

05,11

Температурно-барические особенности магнитных характеристик в системах со структурными переходами типа смещения

© В.И. Вальков¹, А.В. Головчан¹, И.Ф. Грибанов¹, Б.М. Тодрис¹, Е.П. Андрейченко¹,
В.И. Митюк², А.В. Маширов³

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

² НПЦ НАН Беларуси по материаловедению,
Минск, Беларусь

³ Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
Москва, Россия

E-mail: valkov09@gmail.com

Поступила в Редакцию 8 ноября 2022 г.

В окончательной редакции 8 ноября 2022 г.

Принята к публикации 16 ноября 2022 г.

При использовании единого подхода для описания парамагнитных (PM) структурных переходов типа смещения с изменением симметрии $PM(P6_3/mmc)$ – $PM(Pnma)$ от гексагональной к ромбической в системах пниктидов на примере $MnAs$ и германидов на примере $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$, рассмотрена трансформация термобарических особенностей их магнитных характеристик при высоких давлениях. Показано, что конкуренция параметров структурного и магнитного порядков в обеих системах по-разному проявляется на стабилизацию и чередование так называемых высокоспиновых и низкоспиновых магнитоупорядоченных состояний инициируемых давлением. Как следствие — структурный вклад в этих системах ослабляет ($MnAs$) или усиливает ($Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$) гигантский магнитокалорический эффект в температурно-барической области магнито-структурных переходов 1-го рода.

Ключевые слова: структурные переходы типа смещения, магнитоструктурные переходы, гелимагнетизм, ферромагнетизм, прямой магнитокалорический эффект.

DOI: 10.21883/FIT.2023.02.54303.523

1. Введение

В ряде пниктидов $Mn_{1-y}A_yAs$ (A — Fe, Co, Ni) [1–4] и германидов $Mn_{1-x}B_xNiGe$ (B — Cr, Fe), $Co_{1-x}Cu_xMnGe$ [5–10] магнитному упорядочению предшествуют по температуре структурные переходы типа смещения из гексагональной парамагнитной (группа симметрии $P6_3/mmc$) в ромбическую парамагнитную фазу (группа симметрии $Pnma$). Эти структурные переходы $PM(P6_3/mmc)$ – $PM(Pnma)$ в обоих классах систем сопровождаются характерными аномалиями температурной зависимости обратной парамагнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$, связанными с последующими особенностями возникновения магнитного порядка. Возникновение его при температурах $T_C(T_N)$ существенно более низких чем температуры структурного парамагнитного перехода T_t обусловлено в основном спиновой поляризацией d -электронов Mn. Степень спиновой поляризации в пниктидах зависит от давления и симметрии решетки. В диапазоне давлений $0 \leq P \leq 40$ kbar различают: „высокоспиновую“ $HS(P6_3/mmc)$ $B8_1$ и „низкоспиновую“ $LS(Pnma)$ $B31$ фазы $MnAs$ [11,12]. В целом, в обоих классах систем стабилизация магнитного порядка является причиной существования усиленного фазовым переходом магнитокалорического эффекта [13,14]. Аномальные зависимости $\chi^{-1}(T)$ в

пниктидах $Mn_{1-y}A_yAs$ и германидах $Mn_{1-x}B_xNiGe$ существенно отличаются, поскольку структурные переходы $PM(P6_3/mmc)$ – $PM(Pnma)$ сходные по симметрийно-групповым характеристикам различны по характеру реализации. В пниктидах — это переходы второго рода, обусловленные плавным возрастанием оптических смещений атомов As, а в германидах — переходы первого рода, сопровождающиеся скачкообразным возникновением оптических смещений атомов Ni, Ge и изменением объема элементарной ячейки. При этом локальные для выделенной ячейки смещения As, Ni, Ge, влекут за собой характерные смещения атомов Mn, и, как следствие, удвоение элементарной ячейки как целого [15]. Кроме этого ромбическая фаза по-разному поддерживается магнитным порядком в пниктидах и германидах. В $MnAs$ и сплавах на его основе возникновение ферромагнетизма (FM) сопровождается исчезновением ромбической и стабилизацией гексагональной симметрии. Этот процесс реализуется как магнитоструктурный переход 1-го рода $PM(Pnma)$ – $FM(P6_3/mmc)$. В германидах, напротив, возникновение магнитного порядка (мягкой гелимагнитной структуры (HM)) поддерживается ромбической симметрией и реализуется как изоструктурный переход 2-го рода $PM(Pnma)$ – $HM(Pnma)$. Эти процессы согласуются с аномальным поведением зависимостей $\chi^{-1}(T)$ для обоих классов систем, см. рис. 1.

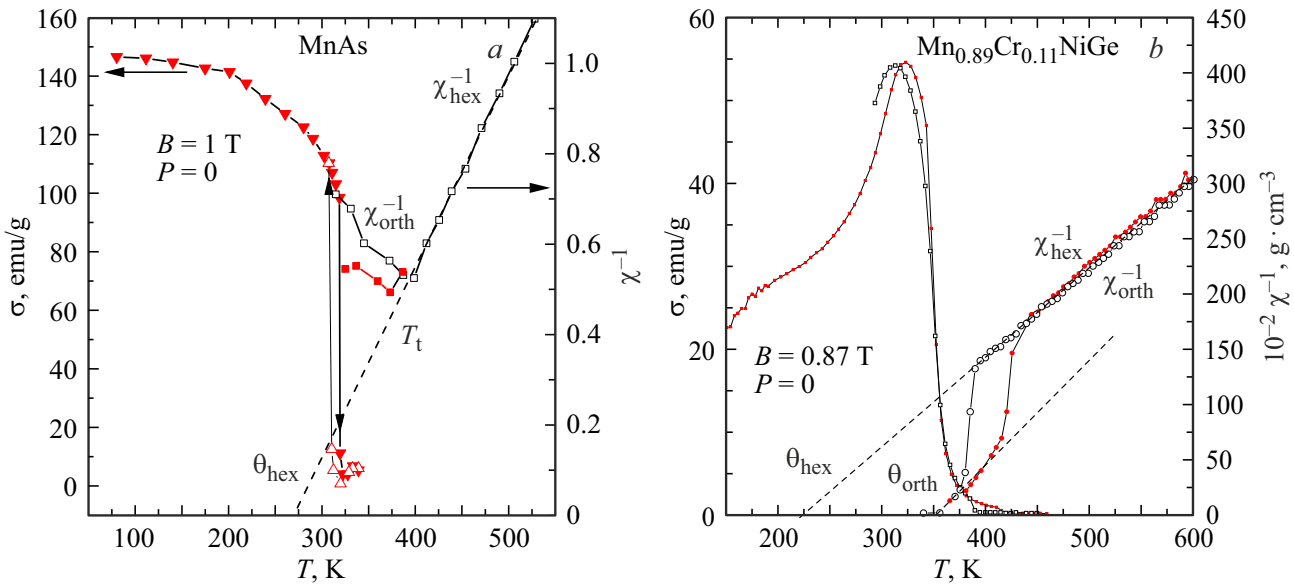


Рис. 1. Типичные температурные зависимости намагниченности σ и обратной восприимчивости χ^{-1} образцов пниктидов (MnAs) и германидов ($\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$) [6].

Еще один ряд особенностей проявляется при воздействии гидростатического давления. В пниктидах гексагональную фазу $\text{FM}(P6_3/mmc)$, которая может существовать до давлений $P \leq 4.5 \text{ kbar}$ обозначают как „высокоспиновую“ (HS) с магнитным моментом насыщения порядка $3.4 \mu_B$. При больших давлениях магнитоупорядоченный переход 1-го рода $\text{PM}(Pnma) \rightarrow \text{FM}(P6_3/mmc)$ и, как следствие, высокоспиновое состояние (HS) с гексагональной кристаллической решеткой не наблюдаются. При этом, согласно $P-T$ диаграмме MnAs и сплавов на его основе [1,14], низкотемпературная ромбическая фаза ($Pnma$) реализуется как низкоспиновое магнитное состояние [1]. При давлениях свыше 4.5 kbar стабилизируются неколлинеарные низкоспиновые состояния с ромбической кристаллической структурой $\text{LS}(Pnma)$. Зависимости намагниченности $\sigma(T)$ на рис. 2, *a* в поле 10 kOe дают представление о низкоспиновом (LS) условно ферромагнитном состоянии $\text{FM}(Pnma)$, в котором $\sigma(T)$ не превышает $1 \mu_B$ ($\sigma = 44 \text{ emu/g}$), рис. 2, *a*. Для сравнения, при $P = 0$ высокоспиновое (HS) ферромагнитное $\text{FM}(P6_3/mmc)$ состояние в этом поле обладает намагниченностью $\sigma = 140 \text{ emu/g}$ ($\mu = 3.4 \mu_B$), рис. 1. Нейтронографические измерения также подтверждают уменьшение магнитного момента μ в низкотемпературных магнитоупорядоченных ромбических состояниях [11,12]. В целом увеличение давления приводит к удалению друг от друга температур структурного T_t и магнитного $T_{N,C}$ переходов. При этом процессам возникновения низкоспинового магнитного порядка всегда предшествует особенное anomalous поведение обратной парамагнитной восприимчивости χ^{-1} , рис. 2, *b*.

В германидах системы $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$, напротив, воздействие давления сближает и, в конечном итоге, совмещает температуры структурного и магнитного переходов. Это приводит к трансформации изоструктурного перехода 2-го рода $\text{PM}(Pnma) \rightarrow \text{NM}(Pnma)$ к магнитоупорядоченному переходу 1-го рода $\text{PM}(P6_3/mmc) \rightarrow \text{NM}(Pnma)$ [9]. При этом anomalous расщепление зависимости $\chi^{-1}(T)$ на рис. 1, *b*, характерное для образцов с изоструктурными переходами $\text{PM}(Pnma) \rightarrow \text{NM}(Pnma)$, исчезает.

Основной целью настоящей работы является описание и теоретический анализ трансформации магнитоупорядоченных состояний систем под действием магнитного поля и давления в обоих классах систем в рамках единой модели структурного перехода $\text{PM}(P6_3/mmc) \leftrightarrow \text{PM}(Pnma)$.

2. Исходные предпосылки для феноменологического описания магнитоупорядоченных переходов в исследуемых пниктидах и германидах

В этой части мы исходим из положений, изложенных в работах [16,17], основные из которых сводятся к следующим допущениям.

1. Вводится разделение между спиновой и кристаллической подсистемами.

2. Структурный переход типа смещения описывается на основе т.н. локальной мягкой моды, которая описывает групповые оптические смещения атомов As в MnAs и Ni в $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{NiGe}$ в классическом приближе-

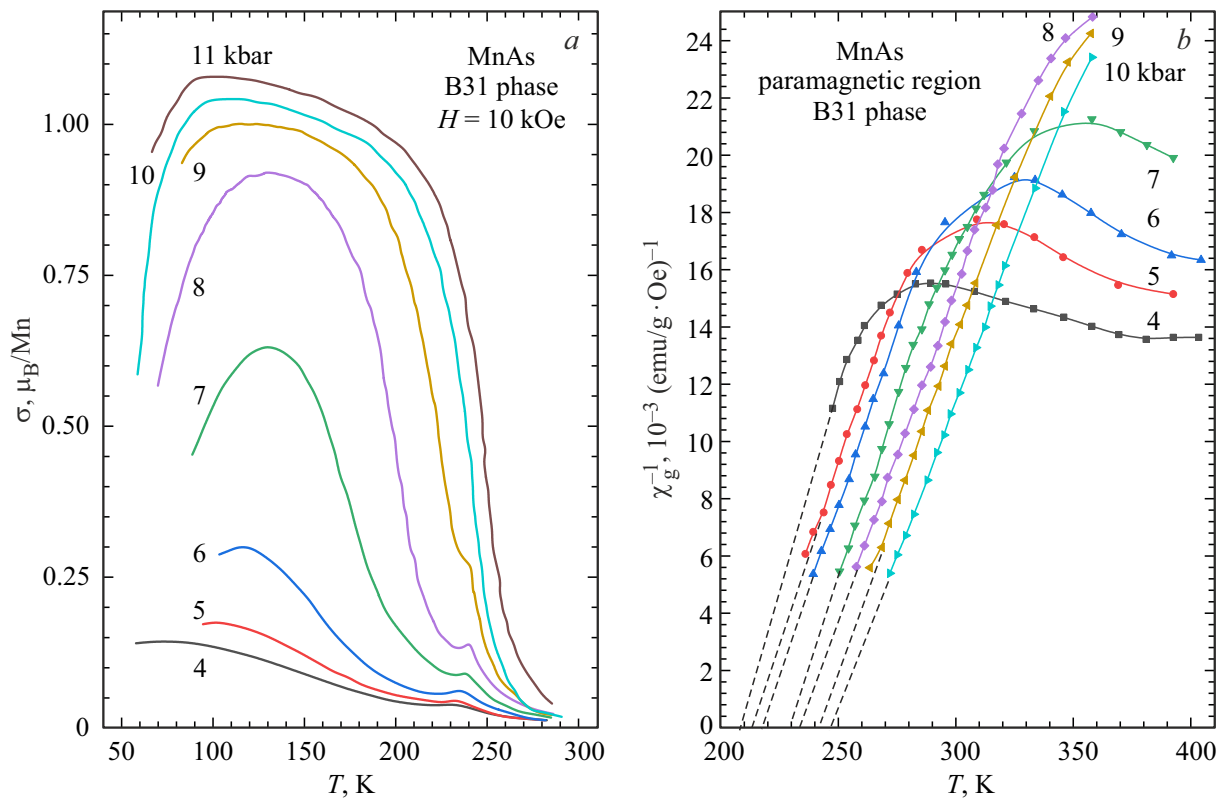


Рис. 2. Барические особенности температурных зависимостей намагниченности в расчете на атом Mn (a) и обратной парамагнитной восприимчивости (b) MnAs в низкоспиновом ромбическом состоянии [1].

нии [18–21]. Средние статистические значения величин этих смещений $\langle Q_n \rangle$ определяют параметр структурного порядка $\langle Q_n \rangle = Q_0$. Конкуренция между внутриячейными $V(Q_n)$ и межячейными $\frac{1}{2} \sum_{nn'} v Q_n Q_{n'}$ взаимодействиями определяет характеристические температуры T_i структурного перехода и является причиной температурной зависимости частоты колебаний моды, испытывающей „замерзание“ ниже T_i . Зависимость межячейных взаимодействий $\sum v = v_0(e_1, e_2) = v_0(1 + L_2 e_1 + L_3 e_2)$ от объемных деформаций $e_1 = (e_{xx} + e_{yy} + e_{zz})$ и ромбических искажений $e_2 = (e_{xx} - e_{yy})/\sqrt{3}$ решетки определяют барические свойства ($T_i(P)$) и род структурного перехода.

3. Свойства спиновой подсистемы в исследуемых системах определяются взаимодействующими коллективизированными d -электронами. В рамках модели Хаббарда средняя величина спина на узле $\langle S_i \rangle$, тип магнитной структуры и температуры магнитного разупорядочения $T_{C,N}$ зависят от степени заполнения магнитоактивной d -зоны n и соотношения между внутриячейными обменными интегралами J и межячейными интегралами переноса d -электронов $t_{ij}(e_1, Q_0)$. Однако невозможность использования приближения молекулярного поля при конечных температурах для адекватного описания магнитного разупорядочения среды с коллективизированными электронами создает очень большие сложности для теоретического анализа магнитоструктурных пере-

ходов в этих системах. Для обхода этих трудностей часто используют подходы, в которых для описания свойств спиновой системы межэлектронные взаимодействия сводятся к учету только спин-спиновых взаимодействий гейзенберговского типа $-\sum_{nk,n'k'} J_{nn'}^{kk'} \hat{s}_n^k \hat{s}_{n'}^{k'}$ посредством расчета эффективных межячейных интегралов $J_{nn'}^{kk'} \equiv J_{nn'}^{kk'}(e_1, Q_0)$. При таком подходе, однако, невозможно получить различную величину намагниченности насыщения $M^s = 2\mu_B |\langle \hat{s}_{n'}^k \rangle|$ пропорциональную статистическому среднему $\langle \hat{s}_{n'}^k \rangle$ — для гексагональной ($e_{1\text{hex}}, Q_0 = 0$) и ромбической ($e_{1\text{orth}}, |Q_0| > 0$) фаз. Поскольку при $T = 0 |\langle \hat{s}_{n'}^k \rangle| = s$, при любой форме зависимости $J_{nn'}^{kk'} \equiv J_{nn'}^{kk'}(e_1, Q_0)$. Поэтому для учета изменения намагниченности насыщения при изменении типа магнитоструктурного состояния или давления в спиновый гамильтониан Гейзенберговского типа вводится дополнительный параметр — ортогональное пространственно-периодическое поле

$$\mathbf{O}_n^k = O[\sin(\mathbf{qR}_n^k), -\cos(\mathbf{qR}_n^k), 0], \quad (\mathbf{O}_n^k \mathbf{h}_n^k) = 0,$$

воздействующее на компоненту спина ортогональную оси квантования

$$\mathbf{h}_n^k = h\mathbf{u}_n^k = h[\cos(\mathbf{qR}_n^k) \sin(\vartheta), \sin(\mathbf{qR}_n^k) \sin(\vartheta), \cos(\vartheta)]$$

гелимагнитной структуры с волновым вектором $\mathbf{q}[0, 0, q_a]$ в магнитном поле $H_0 = [0, 0, H_0]$. Конкурен-

ция между Фурье-компонентами обменных интегралов

$$J(\mathbf{q}) = \sum_{k,n} J_{nn'}^{kk'}(q_a, Q_0^2, e_1) \equiv J(q_a)$$

и величинами $|\mathbf{O}_n^k| \equiv O(Q_0^2)$ регулирует величины $T_{C,N}$ и измеряемого значения намагниченности насыщения при заданном собственном значении s оператора спина \hat{s}_n^k k -ого атома Mn в n -ой ячейке, изначально выбранном для описываемой системы [16,17]. Эта конкуренция в какой-то степени моделирует конкуренцию между J и t_{ij} в системе коллективизированных электронов. Для простоты полагаем также, что магнитоактивными являются только атомы Mn, антиферромагнитное состояние для пниктидов и германидов соответствует гелимагнитной структуре (HM) с волновым вектором $\mathbf{q}[0, 0, q_a]$ и стабилизируется только в ромбической фазе (условие (9)). Полный термодинамический потенциал магнитоупругой системы рассматривается в виде суммы потенциалов спиновой Ω_S и структурноупругой $\Omega_Q + \Omega_e$ подсистем $\Omega = \Omega_S + \Omega_Q + \Omega_e$. Расчет Ω_S, Ω_Q проводится в рамках одночастичных подходов: в приближении двухкомпонентного пространственно-периодического молекулярного поля $\Delta_n^k = \mathbf{h}_n^k + \mathbf{O}_n^k \equiv \mathbf{V}_n^k |h_n^k + O_n^k| = \mathbf{V}_n^k \sqrt{h^2 + O^2}$ для спиновой подсистемы с гелимагнитным порядком (HM) [16] и в приближении смещенного гармонического осциллятора (dso) [22] для структурной подсистемы, испытывающей переход (hex, $P6_3/mmc$) \leftrightarrow (orth, $Pnma$) при соответствующих параметрах, которые определяют тип системы. К таким параметрам относятся комбинации коэффициентов ТП, которые формируют барические зависимости температур структурных и магнитных переходов, их характеры (1-го или 2-го рода), исходные типы магнитных структур и соответствующие им эффективные начальные величины $\mu = 2\mu_B s$ магнитных моментов атомов Mn.

Достижение поставленной в работе цели — описания трансформации магнитоупругих состояний систем под действием магнитного поля и давления в обоих классах систем осуществляется путем решения уравнений состояния $\partial\Omega/\partial Q_0 = 0$ (1a), $\partial\Omega/y = 0$ (1b), которые приводятся к форме общей для пниктидов и германидов.

3. Уравнения состояния и его решения

$$\partial\Omega_S/\partial Q_0 + \partial\Omega_{Qdso}/\partial Q_0 = 0, \quad (1a)$$

$$y = B_s(X) \frac{h}{\sqrt{(hs)^2 + s^2 O^2}}, \quad (1b)$$

$$h \equiv h(y) = 2[J(q_a)(\sin(\vartheta)^2) + J(0)(\cos(\vartheta)^2)]s y + 2\mu_0 H_0 \cos(\vartheta), \quad (2)$$

где функция Бриллюэна

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

ϑ — угол между h_n^k и H_0 ;

$$X = \frac{1}{k_B T} \sqrt{(hs)^2 + O^2 s^2},$$

$$J(q_a) = \sum_{\Delta R} J(|\Delta R|) \cos(\mathbf{q}\Delta R) \approx J_0(Q_0^2, e_1) + J_1(Q_0^2, e_1) \cos(\Psi) + J_2(Q_0^2, e_1) \cos(2\Psi), \quad (3a)$$

$$J_i(Q_0^2, e_1) = \lambda_{ih} e_1 + \lambda_i Q_0^2 + \lambda_{1i} e_1 Q_0^2 + \lambda_{4i} Q_0^4 + \lambda_{6i} Q_0^6, \quad (3b)$$

$\Psi = q_a c_{\text{hex}}/2$, $2\Psi = q_a c_{\text{hex}}$; c_{hex} — параметры гексагональной решетки вдоль оси Oz , структурный $Q_0 = \langle Q_n \rangle_{\text{dso}}$ и магнитный

$$\langle \hat{m}_n^k \rangle = \langle \mathbf{u}_n^k \hat{s}_n^k \rangle \equiv m = \frac{h}{\sqrt{(hs)^2 + O^2 s^2}} M = y s$$

параметры порядка формально определяются выражениями (4), (5) [16]. Для вычисления которых используются функция распределения $\rho_{\text{dso}}(Q_n)$ в приближении смещенного гармонического осциллятора (6a) и матрица плотности ρ_n^k в приближении среднего поля (6b),

$$\langle Q_n \rangle_{\text{dso}} = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{\text{dso}}(Q_n) Q_n dQ_n, \quad (4a)$$

$$\sigma = \langle [Q_n - Q_0]^2 \rangle_{\text{dso}}, \quad (4b)$$

$$M = \text{Sp}\{\hat{M}_n^k \rho_n^k(\hat{M}_n^k)\}, \quad (5)$$

$$\rho_{\text{dso}}(Q_n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left[-\frac{(Q_n - Q_0)^2}{2\sigma}\right], \quad (6a)$$

$$\rho_n^k(\hat{M}_n^k) \equiv \rho_n^k = \frac{e^{\beta|h_n^k + O_n^k|V_n^k \hat{s}_n^k}}{z(X)} = \frac{e^{\beta\sqrt{h^2 + O^2} \hat{M}_n^k}}{z(X)}, \quad (6b)$$

$$z(X) = \text{Sp} e^{\beta(\sqrt{h^2 + O^2} \hat{M}_n^k)} \equiv \sum_{M_n^k = -s}^s e^{\beta(\sqrt{h^2 + O^2} M_n^k)} = \text{sh}[(1 + (2s)^{-1})X] / \text{sh}[(2s)^{-1}X]. \quad (6c)$$

При этом условия существования гелимагнитной структуры при $\mathbf{H}_0 = 0$ и $H_0 = [0, 0, H_0] > 0$ имеют вид соответственно

$$\cos \Psi = \begin{cases} \delta(Q_0), & \text{при } |\delta(Q_0)| < 1, \\ 1, & \text{в противном случае,} \end{cases} \quad (7)$$

$$\cos \vartheta = \begin{cases} \frac{2H_0\mu_B}{(J(q_a) - J(0))y} & \text{при } |\delta(Q_0)| < 1, \\ 0 < \frac{2H_0\mu_B}{(J(q_a) - J(0))y} < 1, & \\ 1, & \text{в противном случае,} \end{cases} \quad (8)$$

$$\delta(Q_0) = J_1(Q_0, e_1)/4|J_2(Q_0, e_1)| = 1 - A Q_0^2 + B Q_0^4. \quad (9)$$

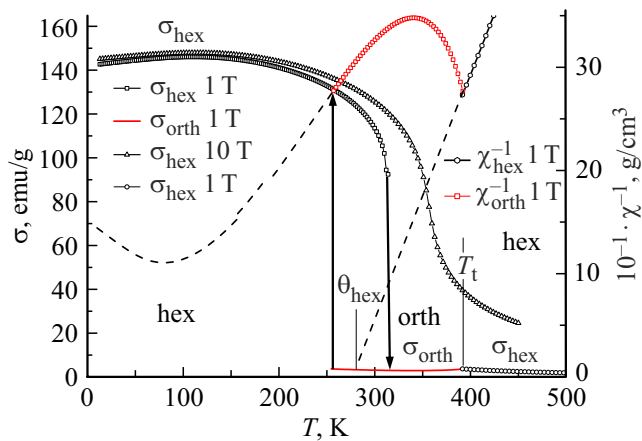


Рис. 3. Трансформация магнитоструктурных переходов в MnAs при изменении индукции магнитного поля. \downarrow — температура лабильности фазы FM(hex)– T_{C2} ; \uparrow — соответствует температуре (T_{C1}), определяемой из равенства ТП FM(hex) и PM(orth). У кривых указаны значения индукции $B = \mu_0 H_0$ ($\mu_0 = 1$).

3.1. MnAs

Уравнения (1) легко приводятся к описанию конкретных исследуемых систем. Соответствующие параметры для MnAs определяются таким подбором зависимостей $v_0(e_1, e_2)$ и $J(q_a(Q_0^2, e_1))$, которые при атмосферном давлении обеспечивают соответствие между расчетными результатами и экспериментальными данными такими, как величины намагниченности насыщения высокоспиновой FM($P6_3/mmc$) фазы $\sigma_{\text{hex}} \approx 140$ emu/g, соотношения между значениями температур магнитного T_C и структурного T_t переходов, соответствие их барических характеристик $\partial T_C / \partial P < 0$, $\partial T_t / \partial P > 0$ и формы аномальных характеристик обратной восприимчивости χ^{-1} вблизи структурного перехода ($\partial \chi^{-1} / \partial T)_{T < T_t} < 0$, ($\partial \chi^{-1} / \partial T)_{T > T_t} > 0$. В итоге из решений уравнений (1) можно получить теоретические зависимости, удовлетворительно описывающие экспериментальные результаты при атмосферном давлении, рис. 3.

При атмосферном давлении ($P = 0$) температурные зависимости намагниченности σ [(emu)/g] = $M_0 y \cos(\vartheta)$ и обратной восприимчивости $\chi^{-1} = H_0 / (M_0 y)$ удовлетворительно описывают известные факты об изменении характера магнитного разупорядочения в MnAs от магнитоструктурных переходов 1-го рода FM(hex)–PM(orth) в полях с малой индукцией ($B = 1$ Т) к плавному изоструктурному понижению намагниченности σ от значения в FM-состоянии к значению в подмагнитном PM-состоянии FM(hex)→PM(hex) в полях с большой индукцией ($B = 10$ Т) [28]. ($M_0(x)$ — намагниченность насыщения в модели локализованных спинов Mn для образца с заданным числом x и спином s , определяемая из выражения $M_0[\text{emu/g}] = (1-x)2s\mu_B/A(x) = 1.116906s10000(1-x)/A(x)$, где

$A(x)$ — атомный вес на формульную единицу; $\chi^{-1} 1\text{T} = 10000(M_0 y)$). Для MnAs $x = 0$, $s = 2$.

При увеличении давления свыше 5 kbar высокоспиновое ферромагнитное гексагональное состояние HSFM(hex) с кристаллической решеткой (к.р.) $B8_1$ не реализуется. Теоретические зависимости для случаев $P \geq 5$ kbar и $B = 1$ Т приведены на рис. 4. Согласно графикам на рис. 4, а следует, что при увеличении давления возрастание температуры структурного РМ-перехода T_t коррелирует с увеличением магнитного момента μ и расширением температурной области существования ромбического геликоидального порядка. При этом изобарические температурные зависимости обратной парамагнитной восприимчивости РМ $\chi^{-1}(T)$ ниже температуры структурного перехода T_t демонстрируют барические аномалии в виде наличия максимума зависимости $\chi_{\text{orth}}^{-1}(T)$. В процессе анализа теоретических результатов было установлено, что наличие такого максимума и последующее устремлением зависимости $\chi_{\text{orth}}^{-1}(T = \Theta_{\text{orth}})$ к нулю при увеличении давления обусловлено тем,

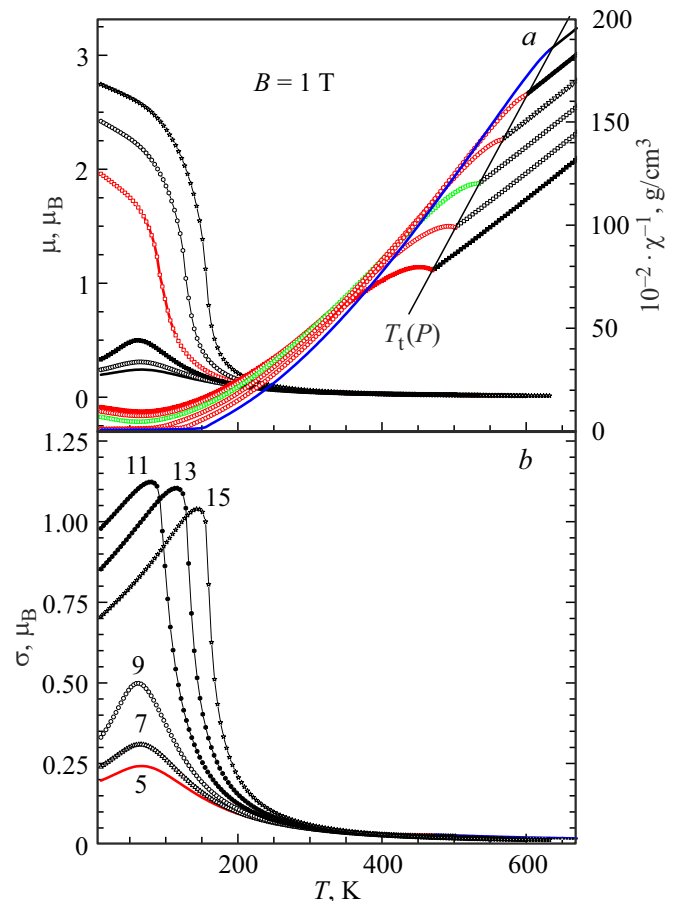


Рис. 4. Изобарические температурные зависимости магнитного момента μ , μ_B обратной восприимчивости χ^{-1} , намагниченности σ , μ_B в ромбическом состоянии в поле с индукцией $B = 1$ Т. Цифрами 5–15 указано значение давления в kbar (b); давление для μ и χ^{-1} на рис. 4, а возрастает снизу — вверх от 5 до 15 kbar, μ , $\mu_B = 2sy$; σ , $\mu_B = 2sy \cos(\vartheta)$.

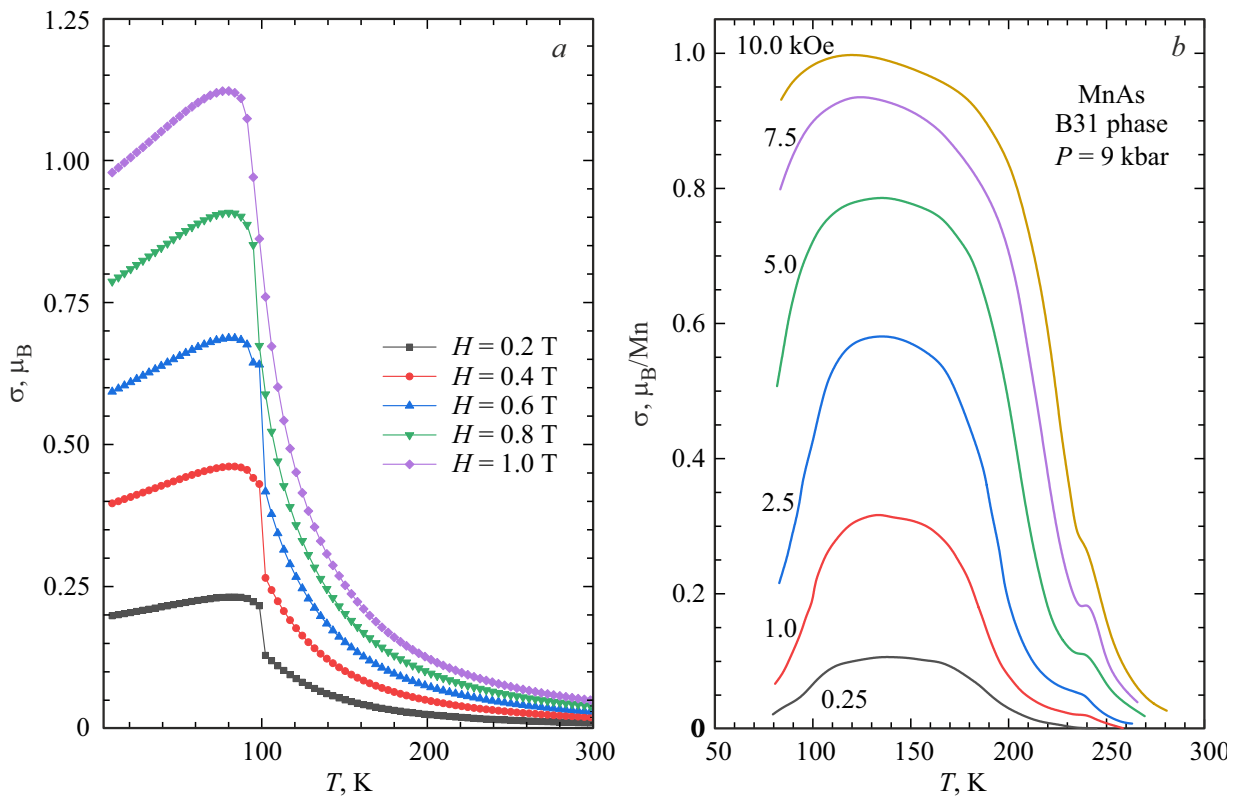


Рис. 5. Особенности изменения температурных зависимостей намагниченности низкоспинового ромбического состояния MnAs при изменении магнитного поля. *a* — расчетные зависимости при $P = 11$ kbar; экспериментальные данные из [1] под давлением $P = 9$ kbar.

что в упруго-структурной зависимости Фурье-компонент $J_i(Q_0^2, e_1)$ в (3b) коэффициенты $\lambda_{1i} < 0$, а коэффициенты $\lambda_i > 0$, $\lambda_{ih} > 0$. Зависимости $\mu(T) = 2sy \equiv 4y$ при температурах $T \leq \Theta_{\text{orth}}$ описывают близкое к спонтанному температурное поведение параметра магнитного порядка y в гелимагнитной ромбической фазе с кристаллической решеткой B31. Величина $\mu(T = 0, B = 0)$ описывает спонтанный магнитный момент орторомбической фазы и соответствует низкоспиновому состоянию MnAs. Изобарические температурные зависимости намагниченности ромбического состояния $\sigma(T)$, $\mu_B = 2sy(T) \cos[\vartheta(T)] \equiv 4y \cos(\vartheta)$ в поле $B = 1$ T ведут себя менее тривиально, чем зависимости $\mu(T)$ в этом поле. Для кривых $\sigma(T)$ характерен максимум при температуре $T = T_m(P)$; в свою очередь значение $\sigma(T_m)$ возрастает при увеличении давления вплоть до 11 kbar. Дальнейшее увеличение давления приводит к снижению $\sigma(T_m)$, рис. 4, *b*. На рис. 5 совмещены теоретические и экспериментальные температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)$ при возрастании индукции поля при постоянном давлении 11 и 9 kbar соответственно.

Из сравнения обоих графиков можно предположить об условности низкоспинового ферромагнитного состояния в MnAs в ромбической фазе.

В целом можно констатировать, что теоретические результаты, описывающие основные барические особен-

ности MnAs, могут вносить свой вклад в интерпретации ряда противоречивых данных [12,23] о низкоспиновых фазах высокого давления MnAs.

3.2. $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ ($x = 0.11$)

Для этого представителя германидов зависимости $v_0(e_1, e_2)$ и $J(q_a(Q_0^2, e_1))$ должны обеспечивать ряд общих для германидов особенностей, обсуждаемых во введении. Подробности выбора соответствующих параметров ТП можно найти в работах [15–17]. В итоге получено, что при $P = 0$ стабильным магнитоупорядоченным состоянием является геликоидальная структура НМ(orth) с ромбической кристаллической решеткой. Эта структура с волновым вектором $q[0, 0, q_a(x)]$ легко искажается в магнитном поле и сопровождается появлением значительной намагниченности в относительно слабом магнитном поле. При увеличении индукции поля гелимагнитное состояние НМ(orth) подавляется полностью и намагниченность возрастает до максимального значения 78 emu/g, соответствующего ферромагнетизму ромбической фазы FM(orth) рис. 6.

На рис. 6 $y_{\text{orth}} \equiv y(T, H_0, Q_0 \neq 0)$, $y_{\text{hex}} \equiv y(T, H_0, Q_0 = 0)$. Приведенные спонтанные зависимости без поля (*a, b*) и в поле (*c*) удовлетворительно описывают экспериментально наблюдаемые изменения магнит-

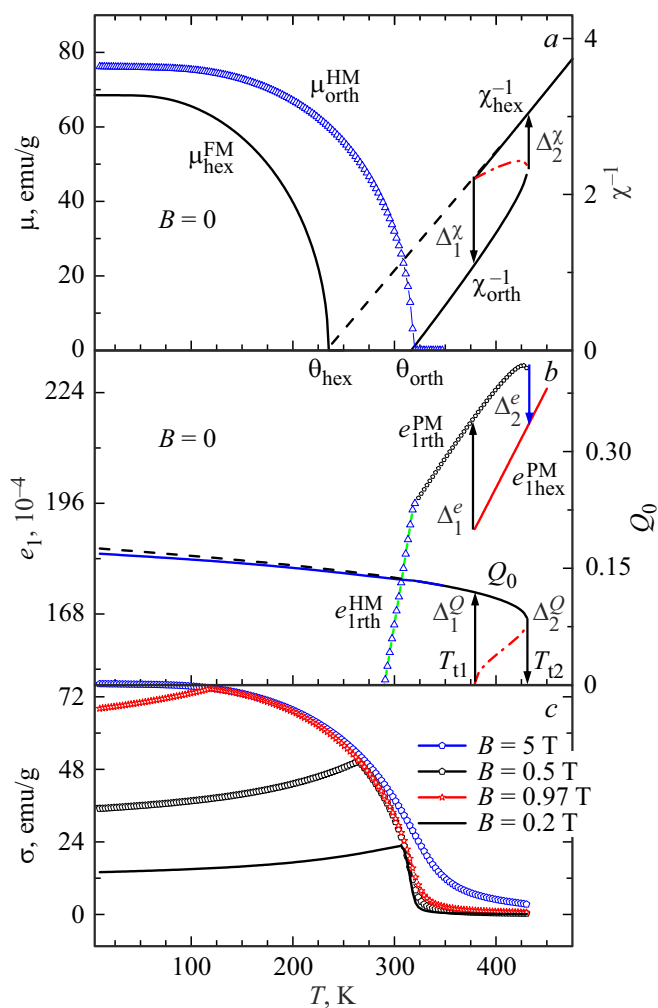


Рис. 6. Теоретические зависимости моделирующие температурные особенности магнитоструктурных характеристик в сплаве $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ при $P = 0$. $\mu_{\text{orth}}^{\text{HM}} = y_{\text{orth}}M_0$ — удельный спонтанный ($B = 0$) магнитный момент пространственно-периодического ромбического гелимагнитного состояния; χ^{-1} — обратные парамагнитные восприимчивости ($B = 0$); $\sigma = y_{\text{orth}}M_0 \cos(\vartheta)$ — удельная пространственно однородная компонента гелимагнитного ромбического состояния (намагниченность вдоль магнитных полей с различной величиной индукции B, T); вертикальные стрелки отмечают температуры лабильности гексагонального T_{t1} , ромбического T_{t2} состояний при парамагнитном структурном переходе 1-го рода $\text{PM}(Pnma) \leftrightarrow \text{PM}(P6_3/mmc)$; $\mu_{\text{hex}}^{\text{FM}} = y_{\text{hex}}M_0$ — удельный спонтанный магнитный момент гексагонального FM-состояния.

ных характеристик $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ при атмосферном давлении. На рис. 6, *a* anomalous поведение зависимости $\chi^{-1}(T)^{-1}$, характерное для перехода 1-го рода $\text{PM}(Pnma) \leftrightarrow \text{PM}(P6_3/mmc)$ (рис. 1, *b*), отличается от поведения подобной зависимости в MnAs , в котором структурный PM -переход 2-го рода (рис. 1, *a*). Это достигается изменением величины и знаков соответствующих коэффициентов ТП λ_i , описывающих взаимосвязь параметра структурного порядка Q_0 с параметром магнит-

ного порядка u и коэффициентов L_2, L_3 , учитывающих связь Q_0 с упругими деформациями решетки e_1 и ромбическими искажениями e_2 . При описании германидов выбираются большие величины L_2, L_3 при которых структурный переход $\text{PM}(\text{hex}) \leftrightarrow \text{PM}(\text{orth})$ становится переходом 1-го рода и сопровождается скачкообразными изменениями $\chi^{-1}(T)$, параметра структурного порядка ΔQ_0 и упругих деформаций Δe_1 . При этом гелимагнитное упорядочение при низких температурах T за счет относительно малой величины λ_i реализуется как изоструктурный переход 2-го рода $\text{PM}(\text{orth}) \leftrightarrow \text{HM}(\text{orth})$ без скачков упругих деформаций и изменения ромбической симметрии $Pnma$. В состоянии $\text{HM}(\text{orth})$ спонтанная намагниченность ромбического состояния отсутствует ($\cos(\vartheta) = 0$), но появляется при увеличении магнитного поля, рис. 6, *c*. В поле $B = 5$ Т гелимагнетизм полностью подавляется ($\cos(\vartheta) = 1$) и происходит трансформация гелимагнитного ромбического $\text{HM}(\text{orth})$ состояния к ферромагнитному ромбическому состоянию $\text{FM}(\text{orth})$, рис. 6, *c*. Ферромагнитное состояние с гексагональной решеткой $\text{FM}(\text{hex})$, рис. 6, *a*, для которого парамагнитная температура Кюри $\theta_{\text{hex}} < \theta_{\text{orth}}$ обладает более низким значением удельного магнитного момента $\mu_{\text{hex}}^{\text{FM}} \approx 70 \text{ emu/g} < \mu_{\text{orth}}^{\text{HM}} \approx 80 \text{ emu/g}$ и при $P = 0$ не реализуется. Качественно это согласуется с эксперимен-

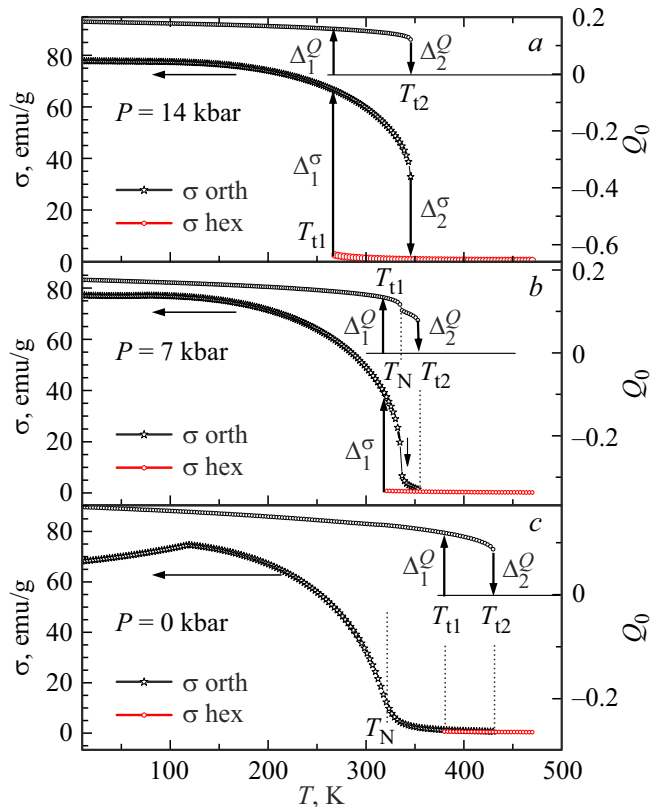


Рис. 7. Теоретические температурные зависимости намагниченности в поле $B = 0.97$ Т, моделирующие качественные изменения процессов магнитного упорядочения в $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ под действием давления.

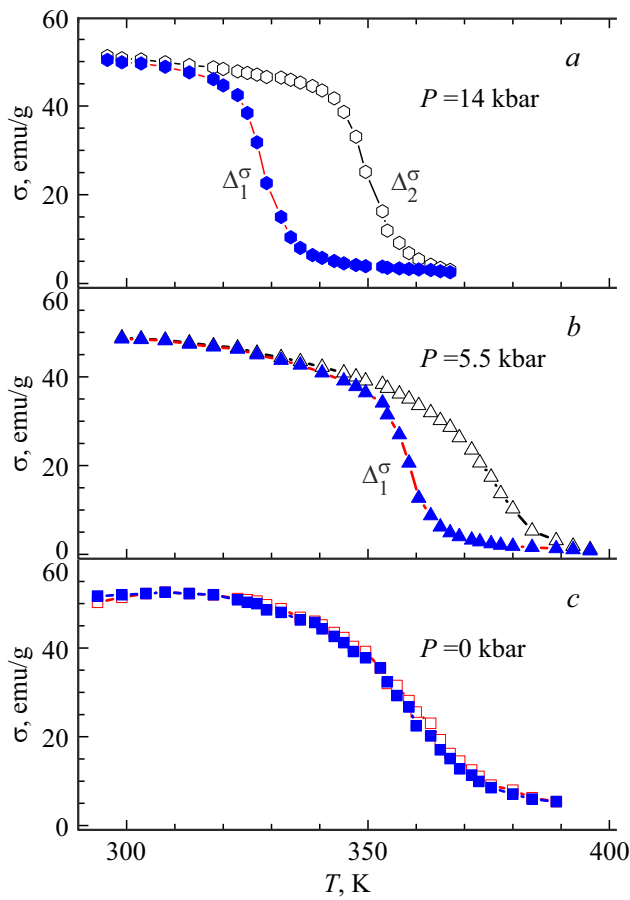


Рис. 8. Зависимости $\sigma(T)$ демонстрирующие барическую стимуляцию магнитоструктурных переходов 1-го рода в $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$. $\sigma(T)$ измерены в поле $B = 0.97\text{ Т}$ [26].

тальными данными [24,25] и обусловлено, согласно (11b), конечным значением ортогонального поля $|\mathbf{O}_n^k| \equiv O(Q_0^2)$. При $|\mathbf{O}_n^k| \equiv 0$, согласно (11b), величины магнитных моментов в ромбической и гексагональной фазах даже при условии $\theta_{\text{hex}} < \theta_{\text{orth}}$ при $T = 0$ становятся одинаковыми.

При воздействии давления порядка 7–10 kbar в температурных зависимостях магнитоструктурных характеристик происходят качественные изменения, рис. 7.

Как видно из рис. 7 нарастание величины гидростатического давления приводит к качественным изменениям процессов магнитного упорядочения. При $P = 0$ когда температура магнитного упорядочения существенно ниже температур структурного перехода $T_N \ll T_{i1} < T_{i2}$ магнитное упорядочение реализуется как изоструктурный переход 2-го рода $\text{PM}(\text{orth}) \leftrightarrow \text{NM}(\text{orth})$ с отличной от нуля величиной намагниченности при низких температурах в поле с индукцией $B = 0.97\text{ Т}$. Под давлением $P = 7\text{ kbar}$, когда $T_{i1} < T_N < T_{i2}$, изоструктурное магнитное упорядочение трансформируется в так называемый реверсивный магнитоструктурный переход 1-го рода $\text{PM}(\text{hex}) \rightarrow \text{FM}(\text{orth})$. В котором возникновение магнитного порядка при понижении температуры происходит при $T = T_{i1} < T_N$ и сопровождается скачками

намагниченности Δ_1^σ параметра структурного порядка Δ_1^Q . При этом, как видно из рис. 7, b гелимагнетизм подавляется уже в поле $B = 0.97\text{ Т}$ ($\cos(\vartheta) = 1$ при $T \geq 0$). При обратном повышении температуры скачкообразные процессы не наблюдаются и магнитное разупорядочение при $T_N < T_{i2}$ реализуется как изоструктурный переход 2-го рода $\text{FM}(\text{orth}) \rightarrow \text{PM}(\text{orth})$. При давлении 14 kbar зависимость $\sigma(T)$, рис. 7, демонстрирует все признаки полноценных магнитоструктурных переходов 1-го рода $\text{PM}(\text{hex}) \leftrightarrow \text{FM}(\text{orth})$, сопровождающихся скачками намагниченности $\Delta_{1,2}^\sigma$, параметров структурного порядка $\Delta_{1,2}^Q$ и температурным гистерезисом $\Delta T = T_{i2} - T_{i1}$. Эти результаты качественно согласуются с экспериментальными [26], приведенными на рис. 8.

Анализ приведенных результатов вскрывает барический механизм изменения характера магнитных фазовых переходов в системе со структурной неустойчивостью.

В основе механизма — возможность частичного (рис. 7, b) или полного (рис. 7, a) совмещения температур магнитной (T_N) и структурной (T_i) неустойчивости, под давлением. Если структурная неустойчивость кристаллической системы сопровождается скачкообразными процессами в какой-то P – T -области, то при взаимосвязи параметров магнитного и структурного порядков такое совмещение приводит к возникновению скачкообразных процессов, в спиновой подсистеме. Как следствие — к тем или иным магнитоструктурным переходам 1-го рода во всей системе.

4. Особенности магнитокалорического эффекта (МКЭ) в системах со структурными переходами

Интерес к исследуемым системам связан с МКЭ, который становится максимальным вблизи температур магнитоструктурных переходов 1-го рода при $0 \leq P \leq 2\text{ kbar}$ для MnAs и $P \geq 7\text{ kbar}$ для $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$. При некоторой общности симметричной составляющей этих переходов различия в симметрии магнитоупорядоченной фазы оказываются решающим фактором для ослабления или усиления МКЭ структурным вкладом. Из общих соображений прямой МКЭ в MnAs должен ослабляться структурным вкладом при переходе

$$\text{FM}(\text{hex}, Q_0 = 0, y > 0) \rightarrow \text{PM}(\text{orth}, Q_0 > 0, y = 0),$$

а в $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ при переходе

$$\text{NM}(\text{orth}, Q_0 > 0, y > 0) \rightarrow \text{PM}(\text{hex}, Q_0 = 0, y = 0)$$

— усиливаться. Действительно, увеличение магнитной энтропии в MnAs при исчезновении магнитного порядка ($y = 0$) снижается ее уменьшением за счет возникновения структурного порядка ($Q_0 > 0$). В $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$

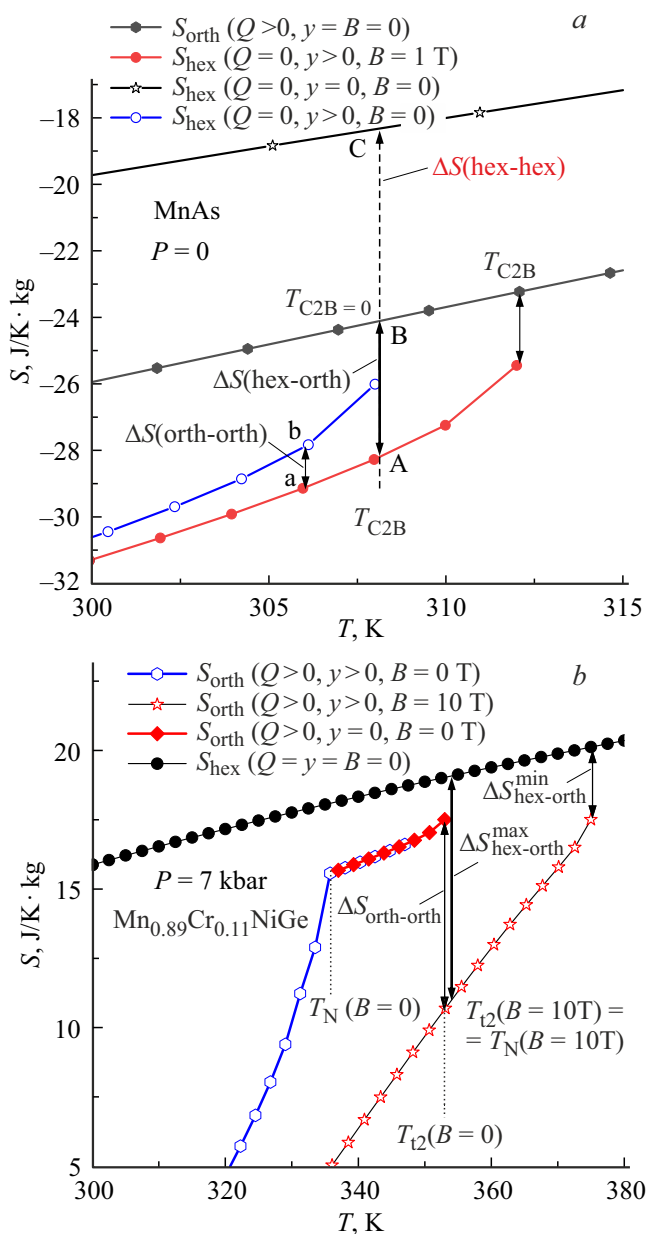


Рис. 9. Температурные зависимости изотермической энтропии в различных магн. итоструктурных состояниях для MnAs ($P = 0$, $B = 1$ T) и $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ ($P = 7$ kbar, $B = 10$ T).

магнитное разупорядочение может сопровождаться исчезновением не только магнитного ($y = 0$), но и структурного ($Q_0 = 0$) порядков, поэтому оба вклада усиливают общее увеличение энтропии. На рис. 9 температурные зависимости изотермической энтропии S в различных магнитоструктурных состояниях дают представление о роли структурного вклада в МКЭ при размагничивании (снятии поля) ниже и выше температур исчезновения магнитного порядка T_{C2} , T_N в исследуемых системах.

Исходя из определения МКЭ как разницу ΔS между энтропией системы в конечном поле $S(B)$ и энтро-

пией $S(B = 0)$ при $B = 0$ перейдем к интерпретации различного типа $\Delta S = S(B) - S(0)$ на рис. 9. Как видно из рис. 9, *a* размагничивание вблизи $T \geq T_{C2}$ приводит к магнитоструктурному переходу на линии AB

$$\text{FM}(\text{hex}, Q_0 = 0, y > 0) \rightarrow \text{PM}(\text{orth}, Q_0 > 0, y = 0)$$

и максимальному абсолютному значению прямого МКЭ

$$|\Delta S(\text{hex-orth})| = |S_{\text{hex}}(Q_0 = 0, y > 0, B = 1 \text{ T})$$

— $S_{\text{orth}}(Q_0 > 0, y = B = 0)$. Если бы при размагничивании конечное состояние было гексагональным (точка C на линии $S_{\text{hex}}(Q_0 = y = B = 0)$), то это привело бы к увеличению абсолютного значения МКЭ $|\Delta S(\text{hex-hex})| = AC > AB$. Эта гипотетическая ситуация в MnAs иллюстрирует деструктивную роль структурного вклада в МКЭ. Совершенно обратная ситуация в $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$. Согласно рис. 9, *b* размагничивание вблизи $T \leq T_{C2}(B = 0)$ приводит к магнитоструктурному переходу

$$\text{HM}(\text{orth}, Q_0 > 0, y > 0) \rightarrow \text{PM}(\text{hex}, Q_0 = 0, y = 0)$$

и сопровождается прямым МКЭ

$$\Delta S(\text{hex-orth}) = S_{\text{orth}}(Q_0 > 0, y > 0, B = 10 \text{ T})$$

— $S_{\text{hex}}(Q_0 = y = B = 0) < 0$. Размагничивание вблизи $T \leq T_{C2}(B = 0)$ приводит к изоструктурному переходу

$$\text{HM}(\text{orth}, Q_0 > 0, y > 0) \rightarrow \text{PM}(\text{orth}, Q_0 = 0, y = 0),$$

который в этом случае сопровождается заметно меньшей абсолютной величиной МКЭ

$$|\Delta S(\text{orth-orth})| = S_{\text{orth}}(Q_0 > 0, y = B = 0)$$

$$-S_{\text{orth}}(Q_0 > 0, y > 0, B = 10 \text{ T}) < |\Delta S(\text{hex-orth})|.$$

5. Заключение

Рассмотренный подход на основе единого описания структурного перехода типа смещения ($P6_3/mmc - Pnma$) позволил выделить общее и различное в механизмах, управляющих барическими особенностями магнитоструктурных и магнитокалорических свойств в пниктидах на основе MnAs и германидах на основе MnNiGe.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] N. Menyuk, J.A. Kafalas, K. Dwight, J.B. Goodenough. Phys. Rev. **177**, 942 (1969).
- [2] Э.А. Завадский, В.И. Вальков. Магнитные фазовые переходы. Наук. думка, Киев (1980).
- [3] И.М. Витебский, В.И. Каменев, Д.А. Яблонский. ФТТ **23**, 215 (1981).
- [4] В.И. Вальков, Э.А. Завадский, Б.М. Тодрис, С.К. Асадов. ФТТ **24**, 1531 (1982).
- [5] J.S. Niziol, A. Zieba, R. Zach, M. Baj, L. Dmowski. J. Magn. Magn. Mater. **38**, 205 (1983).
- [6] В.И. Вальков, В.И. Каменев, В.И. Митюк, И.Ф. Грибанов, А.В. Головчан, Т.Ю. Деликатная. ФТТ **59**, 266 (2017).
- [7] В.И. Вальков, И.Ф. Грибанов, Б.М. Тодрис, А.В. Головчан, В.И. Митюк. ФТТ **60**, 1113 (2018).
- [8] И.Ф. Грибанов, В.В. Бурховецкий, В.И. Вальков, А.В. Головчан, В.Д. Запорожец, В.И. Каменев, Т.С. Сиваченко. ФТВД **30**, 1, 83 (2020).
- [9] В.И. Вальков, А.В. Головчан, В.В. Коледов, В.И. Митюк, И.Ф. Грибанов, В.Д. Запорожец, Б.М. Тодрис, Т.С. Сиваченко. ФТВД **29**, 3, 5 (2019).
- [10] R. Duraj, A. Deptuch, A. Szytuła, B. Penc, S. Baran. <http://arxiv.org/abs/2207.02570v1>
- [11] S. Haneda, N. Kazama, Y. Yamaguchi, H. Watanabe. Phys. Sos. Jpn. **42**, 31 (1977).
- [12] В.П. Глазков, Д.П. Козленко, К.М. Подурец, Б.Н. Савенко, В.А. Соменков, Кристаллография **48**, 59 (2003).
- [13] Yu.S. Koshkid'ko, E.T. Dilmieva, J. Cwik, K. Rogacki, A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, V.G. Shavrov, V.I. Valkov, A.V. Golovchan, A.P. Sivachenko, S.N. Shevutalov, V.V. Rodionova, V. Sampath. J. Alloys Compd. **798**, 810 (2019).
- [14] А.П. Сиваченко, В.И. Митюк, В.И. Каменев, А.В. Головчан, В.И. Вальков, И.Ф. Грибанов. ФНТ **39**, 1350 (2013).
- [15] В.И. Вальков, А.В. Головчан, В.В. Коледов, Б.М. Тодрис, В.И. Митюк. ФТТ **62**, 5, 710 (2020).
- [16] В.И. Митюк, Г.С. Римский, В.В. Коледов, А.В. Маширов, В.И. Вальков, А.В. Головчан, О.Е. Ковалев. ФТТ **63**, 2082 (2021).
- [17] В.И. Митюк, Г.С. Римский, В.В. Коледов, А.В. Маширов, В.И. Вальков, А.В. Головчан, О.Е. Ковалев, Б.М. Тодрис. Весн. ФФИ № 3, С. 18 (2022).
- [18] H.W.L. Alves. Phys. Status Solidi B **246**, 558 (2009).
- [19] J. Lazewski, P. Piekarz, J. Tobola et al. Phys. Rev. Lett. **104**, 147205 (2009).
- [20] J. Lazewski, P. Piekarz, K. Parlinski. Phys. Rev. B **83**, 054108 (2011).
- [21] В.И. Вальков, А.В. Головчан. ФНТ **31**, 6, 695 (2005).
- [22] Р. Блинц, Б. Жекш. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки. Мир, М. (1975).
- [23] И.Ф. Грибанов, Э.А. Завадский, А.П. Сиваченко. ФНТ **5**, 1220 (1979).
- [24] Н.В. Мушников. УФН **182**, 450 (2012).
- [25] J.-T. Wang, D.-S. Wang, C. Chen, O. Nashima, T. Kanomata, H. Mizuseki, Y. Kawazoe. Appl. Phys. Lett. **89**, 262504 (2006).
- [26] В.И. Вальков, В.И. Каменев, А.В. Головчан, И.Ф. Грибанов, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, В.И. Митюк, П. Дуда. ФТТ **63**, 5, 628 (2021).

Редактор Ю.Э. Китаев