктурного вкладов ΔS_m при нагревании в $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ под давлением $P = 7$ кбар (теория); (b) — (■) — разделение изоструктурного и магнитоструктурного вкладов ΔS_m при нагревании в $\text{Mn}_{0.82}\text{Cr}_{0.18}\text{NiGe}$ при атмосферном давлении (эксперимент) [13].

нии можно четко выделить две составляющих. Плоская площадка в пределах температурного диапазона: 375 К–383 К соответствует, согласно теоретической P – T диаграмме на рис. 2, с для $B_0 = 0$, ромбической симметрии. Поэтому здесь возможно только изоструктурное перемагничивание, которое сопровождается изоструктурным переходом первого рода $\text{PM}(\varphi_{\text{PM}} \neq 0, \text{orth})$ – $\text{FM}(\varphi_{\text{FM}} \neq 0, \text{orth})$. За пределами этого диапазона температур спонтанное существование орторомбического состояния невозможно, поэтому размагничивание при изменении поля $\Delta B_0 = 9$ Т сопровождается магнитоструктурным переходом первого рода $\text{FM}(\varphi_{\text{FM}} \neq 0, \text{orth})$ – $\text{PM}(\varphi_{\text{PM}} = 0, \text{hex})$. Отчетливо видно, что магнитоструктурная составляющая приводит к увеличению $\Delta S_m(T, P, \Delta B_0)$ почти на $10 \text{ J/K} \cdot \text{kg}$. Здесь, в отличие от первого случая (рис. 7, a), сравнение изоструктурного и магнитоструктурного вкладов является более адекватным, поскольку оба процесса перемагничивания сопровождаются переходом одного рода — первого. Эти результаты качественно подтверждаются

исследованиями магнитокалорических свойств сплава $\text{Mn}_{0.82}\text{Cr}_{0.18}\text{NiGe}$, проведенными при атмосферном давлении в [13], рис. 8, b. Можно предположить, что свойства этого сплава при атмосферном давлении в какой-то степени дублируют свойства сплава $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ под давлением (рис. 8, a), поскольку увеличение содержания хрома приводит к сжатию решетки. Легко видеть, что для обоих случаев (рис. 6, рис. 8) наблюдается прежде всего качественное согласие между структурными особенностями зависимостей $\Delta S_m(T, P, \Delta B)$. При этом различия в величинах температурного гистерезиса ($\Delta T_{\text{theor}} > \Delta T_{\text{exp}}$) между экспериментальными и теоретическими зависимостями обусловлены идеальностью модельных и „размытостью“ экспериментальных кривых.

5. Выводы

На основе теоретического анализа магнитных и магнитокалорических свойств систем $\text{Mn}_{1-t}\text{Ti}_t\text{As}$ и $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ можно сделать следующие выводы.

1. Основные особенности магнитных и магнитокалорических свойств систем $\text{Mn}_{1-t}\text{Ti}_t\text{As}$ и $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ обусловлены взаимодействием параметров магнитного и структурного порядков.

2. Для усиления магнитокалорических свойств пниктидов на основе MnAs целесообразно ослабить влияние структурной составляющей в процессах перемагничивания этих материалов. Этому может способствовать легирование Ti, которое моделирует воздействие отрицательного давления на образец и подавляет орторомбическую фазу во всем диапазоне температур.

3. Усиление магнитокалорических свойств германидов системы $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$, напротив, связано с совмещением структурно-симметричного и магнитного переходов. В этом случае сжатие образца путем легирования, закалки или прямого воздействия гидростатического давления приводит к вовлечению гексагональной и ортогональной фаз в формирование максимальной величины магнитоактивной составляющей энтропийного вклада.

4. Размытость фазовых переходов существенно снижает полезные для практики характеристики магнитных и магнитокалорических зависимостей.

6. Заключение

Проведенный на основе модели взаимодействующих параметров магнитного и структурного порядка анализ магнитных и магнитокалорических свойств систем $\text{Mn}_{1-t}\text{Ti}_t\text{As}$ и $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ позволяет объяснить ослабление магнитокалорического эффекта в пниктидах и его увеличение в германидах влиянием структурной части энтропии. В рамках модели дано качественное объяснение ряду особенностей, магнитных свойств, впервые обнаруженных в настоящей работе при воздействии на образцы исследуемых систем сильного магнитного поля и гидростатического давления.

Список литературы

- [1] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1971). 1032 с.
- [2] А.С. Андреевко, К.П. Белов, С.А. Никитин, А.М. Тишин. УФН **158**, 553 (1989).
- [3] В.И. Митюк, Н.Ю. Панкратов, Г.А. Говор, С.А. Никитин, А.И. Смаржевская. ФТТ **54**, 1865 (2012).
- [4] А.П. Сиваченко, В.И. Митюк, В.И. Каменев, А.В. Головчан, В.И. Вальков, И.Ф. Грибанов. ФНТ **39**, 1350 (2013).
- [5] И.Ф. Грибанов, А.П. Сиваченко, В.И. Каменев, В.И. Митюк, Л.И. Медведева, Е.А. Дворников, Т.С. Сиваченко. ФТВД **23**, 3, 15 (2013).
- [6] А.В. Головчан, И.Ф. Грибанов. ФТВД **23**, 3, 23 (2013).
- [7] J.S. Niziol, A. Zieba, R. Zach, M. Baj, L. Dmowski. JMMM **38**, 205 (1983).
- [8] Н.В. Мушников. УФН **182**, 450 (2012).
- [9] N. Menyuk, J.A. Kafalas, K. Dwight, J.V. Goodenough. Phys. Rev. **177**, 942 (1969).
- [10] В.И. Вальков, Э.А. Завадский, Б.М. Тодрис, С.К. Асадов. ФТТ **24**, 153 (1982).
- [11] В.И. Вальков, В.И. Каменев, В.И. Митюк, И.Ф. Грибанов, А.В. Головчан, Т.Ю. Деликатная. ФТТ **59**, 26 (2017).
- [12] А.А. Галкин Э.А. Завадский, В.И. Вальков, И.Ф. Грибанов, Б.М. Тодрис. ДАН СССР **246**, 862 (1979).
- [13] A. Szytuła, S. Baran, T. Jaworska-Gołąb, M. Marzec, A. Der-tuch, Yu. Tyvanchuk, B. Penc, A. Hoser, A.P. Sivachenko, V.I. Val'kov, V.P. Dyakonov, H. Szymczak. J. Alloys Comp. **726** 978 (2017).
- [14] И.Ф. Грибанов, В.И. Вальков, В.Д. Запорожец, В.И. Каменев, В.И. Митюк, А.П. Сиваченко, В.В. Бурховецкий. Сб. трудов Междунар. конф. „Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах“. Махачкала, 6–9 сентября 2017 г. С. 73–76.
- [15] Б.М. Тодрис. Изменение типа магнитного превращения в сплавах $MnAs-MnSb$, $MnAs-NiAs$. Канд. дисс. Донецк (1978). 23 с.
- [16] Ю.С. Кошкидько, Э.Т. Дильмиева, Я. Цвик, К. Рогатский, А.П. Каманцев, В.В. Коледов, В.И. Вальков, А.П. Сиваченко. Частное сообщение.