

05,11

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

© В.И. Вальков<sup>1</sup>, И.Ф. Грибанов<sup>1</sup>, Б.М. Тодрис<sup>1</sup>, А.В. Головчан<sup>1,2</sup>, В.И. Митюк<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, ДНР

<sup>2</sup> Донецкий национальный университет, Донецк, ДНР

<sup>3</sup> 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 ( $\Delta T$ ) 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 —  $\Delta T$  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  $\Delta T$  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

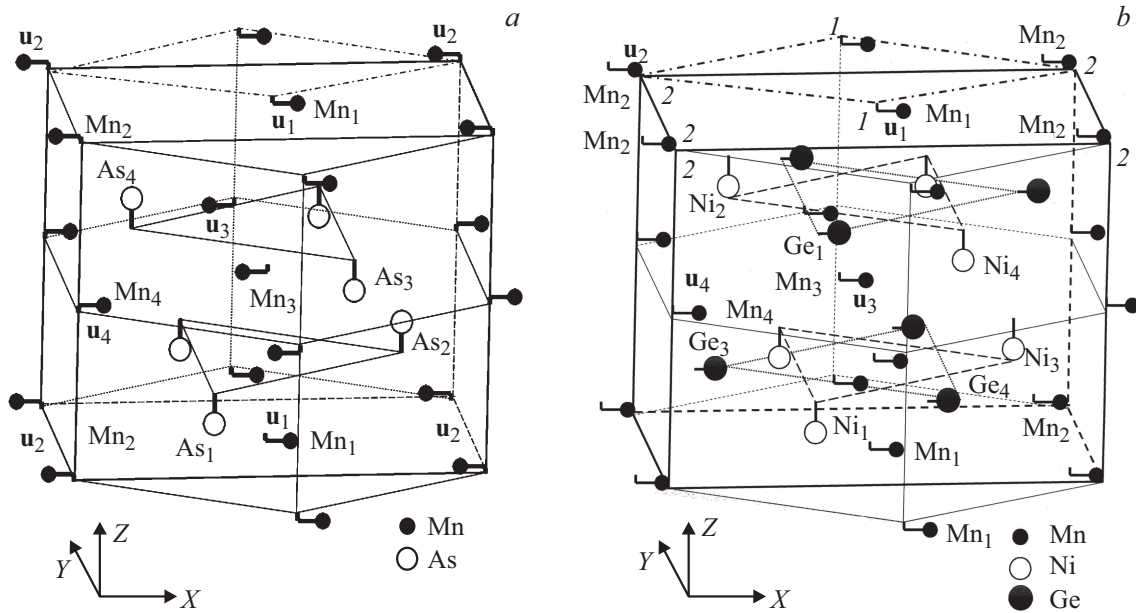
или порядок–порядок. На фоне всех различий химического состава и свойств пниктидов и германидов полезно сфокусировать внимание на общих чертах рассматриваемых систем:

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.

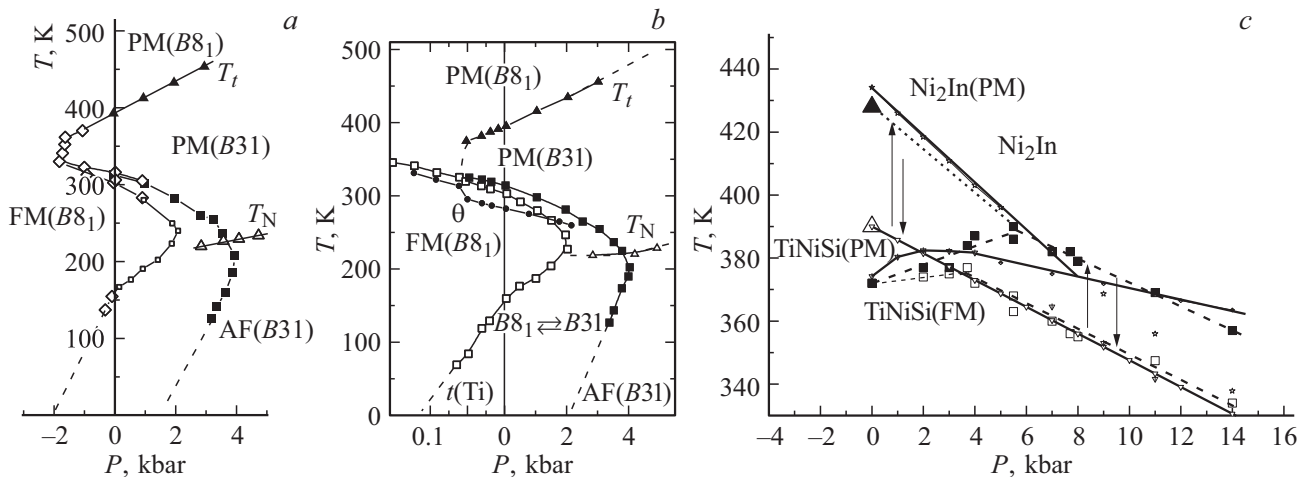
2. Последующее понижение температуры приводит к парамагнитным структурным переходам типа смещения PM(hex)–PM(orth). Эти переходы, приводящие к изменению симметрии решетки от гексагональной к орторомбической (группа симметрии  $P_{nma}$ ) реализуются как смещения ионов из положений равновесия в гексагональной 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 ( $\partial T_t / \partial P \approx \approx +12 \text{ K/kbar}$ ) [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), Ni<sub>2</sub>In (b) гексагональные ячейки.

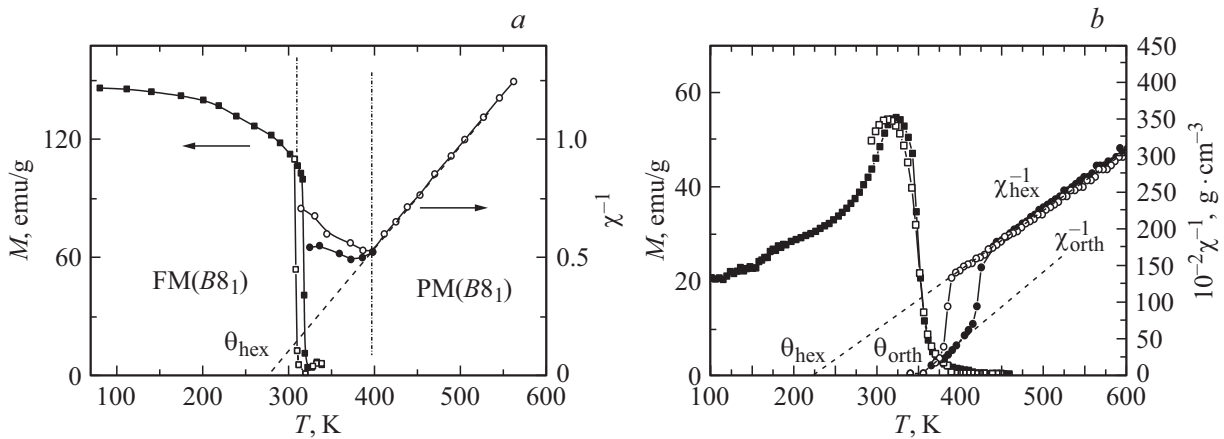


**Рис. 2.** Магнитные фазовые  $P$ – $T$  диаграммы систем  $\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{As}$  (a, b) [9,12] и  $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$  (c).  $\square$  ( $\blacksquare$ ) — температуры возникновения (исчезновения) гексагональной FM(B81) фазы (a, b); ромбической FM(TiNiSi) 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(Ni<sub>2</sub>In)–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  $\theta$ .

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  $\theta_{\text{orth}}$ , которая практически совпадает с температурой возникновения FM порядка, превосходит парамагнитную температуру Кюри  $\theta_{\text{hex}}$  для гексагональной фазы [11]. В пниктидах, напротив, поведение обрат-



**Рис. 3.** Температурные зависимости намагниченности  $M$  и обратной магнитной восприимчивости  $\chi^{-1}$  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  $PM(B31)$ ;  $\chi_{orth}^{-1}$ ,  $-\chi_{hex}^{-1}$  — на рис. 3, b соответствуют ромбической ( $TiNiSi$ ) и гексагональной ( $Ni_2In$ ) ветвям обратной восприимчивости  $\chi^{-1}$ ;  $\Theta_{hex}$  и  $\Theta_{orth}$  — 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  $T_i$  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 —  $\varphi$  параметров порядка и, как следствие, понижение энтропии; увеличение относительного объема —  $\omega$  при положительных коэффициентах объемного расширения  $\alpha$  и сжимаемости  $\kappa$ , 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  $T > T_{C2} < T_i = 394$  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.

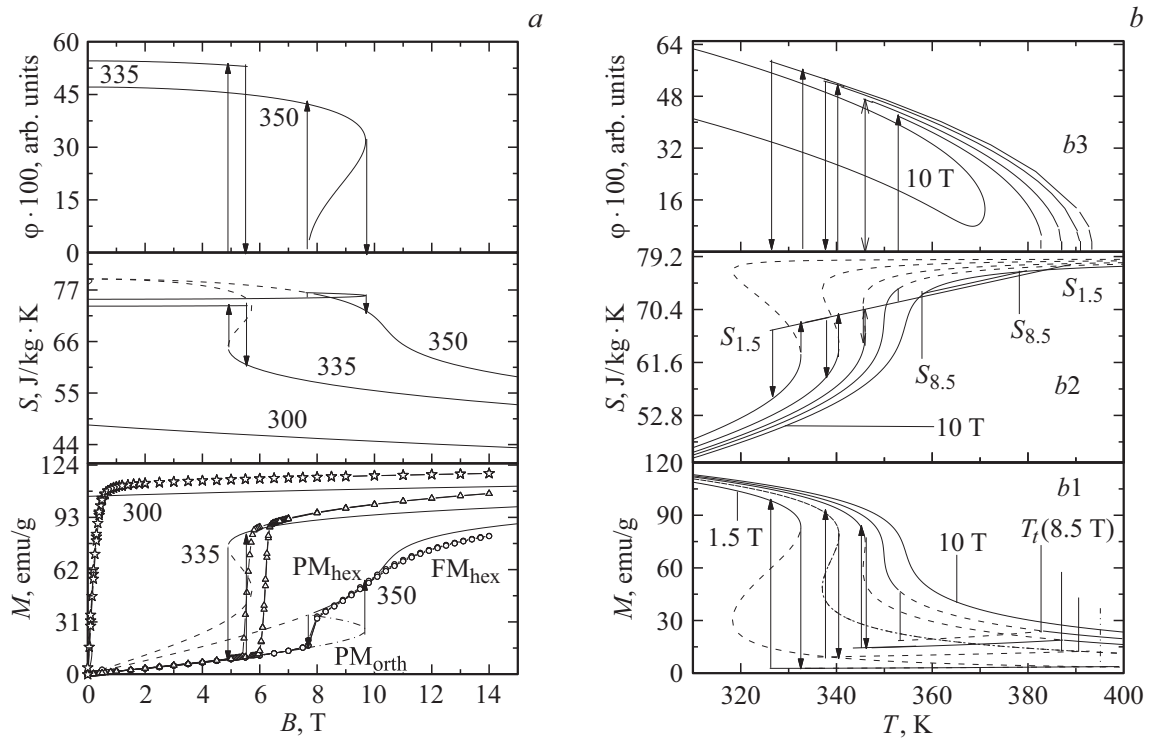
В плане усиления МКЭ в этих материалах имеет смысл проанализировать возможность подавления или стимуляции каким-либо образом влияния магнитоструктурного вклада.

#### 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 —  $\varphi$  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



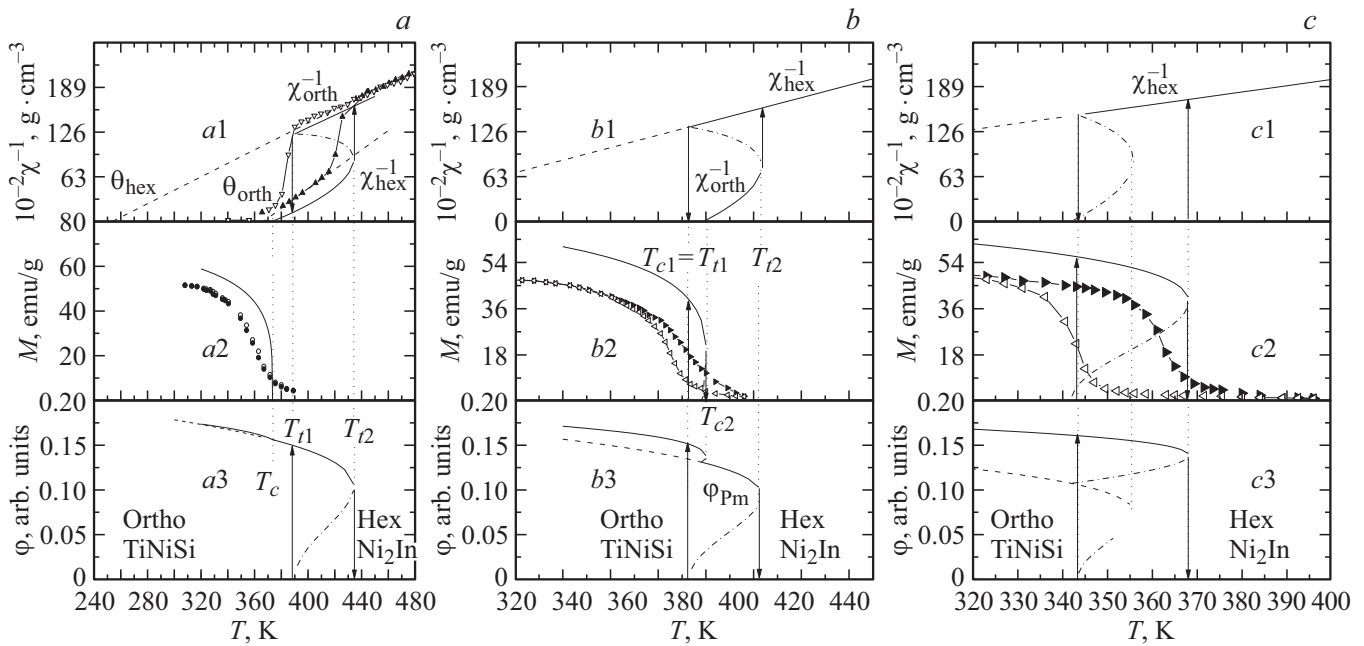
**Рис. 4.** Полевые и температурные зависимости магнитных, магнитокалорических и структурных характеристик в MnAs. Символы — эксперимент [15]: сплошные и штрих-пунктирные линии — равновесные и неравновесные состояния в магнито-структурной теории; штриховые линии соответствуют изоструктурной теории: *a*) 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  $T_t(B)$  парамагнитного структурного перехода  $PM(hex, NiAs)–PM(orth, MnP)$  обозначены вертикальными линиями.

переходов при отсутствии всех вышеуказанных взаимодействий. Слагаемое  $\Lambda_1(u_{xx} - u_{yy})\phi^2/2$  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  $\partial G / \partial u_{ll} = 0, \partial G / \partial (u_{xx} - u_{yy}) = 0, \partial G / \partial (u_{zz} = 0, \partial G / \partial \phi = 0, \partial G / \partial u = 0$  позволяют рассчитать различные типы зависимостей равновесных величин  $u_{ll}, u_{zz}, u_{zz} - u_{yy}, \phi, u$  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  $\phi(T) \equiv 0$  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  $PM(\phi \neq 0)–PM(\phi = 0)–FM(\phi = 0)$ . 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 ( $B_0 = 1\text{ T}$ ) [16]; сплошные и штрих-пунктирные линии — равновесные и неравновесные состояния (теория,  $B_0 = 0$ ).  $P, \text{kbar}$ :  $P = 0$  (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  $T \geq 344\text{ K}$  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  $B = 1.5\text{ T}$  и для  $B = 8.5\text{ T}$ . 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  $P = 4\text{ kbar}$  от магнито-структурного 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

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

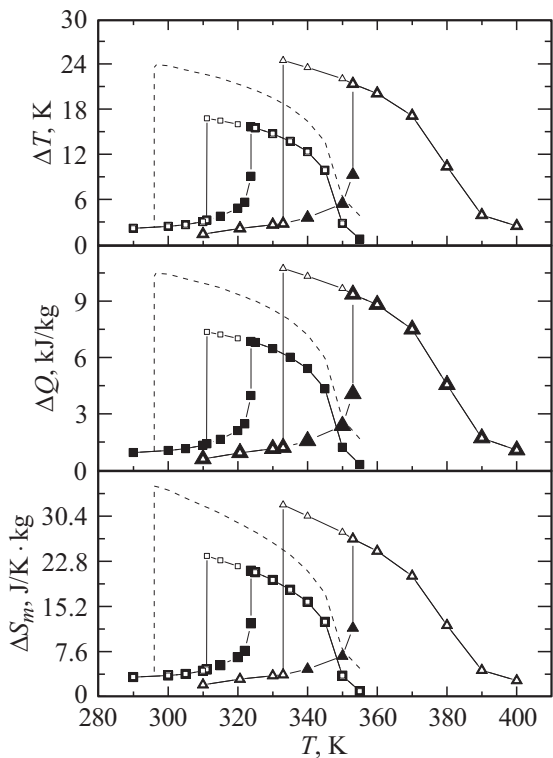
$$\Delta T(T, P, \Delta B) = \Delta S_m(T, P, \Delta B)/(C_{P,B}/T);$$

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

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.

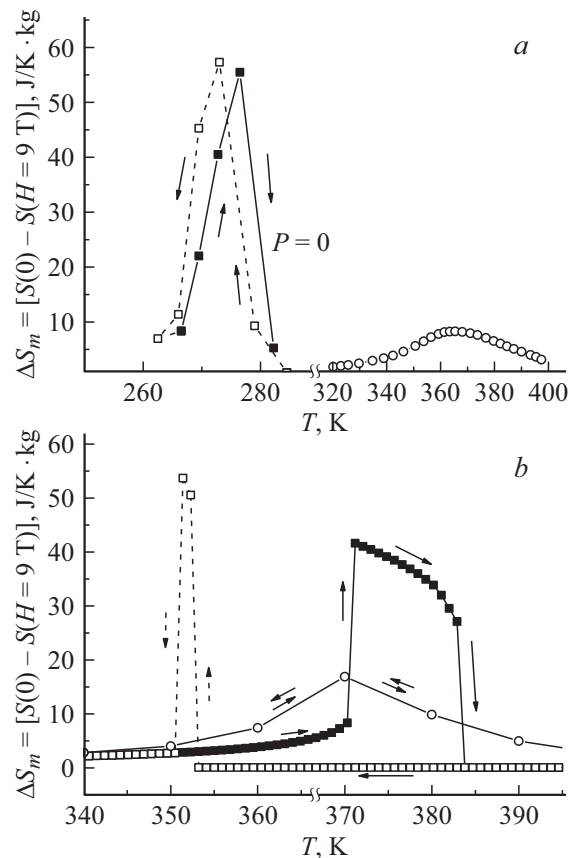


**Рис. 6.** Влияние структурного перехода на магнитокалорические характеристики в MnAs. ■, □ — расчетные зависимости при нагревании, охлаждении в теории взаимодействующих параметров магнитного и структурного порядка при  $P = 0$ ; ▲, △ — тоже при  $P = -2.8$  kbar, когда  $\varphi(T) = 0$ ; штриховые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

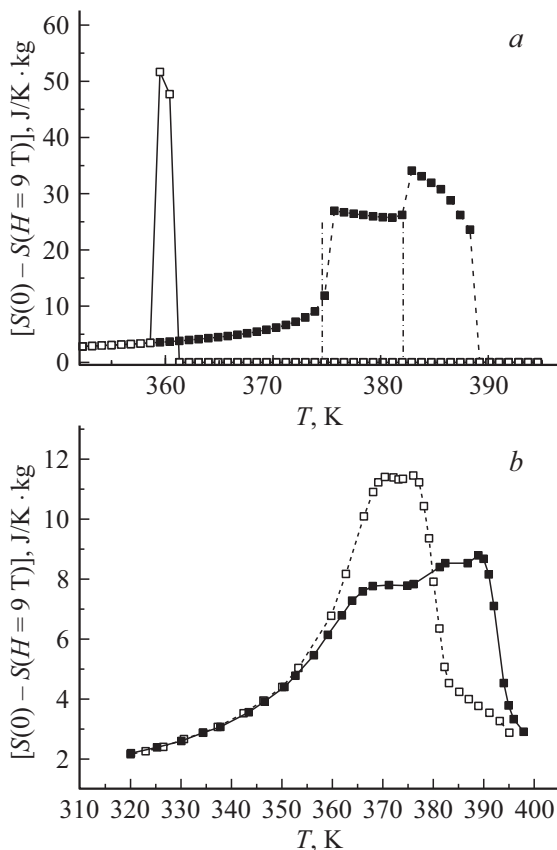
При атмосферном давлении, когда структурный вклад в MnAs является магнитоактивным и процессы намагничивания (размагничивания) сопровождаются магнито-структурными переходами  $PM[orth] \leftrightarrow FM[hex]$ , теоретические зависимости  $S_m(T)$  приведены на рис. 6 для двух случаев. Сплошные линии с символами ■, □ соответствуют учету магнито-структурного вклада в  $\Delta S_m$  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  $\Delta S_m$  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  $Mn_{1-x}Ni_xNiGe$ . (a) — (■) — разделение изоструктурного и магнитоструктурного вкладов  $\Delta S_m$  при нагревании в  $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$  под давлением  $P = 7$  кбар (теория); (b) — (■) — разделение изоструктурного и магнитоструктурного вкладов  $\Delta S_m$  при нагревании в  $Mn_{0.82}Cr_{0.18}NiGe$  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  $PM(\varphi_{PM} \neq 0, orth) - FM(\varphi_{FM} \neq 0, orth)$ . 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  $FM(\varphi_{FM} \neq 0, orth) - PM(\varphi_{PM} = 0, hex)$ . Отчетливо видно, что магнитоструктурная составляющая приводит к увеличению  $\Delta S_m(T, P, \Delta B_0)$  почти на  $10$  J/K·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  $Mn_{0.82}Cr_{0.18}NiGe$ , 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  $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$  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 ( $\Delta T_{theor} > \Delta T_{exp}$ ) между экспериментальными и теоретическими зависимостями обусловлены идеальностью модельных и „размытостью“ экспериментальных кривых.

## 5. Выводы

На основе теоретического анализа магнитных и магнитокалорических свойств систем  $Mn_{1-t}Ti_tAs$  и  $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$  можно сделать следующие выводы.

1. Основные особенности магнитных и магнитокалорических свойств систем  $Mn_{1-t}Ti_tAs$  и  $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$  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  $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ , 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  $Mn_{1-t}Ti_tAs$  и  $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$  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.