

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.638.5

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ И ФАЗОВОЕ РАССЛОЕНИЕ: ТЕОРИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

© 2023 г. П. А. Игошев^{a, b, *}

^aИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

^bУральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: igoshev_pa@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 16.06.2023 г.

После доработки 20.07.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

Рассмотрен вопрос о влиянии магнитного фазового расслоения на величину магнитокалорического эффекта. Предложена общая термодинамическая обобщенная теория Ландау с переменным числом частиц, позволяющая простым и последовательным образом описать фазовый переход первого рода между магнитоупорядоченной и разупорядоченными фазами с учетом фазового расслоения. Рассмотрено вычисление магнитной восприимчивости и энтропии фаз, участвующих в фазовом расслоении. Показано, что магнитная восприимчивость магнитоупорядоченной (разупорядоченной) фазы, участвующей в фазовом расслоении, отрицательна (положительна) в окрестности трикритической точки, что может приводить к инверсии знака магнитокалорического эффекта.

Ключевые слова: магнитокалорический эффект, фазовое расслоение, теория Ландау, зонный магнетизм

DOI: 10.31857/S0015323023601058, **EDN:** JTMSTQ

I. ВВЕДЕНИЕ

Магнитокалорический эффект (МКЭ) — изменение энтропии S (температуры T) вещества при изменении приложенного внешнего магнитного поля и при изотермических (адиабатических) условиях, был открыт Варбургом более века назад [1] и наблюдается во множестве магнитоупорядоченных материалов. Максимальной величины этот эффект достигает вблизи точки магнитного фазового перехода. За последние годы было накоплено значительное количество экспериментальных данных, касающихся наблюдения МКЭ в разных материалах и при разных условиях, см. [2–5]. В зависимости от условий МКЭ характеризуется изменением энтропии $\Delta S(T, h) = S(T, h) - S(T, 0)$ в изотермических условиях ($T = \text{const}$) или $\Delta T(S, h) = T(S, h) - T(S, 0)$ в адиабатических условиях ($S = \text{const}$), где h — магнитное поле. Несмотря на это, достаточного понимания взаимосвязи величины эффекта ΔS или ΔT , его знака, а также характера температурной зависимости $\Delta S(T, h)$ с родом перехода, типом магнитного порядка (зонный или локализованный магнетизм) и состояниями, участвующих в фазовом переходе, (например, парамагнетик—ферромагнетик, антиферромагнетик—ферримагнетик, ферромагнетик—антиферромагнетик) до сих пор не достигнуто. Важной характеристикой МКЭ для материала является $\Delta S_{\text{max}}(h)$ — максимальная по температуре величина

на $\Delta S(T, h)$ в заданном магнитном поле h . Другой важной характеристикой магнитокалорического эффекта является ширина пика ΔS (или ΔT) в окрестности точки фазового перехода. В некоторых случаях вместо обычного пика особенность ΔS может иметь другую форму, например форму плато, что также может быть важно для технологических приложений (идеальный цикл Эрикссона магнитного охлаждения), см. экспериментальные примеры такого поведения [6–10]. Причиной изменения формы пика может быть фазовое расслоение, возникающее в результате фазового перехода первого рода.

Экспериментальные данные (см. разд. II) указывают, что помимо обычного фазового перехода из магнитной в немагнитную фазу при повышении температуры, могут происходить и иные, более сложные реализации фазовых переходов. Одним из таких вариантов является *фазовое расслоение* (ФР) на две фазы, участвующие в фазовом переходе первого рода. В этом случае увеличение температуры не приводит к замене одной фазы на другую при критической температуре, вместо этого существует некоторый температурный интервал сосуществования фаз — объем образца разбивается на области, в каждой из которых реализуется одна из двух фаз, участвующих в ФР. Фазовое расслоение на фазы Φ_1 и Φ_2 для краткости будем обозначить как $\Phi_1 + \Phi_2$.

Детали имеющихся простейших теоретических подходов к проблеме магнитокалорического эффекта изложены в обзоре [11]. Прямой расчет $\Delta S(T, h)$ для модельного гамильтониана Хаббарда без учета фазового расслоения для квадратной решетки в приближении первых и вторых соседей дан в работе [12]. Влияние неоднородностей образца на переход первого рода в рамках эффективной теории Ландау было выполнено в работе [13]. Недавно теоретическое исследование МКЭ для перехода ферромагнетик–антиферромагнетик с учетом фазового расслоения было выполнено для модели Хаббарда для решетки Бете [14] и квадратной решетки [15]. Было показано, что фазовое расслоение существенно меняет зависимость $\Delta S(T, h)$ для окрестности *трикритической* точки (точки, где меняется род фазового перехода с первого на второй): для квадратной решетки возникает сильный излом температурной зависимости $\Delta S(T, h)$, тогда как для решетки Бете – меняется знак $\Delta S(T, h)$ в окрестности трикритической точки. Анализ фазовых вкладов в $\Delta S(T, h)$ указывает, что причиной изменения знака $\Delta S(T, h)$ является изменение знака вклада магнитоупорядоченной фазы [14].

Таким образом, корректное описание влияния фазового расслоения на магнитокалорический эффект является важной задачей. Ранее было показано в рамках модели Хаббарда в режиме слабой связи, что переход первого рода между магнитными состояниями различного типа должен приводить к фазовому расслоению в том случае, когда хотя бы одна из фаз, участвующих в фазовом переходе, является металлической. Этот результат подтверждается для квадратной решетки в основном состоянии в приближении среднего поля [16, 17], для квадратной решетки в основном состоянии в приближении вспомогательных бозонов Котляра–Рукенштайна [18], для трехмерных решеток в этом же приближении [19]. Для s – d -модели для квадратной и примитивной кубической решеток было также получено фазовое расслоение в основном состоянии [20]. В режиме сильной связи фазовое расслоение ферромагнетик–антиферромагнетик в рамках модели Хаббарда вблизи половинного заполнения было получено аналитически Вишером [21] и численно в работе [22], а также в рамках s – d -модели Нагаевым [23, 24]. Последние работы также включают успешное описание фазового расслоения в манганитах (концепция “ферронов” – ферромагнитных “капель” в антиферромагнитной матрице).

Теория Ландау [25] может одинаково успешно применяться к описанию свойств как зонных, так и локализованных магнетиков. Для зонных магнетиков теория среднего поля (теория Стонера) может быть сформулирована через разложение свободной энергии по четным степеням намагниченности, коэффициенты разложения при этом пря-

мо выражаются через плотность электронных состояний [26]. Температурные зависимости восприимчивости и намагниченности, получаемые в рамках такой теории, обычно не соответствуют экспериментальным из-за отсутствия учета продольных спиновых флуктуаций при температурах выше и близкой к критической и спиновых волн при низких температурах, см. детали [26]. Перенормировка коэффициентов разложения F за счет учета рассеяния парамагненов, см. пример [27], может существенно улучшить ситуацию [26, 28]. Теория Ландау с перенормированными флуктуациями коэффициентами была применена для объяснения перехода первого рода и гигантского МКЭ в коллективизированных магнетиках $\text{Co}(\text{S,Se})_2$, $\text{Lu}(\text{Co,Al})_2$, и $\text{Lu}(\text{Co,Ga})_2$ [29]. Изменение знака коэффициента теории Ландау перед m^4 , где m – намагниченность, выступающая в качестве параметра порядка, может быть обеспечена либо за счет флуктуационных перенормировок коэффициентов теории Ландау [26], либо за счет сингулярностей ван Хофа электронного спектра (YCo_2 [30, 31]), либо за счет магнитоупругого взаимодействия с решеткой. В последнем случае для описания свойств MnAs применялись различные подходы: теория Бина–Родбелла [32] объясняет переход первого рода как результат магнитоупругого взаимодействия в рамках теории Ландау, а подходы с учетом этого взаимодействия в рамках модели коллективизированных электронов применялись для описания МКЭ в работах [11, 33, 34] (см. также аналогичное исследование для $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$ [35]). В любом случае указанные выше исследования могут упускать тот факт, что переход первого рода в металлических системах может приводить к фазовому расслоению. Таким образом, теория Ландау должна быть обобщена на случай рассмотрения неоднородных состояний, возникающих при переходах первого рода в металлах.

Модель локализованных электронов не может последовательно учитывать неоднородности, возникающие в металлах при переходах первого рода. В настоящее время отсутствует теоретическое описание поведения $\Delta S(T, h)$ для множества экспериментальных данных в системах, демонстрирующих ФР. Заслуживает внимания тот факт, что обычные соотношения Максвелла в случае переходов первого рода следует применять с большой осторожностью: следует учитывать, что объемы фаз (фазовые доли) зависят от температуры и магнитного поля [36]. Пренебрежение этой зависимостью приводит к неверным результатам [46], что обсуждалось в работах [34, 37–44]. Ранее было обнаружено, что фазы, участвующие в ФР, по-разному реагируют на приложенное магнитное поле [14]. Таким образом, разработка подходящей теории

МКЭ для переходов первого рода является актуальной и важной задачей.

Разд. II содержит актуальные экспериментальные данные, имеющие отношение к рассматриваемой проблеме. Разд. III посвящен формулировке новой обобщенной теории Ландау, позволяющей учитывать не только переходы первого рода, но и сопутствующее фазовое расслоение, и представлению результатов вычисления магнитной восприимчивости фаз, участвующих в фазовом расслоении. Разд. IV посвящен изучению влияния особенностей фазовых восприимчивостей на величину МКЭ для случая фазового расслоения. Разд. V содержит заключение к статье.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Наиболее известные материалы для создания большого магнитокалорического эффекта и потенциального применения в практических приложениях — гадолиний (переход второго рода ферромагнетик—парамагнетик, температура Кюри $T_C = 294$ К, $\Delta S_{\max}(h) \sim 12$ Дж/(кг К) при $h = 5$ Тл) [45] и соединение на его основе $Gd_5Si_2Ge_2$ (переход первого рода между различными ферромагнитными состояниями, температура перехода 273 К, $\Delta S_{\max}(h) \sim 19$ Дж/(кг К) при $h = 5$ Тл) [46]. Магнитные свойства этих систем определяются, главным образом, поведением локализованных f -состояний гадолиния.

Значительные характеристики МКЭ проявляют некоторые соединения переходных металлов. Так, системы $MnAs$, $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$ и $La(Fe_xS_{1-x})_{13}$ демонстрируют фазовый переход ферромагнетик—парамагнетик первого рода при температуре, близкой к комнатной, и $\Delta S_{\max}$, близкую к таковой для $Gd_5Si_2Ge_2$: $T_C = 318$ К для $MnAs$ [47], $T_C \approx 300$ К для $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$ [48] и $T_C = 330$ К для $La(Fe_xS_{1-x})_{13}H_y$ (при гидрировании) [49]. Следует отметить, что в системе $La(Fe_xS_{1-x})_{13}$ легирование Si приводит к изменению рода фазового перехода: при низких концентрациях кремния происходит фазовый переход первого рода, тогда как при высоких — второго [50]. Магнетизм в соединениях $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$ и $La(Fe_xS_{1-x})_{13}$ имеет выраженный зонный характер [29].

Экспериментальными примерами ФР являются: $La_{0.27}Nd_{0.40}Ca_{0.33}MnO_3$ [36] (ферромагнетик + зарядовый порядок), $Mn_{0.99}Cu_{0.01}As$, $Gd_5Ge_{2.3}Si_{1.7}$ [51] (ферромагнетик + антиферромагнетик), $MnFeP_{0.8}Ge_{0.2}$ [52] (ферромагнетик + парамагнетик). Знаменитый сплав $FeRh$ демонстрирует обратный МКЭ довольно большой величины $\Delta S_{\max} > 0$, соответствующий фазовому переходу ферромагнетик—антиферромагнетик при понижении температуры ниже критической 270 К [53, 54]. При этом сам фазовый переход происходит через ФР

ферромагнетик + антиферромагнетик. Важно, что первоначально найденное большое значение МКЭ в этом соединении повторно не воспроизводится на этом же образце без дополнительной обработки, что, вероятно, связано с неоднородностями образца и фазовым расслоением.

Явление обратного МКЭ, обнаруженное во многих магнитных материалах, также не может быть описано в рамках стандартной теории фазовых переходов из магнитоупорядоченной в неупорядоченную фазу без привлечения дополнительных механизмов. Довольно часто обратный МКЭ сопутствует прямому в одном и том же соединении. В этом случае имеется два температурных масштаба для максимальных значений $|\Delta S|$ или $|\Delta T|$ для температурных интервалов прямого и обратного МКЭ. Это происходит в следующих материалах: $Eu_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ [36], $Ni_{50}Mn_{33.13}In_{13.90}$ [55], $ErGa_2$, $HoGa_2$ [56], $HoFeSi$ [57].

III. ТЕОРИЯ ЛАНДАУ С ПЕРЕМЕННЫМ ЧИСЛОМ ЧАСТИЦ

Классическая феноменологическая теория Ландау была разработана для описания фазовых переходов второго рода путем введения функционала свободной энергии F — полинома по степеням параметра порядка (в нашем случае намагниченности m), коэффициенты которого зависят от внешних параметров [25]. Состояния, обеспечивающие минимум свободной энергии по отношению к изменению параметра порядка, могут быть неустойчивыми по отношению к формированию неоднородных состояний (фазового расслоения). Это происходит, если $F(T, n|m)$ является выпуклой вверх функцией при m , соответствующем минимуму $F(T, n|m)$ при заданных T и n (здесь n — электронная концентрация). Трудность состоит в том, что в рамках теории Ландау для свободной энергии F определение границ неустойчивости системы как однородной выполняется через термодинамическое правило Максвелла, что является сложным и неудобным для исследования методом. Таким образом, теория Ландау должна быть обобщена на случай рассмотрения неоднородных состояний, возникающих при переходах первого рода в металлах.

Теория Ландау, описывающая переход из магнитоупорядоченного в разупорядоченное состояние, определяется заданием функционала свободной энергии:

$$F(T, n, h|m) = f_0(T, n) + f_2(T, n)m^2 + f_4(T, n)m^4 - hm, \quad (1)$$

где отличны от нуля лишь четные коэффициенты $f_i(T, n)$. Вертикальная черта в записи аргументов F разделяет внешние переменные (T, n) от внутренних (m). Стационарное состояние определяется

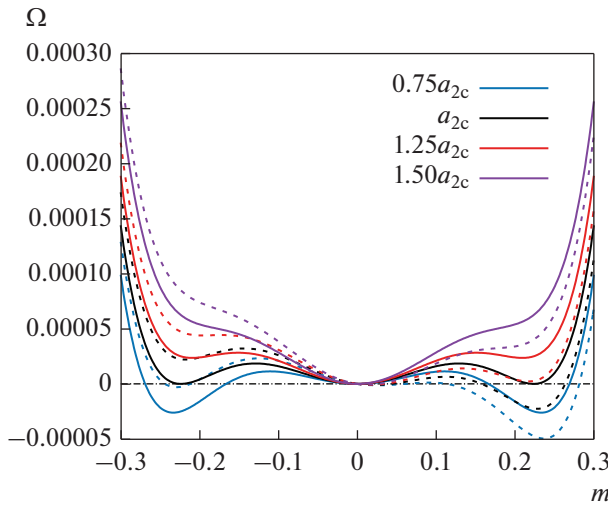


Рис. 1. Пример зависимости $\Omega(T, \mu, h|m)$ для $a_4 = -0.1$, $a_6 = 1$, $h = 10^{-4}$ и различных значений a_2 (указаны в легенде), выраженных через a_{2c} . Сплошными (пунктирными) линиями указан результат в нулевом (конечном) магнитном поле.

условием минимума $F(T, n, h|m)$ по m . Уравнение на критическую точку (например, температуру Кюри) имеет вид $f_2(T, n) = 0$.

Теория Ландау на основе функционала (1) хорошо себя зарекомендовала для анализа магнитных свойств, однако в таком виде она не описывает переходы первого рода и фазовое расслоение.

Рассмотрим обобщение (1), которое может учитывать эти явления, $F(T, n, h|m) \rightarrow \Omega(T, \mu, h|m)$, где

$$\Omega(T, \mu, h|m) = a_0(T, \mu) + a_2(T, \mu)m^2 + a_4(T, \mu)m^4 + a_6(T, \mu)m^6 - hm \quad (2)$$

— термодинамический потенциал и μ — химический потенциал. Такое обобщение включает появление еще одного члена $a_6(T, \mu)m^6$, необходимого для анализа переходов первого рода (мы предполагаем $a_6(T, \mu) > 0$, что необходимо для существования конечного решения), и изменение аргумента функционала ($n \rightarrow \mu$). Для однородных состояний использование F и Ω дает эквивалентные результаты, однако использование Ω позволяет последовательно описывать неоднородные состояния, возникающие при переходах первого рода, см. детальное обсуждение в [16, 17, 19]. Уравнение состояния $\partial_m \Omega(T, \mu, h|m) = 0$ имеет вид:

$$f(T, \mu|m) \equiv 2m(a_2(T, \mu) + 2a_4(T, \mu)m^2 + 3a_6(T, \mu)m^4) = h, \quad (3)$$

при этом нужно выбирать решения $m = m_i(T, \mu, h)$, обеспечивающие минимум (2). Здесь i нумерует решения уравнения состояния (фазу).

Рассмотрим сначала случай $h = 0$. Пусть имеется два неотрицательных решения уравнения состояния (3), одно из которых соответствует парамагнитной фазе ($m = 0$), а второе — ферромагнитной. Критерий существования минимума при $m = 0 - a_2(T, \mu) > 0$, условие существования второго решения $m = m_{\text{FM}} - a_4(T, \mu) < 0$, $a_2 < (4/3)a_{2c}(T, \mu)$, где

$$a_{2c}(T, \mu) = \frac{a_4^2(T, \mu)}{4a_6(T, \mu)}. \quad (4)$$

Легко проверить, что условие перехода первого рода $\Omega(T, \mu, 0|0) = \Omega(T, \mu, 0|m_F)$ имеет вид:

$$a(T, \mu) = a_{2c}(T, \mu). \quad (5)$$

Пример зависимостей $\Omega(T, \mu, h|m)$ как функции m при различных значениях a_2 , иллюстрирующий полученные критерии, показан на рис. 1.

Как и для функционала (1), для функционала (2) линия перехода второго рода определяется условиями $a_4(T, \mu) > 0$, $a_2(T, \mu) = 0$. Таким образом, мы получаем уравнение на трикритическую точку — точку, в которой меняется род перехода, в нулевом магнитном поле:

$$a_2(T, \mu) = a_4(T, \mu) = 0. \quad (6)$$

В точке фазового перехода первого рода мы имеем два решения: парамагнитное m_{PM} и ферромагнитное m_{FM} , соответствующие равному потенциалу Ω . Однако эти решения сохраняются и в конечном магнитном поле. Запишем уравнение на критический химический потенциал $\mu = \mu_c(T, h)$:

$$\Omega(T, \mu, h|m_{\text{P}}) = \Omega(T, \mu; h|m_{\text{F}}). \quad (7)$$

Дифференцируя это уравнение по h , мы получим:

$$\eta_{\text{PS}} = -\frac{m_{\text{FM}} - m_{\text{PM}}}{n_{\text{FM}} - n_{\text{PM}}}, \quad (8)$$

где отличная от нуля производная

$$\eta_{\text{PS}} = \frac{\partial \mu_c}{\partial h}, \quad (9)$$

общая для обеих фаз, учитывает очень важную для описания термодинамики зависимость химического потенциала от магнитного поля. Уравнение (9) является полным аналогом уравнения Клапейрона—Клаузиуса для перехода первого рода газ—жидкость. Электронные концентрации $n_i = -\partial_{\mu} \Omega(T, \mu_c, h|m_i)$, $i = \text{PM}, \text{FM}$ для обоих решений оказываются различными и в явном виде мы имеем:

$$n_i = -\dot{a}_0(T, \mu_c) - \dot{a}_2(T, \mu_c)m_i^2 - \dot{a}_4(T, \mu_c)m_i^4 - \dot{a}_6(T, \mu_c)m_i^6, \quad (10)$$

где $\dot{a}_i(T, \mu) = \partial_{\mu} a_i(T, \mu)$.

Рассмотрим магнитную восприимчивость для фаз, участвующих в фазовом расслоении:

$$\chi_i^{\text{PS}} = (\partial_h m_i(T, \mu, h) + \eta_{\text{PS}} \partial_\mu m_i(T, \mu, h))_{h=0}. \quad (11)$$

Из уравнения состояния (3) мы имеем $\partial_h m_i(T, \mu, h) = 1/\partial_m f(T, \mu | m_i)$, $\partial_\mu m_i(T, \mu, h) = -\partial_\mu f(T, \mu | m_i)/\partial_m f(T, \mu | m_i)$. Таким образом:

$$\chi_i^{\text{PS}} = \left(\frac{1 - \eta_{\text{PS}} \partial_\mu f(T, \mu_c | m_i)}{\partial_m f(T, \mu | m_i)} \right)_{h=0}. \quad (12)$$

Используя выражение (9) при $h = 0$, мы получим:

$$\eta_{\text{PS}}(h=0) = \frac{1}{\bar{m}_{\text{FM}}(\dot{a}_2 + \dot{a}_4 \bar{m}_{\text{FM}}^2 + \dot{a}_6 \bar{m}_{\text{FM}}^4)}, \quad (13)$$

где $\bar{m}_{\text{F}} = m_{\text{F}}(T, \mu, 0)$ — намагниченность ферромагнитной фазы в нулевом внешнем магнитном поле. Мы имеем:

$$\chi_i^{\text{PS}} = \frac{1}{2a_2 + 6a_4 m_i^2 + 15m_i^4} \times \left(1 - \frac{2m_i(\dot{a}_2 + 2\dot{a}_4 m_i^2 + 3\dot{a}_6 m_i^4)}{\bar{m}_{\text{FM}}(\dot{a}_2 + \dot{a}_4 \bar{m}_{\text{FM}}^2 + \dot{a}_6 \bar{m}_{\text{FM}}^4)} \right). \quad (14)$$

Рассмотрим случай достаточно близкой окрестности трикритической точки, когда мы можем оставить только ведущие члены по степеням $\bar{m}_{\text{F}}$ и m_i . Для парамагнитной фазы мы имеем $m_i = 0$ и

$$\chi_{\text{PM}}^{\text{PS}} \approx \frac{1}{2a_2(T, \mu_c)}; \quad (15)$$

для ферромагнитной фазы имеем $m_i = \bar{m}_{\text{F}}$ и

$$\chi_{\text{FM}}^{\text{PS}} \approx -\frac{1}{8a_2(T, \mu_c)}, \quad (16)$$

где учтено, что m_{F} удовлетворяет уравнению состояния (3). Таким образом, мы получаем, что обе фазовых магнитных восприимчивости стремятся к бесконечности при приближении к трикритической точке, когда $a_2 \rightarrow 0$, при этом $a_2 > 0$. Магнитная восприимчивость парамагнитной фазы остается положительной, тогда как магнитная восприимчивость ферромагнитной фазы остается отрицательной.

IV. ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ДЛЯ ОПИСАНИЯ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

Обсудим, как полученный результат может повлиять на наблюдаемые в МКЭ величины. Электронная концентрация n и электронный вклад в энтропию S в состоянии ФР являются средневзвешенными средними (см. также [14, 15]):

$$n = x_{\text{PM}} n_{\text{PM}} + x_{\text{FM}} n_{\text{FM}}; \quad (17)$$

$$S = x_{\text{PM}} S_{\text{PM}} + x_{\text{FM}} S_{\text{FM}}; \quad (18)$$

где x_{PM} и x_{FM} — фазовые доли парамагнитной и ферромагнитной фаз соответственно, S_{PM} и S_{FM} — удельные энтропии парамагнитной и ферромагнитной фаз на единицу объема. В рамках рассматриваемого формализма фазовая энтропия может быть легко вычислена как $S = -\partial_T \Omega$, так что

$$S(T, \mu | m) = -a'_0(T, \mu) - a'_2(T, \mu) m^2 - a'_4(T, \mu) m^4 - a'_6(T, \mu) m^6, \quad (19)$$

где для краткости обозначено $a'_i(T, \mu) = \partial_T a_i(T, \mu)$. Чтобы оценить величину и знак МКЭ, удобно вычислить производную $(dS/dh)_{h=0}$. Энтропия фазы будет зависеть от магнитного поля через m и μ . Тогда

$$\left(\frac{dS_i}{dh} \right)_{h=0} = (\partial_m S(T, \mu_c | m_i)) \chi_i^{\text{PS}} + (\partial_\mu S(T, \mu_c | m_i)) \eta_{\text{PS}}. \quad (20)$$

Анализируя выражения для производных, можно прямо показать, что в окрестности трикритической точки доминирует первый член. Таким образом, энтропия в окрестности трикритической точки изменяется, главным образом, через намагниченность, что довольно естественно. Тот факт, что в состоянии ФР магнитные восприимчивости фаз имеют разные знаки, означает, что фазы, участвующие в ФР, дают вклады в ΔS противоположного знака: если парамагнитная фаза дает прямой МКЭ, то ферромагнитная фаза — обратный. Этот результат подтверждается прямыми расчетами для решетки Бете [14] и для бесконечномерной ГЦК-решетки [63].

Таким образом, можно сделать вывод, что в металлических системах фазовый переход первого рода и сопутствующее фазовое расслоение может существенно повлиять на отклик энтропии на магнитное поле так, что магнитоупорядоченная фаза дает вклад в отклик противоположного знака по сравнению с неупорядоченной фазой. Из того, что границы фазового расслоения зависят от величины магнитного поля, следует, что область параметров температура–концентрация в окрестности трикритической точки в общем случае распадается на три подобласти (см. рис. 2): (1) область однородных фаз (HG, *homogeneous*), (2) область фазового расслоения и в нулевом и конечном магнитном поле (CPS, *complete phase separation*) и (3) область ФР в нулевом поле и отсутствия ФР в конечном или наоборот (PPS, *partial phase separation*). Это означает, что в данном магнитном поле вместо одного температурного масштаба, соответствующего критической температуре фазового перехода, будет два: температура пересечения границы CPS и PPS областей для данной концентрации. Наличие второго масштаба может объяснять наличие сателлитных пиков температурной зависимости ΔS и резкого изме-

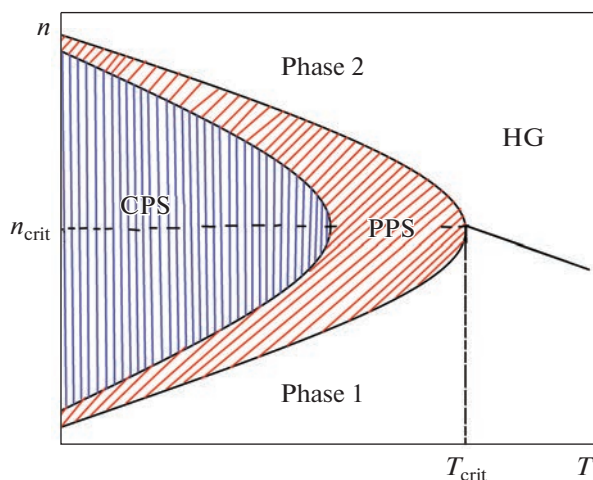


Рис. 2. Схематическое изображение окрестности трикритической точки (n_{crit} , T_{crit}) на фазовой диаграмме в терминах температура (T) – электронная концентрация (n): CPS – область фазового разделения “ $\Phi_1 + \Phi_2$ ” как в нулевом, так и в конечном магнитном поле, PPS – фазовое расслоение существует только в конечном или нулевом магнитном поле, HG – однородная фаза (Φ_1 или Φ_2) как в нулевом, так и в конечном магнитном поле. Сплошная (черная) линия соответствует переходу 2-го порядка между Φ_1 и Φ_2 .

нения поведения ΔS в окрестности трикритической точки.

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложено обобщение теории Ландау, позволяющее учитывать переходы первого рода из магнитоупорядоченной в разупорядоченную фазу и сопутствующее фазовое расслоение. В окрестности трикритической точки магнитная восприимчивость магнитоупорядоченной фазы является отрицательной, что может приводить к инверсии знака магнитокалорического эффекта и другим следствиям.

Предложенная теория является достаточно общей и применима к описанию фазовых переходов между фазами, отличающимися *только* наличием/отсутствием однородной компоненты намагниченности образца, например парамагнетик–ферромагнетик или антиферромагнетик–ферримагнетик. Достоинством этой теории является потенциальная возможность учета различных флуктуационных и корреляционных поправок, перенормирующих коэффициенты функционала термодинамического потенциала. Кроме того, данная теория допускает включение дополнительных взаимодействий (например, взаимодействие с решеткой, магнитоупругое взаимодействие) как дополнительные члены термодинамического потенциала.

Инверсия знака МКЭ вблизи трикритической точки может объяснять появление второго пика $\Delta S(\Delta T)$ в соединениях $\text{Eu}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ [36], $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{33.13}\text{In}_{13.90}$ [55], ErGa_2 , HoGa_2 [56], HoFeSi [57].

Существующие микроскопические теории, учитывающие корреляционные эффекты с достаточной точностью (например, динамическая теория среднего поля), а также теории, основанные на функционале плотности, имеют трудности с корректным анализом термодинамических характеристик при конечных температурах. Таким образом, предложенный в настоящей работе подход может получить дальнейшее развитие.

Теория Бина–Родбелла учитывает зависимость обменного взаимодействия от расстояния между атомами, что может приводить к изменению знака коэффициента при m^4 в функционале Ландау и изменению рода фазового перехода со второго на первый, успешно применялась для объяснения термодинамики MnAs [32], а также использовалась в качестве основы для термодинамической теории размытых мартенситных переходов Малыгина [58]. При этом теория Малыгина учитывает возможность существования образца в двухфазном состоянии. Для объяснения магнитокалорических свойств сплавов Гейслера Ni–Mn–Ga теория Малыгина применялась в работах [59]. Следует заметить, что, несмотря на некоторое сходство представленной в статье теории и теорий Бина–Родбелла и Малыгина, в настоящей работе учитывается совершенно новый эффект – равенство химического потенциала фаз, участвующих в фазовом расслоении, что является следствием металлического состояния хотя бы одной из фаз и причиной нового эффекта отрицательной магнитной восприимчивости магнитоупорядоченной фазы. При этом представленная теория не претендует на полноту описания и в перспективе может комбинироваться как с первопринципными расчетами, так и с термодинамическими теориями Бина–Родбелла и Малыгина.

Важным следствием неоднородностей и фазового расслоения является, по-видимому, обнаруженная деградация МКЭ в циклическом магнитном поле очень малой частоты (до нескольких десятков Гц), возникающая именно для переходов первого рода, см. [60–62]. Столь малая частота изменения магнитного поля гораздо меньше любых характерных микроскопических масштабов гамильтониана системы, что означает, что эффект деградации возникает, по-видимому, из периодического воздействия на микроскопические объекты (фазовые границы, доменные стенки и т.п.). Объяснение этих эффектов также возможно на основе термодинамического подхода с учетом динамики вектора намагниченности.

Автор благодарен А.М. Алиеву, А.Г. Гамзатову, В.Ю. Ирхину, В.В. Ивченко, И.А. Некрасову и А.Н. Игнатенко за плодотворные обсуждения. Исследования выполнены в рамках государственного задания “Квант” 122021000038-7 и при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета в соответствии с программой стратегического академического лидерства “Приоритет-2030”. В расчетах был использован суперкомпьютер “Уран” ИММ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Warburg E. Magnetic Investigations // Ann. Phys. 1881. V. 13. P. 141–164.
2. Gschneider K.A.Jr., Pecharsky V.K., Tsokol A.O. Recent developments in magnetocaloric materials // Rep. Prog. Phys. 2005. V. 68. P. 1479–1539.
3. Franco V., Blazquez J.S., Ingale B., Conde A. The Magnetocaloric Effect and Magnetic Refrigeration Near Room Temperature: Materials and Models // Annu. Rev. Mater. Res. 2012. V. 42. P. 305–342.
4. Li L.-W. Review of magnetic properties and magnetocaloric effect in the intermetallic compounds of rare earth with low boiling point metals // Chinese Phys. B. 2016. V. 25. P. 037502.
5. Franco V., Blazquez J.S., Ipus J.J., Law J.Y., Moreno-Ramirez L.M., Conde A. Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices // Progress Mater. Sci. 2018. V. 93. P. 112–232.
6. Fu H., Ma Z., Zhang X. J., Wang D. H., Teng B. H., and Agurto Balfour E. Table-like magnetocaloric effect in the Gd–Co–Al alloys with multi-phase structure // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. P. 072401.
7. Agurto Balfour E., Ma Z., Fu H., Hadimani R.L., Jiles D.C., Wang L., Luo Y., Wang S.F. Table-like magnetocaloric effect in $\text{Gd}_{56}\text{Ni}_{15}\text{Al}_{27}\text{Zr}_2$ alloy and its field independence feature // J. Appl. Phys. 2015. V. 118. P. 123903.
8. Liu G.L., Zhao D.Q., Bai H.Y., Wang W.H., Pan M.X. Room temperature table-like magnetocaloric effect in amorphous $\text{Gd}_{50}\text{Co}_{45}\text{Fe}_5$ ribbon // J. Phys. D: Appl. Phys. 2016. V. 49. P. 055004.
9. Zheng Q., Zhang L. and Du J. Table-like magnetocaloric effect in Gd–Ni–Al amorphous/ nanocrystalline composites // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 50. P. 355601.
10. Zhong X.C., Shen X.Y., Mo H.Y., Jiao D.L., Liu Z.W., Qiu W.Q., Zhang H., Ramanujan R.V. Table-like magnetocaloric effect and large refrigerant capacity in $\text{Gd}_{65}\text{Mn}_{25}\text{Si}_{10}$ –Gd composite materials for near room temperature refrigeration // Mater. Today Commun. 2018. V. 14. P. 22–26.
11. Oliveria P.J., von Ranke P.J. Theoretical aspects of the magnetocaloric effect // Physics Reports. 2010. V. 489. P. 89–159.
12. Игошев П.А., Кокорина Е.Е., Некрасов И.А. Исследование магнитокалорического эффекта в коррелированных металлических системах с сингулярностями ван Хова в электронном спектре // ФММ. 2017. Т. 118. С. 219–229.
13. Bebenin N.G., Zainullina R.I., Ustinov V.V. Magnetocaloric effect in inhomogeneous ferromagnets // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. P. 073907.
14. Ivchenko V.V., Igoshev P.A. Emerging mechanisms of magnetocaloric effect in phase-separated metals // Phys. Rev. B. 2021. V. 104. P. 024425.
15. Igoshev P.A., Gramateeva L.N., Lukoyanov A.V. Giant kinks in the entropy change temperature dependence of the magnetocaloric effect in layered phase-separated metals // Phys. Chem. Chem. Phys. 2023. V. 25. P. 6995–7002.
16. Igoshev P.A., Katanin A.A., Yamase H., Irkhin V.Yu. Spin fluctuations and ferromagnetic order in two-dimensional itinerant systems with Van Hove singularities // J. Magn. Magn. Mater. 2009. V. 321. P. 899–902.
17. Igoshev P.A., Timirgazin M.A., Katanin A.A., Arzhnikov A.K., Irkhin V.Yu. Incommensurate magnetic order and phase separation in the two-dimensional Hubbard model with nearest- and next-nearest-neighbor hopping // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 094407.
18. Игошев П.А., Тимиргазин М.А., Аржников А.К., Ирхин В.Ю. Влияние электронных корреляций на формирование спиральных магнитных состояний в двумерной t – t' -модели Хаббарда // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 98. № 3. С. 172–177.
19. Igoshev P.A., Timirgazin M.A., Gilmudinov V.F., Arzhnikov A.K., Irkhin V.Yu. Spiral magnetism in the single-band Hubbard model: the Hartree-Fock and slave-boson approaches // J. Phys.: Cond. Matt. 2015. V. 27. P. 446002.
20. Igoshev P.A., Timirgazin M.A., Arzhnikov A.K., Antipin T.V., Irkhin V.Yu. Spiral magnetic order, non-uniform states and electron correlations in the conducting transition metal systems // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 440. P. 66–69.
21. Visscher P.B. Phase separation instability in the Hubbard model // Phys. Rev. B. 1973. V. 10. P. 943–945.
22. Igoshev P.A., Timirgazin M.A., Arzhnikov A.K., Irkhin V.Yu. Magnetic phase transitions and unusual antiferromagnetic states in the Hubbard model // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 459. P. 311–316.
23. Нагаев Э.Л. Разделение фаз в высокотемпературных сверхпроводниках и родственных им магнитных материалах // Успехи физ. наук. 1995. Т. 165. № 5. С. 529–554.
24. Nagaev E.L. Colossal-magnetoresistance materials: manganites and conventional ferromagnetic semiconductors // Phys. Reports. 2001. V. 346. P. 387.
25. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. Ч. 1. М. 1976.
26. Морья Т. Спиновые флуктуации в магнетиках с коллективизированными электронами: Пер. с англ. М.: Мир, 1988. С. 287.
27. Игошев П.А., Катанин А.А., Ирхин В.Ю. Магнитные флуктуации и формирование ферромагнетизма в двумерных системах с сингулярностями ван Хова // ЖЭТФ. 2007. Т. 132. № 5. С. 1187–1202.
28. Murata K.K., Doniach S. Theory of Magnetic Fluctuations in Itinerant Ferromagnets // Phys. Rev. Lett. 1972. V. 29. P. 285–288.

29. Yamada H., Goto T. Itinerant-electron metamagnetism and giant magnetocaloric effect. // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 184417.
30. Bloch D., Edwards D.M., Shimizu M., Voiron J. First order transitions in ACo_2 compounds // J. Phys. F: Metal Physics. 1975. V. 5. P. 1217–1226.
31. Duc N.H., Givord D., Lacroix C., Pinettes C. A New Approach To Itinerant-Electron Metamagnetism // Europhysics Letters (EPL). 1992. V. 20. P. 47–52.
32. Bean C.P., Rodbell D.S. Magnetic disorder as First-Order Phase Transformation // Phys. Rev. 1962. V. 126. P. 104–115.
33. de Oliveira N.A. Magnetocaloric effect in transition metals based compounds: a theoretical approach // Europ. Phys. J. B. 2004. V. 40. P. 259–264.
34. de Medeiros L., de Oliveira N., von Ranke P., Troper A. On the magnetocaloric effect of itinerant electron systems with first order transition // Phys. A: Stat. Mechan. Appl. 2013. V. 392. P. 1355–1360.
35. de Oliveira N.A., von Ranke P.J. Theoretical calculations of the magnetocaloric effect in $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$: a model of itinerant electrons // J. Phys.: Condensed Matter. 2005. V. 17. 3325–3332.
36. Liu G.J., Sun J.R., Wang J.Z., Shen J.Z. Magnetic field-induced entropy change in phase-separated manganites // Appl. Phys. Letters. 2006. V. 89. P. 222503.
37. Comtesse D., Gruner M.E., Ogura M., Sokolovskiy V.V., Buchelnikov V.D., Grünebohm A., Arro'yave R., Singh N., Gottschall T., Gutfleisch O., Chernenko V.A., Albertini F., Fähler S., Entel P. First-principles calculation of the instability leading to giant inverse magnetocaloric effects // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. P. 184403.
38. Liu G.J. et al. Determination of the entropy changes in the compounds with a first-order magnetic transition // Appl. Phys. Letters. 2007. V. 90. P. 032507.
39. Balli M., Fruchart D., Gignoux D., Zach R. The “colossal” magnetocaloric effect in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$: What are we really measuring? // Appl. Phys. Letters. 2009. V. 95. P. 072509.
40. Pecharsky V., Gschneidner K., Mudryk Y., Paudyal D. Making the most of the magnetic and lattice entropy changes // J. Magn. and Magn. Mater. 2009. V. 321. P. 3541–3547.
41. Xu K., Li Z., Zhang Y.-L., Jing C. An indirect approach based on Clausius–Clapeyron equation to determine entropy change for the first-order magnetocaloric materials // Phys. Letters A. 2015. V. 379. P. 3149–3154.
42. Casanova F. et al. Change in entropy at a first-order magnetoelastic phase transition: Case study of $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ giant magnetocaloric alloys // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. P. 8313–8315.
43. Jia L. et al. Entropy changes associated with the first-order magnetic transition in $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. P. 123904.
44. Matsumoto K. et al. Magnetic entropy change of magnetic refrigerants with first order phase transition suitable for hydrogen refrigeration // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2004. V. 14. P. 1738–1741.
45. Dankov S.Yu., Tishin A.M., Pecharsky V.K., Gschneidner K.A., Jr. Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. P. 3478.
46. Pecharsky V.K., Gschneidner K.A. Jr. Giant Magnetocaloric Effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 4494–4497.
47. Wada H., Taniguchi K., Tanabe Y. Extremely Large Magnetic Entropy Change of $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ near Room Temperature // Mater. Trans. 2002. 43, 73.
48. Tegus O., Brück E., Buschow K.H.J., de Boer F.R. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications // Nature. 2002. V. 415. P. 150–152.
49. Fujita A., Fukamichi K., Wang J.-T., Kawazoe Y. Large magnetovolume effects and band structure of itinerant-electron metamagnetic $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ compounds // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 104431.
50. Franco V., Law J.Y., Conde A., Brabander V., Karpenkov D.Y., Radulov I., Skokov K., Gutfleisch O. Predicting the tricritical point composition of a series of LaFeSi magnetocaloric alloys via universal scaling // J. Phys. D.: Appl. Phys. 2017. V. 50. P. 414004.
51. Phan M.H., Morales M.B., Bingham N.S., Srikanth H., Zhang C.L., Cheong S.W. Phase coexistence and magnetocaloric effect in $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ ($y = 0.275$) // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 094413.
52. Caron L. et al. On the determination of the magnetic entropy change in materials with first-order transitions // J. Magn. Magn. Mater. 2009. V. 321. P. 3559–3566.
53. Annaorazov M.P., Asatryan K.A., Myalikgulyev G., Nikitin S.A., Tishin A.M., Tyurin A.L. Alloys of the FeRh system as a new class of working material for magnetic refrigerators // Cryogenics. 1992. V. 32. P. 867–872.
54. Гимаев Р.Р., Ваулин А.А., Губкин А.Ф., Зверев В.И. Особенности магнитных и магнитотепловых свойств сплавов Fe–Rh в области фазового перехода антиферромагнетик–ферромагнетик // ФММ. 2020. Т. 121. № 9. С. 907–936.
55. Zhang X., Zhang B., Yu S., Liu Z., Xu W., Liu G., Chen J., Cao Z., Wu G. Combined giant inverse and normal magnetocaloric effect for room-temperature magnetic cooling // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 132403.
56. dos Reis R. et al. Anisotropic magnetocaloric effect in ErGa_2 and HoGa_2 single-crystals // J. Alloys Compounds. 2014. V. 582. P. 461–465.
57. Zhang H. et al. Successive inverse and normal magnetocaloric effects in HoFeSi compound // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. P. 063901.
58. Малыгин Г.А. Размытые мартенситные переходы и пластичность кристаллов с эффектом памяти формы // Успехи физ. наук. 2001. Т. 171. С. 187–212.
59. Miroshkina O.N., Sokolovskiy V.V., Zagrebina M.A., Taskaev S.V., Buchelnikov V.D. Theoretical Approach to Investigation of the Magnetic and Magnetocaloric Properties of Heusler Ni–Mn–Ga Alloys // Phys. Solid State. 2020. V. 62. P. 785–792.
60. Aliev A.M., Batdalov A.B., Khanov L.N. et al. Reversible magnetocaloric effect in materials with first order phase transitions in cyclic magnetic fields: $\text{Fe}_{48}\text{Rh}_{52}$ and $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 109. P. 202407.
61. Aliev A.M., Batdalov A.B., Khanov L.N., Mashirov A.V., Dil'mieva E.T., Koledov V.V., Shavrov V.G. Degradation of the Magnetocaloric Effect in $\text{Ni}_{49.3}\text{Mn}_{40.4}\text{In}_{10.3}$ in a

- Cyclic Magnetic Field // Phys. Solid State. 2020. V. 62. P. 837–840.
62. Aliev A.M., Khanov L.N., Gamzatov A.G. et al. Giant magnetocaloric effect in $\text{MnAs}_{1-x}\text{P}_x$ in a cyclic magnetic field: Lattice and magnetic contributions and degradation of the effect // Appl. Phys. Lett. 2021. V. 118. P. 072404.
63. Igoshev P.A., Pavlov N.S., Nekrasov I.A., unpublished.

Magnetocaloric Effect and Phase Separation: Theory and Perspectives

P. A. Igoshev^{1, 2, *}

¹ Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia

² Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002 Russia

*e-mail: valkov09@gmail.com

Abstract—The problem of the magnetic phase separation effect on the magnitude of the magnetocaloric effect is considered. A general thermodynamic generalized Landau theory with a variable particle number is proposed, which allows simple and consistent treatment of the first order phase transition between the magnetically ordered and disordered phases, taking into account the phase separation. The calculation of the magnetic susceptibility and entropy of phases involved in the phase separation was considered. It is shown that the magnetic susceptibility of the magnetically ordered (disordered) phase participating in the phase separation is negative (positive) in the vicinity of the tricritical point, which can result in the inversion of the sign of the magnetocaloric effect.

Keywords: magnetocaloric effect, phase separation, Landau theory, itinerant magnetism