

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ
СВОЙСТВА

УДК 537.638.5

БАРИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ХАРАКТЕРА МАГНИТНОГО
УПОРЯДОЧЕНИЯ И МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
В СИСТЕМЕ $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$

© 2023 г. В. И. Вальков^а*, А. В. Головчан^а, И. Ф. Грибанов^а, Е. П. Андрейченко^а,
О. Е. Ковалев^а, В. И. Митюк^б, А. В. Маширов^с

^аДонецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, ул. Р. Люксембург, 72, Донецк, 283048 Россия

^бГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П. Бровки, 19, пом. 5, Минск, 220072 Беларусь

^сИнститут радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
ул. Моховая, 11, корп. 7, Москва, 125009 Россия

*e-mail: valkov09@gmail.com

Поступила в редакцию 08.06.2023 г.

После доработки 31.07.2023 г.

Принята к публикации 14.08.2023 г.

Исследованы изобарические температурные зависимости намагниченности и магнитокалорические характеристики сплавов системы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ в постоянном магнитном поле до 10 кЭ в диапазоне гидростатических давлений до 12 кбар. Установлено, что при возрастании давления реализация гелимагнитного упорядочения претерпевает качественные изменения от плавных безгистерезисных переходов 2-го рода до переходов 1-го рода, сопровождающихся появлением температурного гистерезиса и возрастанием магнитокалорического эффекта. На основе обменно-структурной модели дается объяснение механизма барической трансформации магнитных и магнитокалорических свойств.

Ключевые слова: магнитоструктурный фазовый переход, магнитокалорический эффект, параметры магнитного и структурного порядков

DOI: 10.31857/S0015323023600946, EDN: HLYUAM

ВВЕДЕНИЕ

В ряде систем на основе $MnNiGe$ при атмосферном давлении можно наблюдать последовательность фазовых переходов, разнесенных по температуре. Высокотемпературный структурный парамагнитный переход $PM(P_{6_3/mmc})$ – $PM(P_{nma})$ сопровождается понижением симметрии от гексагональной $P_{6_3/mmc}$ к ромбической P_{nma} . Этот переход является переходом 1 рода и отделен более чем на 100 градусов от низкотемпературного магнитного упорядочения, которое реализуется как изоструктурный магнитный фазовый переход 2 рода беспорядок–порядок с сохранением ромбической симметрии P_{nma} в обеих фазах. В частности, для $Co_{0.5}Ni_{0.5}MnGe$ магнитоупорядоченной фазой является ферромагнитная (FM), и низкотемпературные переходы – это переходы $PM(P_{nma})$ – $FM(P_{nma})$ [1]. Для $MnNiGe$ [2] и ряда твердых растворов $NiMn_{1-x}Cr_xGe$ [3–5] ромбическое магнитоупорядоченное состояние – гелимагнитная (HM) структура. Соответствующие низкотемпературные переходы 2-го рода: $PM(P_{nma})$ – $HM(P_{nma})$. Магнитокалорический эффект (МКЭ)

вблизи температуры Нееля (T_N), как изменение изотермической энтропии, достигает величины порядка 1 Дж/кг К [5, 6].

Микроскопические и феноменологические подходы для описания магнитных и магнитокалорических явлений в сложных сжимаемых системах достаточно полно приведены в обзоре Соколовского с коллегами [7]. Полезной для анализа экспериментальных результатов по МКЭ в сжимаемых ферро и антиферромагнетиках является работа Валиева [8]. В настоящей работе объяснение ряда значительных магнитоструктурных эффектов, возникающих под действием давления, описывается в рамках обменноструктурной модели (ОСМ). В ОСМ магнитоупругие взаимодействия играют второстепенную роль, а на первый план выходят взаимодействия параметров магнитного и четко определенного структурного порядков. Эти взаимодействия рассматриваются как следствие проявления зависимостей энергий обмена от структурной конфигурации атомов и конкурирующей энергии статических фононов от степени обменного расщепления магнитоактивной зоны.

К наиболее важным рассматриваемым эффектам принадлежат: трансформация изоструктурного магнитного фазового перехода 2-го рода $PM(P_{nma})-HM(P_{nma})$ (рис. 1б) к магнитоструктурному переходу 1-го рода $PM(P_{6_3/mmc})-HM(P_{nma})$ при высоких давлениях; кратное увеличение магнитокалорического эффекта (МКЭ), сопровождающее появление магнитоструктурных переходов 1-го рода (рис. 1а); возникновение реверсивных переходов первого рода при промежуточных давлениях [9–10].

Приведенные в работе экспериментальные данные по влиянию давления на температурную зависимость намагниченности получены авторами на магнитных весах типа Доменикали в магнитном поле до 1 Т. Для измерений под давлением использовали контейнер высокого давления из бериллиевой бронзы. В роли передающей давление среды использовали индий.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ОБМЕННО-СТРУКТУРНОЙ МОДЕЛИ

Исходим из положений, ранее изложенных в работе [2]. Термодинамический потенциал (ТП) исследуемой системы $\Omega = \Omega_Q + \Omega_s + \Omega_e$ представляется суперпозицией ТП структурной, спиновой и упругой подсистем соответственно. Исходная структурная подсистема является гексагональной (hex), группа симметрии $P6_3/mmc$. Структурный парамагнитный (PM) переход 1-го рода в ромбическую (orth) фазу $PM(P_{6_3/mmc}) \leftrightarrow PM(P_{nma})$ описывается структурным параметром порядка Q_0 , который соответствует усредненным $\langle \rangle$ относительным смещениям $Q_n = (\tilde{u}_n^{Ni1} - \tilde{u}_n^{Ni2})$ атомов Ni из положений равновесия $\tilde{u}_n^{Ni1,2} = u_n^{Ni1,2}/c_{hex} = 0$ в гексагональной решетке $Q_0 = \langle Q_n \rangle$ [9]. Спиновая подсистема образуется спинами атомов марганца, расположенных в исходных узлах гексагональной решетки. Гелимагнитное упорядочение в виде простой спирали с волновым вектором $\mathbf{q} = [0, 0, q_a]$ [5] описывается в рамках модели Гейзенберга с параметром магнитного порядка $y = \langle \mathbf{U}_n^k \hat{\mathbf{s}}_n^k \rangle / s = \langle \hat{m}_n^k \rangle / s \equiv m/s$, который соответствует среднему $\langle \hat{m}_n^k \rangle \equiv m$ проекции оператора \hat{m}_n^k k -го спина атома (Mn) $\hat{\mathbf{s}}_n^k$ в n -ой гексагональной ячейке на направление локальной оси квантования \mathbf{U}_n^k [10]. Термодинамический потенциал упругой подсистемы в простейшем варианте $\Omega_e = \frac{1}{2} e_1^2 / \kappa_1 + \frac{1}{2} (e_2)^2 / \kappa_2 + P e_1 - T \alpha e_1 / \kappa_1$ определяется реакцией гексагональной решетки на внешнее гидростатическое давление P , темпе-

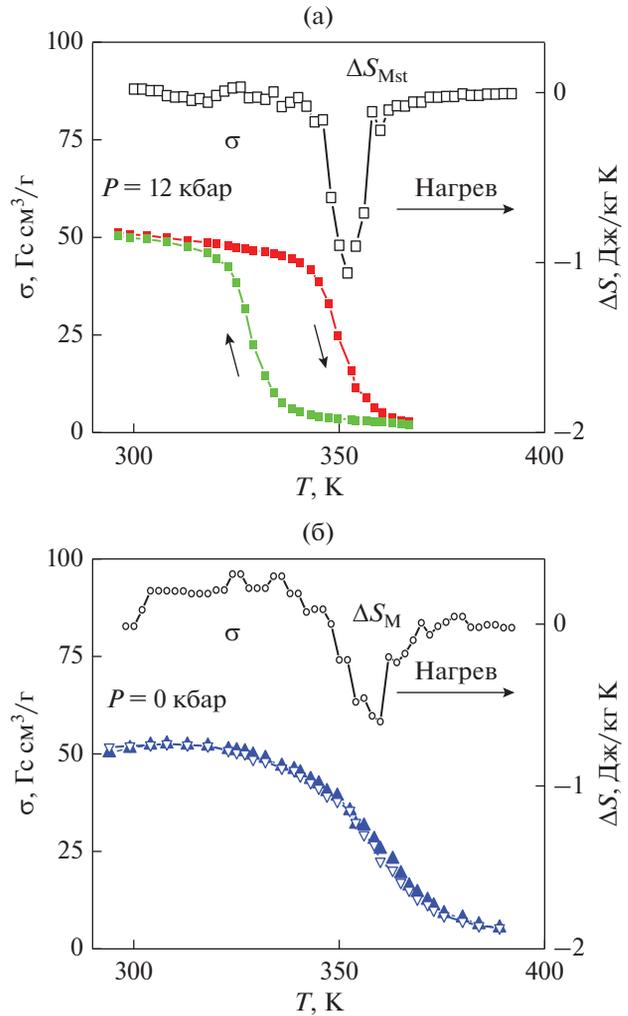


Рис. 1. Барическая трансформация температурных зависимостей удельной намагниченности σ и скачков изотермической магнитной энтропии ΔS сплава $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$ ($\Delta S_M, \Delta S_{Mst}$ – скачки энтропии при $PM(P_{nma})-HM(P_{nma}), PM(P_{6_3/mmc})-HM(P_{nma})$ переходах соответственно).

ратуру T , объемную $e_1 = (e_{xx} + e_{yy} + e_{zz})$ и ромбическую $e_2 = (e_{xx} - e_{yy})/\sqrt{3}$ деформации ячейки [8]. ТП спиновой Ω_s , структурной Ω_Q подсистем и параметры порядка рассчитываются в одночастичных приближениях. Используются приближение пространственно-периодического среднего поля (ПСП) $\mathbf{h}_n^k = |\mathbf{h}_n^k| \mathbf{U}_n^k = h \mathbf{U}_n^k$ для спиновой подсистемы с гелимагнитным порядком (HM) [10] и приближение смещенного гармонического осциллятора (dso) для одночастичной плотности вероятности $\rho_{dso} \equiv \rho_{dso}(Q_n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left[-\frac{(Q_n - Q_0)^2}{2\sigma}\right]$ структурной подсистемы, испытывающей переход

hex($P6_3/mmc$) \leftrightarrow orth(P_{nma}) [9]. В присутствии внешнего магнитного поля $\mathbf{H}_0 = [0, 0, H_0]$:

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

$$h = 2sy \left[J(q_a) \sin^2(\vartheta) + J(0) \cos^2(\vartheta) \right] + 2\mu_0 H_0 \cos(\vartheta), \quad (1)$$

$S = 3/2$; μ_0 – магнетон Бора; $\cos \vartheta = (\mathbf{U}_n^k \mathbf{H}_0) / H_0$,

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

$$J(0) \equiv J(q_a = 0) \equiv J(\Psi = 0) = J_0 + J_1 + J_2, \quad (2b)$$

J_0, J_1, J_2 – фурье-компоненты межатомных обменных интегралов внутри ферромагнитного слоя и между ближайшими слоями на расстояниях $|\Delta \mathbf{R}| = c_{\text{hex}}/2$ и $|\Delta \mathbf{R}| = c_{\text{hex}}$, $\Psi = \mathbf{q}_a c_{\text{hex}}/2$, $2\Psi = \mathbf{q}_a c_{\text{hex}}$, где c_{hex} – параметры гексагональной решетки вдоль оси Oz :

$$\Omega_s = Ny^2 h_m - Nk_B T \ln[z(X)], \quad (3)$$

$$\Omega_Q = U - TS, \quad (4)$$

$$\tilde{\sigma} = \langle [Q_n - Q_0]^2 \rangle,$$

$$h_m = s^2 \left[J(q_a) \sin^2(\vartheta) + J(0) \cos^2(\vartheta) \right],$$

$$z(X) = \text{Sp} e^{\beta h m} \equiv \sum_{m_s = -s}^s e^{\beta h m_s}, \quad X = hs/k_B T,$$

$$S = -k_B \sum_n \langle \ln \rho_{\text{dso}} \rangle = -k_B N_0 \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{\text{dso}} \ln(\rho_{\text{dso}}) dQ_n = \frac{k_B N_0}{2} \ln \tilde{\sigma},$$

$$U = \frac{\Omega^2}{2} (Q_0^2 + \tilde{\sigma}) + \frac{\gamma}{4} (Q_0^4 + 6Q_0^2 \tilde{\sigma} + 3\tilde{\sigma}^2) + \frac{\Gamma}{6} (Q_0^6 + 15Q_0^4 \tilde{\sigma} + 45Q_0^2 \tilde{\sigma}^2 + 15\tilde{\sigma}^3) - \frac{1}{2} N_0 V_0 Q_0^2,$$

$\tilde{\sigma}, Q_0$ – полагаются независимыми переменными.

В настоящей работе взаимосвязь между спиновой и структурной подсистемами определяется двумя конкурирующими зависимостями. Это конфигурационная зависимость фурье-компонент интегралов межатомных обменных взаимодействий J_0, J_1, J_2 от параметров структурного порядка и их комбинаций с упругими деформациями и зависимость фурье-компоненты энергии межатомного взаимодействия $\sum_n V_{nn'} = N_0 V_0 \equiv N_0 V_0(e_1, e_2, y)$ от параметра магнитного порядка и различного типа деформаций. Зависимости $J_i(|\Delta \mathbf{R}(Q_0)|)$ обменных

взаимодействий между магнитоактивными атомами Mn аппроксимируются выражениями:

$$J_i(|Q_0|) \equiv J_i \left[1 + (\lambda_i + \lambda_{ie_1}) |Q_0|^{2d} + \lambda_4 |Q_0|^{4d} \right], \quad (5)$$

($i = 0, 1, 2$; $d \geq 2/3$), и определяют реакцию спиновой подсистемы на изменение атомной конфигурации при структурном переходе, обусловленном локальными смещениями немагнитоактивного Ni. Предполагается, что выражение:

$$N_0 V_0 \equiv v_0 (1 + L_1 e_1 + L_2 e_2 + L_0 y^2) \quad (6)$$

описывает реакцию фоновой подсистемы на упругие деформации гексагональной решетки и частичное изменение спиновой поляризации d -электронной подсистемы при возникновении магнитного порядка.

Равновесные зависимости магнитных, структурных и упругих характеристик можно получить из уравнений состояния:

$$\partial J(q_a) / \partial \Psi = 0, \quad \partial \Omega / \partial \vartheta = 0, \quad \partial \Omega / \partial \tilde{\sigma} = 0,$$

$$\partial \Omega / \partial e_1 = 0, \quad \partial \Omega / \partial e_2 = 0, \quad \partial \Omega / \partial y = 0, \quad \partial \Omega / \partial Q_0 = 0.$$

Первое уравнение определяет условие существования гелимагнитной структуры при $\mathbf{H}_0 = 0$, которое при $J_2 < 0$ и $J_1 = -4\delta(Q_0)J_2 > 0$ имеет вид:

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

Второе уравнение $\partial \Omega / \partial \vartheta = 0$ при $\mathbf{H}_0 = [0, 0, H_0]$ сводится к

$$\cos \vartheta = \begin{cases} \frac{2H_0 \mu_0}{(J(q_a) - J(0))y} & \text{при } |\delta(Q_0)| < 1 \\ \text{при } 0 < \frac{2H_0 \mu_0}{(J(q_a) - J(0))y} < 1 & \\ 1 & \text{в противном случае} \end{cases}. \quad (8)$$

Если предположить, что НМ-структура ограничивается областью существования ромбической фазы, то $\delta(Q_0)$ можно представить соотношением:

$$\delta(Q_0) = 1 - A Q_0^2 + B Q_0^4. \quad (9)$$

Последующие три уравнения имеют аналитические решения в виде зависимостей: $e_1 = e_1(y, Q_0, T, P)$, $e_2 = e_2(Q_0)$, $\tilde{\sigma} = \tilde{\sigma}(Q_0, T)$. Последние два уравнения $\partial \Omega / \partial Q_0 = 0$, $\partial \Omega / \partial y = 0$ приводятся к виду (10) и решаются численно:

$$\left(\frac{\partial \Omega_s(Q_0, y, e_1)}{\partial Q_0} \right) + \left(\frac{\partial \Omega_Q(Q_0, y, \tilde{\sigma}, e_1, e_2)}{\partial Q_0} \right) = 0, \quad (10a)$$

$$y = \frac{B_s(X)}{(1 + Q^2 v_0 L_0 / 2h_m)}, \quad (10b)$$

$B_s(X) = \left[\left(\frac{1}{2s+1} \right) \text{cth} \frac{1}{2s+1} X - \left(\frac{1}{2s} \right) \text{cth} \frac{1}{2s} X \right]$ – функция Бриллюэна для собственного значения опе-

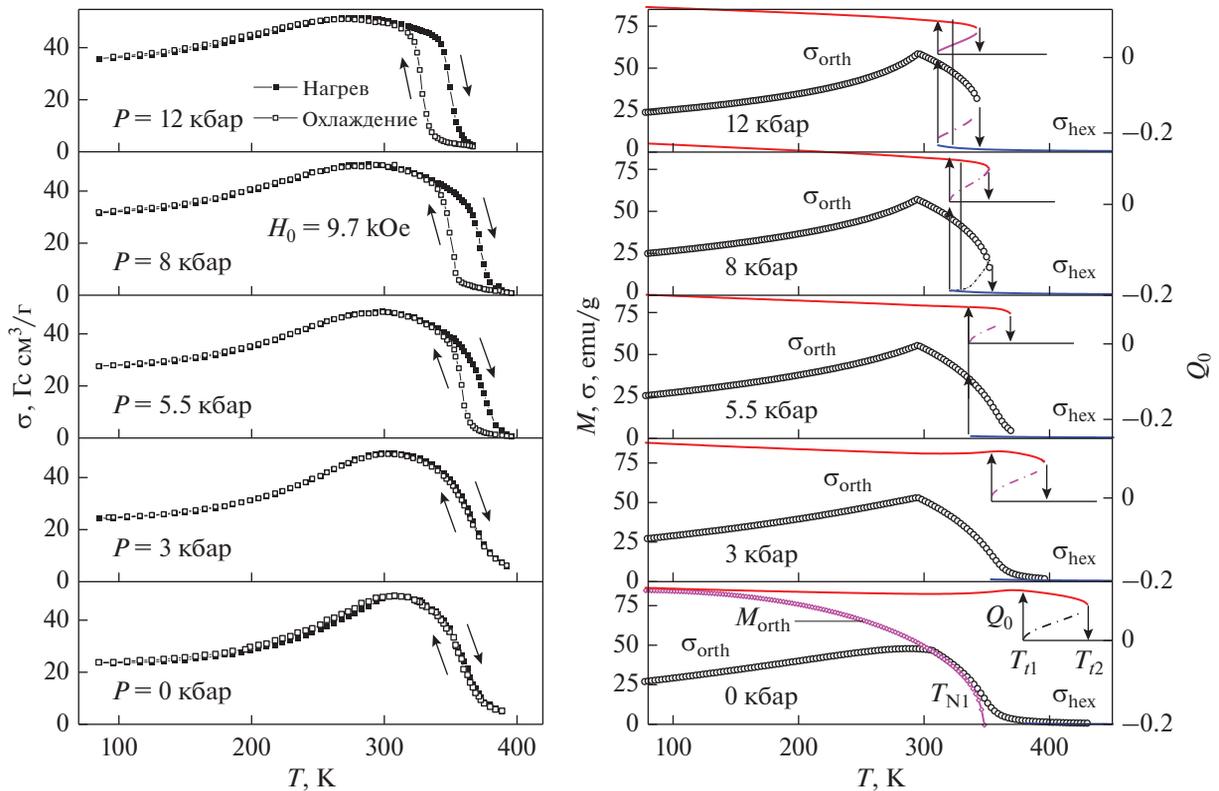


Рис. 2. Экспериментальные (слева) и теоретические (справа) изобарические зависимости магнитоструктурных характеристик образца $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$. Вертикальные стрелки отмечают температуры лабильности гексагонального (T_{11}), ромбического (T_{12}) состояний; тонкие вертикальные линии внутри гистерезиса $\Delta T = T_{12} - T_{11}$ отмечают температуры равенства термодинамических потенциалов ромбического и гексагонального состояний; $M_{orth} = M_{0y}$ – полный удельный магнитный момент в коллинеарной фазе ($\cos\vartheta = 1$) при $H_0 = 0$.

ратора спина s , $X = hs/k_B T$. В поле $\mathbf{H}_0 = [0, 0, H_0]$ намагниченность определяется формулой:

$$\sigma(T) = M_0(x) y(T) \cos\vartheta(T, H_0), \quad (11)$$

где, согласно (8), $\cos\vartheta(T, H_0 = 0) = 0$.

Зависимости (11) сопоставим с измеряемыми зависимостями $\sigma(T)$ для расчетного значения величины максимального спонтанного магнитного момента $M_0(x)$:

$$M_0(x) \left[\text{Гс см}^3/\text{г} \right] = (1-x) 2s \mu_B / A(x) = 1.116906 s 10000 (1-x) / A(x). \quad (12)$$

Здесь $A(x)$ – атомный вес на формульную единицу, $s = 3/2$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ РЕШЕНИЙ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ ОБРАЗЦОВ СИСТЕМЫ $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$

Изобарические решения системы уравнений (10) и их анализ рассматриваются для образцов с $x = 0.04$ и $x = 0.11$. Для них при атмосферном давлении ($P = 0$) подбираются значения ряда опорных теоретических параметров, зависящих от x и формирующих наиболее важные эксперимен-

тальные характеристики. К последним можно отнести температуру структурных и магнитных фазовых переходов и их производных при атмосферном давлении при заданных значениях $\cos[\Psi(x)]$ и максимальные значения $\sigma(T)$ в заданном магнитном поле, рис. 2.

Как видно из теоретических зависимостей на рис. 2, трансформация изоструктурных переходов 2 рода $PM(P_{nma})-NM(P_{nma})$ ($P \leq 3$ кбар) к магнито-структурным переходам 1-го рода $PM(P_{63}/mmc) \leftrightarrow \leftrightarrow PM(P_{nma})$ ($P \geq 8$ кбар) происходит, во-первых, через промежуточные т.н. реверсивные переходы 1-го рода ($P \geq 5.5$ кбар). Во-вторых, за счет сближения температур магнитных и структурных переходов. При этом анализ результатов решений уравнений (10) показывает, что сближение магнитных и структурных переходов обусловлено двумя причинами. С одной стороны, благодаря снижению температур лабильности T_{11} , T_{12} из-за барического уменьшения фурье-компоненты межъядечного взаимодействия V_0 (6) при $L_2 > 0$; с другой – из-за барического возрастания температуры Нееля (T_N) как результата отрицательности коэффициентов λ_{1i} при положительности коэффициентов λ_i в (5). При этом наличие данных коэффициентов, обуславливающих силь-

Таблица 1. Изменение опорных параметров ТП при описании магнитоструктурных свойств и сплавов системы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$. $\sum_n = N_0$, $\sum_{n,k} = N = 2N_0(1-x)$ – число элементарных ячеек и число магнитоактивных атомов (Mn) в единице объема; U_0 – коэффициент соответствия между стандартными значениями энтропии на единицу веса (Дж/кг К) и на единицу объема (кбар/К)

Параметр	A	B	Nk_B	$N_0 k_B$	v_0	$M_0(x)$	L_0	U_0	s
Ед. изм.			кбар/К		кбар	Гс см ³ /Г		см ³ /кг	
$x = 0.11$	10.5	140	0.003071	0.00102	43.616	80.2	-0.4	12822	3/2
$x = 0.04$	20	140	0.00331	0.00102	44.54	86.41	-0.38	12829	3/2

ную взаимосвязь спиновой и структурной подсистем, не позволяет “проскальзывать” температурным зависимостям параметров магнитного $y(T)$ и структурного $Q_0(T)$ порядков без воздействия друг на друга. Именно поэтому сближение характерных магнитных и структурных температур является самосогласованным процессом, приводящим к трансформации изоструктурного магнитного перехода $PM(P_{nma})$ – $NM(P_{nma})$ к магнитоструктурному переходу 1 рода $PM(P6_3/mmc) \leftrightarrow NM(P_{nma})$. Согласно рис. 2, при $P \geq 12$ кбар (полное слияние магнитного и структурного переходов) начинается снижение температур лабильности магнитоструктурных переходов 1-го рода $PM(P6_3/mmc) \leftrightarrow NM(P_{nma})$. Этот экспериментальный факт присутствует для всех систем германидов, но теоретически его удалось обосновать

только в настоящей работе. Именно присутствие конкурирующего магнитоструктурного вклада $v_0 L_0 y^2$ в (6) при $L_0 < 0$ приводит к возможности изменения знаков $\partial T_N / \partial P$ от положительного для изоструктурных переходов 2 рода к отрицательному для магнитоструктурных переходов 1 рода.

Для описания аналогичных зависимостей для образца $Mn_{0.94}Cr_{0.04}NiGe$ с более высокими температурами лабильности структурного перехода, более низкой намагниченностью и более низким значением $\cos \Psi$ [2] необходимо изменить значения ряда опорных параметров модели (см. табл. 1).

Экспериментальные и теоретические зависимости $\sigma(T)$, $Q_0(T)$ приведены на рис. 3. Как видно из рисунка, основное качественное различие в

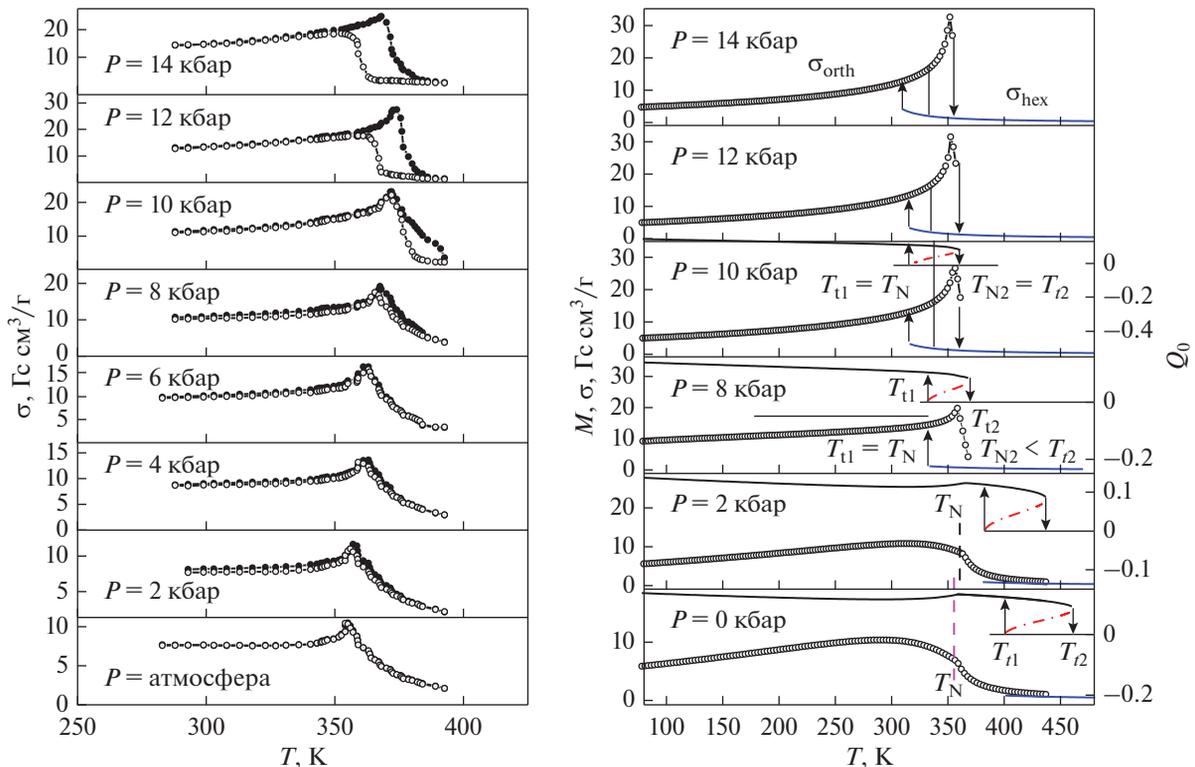


Рис. 3. Экспериментальные (слева) и теоретические (справа) изобарические температурные зависимости магнитоструктурных характеристик $Mn_{0.94}Cr_{0.04}NiGe$. Вертикальные стрелки отмечают температуры лабильности гексагонального (T_{11}), ромбического (T_{12}) состояний; тонкие вертикальные линии отмечают температуры равенства ТП ромбического и гексагонального состояний; штриховые линии отмечают температуры Нееля (T_N) изоструктурного перехода 2 рода $PM(P_{nma})$ – $NM(P_{nma})$.

поведении температурных зависимостей намагниченности $\sigma(T)$ образца с $x = 0.04$ от аналогичных зависимостей образца с $x = 0.11$ является значительное возрастание намагниченности при увеличении давления. Анализ теоретических зависимостей показал, что этот эффект связан с барическим уменьшением знаменателя в формуле (8), в которой величина $(J(q_a) - J(0)) = \Delta(P)$ является убывающей функцией давления. В образце с $x = 0.11$ сочетание опорных параметров модели приводит к значительному ослаблению барической зависимости $\Delta(P)$.

Подводя итог, рассмотрим в рамках обменно-структурной модели барические особенности магнитокалорических явлений на примере образца $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$. На рис. 4 приведены теоретические зависимости изменений изотермической энтропии в диапазоне изменения поля $\Delta H_0 = 9.7$ кЭ для двух предельных давлений $P = 0$ и $P = 12$ кбар. Изобарические зависимости $\Delta S(H_0) \equiv \Delta S(T, H_0) = S(H_0) - S(0)$ рассчитывали на основе выражения для энтропии системы $S(H_0) \equiv S[Q_0(T, H_0), y(T, H_0), T, P]$, которое получено из определения $S = -U_0 \partial \Omega / \partial T$ и приведено к виду:

$$S(H_0) = \{Nk_B [\ln z[x(H_0)] - y(H_0)x(H_0)] + \frac{\alpha}{\kappa} e_1 [H_0] + \frac{Nk_B}{2} \ln [\tilde{\sigma}(H_0)]\} U_0. \quad (13)$$

Здесь первые два слагаемых соответствуют энтропии, магнитоупорядоченной системы спинов в ромбической (гексагональной) $Q_0 \neq 0$ ($Q_0 = 0$) кристаллической решетке при заданных температуре T и давлении P ; третье слагаемое – энтропия объемно-деформированного магнитоупорядоченного кристалла в термоупругом ромбическом (гексагональном) состоянии; последнее слагаемое описывает понижение энтропии кристалла, обусловленное возникновением конечного значения параметра структурного порядка Q_0 .

Значительное увеличение МКЭ под давлением обусловлено суммированием магнитного ΔS_M и структурного ΔS_{st} вкладов при магнитоструктурном переходе 1-го рода $PM(P6_3/mmc) \leftrightarrow NM(P_{nma})$. Этого не происходит при атмосферном давлении и давлениях $P < 5.5$ кбар, при которых изоструктурные переходы $PM(P_{nma}) \leftrightarrow NM(P_{nma})$ и структурный переход $PM(P_{nma}) \leftrightarrow NM(P_{nma})$ разнесены по температуре (рис. 2, 4).

Расхождение между теоретическими (13) и экспериментальными (14) значениями ΔS при переходах 1-го рода обусловлено рядом причин. Наиболее важная среди них – размытость реальных фазовых переходов 1 рода. Эта размытость, с одной стороны, позволяет использовать соотношению Максвелла, поскольку сохраняет конеч-

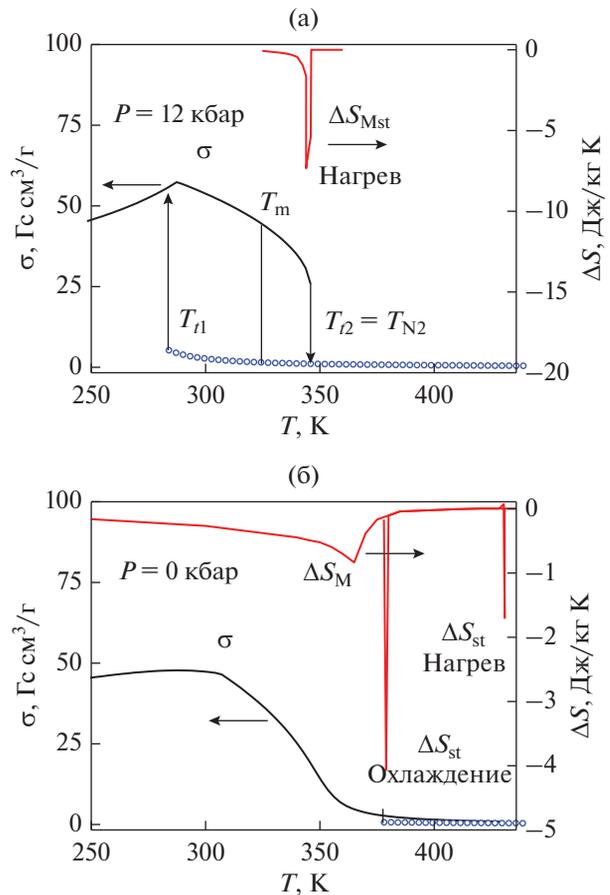


Рис. 4. Барическое увеличение изотермической энтропии в обменно-структурной модели. ΔS_M , ΔS_{Ms} , ΔS_{st} скачки энтропии при $PM(P_{nma}) \leftrightarrow NM(P_{nma})$, $PM(P6_3/mmc) \leftrightarrow NM(P_{nma})$, $PM(P6_3/mmc) \leftrightarrow PM(P_{nma})$ переходах соответственно; при $T = T_m$ $\Omega(y, Q_0, T_m) = \Omega(y, 0, T_m)$.

ность величины $(\partial \sigma / \partial T)_H$; с другой, по этой же причине приводит к значительному уменьшению ΔS по сравнению с ее теоретическим значением:

$$\Delta S(T, H) = S(T, H) - S(T, 0) = \int_0^{H_0} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_H dH. \quad (14)$$

Следует отметить, что в настоящей работе использовали соотношения Максвелла в модифицированном виде. А именно, формулу (14) рассчитывали из прямых и обратных зависимостей $\sigma(T)_{H_0}$. Это, во-первых, позволяло избежать ошибок, связанных с необратимыми изменениями намагниченности в области гистерезиса при намагничивании. Во-вторых, из-за размытости переходов величины $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_H$ конечны, что не препятствует корректным промежуточным вычислениям по формуле Максвелла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных комплексных экспериментальных и теоретических исследований был установлен механизм формирования барической трансформации магнитных и магнитокалорических свойств ряда сплавов системы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$. Установлены закономерности формирования нетривиальных особенностей поведения линий магнитных изоструктурных $PM(P_{nma})-HM(P_{nma})$ и магнитоструктурных $PM(P_{6_3/mmc}) \leftrightarrow HM(P_{nma})$ фазовых переходов типа смещения. Получено удовлетворительное качественное соответствие между экспериментальными и теоретическими результатами для изобарических зависимостей намагниченности в постоянном магнитном поле до 10 кЭ и гидростатическом давлении до 12 кбар.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию федерального государственного бюджетного научного учреждения “Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина”.

Нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Niziol J.S., Zieba A., Zach R., Baj M., Dmowski L. Structural and magnetic phase transitions in $Co_xNi_{1-x}MnGe$ system under pressure // JMMM. 1983. V. 38. P. 205–213.
2. Anzai S., Ozawa K. Coupled nature of magnetic and structural transition in $MnNiGe$ under pressure // Phys. Rev. B. 1978. V. 18. P. 2173–2178.
3. Penc B., Hoser A., Baran S., Szytuła A. Helicoidal ordering in $NiMn_{1-x}Cr_xGe$ for $x = 0, 0.04, 0.11$ and 0.18 // Phase Trans. 2018. V. 91. № 2. P. 118–127.
4. Duraj R., Szytuła A., Jaworska-Gołąb T., Deptuch A., Tyvanchuk Yu., Sivachenko A., Val'kov V., Dyakonov V. Pressure effect on magnetic phase transitions in slowly cooled $NiMn_{1-x}Cr_xGe$ // J. Alloys Compounds. 2018. V. 741. P. 449–453.
5. Szytuła A., Baran S., Jaworska-Gołąb T., Marzec M., Deptuch A., Tyvanchuk Yu., Penc B., Hoser A., Sivachenko A., Val'kov V., Dyakonov V., Szumczak H. Influence of Cr doping on magnetocaloric effect and physical properties of slowly cooled $NiMn_{1-x}Cr_xGe$ // Journal of Alloys and Compounds. 2017. V. 726. P. 978–988.
6. Грибанов И.Ф., Головчан А.В., Запорожец В.Д., Каменев В.И., Клищенко Л.Д., Коледов В.В., Митюк В.И., Сиваченко А.П. Влияние термической предыстории на барические особенности фазовых превращений в магнитокалорических сплавах $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ // ФТВД. 2018. Т. 28. № 3. С. 13–23.
7. Соколовский В.В., Мирошкина О.Н., Бучельников В.Д. Обзор современных теоретических методов исследования магнитокалорических материалов // ФММ. 2022. Т. 123. № 4. С. 344–402.
8. Валиев Э.З. Энтропия и магнитокалорический эффект в ферромагнетиках и антиферромагнетиках // ФММ. 2007. Т. 104. № 1. С. 12–16.
9. Вальков В.И., Головчан А.В., Коледов В.В., Митюк В.И., Грибанов И.Ф., Запорожец В.Д., Тодрис Б.М., Сиваченко Т.С. Стимулирование магнитным полем и давлением магнитоструктурных фазовых переходов первого рода беспорядок–беспорядок, беспорядок–порядок в гелимагнетиках системы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ // ФТВД. 2019. Т. 29. № 3. С. 5–30.
10. Грибанов И.Ф., Головчан А.В., Запорожец В.Д., Каменев В.И., Клищенко Л.Д., Коледов В.В., Митюк В.И., Сиваченко А.П. Магнитные и магнитокалорические эффекты в системах с реверсивными переходами первого рода // ФТТ. 2021. Т. 63. № 5. С. 628–638.

Baric Transformation of the Nature of Magnetic Ordering and Magnetocaloric Properties in the $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ System

V. I. Valkov^{1,*}, A. V. Golovchan¹, I. F. Griбанov¹, E. P. Andreychenko¹, O. Ye. Kovalev¹, V. I. Mitsiuk², and A. V. Mashirov³

¹ Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering, Donetsk, 283048 Russia

² Research and Production Center for Materials Science, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220072 Belarus

³ Kotelnikov Institute of Radio engineering and Electronics (IRE), Russian Academy of Sciences, Moscow, 125009 Russia

*e-mail: valkov09@gmail.com

Abstract—The isobaric temperature dependences of the magnetization and the magnetocaloric characteristics of alloys of the $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ system are studied in a constant magnetic field up to 10 kOe in the range of hydrostatic pressures up to 12 kbar. It has been established that, with increasing pressure, the implementation of helimagnetic ordering undergoes qualitative changes from smooth hysteresis-free 2nd order phase transition to 1st order phase transitions, accompanied by the appearance of a temperature hysteresis and an increase in the magnetocaloric effect. Based on the exchange-structural model, an explanation is given for the mechanism of baric transformation of magnetic and magnetocaloric properties.

Keywords: magnetostructural phase transition, magnetocaloric effect, parameters of magnetic and structural orders