

ISSN 0015-3230

Том 124, Номер 11

Ноябрь 2023



ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 124, номер 11, 2023

Электрические и магнитные свойства

Современные магнитокалорические материалы: существующие проблемы и перспективы исследований

В. В. Соколовский, М. А. Загребин, В. Д. Бучельников, В. В. Марченко 1019

Современные бесконтактные оптические методы измерения магнитокалорического эффекта

А. П. Каманцев, А. А. Амиров, Д. М. Юсупов, Л. Н. Бутвина, Ю. С. Кошкидько, А. В. Головчан, В. И. Вальков, А. М. Алиев, В. В. Коледов, В. Г. Шавров 1025

Барическая трансформация характера магнитного упорядочения и магнитокалорических свойств в системе $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$

В. И. Вальков, А. В. Головчан, И. Ф. Грибанов, Е. П. Андрейченко, О. Е. Ковалев, В. И. Митюк, А. В. Маширов 1044

Намагниченность и магнитострикция сплавов $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) в импульсных магнитных полях

Н. З. Абдулкадирова, А. Г. Гамзатов, А. Б. Батдалов, К. И. Камбаров, А. М. Алиев, Р. Gebara 1051

Контактное термосопротивление медной контактной пары с графеновым термоинтерфейсом в магнитных полях до 10 Тл

К. А. Колесов, А. В. Маширов, А. В. Иржак, М. В. Чичков, Е. Ф. Сафрутина, Д. А. Киселев, А. С. Кузнецов, О. В. Белова, В. В. Коледов, В. Г. Шавров 1058

Магнитокалорический эффект и фазовое расслоение: теория и перспективы

П. А. Игошев 1065

Магнитокалорический эффект в композитах на основе $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}\text{H}_x$: эксперимент и теория

А. П. Каманцев, А. А. Амиров, Д. М. Юсупов, А. В. Головчан, О. Е. Ковалёв, А. С. Комлев, А. М. Алиев 1074

Магнитокалорический эффект в сплавах RCO_5 ($R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$)

М. В. Утарбекова, М. А. Оршулевич, Д. С. Батаев, А. Г. Фазлитдинова, С. В. Таскаев 1086

Магнитокалорический эффект в редкоземельных магнетиках

Н. Ю. Панкратов, И. С. Терёшина, С. А. Никитин 1093

Электронная структура и магнитные свойства сплавов $\text{FeRhSn}_{1-x}\text{Z}_x$ ($Z = \text{Ge}, \text{Si}, \text{Sb}$): исследование из первых принципов

О. О. Павлухина, В. В. Соколовский, В. Д. Бучельников 1102

Влияние частичного замещения Ga на структурные и магнитные свойства сплавов Гейслера Ni-Mn-Ga

В. В. Соколовский, В. Д. Бучельников 1108

Магнитострикция и магнитокалорический эффект в сплавах $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$

А. Б. Гаджиев, А. Г. Гамзатов, Л. Н. Ханов, В. И. Митюк, Г. А. Говор, А. М. Алиев 1117

Магнитокалорический эффект сплавов Mn_2YSn ($Y = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}$)

В. В. Соколовский, М. А. Загребин, В. Д. Бучельников 1122

Структура, фазовые превращения и диффузия

Структура и мартенситное превращение деформированных сплавов системы Ni–Mn–Ga

*И. И. Мусабилов, Р. Ю. Гайфуллин, И. М. Сафаров, Р. М. Галеев, Д. Д. Афоничев,
К. К. Кирилюк, В. В. Коледов, А. В. Маширов, Р. Р. Мулюков*

1129

Фазовая стабильность сплавов Гейслера Ni–(Co)–Mn–Z (Z = Ga, In, Sb, Sn)

К. Р. Ерагер, В. В. Соколовский, В. Д. Бучельников, А. Г. Гамзатов, А. М. Алиев

1137

Contents

Vol. 124, No. 11, 2023

Electrical and Magnetic Properties

Modern Magnetocaloric Materials: Existing Problems and Research Prospects

V. V. Sokolovskiy, M. A. Zagrebin, V. D. Buchelnikov, and V. V. Marchenkov 1019

Advanced Non-Contact Optical Methods for Magnetocaloric Effect Measuring

*A. P. Kamantsev, A. A. Amirov, D. M. Yusupov, L. N. Butvina, Yu. S. Koshkid'ko,
A. V. Golovchan, V. I. Valkov, A. M. Aliev, V. V. Koledov, and V. G. Shavrov* 1025

Baric Transformation of the Nature of Magnetic Ordering and Magnetocaloric Properties in the $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ System

*V. I. Valkov, A. V. Golovchan, I. F. Griбанov, E. P. Andreychenko, O. Ye. Kovalev,
V. I. Mitsiuk, and A. V. Mashirov* 1044

Magnetization and Magnetostriction of $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) Alloys in Pulsed Magnetic Fields

N. Z. Abdulkadirova, A. G. Gamzatov, A. B. Batdalov, K. I. Kamilov, A. M. Aliev, and P. Gebara 1051

Thermal Contact Resistance of the Copper–Copper Pair with Graphene Thermal Interface in Magnetic Fields up to 10 T

*K. A. Kolesov, A. V. Mashirov, A. V. Irzhak, M. V. Chichkov, E. F. Safrutina, D. A. Kiselev,
A. S. Kuznetsov, O. V. Belova, V. V. Koledov, and V. G. Shavrov* 1058

Magnetocalorical Effect and Phase Separation: Theory and Perspectives

P. A. Igoshev 1065

The Magnetocaloric Effect in $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}\text{H}_x$ Based Composites: Experiment and Theory

*A. P. Kamantsev, A. A. Amirov, D. M. Yusupov, A. V. Golovchan, O. E. Kovalev,
A. S. Komlev, and A. M. Aliev* 1074

Magnetocaloric Effect in RCO_5 ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) Alloys

M. V. Utarbekova, M. A. Orshulevich, D. S. Bataev, A. G. Fazlitdinova, and S. V. Taskaev 1086

Magnetocaloric Effect in Rare-Earth Magnetic Materials

N. Yu. Pankratov, I. S. Tereshina, and S. A. Nikitin 1093

Electronic Structure and Magnetic Properties of $\text{FeRhSn}_{1-x}\text{Z}_x$ ($\text{Z} = \text{Ge}, \text{Si}, \text{Sb}$): Ab Initio Study

O. O. Pavlukhina, V. V. Sokolovskiy, and V. D. Buchelnikov 1102

Effect of Ga Partial Substitution on the Structural and Magnetic Properties of Heusler Ni-Mn-Ga Alloys

V. V. Sokolovskiy and V. D. Buchelnikov 1108

Magnetostriction and Magnetocaloric Properties of the $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ System

A. B. Gadzhiev, A. G. Gamzatov, L. N. Khanov, V. I. Mityuk, G. A. Govor, and A. M. Aliev 1117

Magnetocaloric Effect of Mn_2YSn ($\text{Y} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}$) Alloys

V. V. Sokolovskiy, M. A. Zagrebin, and V. D. Buchelnikov 1122

Structure, Phase Transformations, and Diffusion

Influence of Si on the Structure and Martensitic Transformation in Deformed Ni–Mn–Ga Alloys

*I. I. Musabirov, R. Yu. Gaifullin, I. M. Safarov, R. M. Galeev, D. D. Afonichev, K. K. Kirilyuk,
V. V. Koledov, A. V. Mashirov, and R. R. Mulyukov*

1129

Phase Stability of Ni–(Co)–Mn–Z ($Z = \text{Ga, In, Sb, Sn}$) Heusler Alloys

K. R. Erager, V. V. Sokolovskiy, V. D. Buchelnikov, A. G. Gamzatov, and A. M. Aliev

1137

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.638.5

СОВРЕМЕННЫЕ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ: СУЩЕСТВУЮЩИЕ ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

© 2023 г. В. В. Соколовский^а, М. А. Загребин^а, В. Д. Бучельников^а, В. В. Марченков^{б, с, *}

^аЧелябинский государственный университет, ул. Братьев Кашириных, 129, Челябинск, 454001 Россия

^бИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

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

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

Поступила в редакцию 23.08.2023 г.

После доработки 23.08.2023 г.

Принята к публикации 25.08.2023 г.

Представлен краткий обзор работ, связанных с новым и перспективным направлением — технологией магнитного охлаждения, в основе которой лежит магнитокалорический эффект (МКЭ). Кратко рассмотрена суть эффекта и основные публикации, относящиеся к этой области. Сообщается о материалах, в которых наблюдается МКЭ, и представлены соответствующие диаграммы основных публикаций по МКЭ за последние 5 лет. Приведены последние результаты исследований российских ученых, работающих в данной области.

Ключевые слова: технология магнитного охлаждения, магнитокалорический эффект, магнитные и магнитотепловые свойства, фазовые переходы

DOI: 10.31857/S0015323023601629, EDN: HIMEEV

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы рост потребления электроэнергии вследствие активного использования искусственного охлаждения в быту и в различных отраслях промышленности (таких как нефтяная, газовая, химическая промышленность) становится все более актуальной проблемой [1–3]. С начала развития технологий охлаждения, холодильное оборудование, работающее при температурах, близких к комнатным, реализовано на термодинамических циклах испарения—конденсации и сжатия—разрежения рабочего тела — пара, переходящего на определенных стадиях цикла в жидкость. Активные исследования и разработки, проводимые научными и промышленными группами, позволили значительно усовершенствовать составные компоненты холодильной техники (компрессоры, хладагенты, теплообменники и др.) и повысить ее эффективность [1–3]. Однако на дальнейшее использование такой техники накладываются определенные ограничения, связанные с достижением фундаментального предела их энергоэффективности, а также с использованием в них опасных химических веществ в качестве хладагентов, таких как хлорфторуглероды, сжиженный аммиак, гидрофторуглероды и др., обладающих наиболее разрушительным воздействием на озоновый слой [4].

В настоящее время перспективной альтернативой парогазовой технологии выступает технология магнитного охлаждения [5–22], которая уже более 80 лет применяется для получения сверхнизких температур. Очевидные преимущества магнитного охлаждения заключаются в снижении энергопотребления, отсутствии компрессора и озоноразрушающих газов, использовании твердотельного рабочего тела. Это приводит к значительному повышению энергоэффективности, компактности, бесшумности и практически отсутствию механических колебаний.

В основе технологии магнитного охлаждения лежит магнитокалорический эффект (МКЭ), т.е. изменение температуры теплоизолированного магнитного тела при изменении величины внешнего магнитного поля (адиабатический режим), либо поглощение или выделение тепла телом при изменении внешнего магнитного поля, если магнитное тело находится в контакте с термостатом (изотермический режим) [7]. Для численной оценки МКЭ используют две магнитокалорические характеристики: адиабатическое изменение температуры (ΔT_{ad}) и изотермическое изменение энтропии (ΔS), определяемые следующим образом:

$$\Delta T_{ad}(T, \Delta H) = [T_H(S) - T_0(S)]_S;$$

$$\Delta S(T, \Delta H) = [S_H(T) - S_0(T)]_T,$$

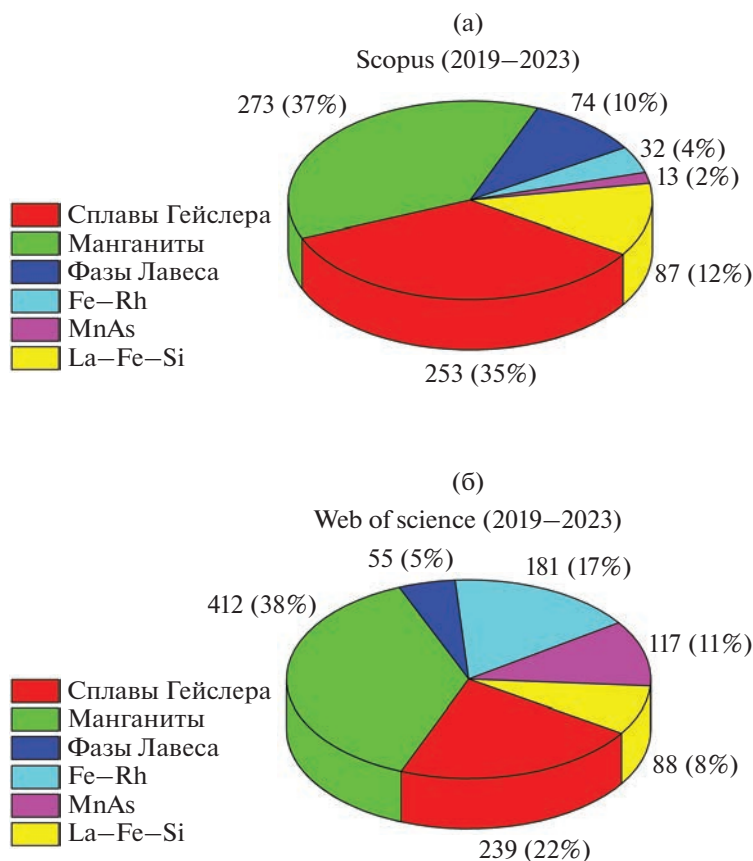


Рис. 1. Диаграммы количества публикаций по МКЭ с 2019 г. По данным Scopus (a) и Web of Science (б).

где T_H , S_H и T_0 , S_0 — температура и энтропия материала в магнитном поле и в его отсутствие соответственно.

Наибольшие значения ΔT_{ad} и ΔS наблюдаются в окрестностях магнитного фазового перехода, приводящего к изменению спиновой подсистемы, взаимосвязанной со структурным состоянием. Поэтому МКЭ существенно зависит от вида фазового перехода.

При фазовом переходе первого рода возникают большие изменения ΔT_{ad} и ΔS , но в узком температурном интервале δT ; потери на гистерезис, приводящие к рассеянию энергии в виде тепла и необратимости МКЭ; деградация МКЭ и старение материала при циклическом воздействии магнитного поля из-за структурных модификаций. К таким материалам относятся сплавы на основе Fe–Rh, La–Fe–Si(Al) и их гидраты, фазы Лавеса, R–Si–Ge (R — редкоземельный элемент), Mn–As, Mn–Fe–P–As, сплавы Гейслера Ni–(Y)–Mn–Z (Y = Fe, Cu, Co и Z = Ga, In, Sb, Sn) и др. (см. [4–22] и рис. 1).

При фазовом переходе второго рода наблюдаются следующие особенности: небольшие изменения ΔT_{ad} и ΔS , однако в более широком диапазо-

не температур δT ; отсутствует гистерезис, медленная кинетика, необратимость МКЭ и структурных модификаций. Примеры таких материалов: Gd, интерметаллиды на основе редкоземельных металлов, манганиты, сплавы Гейслера, высокоэнтропийные сплавы, Mn-содержащие сплавы $MnTX$ ($T = Ni, Co$; $X = Ge, Ga$) и др. (см. [4–22] и рис. 1).

На рис. 1 представлены диаграммы числа публикаций по МКЭ в разных материалах за последние 5 лет (с 2019 г.) по данным Scopus и Web of Science. Видно, что наибольшее количество публикаций приходится на манганиты и сплавы Гейслера. Далее идут системы на основе Fe–Rh и La–Fe–Si, фазы Лавеса и соединения MnAs.

Несмотря на значительное разнообразие магнитокалорических материалов, существуют открытые вопросы, сдерживающие продвижение технологии магнитного охлаждения. Большинство материалов, проявляющих хорошие магнитокалорические свойства, содержат дорогие, редкие, ядовитые или токсичные элементы. Очевидно, что для полноценного использования в промышленности такие материалы должны состоять из недорогих, широко распространенных в природе и безопасных элементов [17].

Следующий сдерживающий фактор – это нарушение циклического магнитокалорического отклика и эффективности холодильного цикла для материалов с фазовым переходом первого рода в силу наличия тепловых и магнитных гистерезисов. Циклическое воздействие магнитного поля на образец приводит к необратимому уменьшению значения ΔT_{ad} на этапе первого цикла намагничивания из-за выделения скрытой теплоты перехода (“эффект первого измерения”) [13, 23]. Пренебрежение этим эффектом приводит к завышенной оценке МКЭ.

Следует также отметить, что точное измерение ΔT_{ad} материалов, особенно в сильных импульсных и переменных магнитных полях, представляется большой проблемой в магнитокалорических исследованиях в результате влияния электромагнитных помех на показания датчиков и относительно длительного времени отклика из-за тепловой инерции. Разработка бесконтактных оптических методов измерения МКЭ позволяет избежать определенного рода погрешностей, возникающих при измерении контактными термодатчиками.

Еще одним открытым вопросом является то, что материалы, в которых происходит фазовый переход первого рода, проявляют механическую нестабильность, хрупкость и склонность к разрушению после многочисленного термоциклирования из-за сопутствующего изменения объема в процессе перехода, что снижает их пригодность в качестве рабочего тела. В то же время материалы могут проявлять фазовую нестабильность из-за кластеризации, расслоения и сегрегации на нежелательные вторичные фазы, что ставит под угрозу оценку характеристик чистых фаз [13, 16].

Для решения отмеченных проблем к сплавам могут быть применены различные методы термомеханической обработки (прокатка, пластическая деформация кручением и всесторонняя изотермическая ковка и др.). Помимо этого, приложение внешнего давления может изменить температуру и ширину фазового перехода, а также вызвать усиление магнитокалорических свойств.

Немаловажную роль в исследовании магнитокалорических материалов играет теоретический аппарат. В последние годы наблюдается рост первопринципных вычислений и разработка моделей в рамках феноменологического и статистического подходов [21]. Их комбинация приобретает решающее значение и повышает предсказательную силу теоретических исследований, направленных на поиск оптимальных композиционных составов с наибольшим МКЭ, построение фазовых диаграмм, оценку фазовой стабильности материалов по отношению к процессам сегрегации, а также на выявление роли магнитной, структурной и электронной подсистемы в формировании МКЭ.

В настоящем выпуске журнала представлены работы ведущих научных групп из РФ, занимающихся разработкой новых и синтезом перспективных магнитокалорических материалов, экспериментальным и теоретическим исследованием их структуры и физических свойств, разработкой новых методов измерения их характеристик, прежде всего магнитокалорических свойств.

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В работе [24] представлен обзор современных бесконтактных оптических методов измерения МКЭ на примере таких известных магнитокалорических материалов, как Gd, сплав $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$, композиты на основе MnAs и $\text{LaFe}_{11.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Si}_{1.3}\text{H}_{1.6}$ и др. Показано, что использование оптических методов дает высокую точность измерения МКЭ одновременно с высоким быстродействием, что очень важно в экспериментах в сильных постоянных и импульсных магнитных полях.

В работе [25] сообщается о синтезе композитов на основе сплава $\text{LaFe}_{11.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Si}_{1.3}\text{H}_{1.6}$ и изучении их магнитокалорических свойств. Показано, что максимум адиабатического изменения температуры в чистом порошке сплава $\Delta T_{ad} = 3$ К при температуре $T_0 = 287$ К в режиме охлаждения. Для композитов максимальные значения МКЭ примерно в 2 раза ниже, чем в исходном сплаве. Однако за счет создания композитной структуры можно изменить температуру Кюри, а, следовательно, направленно смещать температуру, при которой наблюдается максимум МКЭ.

Автор работы [26] сообщает о возможном развитии обобщенной теории Ландау для фазовых переходов первого рода и предлагает простую модель, с помощью которой можно попытаться объяснить МКЭ. Общая идея работы состоит в том, чтобы провести объяснение поведения МКЭ в области переходов первого рода за счет фазового расслоения.

При адиабатическом размагничивании магнетиков в области температуры Кюри требуется отвод или подвод тепла, который при криогенных температурах осуществляется при помощи газовых и механических тепловых ключей. В случае механического теплового ключа возникает задача поиска новых криогенных механически стойких термоинтерфейсов. В работе [27] изучали контактное термическое сопротивление разъемного соединения в виде медной контактной пары с термоинтерфейсом из слоев графена. Методом нестационарного теплового потока определены значения контактного термического сопротивления разъемной контактной пары медь–графен–медь в диапазоне температур 15–150 К в магнит-

ном поле до 10 Тл. Полученные результаты могут быть использованы при создании криогенных магнитных рефрижераторов для сжижения различных газов.

Используя теорию функционала плотности и метод Монте-Карло, авторы [28] исследовали структурные, магнитные и термодинамические свойства сплавов Mn_2YSn ($Y = Sc, Ti$ и V) в зависимости от приложенного давления. Установлено, что для каждого из изученных соединений существуют два магнитных состояния с низким и высоким магнитным моментом при меньшем и большем объеме элементарной ячейки, которые разделены энергетическим барьером. Величина барьера зависит от приложенного внешнего давления. Две фазы становятся практически равными по энергии при определенном критическом давлении. Показано, что учет давления приводит к пониманию механизма повышения МКЭ в фазе с высоким магнитным моментом.

С помощью первопринципных методов в [29] изучали магнитные свойства и электронную структуру сплавов $FeRhSn_{1-x}Z_x$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$; $Z = Ge, Si, Sb$). Показано, что для всех сплавов энергетически выгодной является γ -фаза, за исключением сплава $FeRhSi$, для которого равновесной является β -фаза. Установлено, что добавление четвертого элемента в трехкомпонентный сплав позволяет смещать уровень Ферми и получать новые четырехкомпонентные сплавы со стопроцентной спиновой поляризацией. Показано, что большинство исследованных сплавов являются полуметаллическими ферромагнетиками.

В рамках теории функционала плотности в работе [30] исследовано влияние легирования Cu и Zn на магнитные и структурные свойства кубической и тетрагональной фазы сплава Гейслера $Ni_2Mn_{1.125}Ga_{0.875}$. Частичное замещение атомов Ga атомами Cu и Zn приводит к уменьшению разницы энергий между ферромагнитным и ферримагнитным состоянием кубической фазы и увеличению энергетического барьера между кубической и тетрагональной фазой, что косвенно указывает на рост температуры структурного перехода, наблюдаемого экспериментально. Показано, что температура Кюри тетрагональной фазы существенно уменьшается по сравнению с температурой Кюри кубической фазы с ростом содержания Cu и Zn за счет увеличения межподрешеточного антиферромагнитного взаимодействия между атомами Mn .

Авторы [31] изучали влияние всесторонней изотермическойковки на микроструктуру и мартенситное превращение в магнитокалорическом сплаве $Ni_{58}Mn_{18}Ga_{24}$. Продемонстрировано, что деформация ковкой приводит к трансформации исходной равноосной зеренной структуры. Анализ анизотропии термического расширения в об-

ласти мартенситного превращения показал, что наблюдается только ангармоническое изменение длины образца, что свидетельствует о низком уровне плотности дефектов и внутренних напряжений в сплаве $Ni_{58}Mn_{18}Ga_{24}$.

В работе [32] выполнены экспериментальные исследования магнитных и магнитокалорических свойств поликристаллических сплавов RCo_5 ($R = Gd, Tb, Dy, Ho$) в магнитном поле до 3 Тл. Установлено, что эти соединения обладают малой коэрцитивной силой, а их намагниченность выходит на насыщение уже в слабых полях. Показано, что магнитокалорический эффект в исследованных соединениях наблюдается в широком температурном диапазоне, а для интерметаллидов $TbCo_5$, $DyCo_5$, $HoCo_5$ имеется несколько областей существования МКЭ, сравнимых по величине эффекта. Наличие нескольких интервалов существования МКЭ обуславливается сложной картиной магнитных фазовых переходов в этих ферримагнитных соединениях.

В работе [33] проведено сравнительное исследование магнитокалорических характеристик редкоземельных магнетиков, содержащих водород $Gd-H$, $(Gd,R)Ni-H$ (R — редкоземельный металл), RCo_2-H со структурой фаз Лавеса, систем без водорода с общей формулой RTX ($T = Mn, Fe, Co$; $X = Si$), а также соединений типа $R_2(Fe,Al)_{17}$, которые имеют точку магнитной компенсации и демонстрируют знакопеременный МКЭ. Установлены основные закономерности поведения и выявлены специфические особенности формирования магнитокалорических свойств исследованных материалов в зависимости от их состава и структуры.

Авторы [34] изучали 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. Было показано, что в исследуемых сплавах реализуется гелимагнитное упорядочение, которое с ростом давления претерпевает качественные изменения от плавных безгистерезисных переходов 2-го рода до переходов 1-го рода, сопровождающихся появлением температурного гистерезиса и возрастанием МКЭ. На основе обменно-структурной модели представлено объяснение механизма барической трансформации магнитных и магнитокалорических свойств сплавов $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$.

В работе [35] изучали фазовую стабильность и устойчивость к сегрегации аустенитной и мартенситной фаз сплавов Гейслера $Ni_{2-x}Co_xMn_{1+y}Z_{1-y}$ ($x = 0, 0.25, 0.5$ и $y = 0, 0.25, 0.5, 0.75$; $Z = Ga, In, Sb, Sn$) с различным типом магнитного упорядочения с помощью первопринципных расчетов.

Показано, что стабильность демонстрируют только сплавы $\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{MnGa}$ и Ni_2MnGa в кубической и тетрагональной структурах с ферромагнитным упорядочением, соответственно, а также Ni_2Mn_2 в тетрагональной структуре с шахматным и послойным антиферромагнитным упорядочением. Для данных составов показано наличие нулевой энергии выпуклой оболочки и отсутствие реакций с положительной энергией декомпозиции. Остальные соединения представляются метастабильными как из-за наличия устойчивых реакций с отрицательной энергией декомпозиции, так и вследствие реакций распада с положительной энергией декомпозиции. Число реакций распада возрастает с ростом химического беспорядка, т.е. отклонения от стехиометрии.

Авторы [36] экспериментально исследовали МКЭ, тепловое расширение и магнитоstriction в сплавах $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ ($x = 0.003, 0.006$) в магнитных полях до 8 Тл. Обнаружено, что с ростом концентрации железа происходит смещение температур максимума МКЭ и магнитоstriction, а также минимума на температурной зависимости теплового расширения, в сторону низких температур. При этом значения всех измеренных характеристик уменьшаются. Авторы заключают, что легирование Fe может приводить к структурным деформациям в сплавах $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$, что в свою очередь вызывает обнаруженные изменения в исследуемых свойствах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, магнитное охлаждение является активной областью экспериментальных и теоретических исследований. Актуальны поиски новых магнитокалорических материалов, разработка методик исследований магнитных и магнитокалорических свойств, увеличение точности измерений температуры материалов, создание адиабатических условий, а также разработка теоретических подходов к описанию магнитокалорического эффекта.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственных заданий FUMM-2022-0003 (тема “Спин” Г.р. № 122021000036-3) и FEGG-2020-0012 (075-01493-23-00 Г.р. № 120070890015-5). Один из авторов (В.В.М.) благодарит Уральский федеральный университет за поддержку (программа “Приоритет-2030”).

Нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tassou S., Ge Y.* 20 – Reduction of refrigeration energy consumption and environmental impacts in food retailing // *Handbook of Water and Energy Management in Food Processing*. 2008. P. 585–611.
2. *Isaac M., Van Vuuren D.P.* Modeling global residential sector energy demand for heating and air conditioning in the context of climate change // *Energy Policy*. 2009. V. 37. P. 507–521.
3. *Tassou S.A., Lewis J.S., Ge Y.T., Hadaway A., Chaer I.* A review of emerging technologies for food refrigeration applications // *Appl. Therm. Eng.* 2010. V. 30. P. 263–276.
4. *Smith C.B., Parmenter K.E.* Energy analysis / *Energy Management Principles*. 2nd ed., edited by C.B. Smith, K.E. Parmenter. Oxford: Elsevier, 2016. P. 95–123.
5. *Pecharsky V.K., Gschneidner Jr. K.A.* Tunable magnetic regenerator alloys with a giant magnetocaloric effect for magnetic refrigeration from 20 to 290 K // *Appl. Phys. Lett.* 1997. V. 70. № 24. P. 3299–3301.
6. *Yu B.F., Gao Q., Zhang B., Meng X.Z., Chen Z.* Review on research of room temperature magnetic refrigeration // *Int. J. Refrig.* 2003. V. 26. № 6. P. 622–636.
7. *Tishin A.M., Spichkin Y.I.* The magnetocaloric effect and its applications. Series in Condensed Matter Physics // IOP Publishing: Bristol and Philadelphia, 2003.
8. *Gschneidner Jr. K.A., Pecharsky V.K., Tsokol A.O.* Recent developments in magnetocaloric materials // *Rep. Prog. Phys.* 2005. V. 68. № 6. P. 1479–1539.
9. *Gschneidner Jr. K.A., Pecharsky V.K.* Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects // *Int. J. Refrig.* 2008. V. 31. № 6. P. 945–961.
10. *Gutfleisch O., Willard M.A., Brück E., Chen C.H., Sankar S., Liu J.P.* Magnetic materials and devices for the 21st century: stronger, lighter, and more energy efficient // *Advanced Mater.* 2011. V. 23. P. 821–842.
11. *Buchelnikov V.D., Sokolovskiy V.V.* Magnetocaloric effect in Ni–Mn–X (X = Ga, In, Sn, Sb) Heusler alloys // *Phys. Met. Metal.* 2011. V. 112. № 7. P. 633–665.
12. *Sandeman K.G.* Magnetocaloric materials: The search for new systems // *Scr. Mater.* 2012. V. 67. № 6. P. 566–571.
13. *Gutfleisch O., Gottschall T., Fries M., Benke D., Radulov I., Skokov K.P., Wende H., Gruner M., Acet M., Entel P., Farle M.* Mastering hysteresis in magnetocaloric materials // *Philos. Trans. Royal Soc. A: Math. Phys. Eng.* 2016. V. 374. № 2074. P. 20150308–21.
14. *Lyubina J.* Magnetocaloric materials for energy efficient cooling // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2017. V. 50. № 5. P. 053002.
15. *Franco V., Blázquez J.S., Ipus J.J., Law J.Y., Moreno-Ramírez L.M., Conde A.* Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices // *Prog. Mater. Sci.* 2018. V. 93. P. 112–232.
16. *Scheibel F., Gottschall T., Taubel A., Fries M., Skokov K.P., Terwey A., Keune W., Ollefs K., Wende H., Farle M., Acet M., Gutfleisch O., Gruner M.E.* Hysteresis design of magnetocaloric materials – From basic mechanisms to applications // *Energy Technol.* 2018. V. 6. № 8. P. 1397–1428.
17. *Zarkevich N., Zverev V.I.* Viable materials with a giant magnetocaloric effect // *Crystals*. 2020. V. 10. P. 815.
18. *Kitanovski A.* Energy Applications of Magnetocaloric Materials // *Adv. Energy Mater.* 2020. V. 10. P. 1903741.

19. *Kitanovsky A.* Applications of Magnetocaloric Materials // *Encyclopedia of Smart Mater.* 2022. V. 5. P. 418.
20. *Khovaylo V.V., Taskaev S.V.* Magnetic Refrigeration: From Theory to Applications / *Encyclopedia of Smart Mater.* Oxford: Elsevier, 2022. P. 407–417.
21. *Соколовский В.В., Мирошкина О.Н., Бучельников В.Д.* Обзор современных теоретических методов исследования магнитокалорических материалов // *ФММ.* 2022. Т. 123. № 4. С. 344–402.
22. *Law J.Y., Moreno-Ramírez L.M., Díaz-García A., Franco V.* Current perspective in magnetocaloric materials research // *J. Appl. Phys.* 2023. V. 133. P. 040903.
23. *Khovaylo V.V., Skokov K.P., Koshkid'ko Yu.S., Koledov V.V., Shavrov V.G., Buchelnikov V.D., Taskaev S.V., Miki H., Takagi T., Vasiliev A.N.* Adiabatic temperature change at first-order magnetic phase transitions: $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ as a case study // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 78. P. 060403(R).
24. *Каманцев А.П., Амиров А.А., Юсупов Д.М., Бутвина Л.Н., Кошкидько Ю.С., Головчан А.В., Вальков В.И., Алиев А.М., Коледов В.В., Шавров В.Г.* Современные бесконтактные оптические методы измерения магнитокалорического эффекта // *ФММ.* 2023. Т. 124. № 11. С. 1025–1043.
25. *Каманцев А.П., Амиров А.А., Юсупов Д.М., Головчан А.В., Ковалёв О.Е., Комлев А.С., Алиев А.М.* Магнитокалорический эффект в композитах на основе $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}\text{H}$: эксперимент и теория // *ФММ.* 2023. Т. 124. № 11. С. 1074–1085.
26. *Игошев П.А.* Магнитокалорический эффект и фазовое расслоение: теория и перспективы // *ФММ.* 2023. Т. 124. № 11. С. 1065–1073.
27. *Колесов К.А., Маширов А.В., Иржак А.В., Чичков М.В., Сафрутина Е.Ф., Киселев Д.А., Кузнецов А.С., Белова О.В., Коледов В.В., Шавров В.Г.* Контактное термосопротивление медной контактной пары с графеновым термоинтерфейсом в магнитных полях до 10 Тл // *ФММ.* 2023. Т. 124. № 11. С. 1058–1064.
28. *Соколовский В.В., Загребин М.А., Бучельников В.Д.* Магнитокалорический эффект сплавов Mn_2YSn ($Y = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}$) // *ФММ.* 2023. Т. 124. № 11. С. 1122–1128.
29. *Павлухина О.О., Соколовский В.В., Бучельников В.Д.* Электронная структура и магнитные свойства сплавов $\text{FeRhSn}_{1-x}\text{Z}_x$ ($Z = \text{Ge}, \text{Si}, \text{Sb}$): исследование из первых принципов // *ФММ.* 2023. Т. 124. № 11. С. 1102–1107.
30. *Соколовский В.В., Бучельников В.Д.* Влияние частичного замещения Ga на структурные и магнитные свойства сплавов Гейслера Ni-Mn-Ga // *ФММ.* 2023. Т. 124. № 11. С. 1108–1116.
31. *Мусабилов И.И., Гайфуллин Р.Ю., Сафаров И.М., Галеев Р.М., Афоничев Д.Д., Кирилюк К.К., Коледов В.В., Маширов А.В., Мулюков Р.Р.* Структура и мартенситное превращение деформированных сплавов системы Ni-Mn-Ga // *ФММ.* 2023. Т. 124. № 11. С. 1129–1136.
32. *Утарбекова М.В., Ориулевич М.А., Батаев Д.С., Фазлитдинова А.Г., Таскаев С.В.* Магнитокалорический эффект в сплавах RCO_5 ($R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) // *ФММ.* 2023. Т. 124. № 11. С. 1086–1092.
33. *Панкратов Н.Ю., Терёшина И.С., Никитин С.А.* Магнитокалорический эффект в редкоземельных магнетиках // *ФММ.* 2023. Т. 124. № 11. С. 1093–1101.
34. *Вальков В.И., Головчан А.В., Грибанов И.Ф., Андрейченко Е.П., Ковалев О.Е., Митюк В.И., Маширов А.В.* Барическая трансформация характера магнитного упорядочения и магнитокалорических свойств в системе $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ // *ФММ.* 2023. Т. 124. № 11. С. 1044–1050.
35. *Ерагер К.Р., Соколовский В.В., Бучельников В.Д., Гамзатов А.Г., Алиев А.М.* Фазовая стабильность сплавов Гейслера $\text{Ni}(\text{Co})-\text{Mn}-\text{Z}$ ($Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sb}, \text{Sn}$) // *ФММ.* 2023. Т. 124. № 11. С. 1137–1144.
36. *Гаджиев А.Б., Алиев А.М., Гамзатов А.Г., Ханов Л.Н., Митюк В.И., Говор Г.А.* Магнитострикция и магнитокалорический эффект в сплавах $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ // *ФММ.* 2023. Т. 124. № 11. С. 1117–1121.

Modern Magnetocaloric Materials: Existing Problems and Research Prospects

V. V. Sokolovskiy¹, M. A. Zagrebin¹, V. D. Buchelnikov¹, and V. V. Marchenkov^{2, 3, *}

¹ Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, 454001 Russia

² Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia

³ Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002 Russia

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

Abstract—A brief review of works related to a new and promising direction — magnetic cooling technology based on the magnetocaloric effect (MCE) is presented. The essence of the effect and the main publications related to this area are briefly considered. The materials in which the MCE is observed are reported and the corresponding diagrams of the main publications on the MCE for the last 5 years are presented. The latest results of research by Russian scientists working in this field are presented.

Keywords: magnetic cooling technology, magnetocaloric effect, magnetic and magnetothermal properties, phase transitions

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.638.5

СОВРЕМЕННЫЕ БЕСКОНТАКТНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

© 2023 г. А. П. Каманцев^{а, *}, А. А. Амиров^б, Д. М. Юсупов^б, Л. Н. Бутвина^с, Ю. С. Кошкидько^д,
А. В. Головчан^{а, е}, В. И. Вальков^е, А. М. Алиев^б, В. В. Коледов^а, В. Г. Шавров^а

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

^бИнститут физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, ул. М. Ярагского, 94, Махачкала, 367003 Россия

^сИнститут общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Научный центр волоконной оптики им. Е.М. Дианова,
ул. Вавилова, 38, Москва, 119333 Россия

^дИнститут низких температур и структурных исследований им. В. Тшебятковского ПАН,
ул. Окульна, 2, Вроцлав, 50-422 Польша

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

*e-mail: kaman4@gmail.com

Поступила в редакцию 18.06.2023 г.

После доработки 09.08.2023 г.

Принята к публикации 14.08.2023 г.

Большой проблемой в магнитных и, в частности, магнитокалорических исследованиях является точное измерение температуры материалов, особенно в сильных импульсных и переменных магнитных полях. Недостатками используемых контактных датчиков температуры (микротермопар и пленочных терморезисторов) являются: (1) влияние электромагнитных помех на их показания, пропорциональное производной магнитного поля по времени, (2) их относительно длительное время отклика из-за тепловой инерции, (3) невозможность точного измерения температуры тонких и микроструктурированных образцов. Описанных трудностей можно избежать, используя бесконтактные оптические методы измерения температуры магнетиков в сильных магнитных полях. В настоящем обзоре дается описание современных бесконтактных оптических методов измерения магнитокалорического эффекта на примере известных материалов, приводится сравнительный анализ основных характеристик данных методов, таких как: максимальное магнитное поле, частота дискретизации, постоянная времени и спектральный диапазон детектора, погрешность и разрешение по температуре.

Ключевые слова: магнитокалорический эффект, бесконтактное измерение температуры, оптические методы, сильные магнитные поля, магнитоструктурные фазовые переходы

DOI: 10.31857/S0015323023601083, **EDN:** FSZCUW

ВВЕДЕНИЕ

Потребность в применении сильных магнитных полей наблюдается почти во всех областях физики: в физике твердого тела и высоких энергий, геофизике и биофизике. Использование сильных магнитных полей в физическом эксперименте позволяет лучше разобраться в тонких деталях физических явлений, сопровождающих процессы намагничивания твердого тела [1], глубже понять и изучить свойства материалов с магнитными фазовыми переходами (ФП). Несмотря на длительную историю как теоретических [2–5], так и экспериментальных [6–8] исследований твердотельных магнитных материалов с ФП, прямые экспериментальные методы исследования их тепловых свойств в сильных

магнитных полях остаются актуальными и на сегодняшний день.

В настоящее время во всем мире ведется активная разработка технологии магнитного охлаждения на основе твердотельных магнитных материалов с магнитными ФП, которые обладают высокими значениями магнитокалорического эффекта (МКЭ). Данный эффект заключается в изменении температуры магнетика при его адиабатическом намагничивании, или же изменении энтропии при его намагничивании в изотермических условиях [6–8]. Технология магнитного охлаждения основана на термодинамических циклах перекачки тепла при воздействии переменных магнитных полей. Интерес к энергоэффективной технологии магнитного охлаждения породил большое количество исследовательских работ и дал толчок

к созданию новых материалов с магнитными ФП [6–11]. Интерес к использованию сильных импульсных магнитных полей (СИМП) для исследования магнитокалорических свойств материалов с ФП возник сравнительно давно [12–14], что связано с возможностью создания адиабатических условий во время измерения, за счет короткого времени импульса магнитного поля. В последнее время увеличилось количество подобных исследований, начиная с 2010 г. в литературе появился целый ряд работ по прямым измерениям МКЭ в СИМП величиной до 620 кЭ и длительностью импульса порядка 1–10 мс [15–28]. Точное измерение температуры материалов в СИМП является проблемой, а прогресс в исследованиях затруднен из-за отсутствия стандартных методов измерения температуры на таких коротких временных интервалах в условиях сильных электромагнитных помех.

Для измерения адиабатического изменения температуры образцов в СИМП экспериментаторы используют различные типы датчиков температуры: терморезисторы Сегнох и RuO_2 [15], терморезисторы из золотой пленки [16–19], микротермопары с толщиной проводов 25 мкм [20–28]. Основным недостатком всех перечисленных контактных термодатчиков является воздействие электромагнитных помех на их показания, в том числе пропорциональные производной магнитного поля по времени (dB/dt). Влияние такой помехи (dB/dt) удастся учесть только при обработке полученных экспериментальных результатов. Следует отметить, что еще не создана общая теория расчета такого рода погрешности, но ряд экспериментальных работ [29–33] дает общую информацию для минимизации погрешности, обусловленной влиянием магнитного поля на термодатчики при прямых измерениях.

Еще одним недостатком перечисленных методов измерения температуры, несмотря на микронные размеры термодатчиков, является длительное (по сравнению с длительностью магнитного импульса) время отклика — порядка 1 мс — вследствие их тепловой инерции. Например, одним из путей создания низкоинерционных термопар является их изготовление из проводов субмикронных размеров, тогда время отклика может достигать 1 мкс [34]. Кроме того, при контактных измерениях необходимо использование достаточно больших, по сравнению с термодатчиками, образцов, чтобы избежать влияния термодатчика на образец, которое может проявляться как отвод/приток тепла или электрического потенциала через термодатчик, либо химическое воздействие. В этом случае точное измерение МКЭ в образцах в форме тонких пластин, фольг и лент, микроструктурированных или композитных материалах в сильных магнитных полях физически невозможно.

Всех описанных выше трудностей при измерении МКЭ можно избежать, если применять бесконтактные оптические методы измерения температуры [35–48]. Кратко обозначим известные методы по типу приемного устройства или использованному эффекту: термобатарея [35], микраж-эффект [36–38], ИК-термография [39–42], модуляционная ИК-термометрия [43–45], ИК волоконно-оптический датчик температуры (ВОДТ) [46–48]. Обычно бесконтактные оптические методы измерения МКЭ применяются в магнитных полях до 20 кЭ, так как их использование в СИМП затруднено, однако особенности ВОДТ позволяют его использование в более сильных полях. Испытания ВОДТ проводили в СИМП до 130 кЭ, что было представлено в работах [46–48].

Каждый бесконтактный оптический метод измерения МКЭ обладает своими достоинствами и недостатками, поэтому мы обсудим основные физические принципы их работы и проведем сравнение их основных характеристик, важных в прямом эксперименте:

- максимальное магнитное поле, кЭ;
- частота дискретизации, кГц;
- постоянная времени детектора, мкс;
- спектральный диапазон детектора, мкм;
- погрешность измерения температуры, К;
- разрешение по температуре, мК.

ВОЛОКОННО-ОПТИЧЕСКИЙ ДАТЧИК ТЕМПЕРАТУРЫ

Устройство и физический принцип работы ВОДТ

Первый прототип ВОДТ на основе ИК-многомодового световода был представлен в работе [49]. В дальнейшем авторами был разработан новый метод бесконтактного оптического измерения температуры функциональных материалов с ФП для изучения их свойств в СИМП (рис. 1). Система для измерения МКЭ в СИМП создана на основе оптического волокна среднего ИК-диапазона 5–14 мкм, изготовленного из кристаллов галогенидов серебра $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ($0 < x < 1$) методом экструзии через фильеру [49–53]. Детектором ИК-излучения в системе является узкозонный полупроводниковый фоторезистор из CdHgTe [54, 55]. Данная система хорошо защищена от влияния электромагнитных помех и обладает высоким быстродействием на уровне 10^{-6} с [46–48]. Схема устройства измерительной системы показана на рис. 1а, а принцип ее работы заключается в следующем. К образцу исследуемого магнитного материала, расположенного в рабочей области импульсного магнита, на расстоянии ~ 1 мм подводится торец световода (врезка, рис. 2а), длиной 1.5–3 м, который позволяет осуществить передачу теплового излучения в диапазоне длин волн 5–

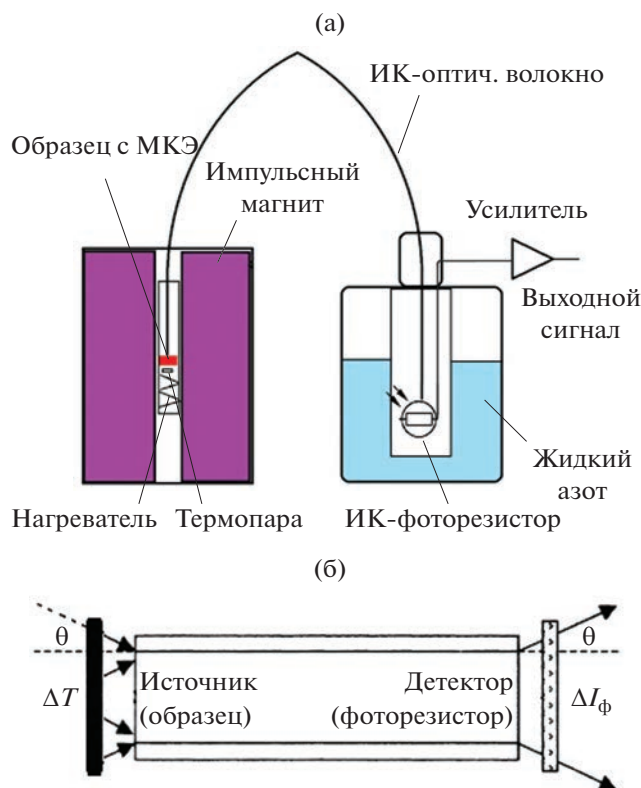


Рис. 1. (а) Схема устройства системы для измерения МКЭ с помощью ВОДТ в СИМП. (б) Расположение источника излучения (образца) и детектора (фоторезистора) относительно световода, θ – угол ввода излучения в световод.

14 мкм от источника (образца) к детектору ИК-излучения (фоторезистору), охлаждаемому жидким азотом (77.4 К) и подключенному к схеме усиления сигналов. Фоторезистор обеспечивает прием ИК-излучения от световода в том же диапазоне длин волн (рис. 2б), а постоянная времени фоторезистора составляет не более 1 мкс. Электрический сигнал с фоторезистора поступает в предусилитель и передается на АЦП с частотой развертки 1 МГц на канал. Также в системе используется дополнительный датчик температуры (термопара типа Т) для предварительной калибровки ВОДТ и для контроля начальной температуры образца в ходе экспериментов в СИМП (рис. 1а).

Излучаемая мощность Φ с единицы поверхности источника (образца) задается согласно закону Стефана–Больцмана [56]. Присутствие вблизи источника другого тела (окружающей среды) с температурой, отличной от абсолютного нуля, приводит к поглощению мощности источником. Кроме того, для поглощения излучения реальным веществом (а не абсолютно черным телом) также необходимо брать в расчет константу излу-

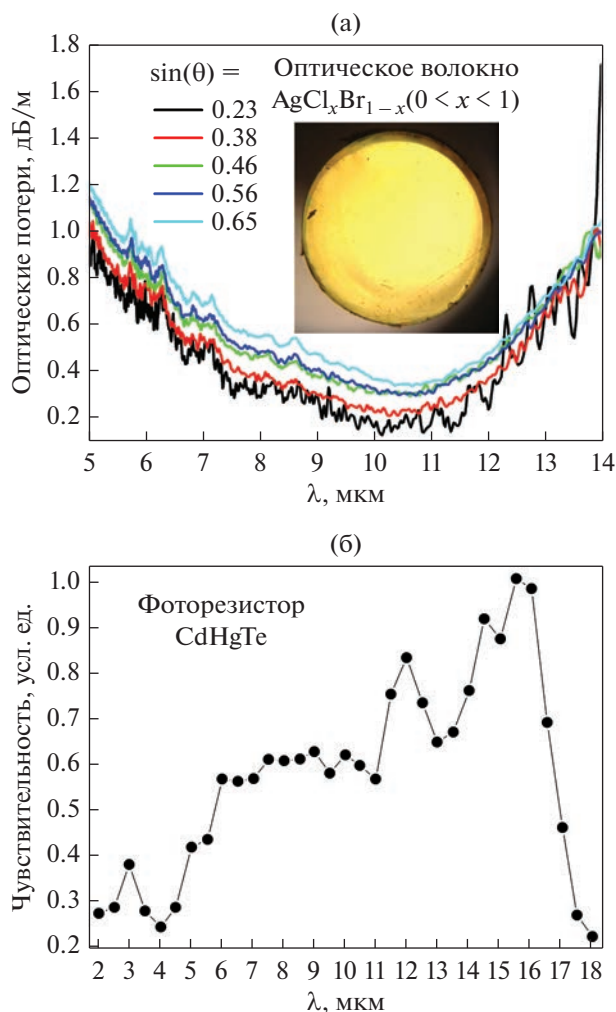


Рис. 2. (а) Зависимость оптических потерь в многомодовом оболочечном световоде из $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ($x = 0.25$ для сердцевины, $x = 0.5$ для оболочки) от длины волны λ теплового излучения для разных числовых апертур. Во врезке: торец такого световода диаметром 1 мм. (б) Чувствительность фоторезистора CdHgTe , используемого в качестве детектора, на разных длинах волн λ теплового излучения.

чательной способности r . Тогда полную излучаемую мощность можно представить как

$$\Phi = r\sigma_0(T^4 - T_{\text{amb}}^4), \quad (1)$$

где r – излучательная способность образца; $\sigma_0 = 5.670 \times 10^{-8} \text{ Вт м}^{-2} \text{ К}^{-4}$ – постоянная Стефана–Больцмана, T – абсолютная температура образца, T_{amb} – абсолютная температура окружающей среды. Излучательная способность r определяется при предварительной градуировке системы, так как индивидуальна для каждого образца.

Импульсное магнитное поле приводит к адиабатическому изменению температуры образца от начальной T_0 на величину ΔT , изменяя излучаемую мощность на величину $\Delta\Phi$. Относительное измене-

ние температуры в таких экспериментах составляет порядка: $\Delta T/T_0 = 10/300 \text{ К} \times 100\% = 3.3\%$, т.е. является малым. Тогда можно считать, что изменение мощности теплового излучения поверхности образца $\Delta\Phi$ будет пропорционально адиабатическому изменению температуры образца ΔT в магнитном поле: $\Delta\Phi \sim \Delta T$.

С некоторыми потерями, зависящими от материала световода и его длины [57], излучаемая образцом дополнительная мощность будет передана по световоду и попадет на поверхность детектора — фоторезистора (рис. 1б), что вызовет в нем изменение фототока ΔI_Φ . Известно, что проводимость фотосопротивлений зависит от приложенного напряжения и от освещенности [58]. При сравнительно небольших освещенностях поведение фотосопротивлений подчиняется закону Ома, т.е. при постоянной освещенности сила тока, проходящего через сопротивление, пропорциональна приложенному напряжению. Величина фототока при малых освещенностях, если напряжение питания постоянно, растет пропорционально освещенности (при дальнейшем увеличении освещенности наступает явление насыщения и прямая пропорциональность нарушается). Используемый узкозонный фоторезистор из CdHgTe осуществляет прием ИК-излучения в том же диапазоне длин волн, в котором пропускает световод (рис. 2б), тогда изменение фототока ΔI_Φ в фоторезисторе будет пропорционально изменению мощности теплового излучения $\Delta\Phi$ поверхности образца: $\Delta I_\Phi \sim \Delta\Phi$.

Таким образом (с некоторыми допущениями) можно утверждать, что изменение фототока в фоторезисторе ΔI_Φ будет пропорционально адиабатическому изменению температуры образца ΔT в магнитном поле (рис. 1б):

$$\Delta I_\Phi \sim \Delta T. \quad (2)$$

Закон смещения Вина устанавливает зависимость длины волны λ_p , на которой спектральная плотность потока излучения черного тела достигает своего максимума, от температуры черного тела:

$$\lambda_p = b/T, \quad (3)$$

где $b = 2898 \text{ мкм} \times \text{К}$ — константа, имеющая численное значение. Согласно этому закону, длина волны излучения λ_p , при которой энергия излучения абсолютно черного тела максимальна, обратно пропорциональна абсолютной температуре тела T [56].

Эксперименты с использованием ВОДТ проводили при комнатной температуре (296 К), где, согласно (3), $\lambda_p = 9.8 \text{ мкм}$. В данном диапазоне длин волн световод показывает наименьшие потери мощности (рис. 2а), а фоторезистор — среднюю чувствительность (рис. 2б).

Материал $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$ с содержанием молярной доли теллурида кадмия $\text{CdTe } x \approx 0.2$ в настоящее время является базовым материалом для изготовления фотоприемников ИК-излучения, фоточувствительных в окне прозрачности земной атмосферы 8–14 мкм. В отличие от монокристаллических полупроводников Ge, Si, легированных различными примесями (Ge:Hg, Si:Ga, Si:B и др.) и требующими глубокого охлаждения до температур “водородного” и “гелиевого” уровней, $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ обладает собственной проводимостью при охлаждении не ниже 80 К [59].

Использованный в системе фоторезистор обладал следующими характеристиками:

- (1) Размер чувствительной площадки $1 \times 1 \text{ мм}$ (меандр шириной 230 мкм, 4 колена).
- (2) Темновое сопротивление — 400 Ом, рабочий ток смещения — 10 мА.
- (3) Удельная обнаружительная способность на длине волны максимальной чувствительности при частоте измерений 10 кГц — $2.3 \times 10^{10} \text{ Вт}^{-1} \text{ см Гц}^{1/2}$ (при апертуре $\theta = 40^\circ$).
- (4) Вольтовая чувствительность — 2000 В/Вт.
- (5) Постоянная времени — $\tau \leq 1 \text{ мкс}$.

Перед экспериментами в магнитном поле производили градуировку ВОДТ (без усилителя сигнала) путем измерения температуры на тонкой полупроводниковой пленке, на которую импульсно подавали электрический ток. Эталоном термодатчиком был миниатюрный платиновый терморезистор РТ–100. На рис. 3а представлены сигналы с терморезистора и ВОДТ, полученные при низкой частоте АЦП $\nu_f = 32 \text{ Гц}$. Можно видеть, что сигнал с РТ–100 запаздывает и не имеет достаточной глубины по сравнению с ВОДТ, т.е. терморезистор обладает значительной тепловой инерцией по сравнению с ВОДТ.

Непосредственно перед каждым экспериментом в СИМП проводится калибровка ВОДТ на конкретном исследуемом образце с помощью термопары типа Т (медь—константан) в относительно слабых магнитных полях постоянных магнитов. Такая термопара с толщиной проводов 60 мкм, приваривается к обратной стороне образца электродуговой сваркой и также в дальнейшем служит для контроля начальной температуры образца (на схеме, рис. 1а). Пример калибровки ВОДТ на образце Gd [47] при температуре вблизи точки Кюри ($T_C = 293 \text{ К}$) в магнитном поле $H = 5 \text{ кЭ}$ представлен на рис. 3б.

Видно, что термопара обладает значительной тепловой инерцией по сравнению с ВОДТ, а погрешность измерения температуры с помощью ВОДТ составляет 0.1 К. Для повышения уровня сигнала термопары в системе используется усилитель AD8495 (5 мВ/К) с компенсацией потенциала холодного спая, а для сигнала ВОДТ — спе-

циальный предусилитель (с усилением в 50 раз) на основе двух низкошумных ($1 \text{ нВ}/\sqrt{\text{Гц}}$) инструментальных усилителей AD8429ARZ, выдающий выходной сигнал на уровне $\sim 1.5 \text{ мВ/К}$. Для записи сигналов на компьютер использовали 14-битный АЦП L-Card E20-10 с полосой пропускания 0–3.5 МГц и частотой дискретизации $f = 1 \text{ МГц}$ на канал. В данной конфигурации разрешение ВОДТ по температуре достигает значения в 15 мК.

Сравнение результатов измерения МКЭ с помощью ВОДТ и микротермопары

Соединения на основе Mn представляют большую группу магнитокалорических материалов с высоким потенциалом для использования в технологии магнитного охлаждения [60]. Одним из наиболее ярких представителей этого класса соединений является MnAs с магнитоструктурным ФП 1-го рода вблизи комнатной температуры [61]. Монокристаллические образцы MnAs являются хрупкими и довольно быстро разрушаются при термоциклировании и периодическом воздействии магнитного поля вблизи ФП, поэтому исследования в СИМП до 40 кЭ выполняли на специально созданных образцах композитного материала (КМ) на основе MnAs [46]. Измерения МКЭ в данном материале выполняли с помощью ВОДТ в Донецком физико-техническом институте им. А.А. Галкина, г. Донецк (ДонФТИ) [46] и дифференциальной микротермопары с толщиной проводов 25 мкм (метод подробно описан в [24–28]) в Центре им. Гельмгольца Дрезден–Росендорф, г. Дрезден (ЦГДР) при близких начальных температурах. Используемые соленоиды отличались между собой прежде всего длительностью импульса. Профили магнитных импульсов в данных соленоидах представлены на (рис. 4а, 4б): в ЦГДР (темно-серый фон) время нарастания поля до максимума составляет 13 мс, а далее оно спадает до нуля в течение $\sim 100 \text{ мс}$; в ДонФТИ (светло-серый фон) поле нарастает до максимума за 4 мс, а затем спадает до нуля за 5 мс, и имеет обратную полуволну величиной до 15 кЭ. Таким образом, в экспериментах в ДонФТИ магнитное поле нарастало примерно в 3 раза быстрее, а спадало в 20 раз быстрее, чем в экспериментах в ЦГДР, что следует учитывать при сравнении результатов измерений МКЭ, полученных разными методами.

На рис. 4а, 4б приведены временные зависимости изменения магнитного поля в разных импульсных соленоидах: ЦГДР и ДонФТИ, а также соответствующие им временные зависимости МКЭ на микротермопаре и ВОДТ. На рис. 4а приведены временные зависимости МКЭ, полученные при последовательном нагреве образца КМ на основе MnAs, полученные с ВОДТ при $T_0 = 318.5 \text{ К}$ и с микротермопары при $T_0 = 318.4 \text{ К}$. На рис. 4б приведены аналогичные зависимости

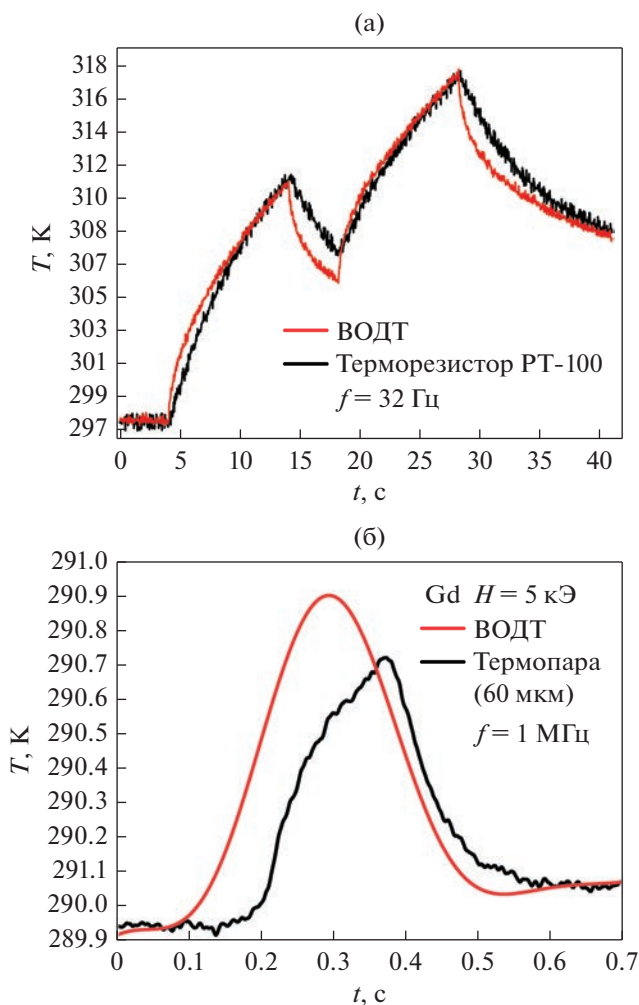


Рис. 3. (а) Изменение температуры тонкой полупроводниковой пленки, подвергнутой импульсному нагреву электрическим током. Черная кривая – данные с PT-100, красная кривая – данные с ВОДТ без усилителя сигнала. Частота дискретизации АЦП $f = 32 \text{ Гц}$. (б) Изменение температуры образца Gd в магнитном поле 5 кЭ вблизи температуры ФП. Черная кривая – данные с термопары с усилителем AD8495, красная кривая – данные с ВОДТ со специальным усилителем сигнала. Частота дискретизации АЦП $f = 1 \text{ МГц}$.

при охлаждении образца: с ВОДТ при $T_0 = 314.5 \text{ К}$ и с микротермопары при $T_0 = 314.4 \text{ К}$. На этих рисунках хорошо видно, что в экспериментах с ВОДТ пик изменения температуры практически совпадает с пиком магнитного поля – выявленная задержка составляет всего $\sim 1 \text{ мс}$, а в экспериментах с микротермопарой – температура отстает от поля на $\sim 15 \text{ мс}$. Такая задержка объясняется большим тепловым сопротивлением между микротермопарой и частицами MnAs. Дело в том, что МКЭ возникает внутри частиц чистого MnAs (наполнителя), и тепло от частиц должно проходить через границы из полимера (связующего), который обладает плохой теплопроводностью, по

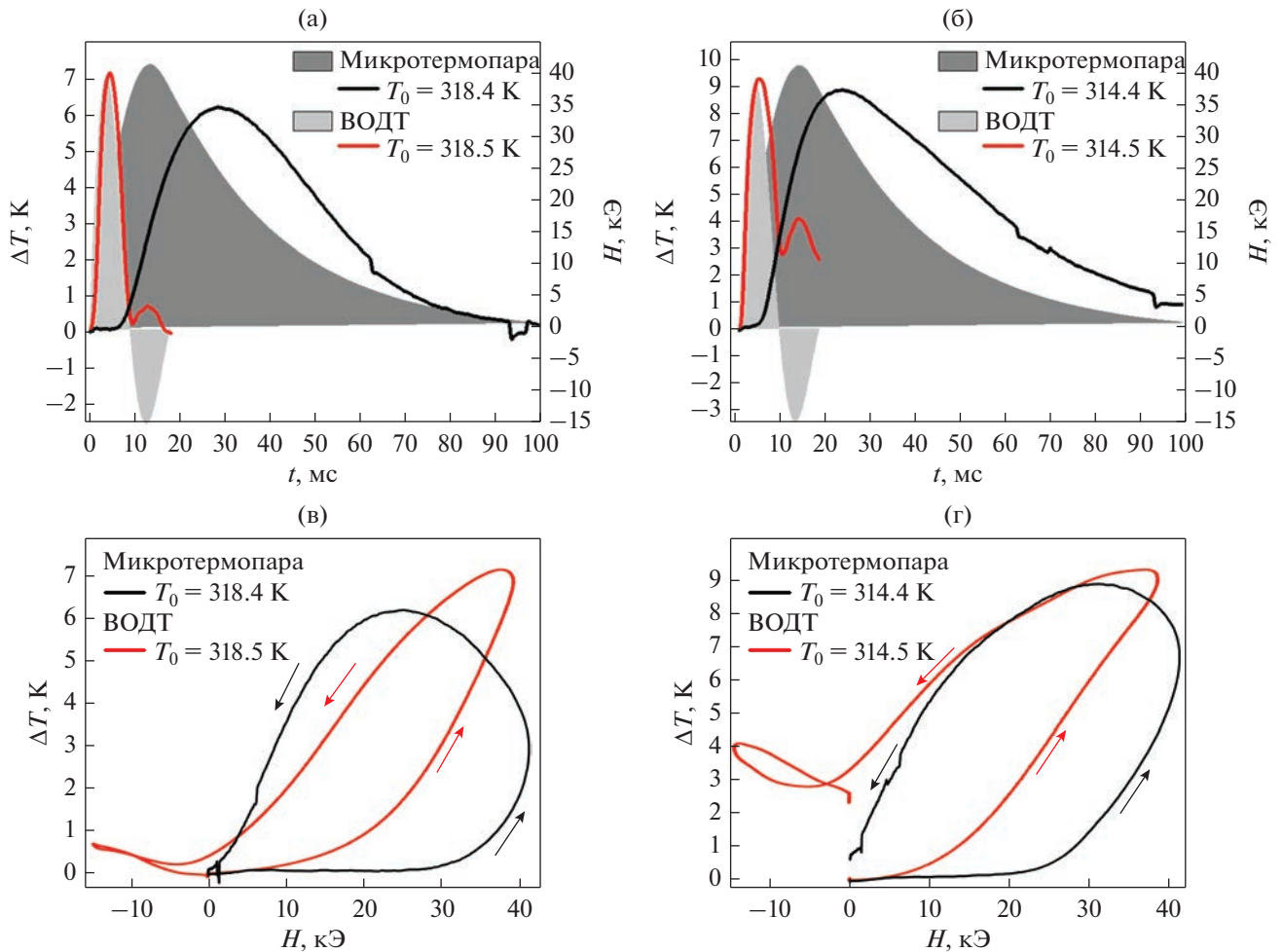


Рис. 4. Временные зависимости МКЭ в образце КМ на основе МпАс в импульсных магнитных полях до 40 кЭ: красная кривая — измерено с помощью ВОДТ, черная кривая — измерено микротермопарой при (а) нагреве $T_0 = 318.5$ К и (б) охлаждении $T_0 = 314.5$ К. Временные профили магнитных импульсов отмечены серым. (в), (г) — соответствующие магнитопольные зависимости МКЭ при нагреве и охлаждении.

сравнению с металлическими соединениями. Схематически эта ситуация представлена на рис. 5.

Максимальные значения МКЭ получены с помощью ВОДТ: $\Delta T = 7.2$ К при нагреве $T_0 = 318.5$ К,

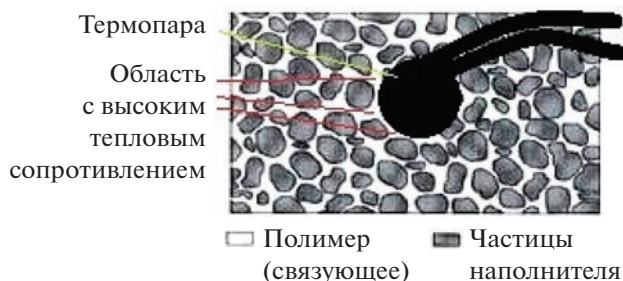


Рис. 5. Схематически — измерение МКЭ на поверхности композитного образца с помощью микротермопары. Белые области — связующий материал, серые области — частицы наполнителя.

и $\Delta T = 9.4$ К при охлаждении $T_0 = 314.5$ К и представлены на рис. 4а, 4б соответственно. Для данных экспериментов построены также полевые зависимости (рис. 4в, 4г). Обращает на себя внимание то, что при последовательном нагреве МКЭ обратим (рис. 4в) — после окончания магнитного импульса температура образца возвращается к начальному значению. МКЭ, измеренный после охлаждения до начальной температуры $T_0 = 314.5$ К, необратим (рис. 4г), так как конечная температура образца выше начальной. Причиной необратимости МКЭ в данном случае является температурный и полевой гистерезис магнитоупорядочивания 1-го рода [27].

Для сравнения на рис. 6 представлены результаты измерений МКЭ в образце КМ на основе МпАс в импульсных магнитных полях до 40 кЭ, полученные при близких начальных температурах с помощью ВОДТ и микротермопары при нагреве и при охлаждении. Из рисунка видно, что в

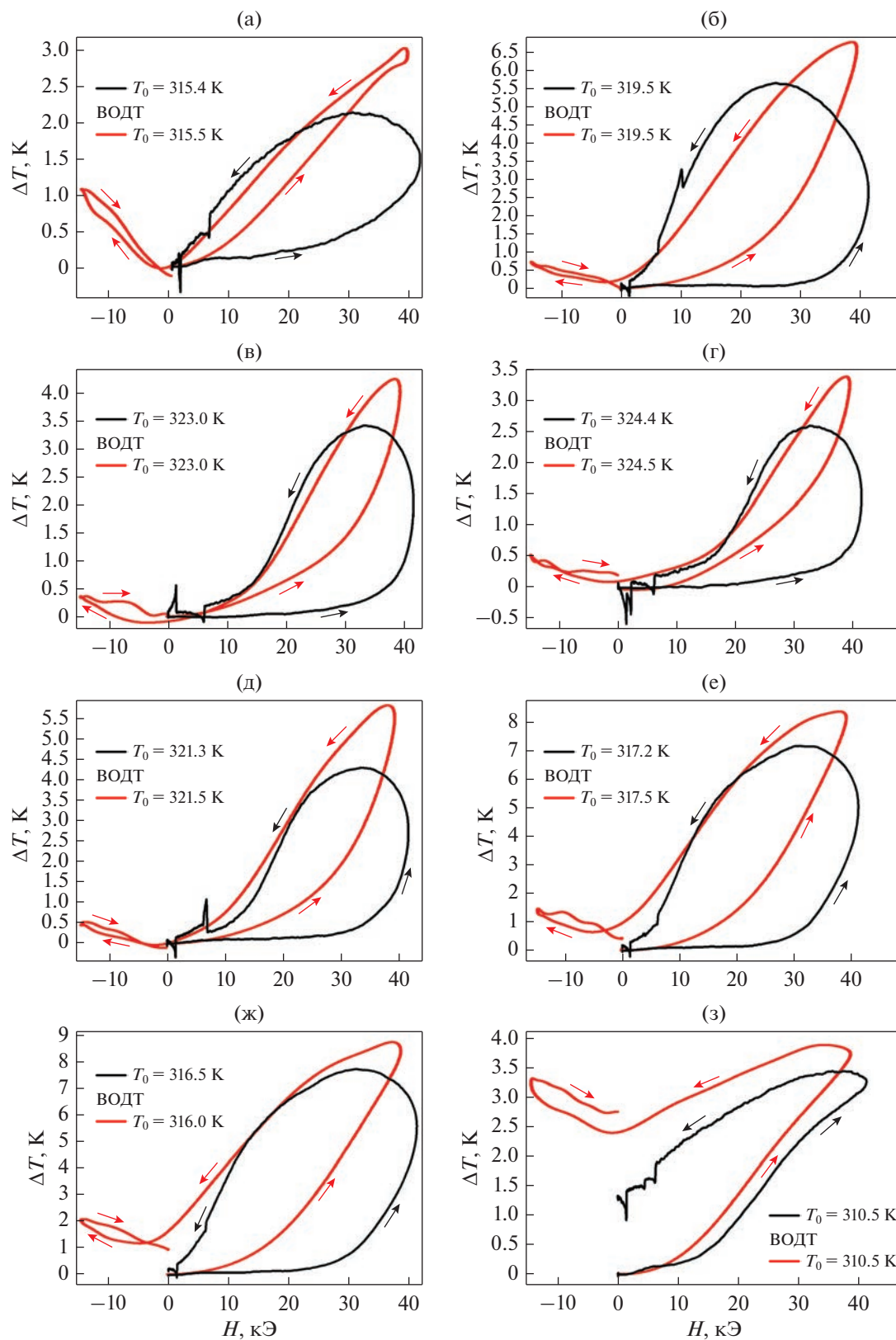


Рис. 6. Сравнение полевых зависимостей МКЭ в образце КМ на основе MnAs, полученных при близких начальных температурах с помощью ВОДТ (красные кривые) и микротермопары (черные кривые) в импульсных магнитных полях до 40 кЭ при: (а)–(г) нагреве, (д)–(з) охлаждении.

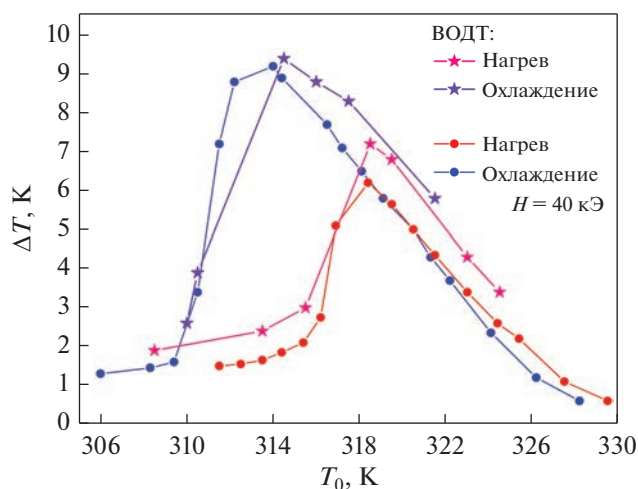


Рис. 7. Температурные зависимости МКЭ в образце КМ на основе MnAs, измеренные с помощью ВОДТ (звезды) и микротермопары (кружки) при нагреве и охлаждении в импульсных магнитных полях $H = 40$ кЭ.

экспериментах с микротермопарой максимальное значение МКЭ соответствует 25–35 кЭ при снижении магнитного поля. Из-за такой существенной задержки сигнала на микротермопаре кривые значительно уширяются и перестают отображать текущее значение температуры (т.е. температура образца, соответствующая значению магнитного поля). Подробно эта проблема, связанная с измерением МКЭ с помощью микротермопары, описана и проанализирована в [28]. Исходя из того, что происходит задержка реакции микротермопары на изменение температуры образца в результате его адиабатического намагничивания, мы предполагаем, что максимальному изменению магнитного поля соответствует максимальное адиабатическое изменение температуры.

На рис. 7 приведены температурные зависимости адиабатического изменения температуры для образца КМ на основе MnAs в магнитном поле 40 кЭ при различных начальных температурах,

полученные с помощью ВОДТ и микротермопары. Результаты для микротермопары отложены на основе описанного выше предположения для максимального значения магнитного поля (40 кЭ), используемого в этом эксперименте.

ИНФРАКРАСНАЯ ТЕРМОГРАФИЯ

В отечественной литературе встречаются три термина, обозначающие технику дистанционной регистрации и визуализации тепловых полей: “тепловидение”, “термовидение” и “термография”, которые подразумевают использование ИК-камер (тепловизоров) для разных прикладных целей [62]. Мы будем придерживаться последнего термина. ИК-термография широко используется в физическом эксперименте и применяется не только для исследования МКЭ [39–42], но и других калорических эффектов, таких как электрокалорический [63] и эластокалорический [64]. Большим преимуществом данного метода исследования МКЭ перед другими известными — это его наглядность.

В работе [39] пластинки чистого Gd с помощью специального привода за 0.7 с вынимали из магнитного поля и снимали на ИК-камеру FLIR Titanium SC7000. Магнитное поле создавали сборным постоянным магнитом системы Хальбаха с максимальным полем $H = 10.5$ кЭ (рис. 8а). В работе исследовали только прямой МКЭ при снятии магнитного поля, который вызывает охлаждение образца. Изменение поля осуществляли перемещением самого образца, что безусловно, является недостатком данной экспериментальной системы, так как менялось расстояние между камерой и образцом, что требовало дополнительной градуировки.

Развитием такой методики измерений можно считать систему, в которой перемещается сам магнит с $H = 12$ кЭ, а образец сплава Гейслера $\text{Ni}_{44}\text{Co}_6\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ закреплен стационарно, и его поверхность постоянно снимается на ИК-камеру FLIR SC5600-M (рис. 8б) [41].

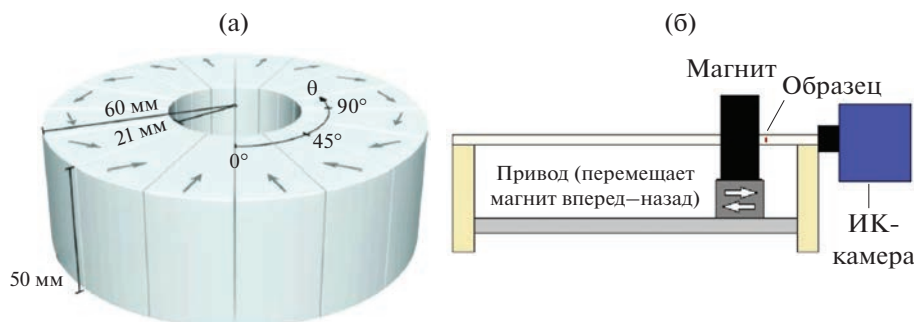


Рис. 8. (а) Схема устройства сборного постоянного магнита системы Хальбаха [39]. (б) Схема установки для измерения МКЭ с помощью ИК-камеры и перемещающегося постоянного магнита [41].

Авторами настоящего обзора была создана установка для исследования МКЭ в магнитных материалах с ФП при температурах вблизи комнатной, по устройству аналогичная представленной на рис. 8б. Установка состоит из относительно недорогой ИК-камеры COX CG-640 с макрообъективом и специальной системы постоянных магнитов на основе цилиндрической Хальбах-структуры (по схеме, аналогичной рис. 8а) с максимальной величиной магнитного поля в рабочей области $H = 14$ кЭ. Частота смены кадров ИК-камеры составляла $f = 30$ Гц, постоянная времени детектора — неохлаждаемого микроболометра на аморфном кремнии — $\tau = 8$ мс. Погрешность измерения температуры составляла 2 К, разрешение — 50 мК.

Описанная установка использована для исследования МКЭ в серии синтезированных образцов композитов на основе порошков сплава $\text{LaFe}_{11.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Si}_{1.3}\text{H}_{1.6}$ (LFMSH) с модифицированной поверхностью. Подробно способ получения образцов, а также их термомагнитные свойства описаны в [65]. Отметим, что МКЭ в данной серии образцов изучали прямым методом с помощью дифференциальной микротермопары в переменных магнитных полях $H = 12$ кЭ с частотой 2 Гц, и в чистом порошке LFMSH при $T_0 = 287$ К получено максимальное значение МКЭ $\Delta T = 3$ К в режиме охлаждения образца [65].

Для прямых оптических исследований МКЭ в порошке и образцах композитов на основе LFMSH специальный привод перемещал постоянный магнит, и образец попадал в область магнитного поля $H = 14$ кЭ, при этом температуру его поверхности непрерывно фиксировали с помощью ИК-камеры (рис. 9). Пример таких исследований на чистом порошке LFMSH (с размером частиц в диапазоне 200–400 мкм) приведен на рис. 9: (а) без поля $H = 0$ Э, (б) внесение образца в магнитное поле $H = 14$ кЭ, (в) вынесение образца из поля $H = 0$ Э.

На рис. 10а приведены временные зависимости изменения температуры порошка LFMSH, полученные с помощью ИК-камеры в точках Spot 1, Spot 2, Spot 3, отмеченных на рис. 9, при включении/выключении магнитного поля в $H = 14$ кЭ. Видно, что в разных точках значения МКЭ могут несколько отличаться, однако такой инструмент позволяет работать с микроструктурами и производить “картирование” МКЭ по поверхности образца. Также, используя прилагаемое программное обеспечение, можно выбрать некоторую область Circle на поверхности образца (рис. 9) и построить временные зависимости максимальной, средней и минимальной температур в этой области (рис. 10б). Максимальный МКЭ по средней температуре при $T_0 = 295.5$ К составил $\Delta T = 2.8$ К в поле $H = 14$ кЭ, что находится в хорошем

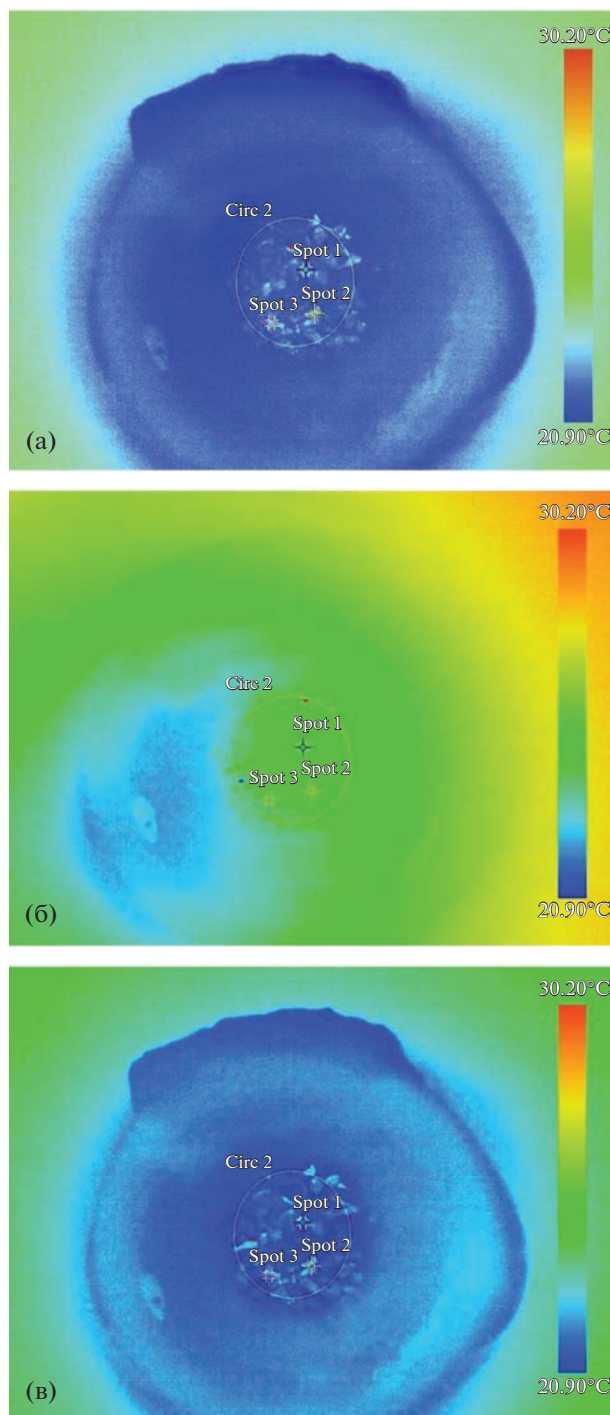


Рис. 9. Изображения, полученные при исследовании МКЭ в порошке LFMSH (размер частиц 200–400 мкм) с помощью ИК-камеры COX CG-640: (а) $H = 0$ Э, (б) внесение образца LFMSH в магнитное поле $H = 14$ кЭ, (в) $H = 0$ Э.

соответствии с данными, полученными с помощью микротермопары [65].

Исследования МКЭ в порошках и композитах на основе LFMSH, выполненные с помощью

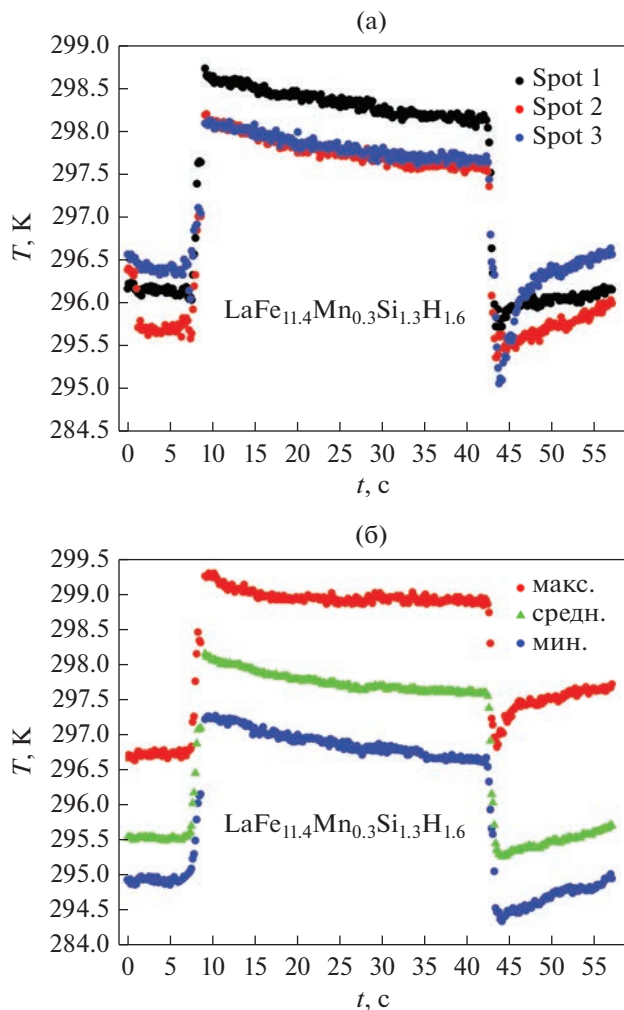


Рис. 10. (а) Временные зависимости изменения температуры порошка LFMSH в точках Spot 1, Spot 2, Spot 3 при внесении/вынесении в магнитное поле $H = 14$ кЭ. (б) Временные зависимости максимальной, средней и минимальной температур в области измерения, отмеченной окружностью Circle на рис. 9.

ИК-камеры, показали, что крупные частицы порошка сплава LFMSH размером в 400–600 мкм являются оптимальными для изготовления композитов. Обнаружено, что увеличение пористости композита до 50% приводит к снижению МКЭ и ухудшению механических свойств композита на основе LFMSH.

Важным шагом в развитии ИК-термографии можно считать возможность картирования образца в микромасштабе, которая также была представлена в [41, 42]. Данные работы продемонстрировали возможность различать микроскопическое поведение МКЭ в объемных образцах сплавов Гейслера Ni–Mn–Ga с добавкой Co. В каждом участке образца в масштабе около 80 мкм МКЭ проявляется индивидуально, что не обязательно соответствует поведению среднего значе-

ния всех микроучастков, составляющих образец. Таким образом, возможна оценка поведения микроучастков, которые невозможно различить с помощью макроскопических измерений. Знание их поведения может иметь первостепенное значение в ряде случаев, от подготовки образца до оценки характеристик устройства. Картирование МКЭ по всей исследуемой области образца показало относительный вклад каждой микроскопической части образца.

Как одну из вариаций применения ИК-термографии для прямого исследования МКЭ следует отметить метод синхронной термографии, который предполагает использование синхронного детектора [40]. Этот метод позволяет систематически измерять зависимости вызванного МКЭ от величины магнитного поля и его частоты. Используя этот метод, на образцах Gd получено $\Delta T = 1.84 \pm 0.11$ K в переменном магнитном поле $H = 10$ кЭ и его частоте в модуляции 0.5 Гц при $T_0 = 300.5 \pm 0.5$ K, что свидетельствует о том, что данный метод дает количественные результаты, которое находится в хорошем согласии с данными, полученными другими методиками измерения [40].

МИРАЖ-ЭФФЕКТ

Один из бесконтактных методов измерения адиабатического изменения температуры основан на термооптическом эффекте, известном также как “мираж-эффект” (mirage-effect). Суть данного метода заключается в отклонении светового луча тепловым градиентом, возникающим на поверхности образца в результате МКЭ. Подобный дефлекционный метод, основанный на отклонении светового луча, был известен ранее и использован для измерения коэффициента теплопроводности и термооптического спектра поглощения материалов (фототермическая радиометрия) [66–68]. Бесконтактный метод измерения МКЭ на основе мираж-эффекта впервые был предложен в работе [36], в которой изменение температуры материала, вызванное импульсом магнитного поля, создает изменяющийся во времени градиент показателя преломления в окружающей среде (воздухе), который может быть обнаружен путем отклонения зондирующего лазерного луча, проходящего через слой воздуха, непосредственно прилегающего к поверхности образца (мираж-эффект).

Исходя из теории геометрической оптики и фототермической радиометрии, угол отклонения луча φ в одной координате измерения y может быть записан в виде:

$$\varphi(y, t) = \frac{1}{n d T} \frac{\partial T(y, t)}{\partial y} d, \quad (4)$$

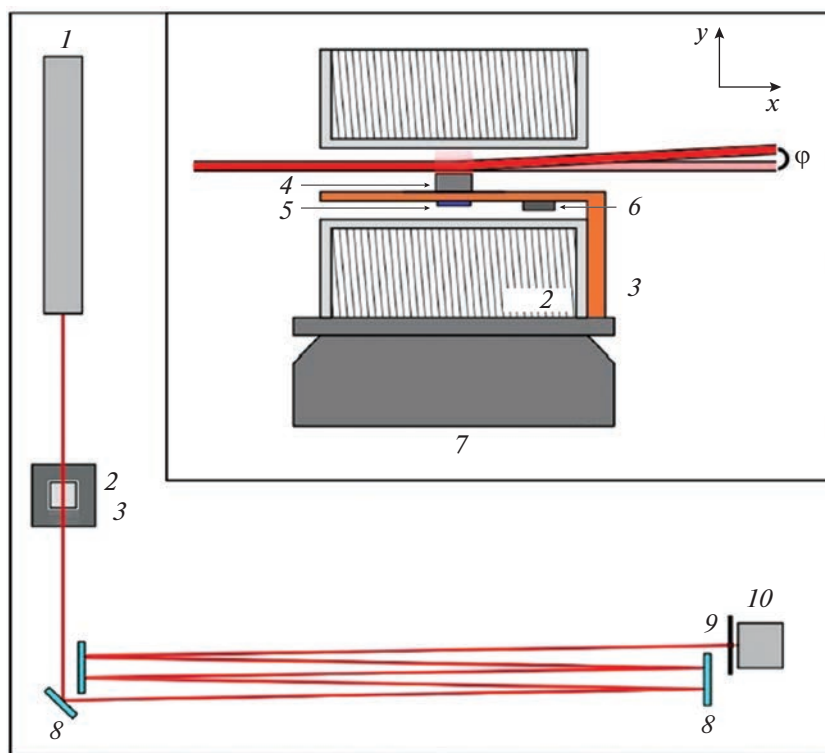


Рис. 11. Схема экспериментальной установки для измерения МКЭ с помощью мираж-эффекта: (1) лазер, (2) магнитная катушка, (3) держатель образца, (4) образец, (5) датчик температуры PT-100, (6) нагреватель, (7) устройство микропозиционирования, (8) зеркала, (9) отверстие (диафрагма), (10) детектор [36].

где n — показатель преломления отражающей среды, $\frac{dn}{dT}$ — температурный коэффициент показателя преломления, d — длина пути луча лазера ортогонально температурному градиенту (в нашем случае d — длина образца, поскольку каждая часть образца испытывает примерно одинаковое изменение температуры). При небольших колебаниях температуры $\frac{dn}{dT}$ можно считать постоянными, в

то время как температурный градиент $\frac{\partial T(y, t)}{\partial y}$ является функцией температуры образца. Таким образом, угол отклонения ϕ и, следовательно, изменение интенсивности в месте расположения детектора ΔI зависят от температуры и длины образца.

Когда угол отклонения ϕ мал, ΔI прямо пропорционально ϕ , поскольку небольшая часть гауссова профиля сечения лазерного луча в положении детектора может быть аппроксимирована как линейная. Это позволяет нам предположить, что изменение интенсивности лазерного излучения ΔI пропорционально изменению температуры образца ΔT . Эта пропорциональность была проверена путем измерения ΔT образца Gd в области его температуры Кюри в зависимости от амплитуды импульсов магнитного поля. Это сравнение также позволило вывести коэффициент пропорциональности. Благодаря этой калибровке абсолютное изменение температуры образца, вызванное импульсом магнитного поля, может быть получено из изменения выходной мощности детектора ΔV при условии, что выполнены одинаковые условия эксперимента (положение лазерного луча, образца и детектора).

Схема экспериментальной установки для измерения МКЭ с помощью мираж-эффекта представлена в [36] и приведена на рис. 11. Основными составными частями установки являются лазер (1), магнитная катушка (2), держатель образца (3) и детектор (10). Проходящий сквозь ось катушки оптический луч создается He–Ne лазером красного цвета ($\lambda = 632.8$ нм), характеризующимся длительной стабильностью амплитуды и низким уровнем шума. Одноэлементный кремниевый фотопроводящий детектор (10) улавливает отклонение лазерного луча. Перед датчиком установлена диафрагма с диаметром отверстия 0.5 мм (9) для выбора только небольшой части профиля лазерного луча. Образец (4) с помощью клея с низкой теплопроводностью приклеивается на специальный держатель, температура которого стабилизируется и контролируется с помощью системы из резистивного нагревателя (6) и датчи-

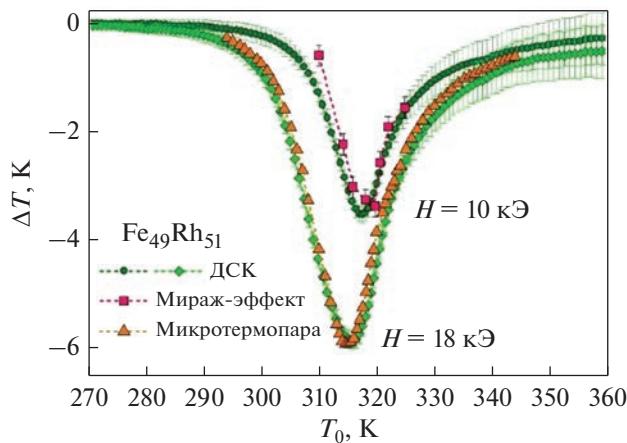


Рис. 12. Температурные зависимости МКЭ в сплаве $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ при изменении магнитного поля 10 кЭ и 18 кЭ, измеренные тремя различными методами (ДСК, мираж-эффект и микротермопара) [38].

ка температуры — терморезистора РТ-100 (5). Держатель образца (3) вставляется внутрь небольшой магнитной катушки (2) и устанавливается на устройство микропозиционирования (7), которое позволяет точно выровнять поверхность образца параллельно лазерному лучу. Импульсное магнитное поле генерируется с помощью разряда батареи конденсаторов, собранной в единую цепь с соленоидом. Изменяя емкость и геометрию катушки, можно генерировать различные импульсы магнитного поля с максимальной амплитудой до 10 кЭ и длительностью 1–3 мс.

Ключевой особенностью данного метода является относительно небольшая постоянная времени детектора $\tau \sim 100$ мкс, что позволяет применять его для исследования МКЭ в импульсных полях и исследовать динамику МКЭ. Возможность использования метода, основанного на мираж-эффекте, для исследования МКЭ в лентах Ni-Mn-In-Sn со средней толщиной 8 мкм в режиме импульсного поля амплитудой 10 кЭ и временем развертки 1.3 мс была продемонстрирована в работе [37].

Данный метод был апробирован авторами настоящего обзора на известном материале с обратным МКЭ — образце сплава $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ в форме пластины [38]. Для полноценного анализа адиабатическое изменение температуры образца было исследовано с помощью трех различных методик:

1) косвенный метод с использованием данных дифференциальной калориметрии (ДСК) в нулевом поле и полях 10 кЭ и 18 кЭ;

2) бесконтактный метод, основанный на мираж-эффекте в импульсном магнитном поле амплитудой 10 кЭ и скоростью развертки 7700 кЭ/с;

3) стандартный прямой метод с помощью микротермопары (тип Т, толщина проводов 25 мкм) с амплитудой магнитного поля 18 кЭ и скоростью развертки 10 кЭ/с.

Полученные с помощью разных методов (ДСК, мираж-эффект, термопара) максимумы МКЭ в сплаве $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ находятся в хорошем согласии между собой (рис. 12) и сопоставимы с литературными данными для данного состава [69]. С помощью мираж-эффекта получено максимальное значение $\Delta T = -3.5$ К в поле $H = 10$ кЭ (рис. 12). Измерения, проведенные при различных режимах изменения магнитного поля (постоянное поле, 10, 7700 кЭ/с) показали отсутствие запаздывания сигнала с изменением скорости прикладываемого поля до 7700 кЭ/с в области магнитоструктурного ФП.

Резюмируя, отметим, что основными преимуществами дефлекционного метода, основанного на мираж-эффекте, являются:

1) достаточно короткая постоянная время ~ 100 мкс, что позволяет измерять МКЭ в импульсных полях с минимальной погрешностью 0.1 К;

2) возможность исследования динамики МКЭ с различным временем развертки магнитного поля;

3) возможность исследования МКЭ в образцах малых размеров (“толстые” пленки, ленты).

К недостаткам данного метода относятся ограниченная область температур измерения и сложность использования для исследования МКЭ при криогенных температурах.

МОДУЛЯЦИОННАЯ ИК-ТЕРМОМЕТРИЯ

Модуляционная ИК-термометрия как метод для измерения МКЭ в слабых магнитных полях была представлена в работах [43–45]. Принцип измерения основан на модуляции магнитного поля на частотах выше 50 Гц и бесконтактном детектировании теплового излучения ИК-детектором на основе CdHgTe . На рис. 13а показана схема установки. Образец помещают в самодельный криостат, охлаждаемый и нагреваемый элементами Пельтье в диапазоне температур 250–380 К. В качестве держателя образца используется сапфировая пластина толщиной 2 мм для исключения возможного нагрева вихревыми токами. Окна из ZnSe используются для обеспечения высокого пропускания теплового излучения, а также прямого оптического прицеливания на образец для юстировки. Магнит с разъемным кольцом, который приводится в действие через функциональный генератор и коммерческий прецизионный усилитель на частоте ω , обеспечивает переменное поле $H_{\text{ext}} = H_0 \cos(\omega t)$. Поле измеряется с помощью датчика Холла и постоянно контролируется с помощью электромагнитной приемной катуш-

ки. Тепловое излучение образца регистрируется на CdHgTe-детекторе с максимумом обнаружения на длине волны $\lambda \approx 10$ мкм, пройдя через четыре параболических зеркала. Температура образца будет колебаться с частотой 2ω , поскольку МКЭ зависит от абсолютного значения внешнего магнитного поля. После первой пары зеркал на пути луча размещается прерыватель, необходимый для температурной калибровки, как тепловой источник с постоянной эталонной температурой.

Данным методом исследована миллисекундная динамика МКЭ в сплаве $\text{La}_{1.2}\text{Fe}_{11.4}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_{1.4}\text{H}_y$ и Gd [45], имеющих соответственно ФП первого и второго рода. Прямые измерения ΔT проводили с частотами изменения поля до 1 кГц, при амплитудах до 0.5 кЭ. Установлено, что пиковая амплитуда $\Delta T(T)$ зависит от толщины образца и уменьшается с увеличением частоты модуляции для обоих материалов, несмотря на независимую от частоты восприимчивость Gd. Результаты по измерению МКЭ в сплаве $\text{La}_{1.2}\text{Fe}_{11.4}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_{1.4}\text{H}_y$ в магнитных полях величиной от 40 до 490 Э при частоте изменения $f_H = 116$ Гц представлены на рис. 13б. Максимальное значение для данного сплава: $\Delta T = 0.15$ К в поле $H = 0.49$ кЭ (рис. 13б). Погрешность данного метода составляет всего 0.003 К, разрешение – 1 мК.

Также в данном разделе следует упомянуть схожий метод, описанный в работе [70], в которой исследовали термоупругие свойства сплава Гейслера Ni_2MnGa при мартенситном превращении с помощью фототермического зеркала с временным разрешением. Метод фототермического зеркала показал высокую чувствительность при наблюдении за температурной зависимостью термоупругих свойств сплавов Гейслера и может быть расширен для исследования этих материалов под воздействием внешних магнитных полей.

ТЕРМОБАТАРЕЯ

Итальянскими авторами в 2014 г. была предложена экспериментальная установка для прямого измерения МКЭ образцов Gd толщиной 13–58 мкм на основе промышленного бесконтактного термобатарейного датчика температуры ZTP-135SR [35]. Термобатарейный датчик состоит из фотопоглощающей мембраны размером 0.7×0.7 мм², расположенной поверх последовательно соединенных между собой массивов из 60 термоэлектрических переходов. Холодные спаи контактируют с радиатором в основании датчика. Термобатарея заключена в герметичный корпус с кремниевым окном, позволяющим пропускать ИК-излучение в диапазоне 6–16 мкм. Постоянная времени датчика по паспорту $\tau = 25$ мс. Выходное напряжение отражает разницу между температурой образца,

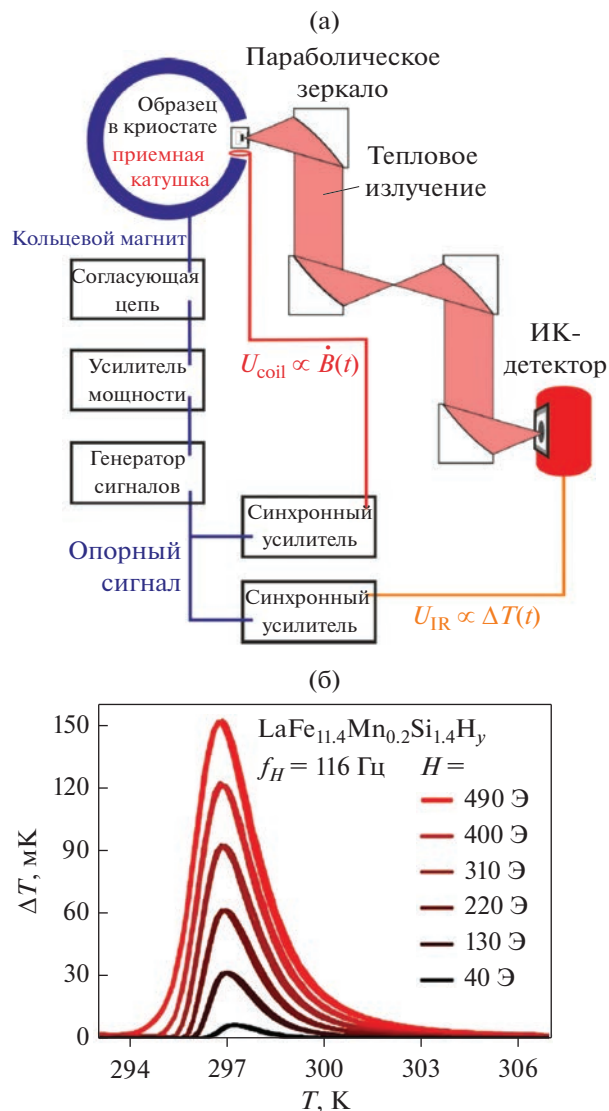


Рис. 13. (а) Схема экспериментальной установки для модуляционной ИК-термометрии. Осциллирующее магнитное поле, создаваемое электромагнитом с разъемным кольцом, вызывает за счет МКЭ изменения температуры образца, которые регистрируются по тепловому излучению, испускаемому образцом [45]. (б) Температурная зависимость МКЭ в образце сплава $\text{La}_{1.2}\text{Fe}_{11.4}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_{1.4}\text{H}_y$ при частоте модуляции $f_H = 116$ Гц и различных амплитудах магнитного поля 40–490 Э [45].

расположенного перед окном датчика, и температурой его основания. Выходной сигнал усиливается и фильтруется режекторным фильтром ($f_0 = 50$ Гц) и низкочастотным фильтром (f_i : 200 Гц), а затем обрабатывается через АЦП (BNC-2120 от National Instruments) с частотой дискретизации $f = 10$ кГц. Было проверено, что магнитное поле не влияет на отклик термобатареи.

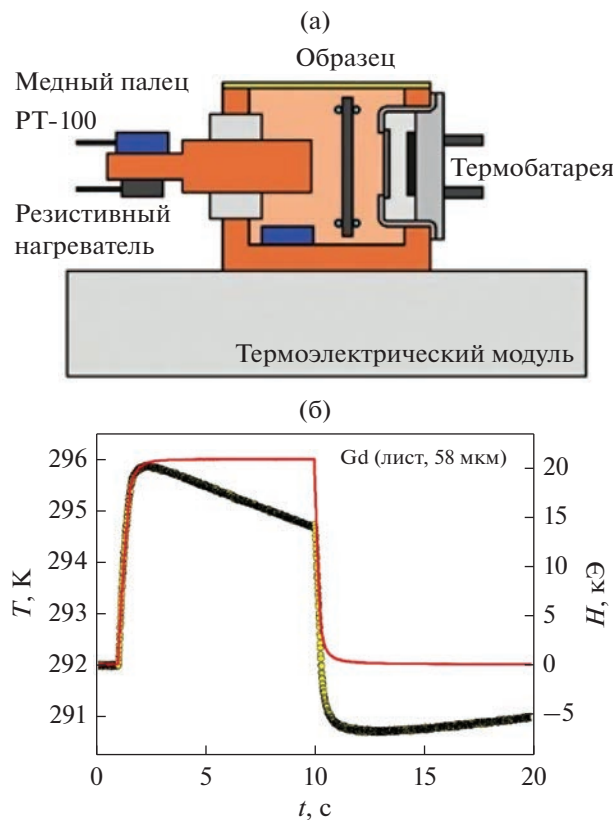


Рис. 14. (а) Схема экспериментальной установки для измерения МКЭ с помощью термобатареи. Медная камера, содержащая датчик-термобатарею (справа), образец (в центре) и медный палец (слева) [35]. (б) Прямое измерение МКЭ листа Gd (толщиной 58 мкм) при включении/выключении магнитного поля $H = 20$ кЭ. Профиль магнитного поля (красная линия) наложен на профиль температуры образца (желтые точки) [35].

Схема данной экспериментальной установки представлена на рис. 14а. Магнитное поле в установке создавали низко-индуктивным электро-

магнитом, способным генерировать магнитное поле до 24 кЭ. Время, необходимое источнику для достижения максимального поля, составляло ~ 1 с, а постоянная времени экспоненциального нарастания (63% от максимума) – меньше 0.3 с. Во время измерения в поле появляется короткий всплеск электрического шума. Этот шум, не зависящий от сигнала датчика, вычитается из измерений. Повторяемость измерения температуры была проверена повторным наблюдением за медной пластиной, температуру которой изменяли и стабилизировали с помощью резистивного нагревателя и датчика PT-100.

Надежность предложенной установки продемонстрирована путем сравнения измерений, выполненных на объемном образце Gd, с результатами, полученными на экспериментальной установке, основанной на термосопротивлении (чипе Cernox) и методом ДСК в магнитном поле.

Пример измерения МКЭ на пластине Gd толщиной 58 мкм представлен на рис. 14б. Максимальное значение для Gd: $\Delta T = 3.9$ К в поле $H = 20$ кЭ (рис. 14б). Также авторами было показано, что этот метод можно применять для измерения МКЭ на пластинах Gd толщиной всего 27 мкм [35].

СРАВНЕНИЕ РАЗНЫХ МЕТОДОВ ИЗМЕРЕНИЯ МКЭ

Приведем основные характеристики разных бесконтактных оптических методов для измерения МКЭ, известных в литературе, и сравним их между собой и с контактным методом измерений с помощью микротермопары (табл. 1).

По величине магнитного поля, которое использовалось при измерениях МКЭ, лидирует микротермопара, которую применяли в СИМП до 620 кЭ [25]. Большим потенциалом использования в полях такой величины, благодаря своим

Таблица 1. Сравнение микротермопары (тип Т, толщина проводов – 25 мкм) и современных бесконтактных оптических методов измерения МКЭ по основным характеристикам

	Микро-термопара (25 мкм)	ВОДТ	ИК-камера COX CG640	Мираж-эффект [38]	Модуляц. ИК-термометрия [45]	Термо-батарея [35]
Магнитное поле, кЭ	до 620	до 130	14	10	0.5	24
Частота дискретизации, кГц	10	1000	0.03	~ 0.1	~ 1	10
Постоянная времени детектора, мкс	~ 500	≤ 1	8000	100	0.5	25000
Спектральный диапазон детектора, мкм	—	5–14	8–14	0.4–1.5	2–12	6–16
Погрешность измерения температуры, К	0.2	0.1	2	0.1	0.003	0.2
Разрешение по температуре, мК	25	15	50	~ 50	1	~ 100

конструктивным особенностям и высокой помехоустойчивости, обладает ВОДТ – его применяли в СИМП только до 130 кЭ [46], однако это значительно превосходит другие бесконтактные методы. В других рассматриваемых системах измерения МКЭ магнитные поля не превышали 24 кЭ (табл. 1). Также для работы в импульсных и переменных полях требуется высокая частота дискретизации данных, так как поле нарастает за характерное время 1–10 мс, поэтому в таких экспериментах используются частоты от $f = 10$ кГц. Частота смены кадров в ИК-камерах ниже, однако в известных экспериментах она достигает величины только в 100 Гц [41].

Постоянная времени детектора зависит от физических принципов его действия. Лучшее время (≤ 1 мкс) показывают детекторы, работающие при низких температурах, а в нашем случае это охлаждаемые жидким азотом фоторезисторы на основе CdHgTe, уверенно перекрывающие диапазон среднего ИК-излучения 5–14 мкм (рис. 26). Соответственно, следуя формуле (3), измерения можно вести в диапазоне температур 200–600 К. Неохлаждаемые датчики на основе микроболометров (используемые в ИК-камерах), как и термобатарей, работающие примерно в таком же спектральном диапазоне, показывают постоянную времени на уровне десятков миллисекунд, т.е. на 4 порядка хуже охлаждаемых. Используя такие типы детекторов, сложно вести измерения на высоких частотах и в коротких по длительности СИМП. Некоторую конкуренцию охлаждаемым датчикам по этому параметру могут составить кремниевые детекторы (мираж-эффект) и контактные микротермопары, однако их время отклика также на 2 порядка выше (табл. 1).

С точки зрения минимизации погрешности измерения температуры уникальным является метод модуляционной ИК-термометрии, показывающий значение погрешности всего 0.003 К, то есть на 3 порядка лучше, чем микротермопары. Метод ИК-термографии, напротив, показывает высокие значения погрешности до 2 К (обычно, значение для ИК-камер составляет 1 К). Другие известные оптические методы показывают среднее значение погрешности 0.1 К (табл. 1).

Важнейшим параметром детекторов температуры, определяющим качество получаемых результатов, является его разрешение по температуре. Разрешение детектора (или, иначе, его температурная чувствительность) измеряется в мК и характеризует такой шаг в изменения температуры образца, сигнал от которой равен сигналу от шума. Детектор фиксирует не только полезный сигнал теплового излучения объекта, но и сторонний шум, который мешает формировать качественный сигнал. Когда шум равен самой малой

разнице температур, поддающейся измерению – детектор больше не может различать полезный тепловой сигнал. Безусловно, авторы каждого из представленных методов исследования стремились минимизировать шумы в измерительной системе, однако рекордсменом здесь является метод модуляционной ИК-термометрии с разрешением в 1 мК, а ВОДТ достигает значения в 15 мК. В обоих методах такие значения возможны за счет использования детекторов, охлаждаемых жидким азотом. В то же время для микротермопары типа Т вблизи комнатной температуры разрешение будет не хуже 25 мК, а для различных ИК-камер от 20 до 50 мК. Примерное значение в 50 мК можно получить для дефлекционного метода (мираж-эффект) и, около 100 мК для термобатарей (табл. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерение адиабатического изменения температуры пластин, фольг и лент в сильных магнитных полях имеет основополагающее значение для разработки инновационных устройств на основе тонких, микроструктурированных или композитных материалов с МКЭ, так как они обладают лучшими характеристиками теплосъема, чем объемные образцы. При исследовании таких образцов контактные методы измерения температуры дают большую погрешность. Систематическая ошибка в измерениях может быть очень велика из-за плохого теплового контакта датчика с образцом, или, напротив, избыточного теплоотвода через датчик, поэтому для измерения температуры тонких или композитных образцов (как в магнитном поле, так и в его отсутствие) больше подходят бесконтактные оптические методы.

Еще одним недостатком контактных методов измерения температуры, несмотря на микронные размеры термодатчиков, является длительное (по сравнению с длительностью магнитного импульса) время отклика – порядка 1 мс – вследствие их тепловой инерции. Сравнивая между собой разные бесконтактные оптические методы измерения температуры, можно сказать, что наилучшими характеристиками по быстродействию – на уровне 1 мкс – обладают системы, в которых детекторы работают при криогенных температурах (охлаждаются жидким азотом). Тем не менее каждый из рассмотренных бесконтактных оптических методов измерения МКЭ может найти свою нишу для применений – в зависимости от требований по временному разрешению и величине магнитного поля.

Примером, подтверждающим сказанное выше, может быть сравнение данных с микротермопары (тип Т, толщина проводов – 25 мкм) и ВОДТ, полученных для композитных образцов на

основе MnAs в импульсных магнитных полях до 40 кЭ при одинаковых протоколах измерений (последовательные нагрев/охлаждение). Сравнение показало, что данные с микротермопары значительно уступают по достоверности данным с ВОДТ. Значения МКЭ с микротермопары занижены на ~0.5 К и существует значительная задержка максимума эффекта на ~15 мс, в связи с чем кривые зависимости $\Delta T(H)$ сильно уширяются. Этот пример показывает, что из-за структурных особенностей образца и недостаточного быстрого действия детектора можно получить недостоверные данные.

Основным недостатком контактных датчиков температуры (микротермопар и пленочных терморезисторов) при измерениях в магнитных полях является влияние электромагнитных помех на их показания, пропорциональное производной магнитного поля по времени. Бесконтактные оптические методы лишены такого недостатка — во всех известных системах измерения магнитное поле не влияет на показания используемых детекторов, что является основным преимуществом таких методов. Только оптические методы измерения температуры могут обеспечить высокую точность одновременно с высоким быстрым действием при измерениях в сильных магнитных полях.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет средств Российского научного фонда (проект № 22-29-01201, <https://rscf.ru/project/22-29-01201/>, ФГБУН Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук, г. Москва).

Авторы выражают благодарность коллегам *Tino Gottschall* и *Eduard Bykov* из Лаборатории сильных магнитных полей (HLD) Центра им. Гельмгольца Дрезден-Россендорф (HZDR), члена Европейской лаборатории магнитного поля (EMFL) за помощь в проведении экспериментов в импульсных магнитных полях.

Нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кольм Г., Фриман А.* Сильные магнитные поля // УФН. 1966. Т. 88. № 4. С. 703–723.
2. *Вонсовский С.В.* Ферромагнетизм как проблема упорядочения // Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1947. Т. 11. С. 485.
3. *Гинзбург В.А.* О поведении ферромагнетиков вблизи точки Кюри // ЖЭТФ. 1947. Т. 17. С. 833–836.
4. *Néel L.* Propriétés magnétiques des ferrites-ferrimagnétisme et antiferromagnétisme // Ann. Phys. 1948. V. 3. № 2. P. 137–198.
5. *Bean C.P., Rodbell D.S.* Magnetic disorder as a first-order phase transformation // Phys. Rev. 1962. V. 126. № 1. P. 104–115.
6. *Белов К.П.* Магнитные превращения. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1959. 260 с.
7. *Мушников Н.В.* Магнетизм и магнитные фазовые переходы: учебное пособие. Екб.: Изд-во Урал. ун-та, 2017. 168 с.
8. *Moya X., Kar-Narayan S., Mathur N.D.* Caloric materials near ferroic phase transitions // Nature Mater. 2014. V. 13. № 5. P. 439–450.
9. *Tishin A.M., Spichkin Y.I.* The magnetocaloric effect and its applications // Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia. 2003. 480 p.
10. *Franco V., Blázquez J.S., Ipus J.J., Law J.Y., Moreno-Ramírez L.M., Conde A.* Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices // Prog. Mater. Sci. 2018. V. 93. P. 112–232.
11. *Соколовский В.В., Мирошкина О.Н., Бучельников В.Д., Марченков В.В.* Магнитокалорический эффект в металлах и сплавах // ФММ. 2022. Т. 123. № 4. С. 339–343.
12. *Levitin R.Z., Snegireva V.V., Kopylov A.V., Lagutin A.S., Gerber A.* Magnetic method of magnetocaloric effect determination in high pulsed magnetic fields // J. Magn. Magn. Mater. 1997. V. 170. № 1. P. 223–227.
13. *Dan'kov S.Yu., Tishin A.M., Pecharsky V.K., Gschneidner Jr. K.A.* Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. № 6. P. 3478–3490.
14. *Marioni M.A., O'Handley R.C., Allen S.M.* Pulsed magnetic field-induced actuation of Ni–Mn–Ga single crystals // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. № 19. P. 3966–3968.
15. *Kohama Y., Jaime M., Marcenat C., Klein T.* AC measurement of heat capacity and magnetocaloric effect for pulsed magnetic fields // Rev. Sci. Instrum. 2010. V. 81. № 10. P. 104902.
16. *Kihara T., Katakura I., Tokunaga M., Matsuo A., Kawaguchi K., Kondo A., Kindo K., Ito W., Xu X., Kainuma R.* Optical imaging and magnetocaloric effect measurements in pulsed high magnetic fields and their application to Ni–Co–Mn–In Heusler alloy // J. Alloy. Comp. 2013. V. 577. P. S722–S725.
17. *Kihara T., Kohama Y., Hashimoto Y., Katsumoto S., Tokunaga M.* Adiabatic measurements of magnetocaloric effects in pulsed high magnetic fields up to 55 T // Rev. Sci. Instrum. 2013. V. 84. № 7. P. 074901.
18. *Gottschall T., Skourski Y., Zavareh M.G., Wosnitza J., Kuz'min M.D., Skokov K.P., Fries M., Gutfleisch O., Schlagel D.L., Mudryk Y., Pecharsky V.* Magnetocaloric effect of gadolinium in high magnetic fields // Phys. Rev. B. 2019. V. 99. № 13. P. 134429.
19. *Kihara T., Tokunaga M., Xu X., Kainuma R., Ito W.* Direct measurements of inverse magnetocaloric effects in metamagnetic shape-memory alloy Ni–CoMnIn // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. № 21. P. 214409.
20. *Nayak A.K., Mejia C.S., D'Souza S.W., Chadov S., Felser C., Nicklas M., Skourski Y.* Large field-induced irreversibility in Ni–Mn based Heusler shape-memory

- alloys: A pulsed magnetic field study // *Phys. Rev. B*. 2014. V. 90. № 22. P. 220408.
21. *Zavareh M.G., Skourski Y., Wosnitza J., Salazar Mejía C., Nayak A.K., Felser C., Nicklas M.* Direct measurements of the magnetocaloric effect in pulsed magnetic fields: The example of the Heusler alloy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ // *Appl. Phys. Lett.* 2015. V. 106. № 7. P. 071904.
22. *Salazar Mejía C.S., Nayak A.K., Felser C., Nicklas M., Ghorbani Zavareh M., Skourski Y., Wosnitza J.* Pulsed high-magnetic-field experiments: New insights into the magnetocaloric effect in Ni–Mn–In Heusler alloys // *J. Appl. Phys.* 2015. V. 117. № 17. P. 17E710.
23. *Gottschall T., Skokov K.P., Gutfleisch O., Scheibel F., Acet M., Farle M., Zavareh M.G., Skourski Y., Wosnitza J.* Dynamical Effects of the Martensitic Transition in Magnetocaloric Heusler Alloys from Direct ΔT_{ad} Measurements under Different Magnetic-Field-Sweep Rates // *Phys. Rev. Appl.* 2016. V. 5. № 2. P. 024013.
24. *Zavareh M.G., Skourski Y., Zvyagina L., Wosnitza J., Skokov K.P., Karpenkov D.Y., Gutfleisch O., Waske A., Haskel D., Zhernenkov M.* Direct Measurement of the Magnetocaloric Effect in $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si}, \text{Co})_{13}$ Compounds in Pulsed Magnetic Fields // *Phys. Rev. Appl.* 2017. V. 8. № 1. P. 014037.
25. *Gottschall T., Kuz'min M.D., Skokov K.P., Skourski Y., Fries M., Gutfleisch O., Ghorbani Zavareh M., Schlögel D.L., Mudryk Y., Pecharsky V., Wosnitza J.* Magnetocaloric effect of gadolinium in high magnetic fields // *Phys. Rev. B*. 2019. V. 99. P. 134429.
26. *Каманцев А.П., Амиров А.А., Кошкидько Ю.С., Салазар Мехиа К., Маширов А.В., Алиев А.М., Коледов В.В., Шафров В.Г.* Магнитокалорический эффект в сплаве $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ в импульсных магнитных полях до 50 Т // *ФТТ*. 2020. Т. 62. № 1. С. 117–120.
27. *Koshkid'ko Y.S., Cwik J., Rogacki K., Dilmieva E.T., Kamantsev A.P., Mashirov A.V., Shavrov V.G., Koledov V.V., Khovaylo V.V., Mejia C.S., Zagrebina M.A., Sokolovskiy V.V., Buchelnikov V.D., Ari-Gur P., Bhale P.* Magnetocaloric effect and magnetic phase diagram of Ni–Mn–Ga Heusler alloy in steady and pulsed magnetic fields // *J. Alloy. Comp.* 2022. V. 904. P. 164051.
28. *Salazar Mejía C., Niehoff T., Straßheim M., Bykov E., Skourski Y., Wosnitza J., Gottschall T.* On the high-field characterization of magnetocaloric materials using pulsed magnetic fields // *J. Phys. Energy*. 2023. V. 5. P. 034006.
29. *Лоско К., Мемме Г.* Погрешности термпар при измерении температуры в магнитных полях / Измерение температур и объектах новой техники // *Мир*, М. 1965. С. 29–36.
30. *Sample H.H., Neuringer L.J., Rubin L.G.* Low temperature thermometry in high-magnetic fields. III Carbon resistors (0.5–4.2 K); thermocouples // *Rev. Sci. Instrum.* 1974. V. 45. № 1. P. 64–73.
31. *McDonald D.W.* Temperature measurement error due to the effects of time varying magnetic fields on thermocouples with ferromagnetic thermoelements // *Rev. Sci. Instrum.* 1977. V. 48. № 8. P. 1106–1107.
32. *Kollie T.G.* Thermocouple errors due to magnetic field // *Rev. Sci. Instrum.* 1977. V. 48. № 5. P. 501–511.
33. *Shir F., Mavriplis C., Bennett L.H.* Effect of magnetic field dynamics on the copper-constantan thermocouple performance // *Instrum. Sci. Technol.* 2005. V. 33. № 6. P. 661–671.
34. *Bourg M.E., Van der Veer W.E., Grüell A.G., Penner R.M.* Electrodeposited submicron thermocouples with microsecond response times // *Nano Lett.* 2007. V. 7. № 10. P. 3208–3213.
35. *Cugini F., Porcari G., Solzi M.* Non-contact direct measurement of the magnetocaloric effect in thin samples // *Rev. Sci. Instrum.* 2014. V. 85. № 7. P. 074902.
36. *Cugini F., Porcari G., Viappiani C., Caron L., dos Santos A.O., Cardoso L.P., Passamani E.C., Proveti J.R.C., Gama S., Brück E., Solzi M.* Millisecond direct measurement of the magnetocaloric effect of a Fe_2P -based compound by the mirage effect // *Appl. Phys. Lett.* 2016. V. 108. № 1. P. 012407.
37. *Cugini F., Orsi D., Bruck E., Solzi M.* Direct measurement of the magnetocaloric effect on micrometric Ni–Mn–(In, Sn) ribbons by the mirage effect under pulsed magnetic field // *Appl. Phys. Lett.* 2018. V. 113. № 13. P. 232405.
38. *Amirov A.A., Kamantsev A.P., Aliiev A.M., Cugini F., Solzi M., Koledov V.V., Shavrov V.G., Gottschall T., Spichkin Yu.I.* Direct measurements of the magnetocaloric effect of $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ using the mirage effect // *J. Appl. Phys.* 2020. V. 127. № 23. P. 233905.
39. *Christensen D.V., Bjørk R., Nielsen K.K., Bahl C.R.H., Smith A., Clausen S.* Spatially resolved measurements of the magnetocaloric effect and the local magnetic field using thermography // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 108. № 6. P. 063913.
40. *Hirayama Y., Iguchi R., Miao X.F., Hono K., Uchida K.I.* High-throughput direct measurement of magnetocaloric effect based on lock-in thermography technique // *Appl. Phys. Lett.* 2017. V. 111. № 16. P. 163901.
41. *Pereira M.J., Santos T., Correia R., Amaral J., Amaral V.S., Fabbrici S., Albertini F.* Direct measurement and imaging of magnetocaloric effect inhomogeneities at the microscale in $\text{Ni}_{44}\text{Co}_6\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ with infrared thermography // *J. Magn. Magn. Mater.* 2021. V. 538. P. 168283.
42. *Pereira M.J., Santos T., Correia R., Amaral J., Amaral V.S., Fabbrici S., Albertini F.* Mapping the magnetocaloric effect at the microscale on a ferromagnetic shape memory alloy with infrared thermography // *J. Phys.: Mater.* 2023. V. 6. № 2. P. 024002.
43. *Döntgen J., Rudolph J., Gottschall T., Gutfleisch O., Salomon S., Ludwig A., Hägele D.* Temperature dependent low-field measurements of the magnetocaloric ΔT with sub-mK resolution in small volume and thin film samples // *Appl. Phys. Lett.* 2015. V. 106. № 3. P. 032408.
44. *Döntgen J., Rudolph J., Waske A., Hägele D.* Modulation infrared thermometry of caloric effects at up to kHz frequencies // *Rev. Sci. Instrum.* 2018. V. 89. № 3. P. 033909.
45. *Döntgen J., Rudolph J., Gottschall T., Gutfleisch O., Hägele D.* Millisecond dynamics of the magnetocaloric

- effect in a first-and second-order phase transition material // *Energy Technol.* 2018. V. 6. № 8. P. 1470–1477.
46. Kamantsev A.P., Koledov V.V., Mashirov A.V., Shavrov V.G., Yen N.H., Thanh P.T., Quang V.M., Dan N.H., Los A.S., Gilewski A., Tereshina I.S., Butvina L.N. Measurement of magnetocaloric effect in pulsed magnetic fields with the help of infrared fiber optical temperature sensor // *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. V. 440. P. 70–73.
 47. Каманцев А.П., Коледов В.В., Шавров В.Г., Бутвина Л.Н., Головчан А.В., Сиваченко А.П., Тодрис Б.М., Вальков В.И., Кошелев А.В., Шандрюк Г.А. Магнитокалорический эффект и намагниченность композитного материала на основе MnAs в импульсных магнитных полях до 40 кЭ // *Челябинский физико-математический журнал.* 2020. Т. 5. № 4. С. 537–544.
 48. Каманцев А.П., Коледов В.В., Шавров В.Г., Бутвина Л.Н., Головчан А.В., Вальков В.И., Тодрис Б.М., Таскаев С.В. Магнитокалорический эффект и намагниченность гадолиния в квазистационарных и импульсных магнитных полях до 40 кЭ // *ФММ.* 2022. Т. 123. № 4. С. 448–452.
 49. Butvina L. Polycrystalline fibers. Chapter 6. Infrared fiber optics // CRC press, Cop. 1998. P. 209–249.
 50. Butvina L.N., Kolesnikov Y.G., Prokashev V.A. Crystalline fibres for the IR region // *Soviet lightwave communications.* 1991. V. 1. № 1. P. 65–70.
 51. Butvina L.N., Sereda O.V., Dianov E.M., Lichkova N.V., Zagorodnev V.N. Single-mode microstructured optical fiber for the middle infrared // *Optics letters.* 2007. V. 32. № 4. P. 334–336.
 52. Бутвина А.Л., Бутвина Л.Н., Охримчук А.Г. Одномодовые экструзионные поликристаллические световоды галогенидов серебра с потерями меньше 1 дБ/м для CO₂ лазера // *Прикладная фотоника.* 2020. Т. 7. № 4. С. 61–75.
 53. Пилюшко С.М., Умнов В.О., Зараменских К.С., Кузнецов М.С., Бутвина Л.Н., Полякова Г.В., Морозов М.В., Демина А.Ю. Технология производства оптического волокна ИК-диапазона из галогенидов серебра и таллия и его применение в промышленности // *Оптические технологии, материалы и системы. Сборник докладов Международной научно-технической конференции ИПТИП РТУ МИРЭА.* 2022. С. 234–239.
 54. Рогальский А. Инфракрасные детекторы // *Наука, Новосибирск.* 2003. 636 с.
 55. Пономаренко В.П. Теллурид кадмия—ртути и новое поколение приборов инфракрасной фотоэлектроники // *УФН.* 2003. Т. 173. № 6. С. 649–665.
 56. Джексон Р.Г. Новейшие датчики. М.: Техносфера, 2007. 384 с.
 57. Окоси Т., Окамото К., Оцу М. Волоконно-оптические датчики. Ленинград: Энергоатомиздат, 1991. 256 с.
 58. Алексеев Н.Г., Прохоров В.А., Чмутов К.В. Современные электронные приборы и схемы в физико-химическом исследовании. М.: Химия, 1971. 496 с.
 59. Пономаренко В.П. Квантовая фотосенсорика. М.: НПО Орион, 2018. 647 с.
 60. Brück E., Tegus O., Thanh C.D.T., Trung N.T., Buschow K.H.J. A review on Mn based materials for magnetic refrigeration: Structure and properties // *Inter. J. Refrig.* 2008. V. 31. № 5. P. 763–770.
 61. Koshkid'ko Y.S., Cwik J., Rogacki K., Kowalska D., Dilmieva E.T., Kamantsev A.P., Koledov V.V., Mashirov A.V., Shavrov V.G., Valkov V.I., Golovchan A.V., Sivachenko A.P., Shevyrtaiov S.N., Rodionova V.V., Shchetinin I.V., Sampath V. Giant reversible adiabatic temperature change and isothermal heat transfer of MnAs single crystals studied by direct method in high magnetic fields // *J. Alloy. Comp.* 2019. V. 798. P. 810–819.
 62. Вавилов В.П., Климов А.Г. Тепловизоры и их применение. М.: Интел универсал, 2002. 87 с.
 63. Lhéritier P., Nouchokgwe Y., Kovacova V., Torelló À., Defay E., Hong C.-H., Jo W. Measuring lead scandium tantalate phase transition entropy by infrared camera // *J. Europ. Ceram. Soc.* 2021. V. 41. № 14. P. 7000–7004.
 64. Morozov E., Kuznetsov D., Kalashnikov V., Victor K., Shavrov V. Thermoelastic properties and elastocaloric effect in rapidly quenched ribbons of Ti₂NiCu alloy in the amorphous and crystalline state // *Crystals.* 2021. V. 11. № 8. P. 949.
 65. Каманцев А.П., Амиров А.А., Юсупов Д.М., Головчан А.В., Ковалёв О.Е., Комлев А.С., Алиев А.М. Магнитокалорический эффект в композитах на основе La(Fe,Mn,Si)₁₃H_x: эксперимент и теория // *ФММ.* 2023. Т. 124. № 11. С. 1074–1085.
 66. Kuo P.K., Lin M.J., Reyes C.B., Favro L.D., Thomas R.L., Kim D.S., Zhang S., Inglehart L.J., Fournier D., Boccara A.C., Yacoubi N. Mirage-effect measurement of thermal diffusivity. Part I: experiment // *Can. J. Phys.* 1986. V. 64. № 9. P. 1165–1167.
 67. Boccara C., Fournier D., Badoz J. Thermo-optical spectroscopy: Detection by the “mirage effect” // *Appl. Phys. Lett.* 1980. V. 36. № 2. P. 130–132.
 68. Скворцов Л.А. Основы фототермической радиометрии и лазерной термографии. М.: Техносфера, 2019. 220 с.
 69. Kamantsev A.P., Amirov A.A., Zaporozhets V.D., Gribanov I.F., Golovchan A.V., Valkov V.I., Pavlukhina O.O., Sokolovskiy V.V., Buchelnikov V.D., Aliev A.M., Koledov V.V. Effect of Magnetic Field and Hydrostatic Pressure on Metamagnetic Isostructural Phase Transition and Multicaloric Response of Fe₄₉Rh₅₁ Alloy // *Metals.* 2023. V. 13. № 5. P. 956.
 70. Bonadio T.G., Pezarini R.R., Medina A.N., Zanuto V.S., Baesso M.L., Montanher D.Z., Astrath N.G. Thermoelastic properties across martensitic transformation of Ni₂MnGa Heusler alloy from time-resolved photothermal mirror // *Phys. B: Cond. Matt.* 2021. V. 605. P. 412713.

Advanced Non-Contact Optical Methods for Magnetocaloric Effect Measuring

**A. P. Kamantsev^{1, *}, A. A. Amirov², D. M. Yusupov², L. N. Butvina³, Yu. S. Koshkid'ko⁴,
A. V. Golovchan^{1, 5}, V. I. Valkov⁵, A. M. Aliev², V. V. Koledov¹, and V. G. Shavrov¹**

¹ *Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics of Russian Academy of Sciences, Moscow, 125009 Russia*

² *Amirkhanov Institute of Physics DFRC RAS, Makhachkala, Republic of Dagestan, 367003 Russia*

³ *Prokhorov General Physics Institute of Russian Academy of Sciences, Dianov Fiber Optics Research Center, Moscow, 119333 Russia*

⁴ *Institute of Low Temperature and Structure Research of Polish Academy of Sciences, Wrocław, 50-422 Poland*

⁵ *Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering, Donetsk, 283048 Russia*

**e-mail: kaman4@gmail.com*

Abstract—A big problem in magnetic and, in particular, magnetocaloric studies is the accurate measurement of the temperature of materials, especially in high pulsed and alternating magnetic fields. The disadvantages of the used contact temperature sensors (microthermocouples and film thermistors) are: (1) the influence of electromagnetic interference on their readings, proportional to the time derivative of the magnetic field, (2) their relatively long response time due to thermal inertia, (3) the impossibility of accurate measurement temperatures of thin and microstructured samples. The described difficulties can be avoided by using contactless optical methods for measuring the temperature of magnetic materials in high magnetic fields. This review describes advanced non-contact optical methods for measuring the magnetocaloric effect using known materials as an example, and provides a comparative analysis of the main characteristics of these methods, such as: maximum magnetic field, sampling frequency, time constant and spectral range of the detector, error and temperature resolution.

Keywords: magnetocaloric effect, non-contact temperature measurement, optical methods, high magnetic fields, magnetostructural phase transitions

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 $PM(P_{6_3/mmc}) \rightarrow PM(P_{nma})$ 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 $PM(P_{nma}) \rightarrow FM(P_{nma})$ [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: $PM(P_{nma}) \rightarrow HM(P_{nma})$. 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 $PM(P6_3/mmc)$ – $HM(P_{nma})$ 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 $PM(P6_3/mmc) \leftrightarrow PM(P_{nma})$ 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-

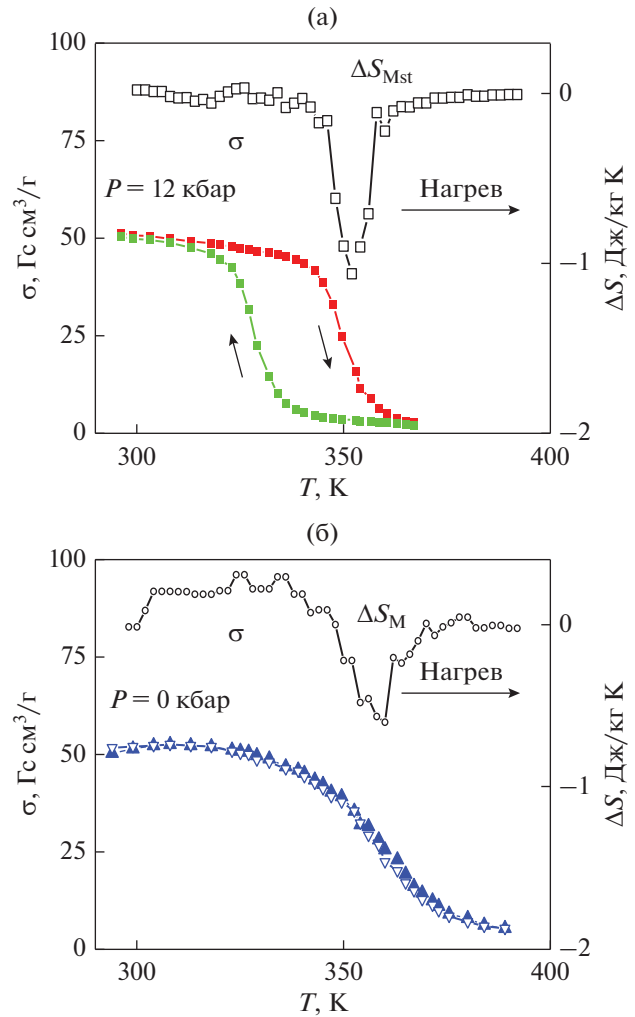


Рис. 1. Барическая трансформация температурных зависимостей удельной намагниченности σ и скачков изотермической магнитной энтропии ΔS сплава $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$ (ΔS_M , ΔS_{Mst} – скачки энтропии при $PM(P_{nma})$ – $HM(P_{nma})$, $PM(P6_3/mmc)$ – $HM(P_{nma})$ переходах соответственно).

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

$$\rho_{dso} \equiv \rho_{dso}(Q_n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\delta}} \exp \left[-\frac{(Q_n - Q_0)^2}{2\delta} \right]$$

структурной подсистемы, испытывающей переход

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

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

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

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

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

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

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 $0z$:

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

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

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

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

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

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

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

$\tilde{\sigma}, Q_0$ – 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 $\sum_{nn'} V_{nn'} = N_0 V_0 \equiv N_0 V_0(e_1, e_2, y)$ от параметра магнитного порядка и различного типа деформаций. Зависимости $J_i(|\Delta \mathbf{R}(Q_0)|)$ обменных

взаимодействий между магнитоактивными атомами Mn аппроксимируются выражениями:

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

($i = 0, 1, 2$; $d \geq 2/3$), 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 фононной 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:

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

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

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

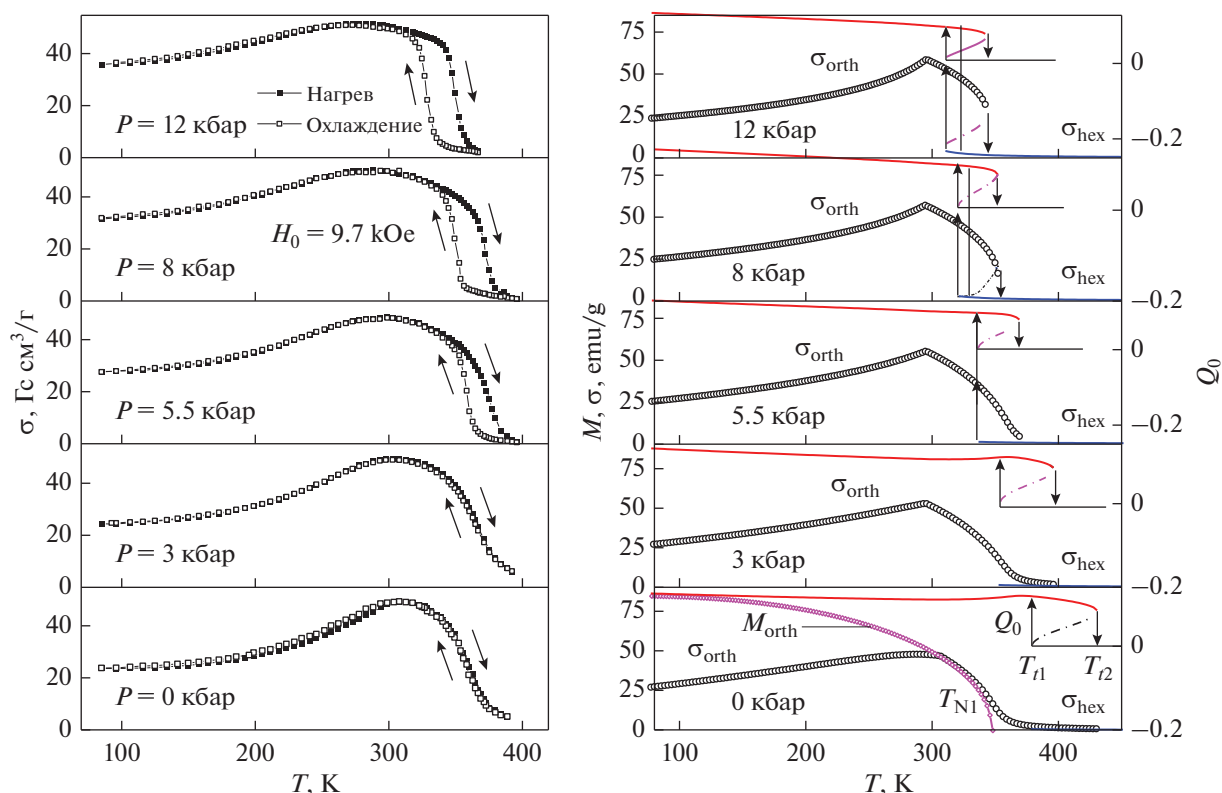


Рис. 2. Экспериментальные (слева) и теоретические (справа) изобарические зависимости магнитоструктурных характеристик образца $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$. Вертикальные стрелки отмечают температуры лабильности гексагонального (T_{l1}), ромбического (T_{l2}) состояний; тонкие вертикальные линии внутри гистерезиса $\Delta T = T_{l2} - T_{l1}$ отмечают температуры равенства термодинамических потенциалов ромбического и гексагонального состояний; $M_{\text{orth}} = M_0 y$ — 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 $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$

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 $\text{PM}(P_{\text{nma}}) \rightarrow \text{NM}(P_{\text{nma}})$ ($P \leq 3$ кбар) к магнито-структурным переходам 1-го рода $\text{PM}(P_{63/mmc}) \leftrightarrow \text{PM}(P_{\text{nma}})$ ($P \geq 8$ 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_{l1} , T_{l2} из-за барического уменьшения фурье-компоненты межъядерного взаимодействия V_0 (6) при $L_2 > 0$; с другой — из-за барического возрастания температуры Нееля (T_N) как результата отрицательности коэффициентов λ_{li} 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 $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$. $\sum_n = N_0$, $\sum_{n,k} = N = 2N_0(1-x)$ – 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 $\text{PM}(P_{\text{nma}})\text{—HM}(P_{\text{nma}})$ к магнитоструктурному переходу 1 рода $\text{PM}(P_{6_3/mmc}) \leftrightarrow \text{HM}(P_{\text{nma}})$. Согласно рис. 2, при $P \geq 12$ кбар (полное слияние магнитного и структурного переходов) начинается снижение температур лабильности магнитоструктурных переходов 1-го рода $\text{PM}(P_{6_3/mmc}) \leftrightarrow \text{HMi}P_{\text{nma}}$. 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 $\text{Mn}_{0.94}\text{Cr}_{0.04}\text{NiGe}$ 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

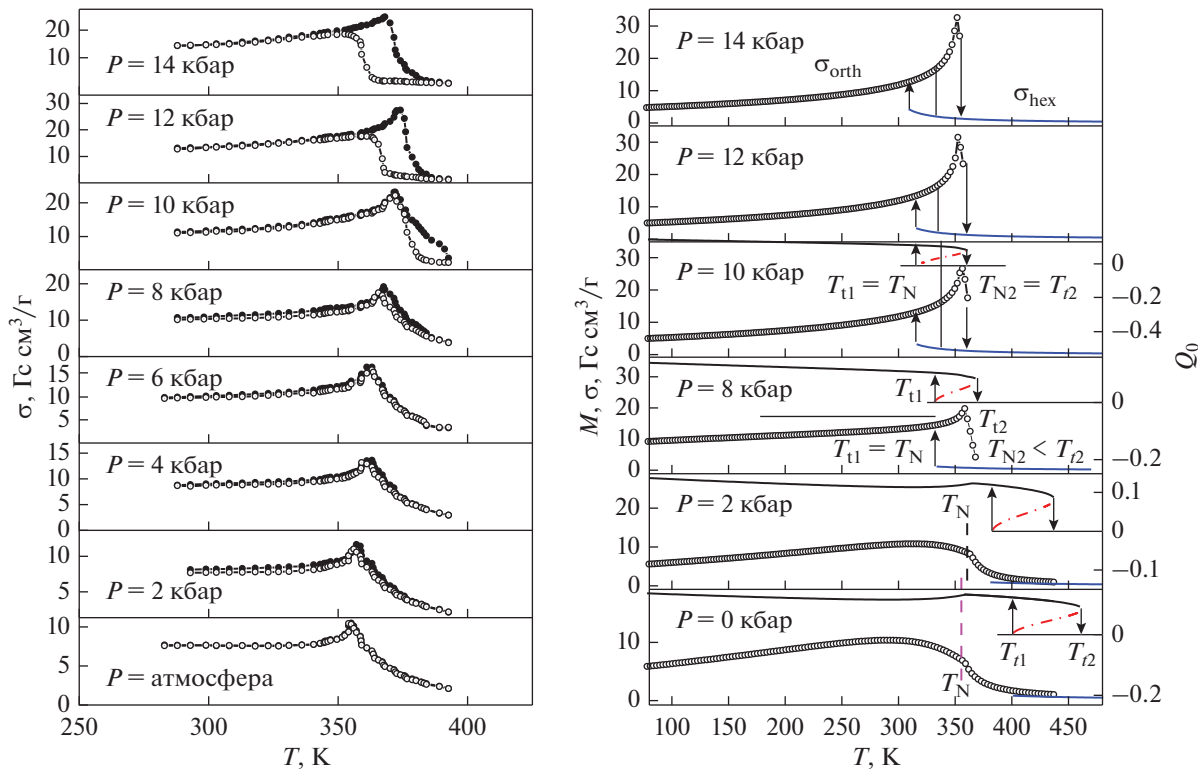


Рис. 3. Экспериментальные (слева) и теоретические (справа) изобарические температурные зависимости магнито-структурных характеристик $\text{Mn}_{0.94}\text{Cr}_{0.04}\text{NiGe}$. Вертикальные стрелки отмечают температуры лабильности гексагонального (T_{l1}), ромбического (T_{l2}) состояний; тонкие вертикальные линии отмечают температуры равенства ТП ромбического и гексагонального состояний; штриховые линии отмечают температуры Нееля (T_N) изоструктурного перехода 2 рода $\text{PM}(P_{\text{nma}})\text{—HM}(P_{\text{nma}})$.

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 $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$. 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:

$$S(H_0) = \{Nk_B [\ln z(x(H_0)) - y(H_0)x(H_0)] + \frac{\alpha}{\kappa} c_1 [H_0] + \frac{Nk_B}{2} \ln [\tilde{\sigma}(H_0)]\} U_0. \quad (13)$$

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 $\text{PM}(P6_3/mmc) \leftrightarrow \text{NM}(P_{nma})$. Этого не происходит при атмосферном давлении и давлениях $P < 5.5$ кбар, при которых изоструктурные переходы $\text{PM}(P_{nma}) \rightarrow \text{NM}(P_{nma})$ и структурный переход $\text{PM}(P_{nma}) \rightarrow \text{NM}(P_{nma})$ 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-

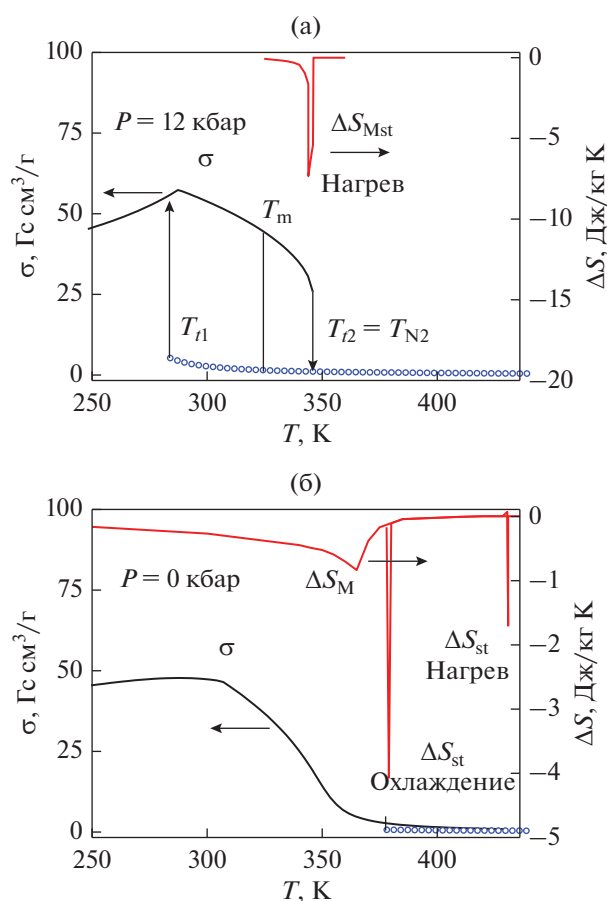


Рис. 4. Барическое увеличение изотермической энтропии в обменно-структурной модели. ΔS_M , ΔS_{Ms} , ΔS_{st} скачки энтропии при $\text{PM}(P_{nma}) \rightarrow \text{NM}(P_{nma})$, $\text{PM}(P6_3/mmc) \rightarrow \text{NM}(P_{nma})$, $\text{PM}(P6_3/mmc) \rightarrow \text{PM}(P_{nma})$ переходах соответственно; 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:

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

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 избегать 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 $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$. Установлены закономерности формирования нетривиальных особенностей поведения линий магнитных изоструктурных $\text{PM}(P_{\text{nma}}) \rightarrow \text{HM}(P_{\text{nma}})$ и магнитоструктурных $\text{PM}(P_{63}/\text{mmc}) \leftrightarrow \text{HM}(P_{\text{nma}})$ 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 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{MnGe}$ 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 $\text{NiMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ge}$ 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-Gotąb T., Deptuch A., Tyvanchuk Yu., Sivachenko A., Val'kov V., Dyakonov V. Pressure effect on magnetic phase transitions in slowly cooled $\text{NiMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ge}$ // J. Alloys Compounds. 2018. V. 741. P. 449–453.
5. Szytuła A., Baran S., Jaworska-Gotąb T., Marzec M., Deptuch A., Tyvanchuk Yu., Penc B., Hoser A., Sivachenko A., Val'kov V., Dyakonov V., Szymczak H. Influence of Cr doping on magnetocaloric effect and physical properties of slowly cooled $\text{NiMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ge}$ // 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 $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ // 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 $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ // 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 $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ 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 $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ 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

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.634.2

НАМАГНИЧЕННОСТЬ И МАГНИТОСТРИКЦИЯ СПЛАВОВ $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) В ИМПУЛЬСНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

© 2023 г. Н. З. Абдулкадирова^{a, *}, А. Г. Гамзатов^a, А. Б. Батдалов^a,
К. И. Камилов^{a, b}, А. М. Алиев^a, Р. Gebaga^c

^aИнститут физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, ул. М. Ярагского, 94, Махачкала, 367030 Россия

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет,
ул. Колмогорова, 1, Москва, 119992 Россия

^cInstitute of Physics, Czestochowa University of Technology, Czestochowa, 42-200 Poland

*e-mail: nnurizhat@mail.ru

Поступила в редакцию 09.06.2023 г.

После доработки 17.07.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

Измерены намагниченность и магнитострикция поликристаллических сплавов $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) в импульсных магнитных полях до 180 кЭ в интервале температур 80–270 К. Замещение атомов Fe атомами Mn сдвигает T_C в сторону низких температур и не сказывается на величине намагниченности насыщения. Наблюдаемая полевая зависимость намагниченности $M(H)$ вблизи T_C характерна для фазовых переходов второго рода, в то время как температурная зависимость намагниченности $M(T)$ выше T_C в сильных магнитных полях указывает на магнитный фазовый переход первого рода. Магнитообъемный эффект $\Delta V/V$ достигает 0.81% в поле 180 кЭ. Асимметрия магнитострикции относительно температуры максимума эффекта, проявляющаяся в сильных магнитных полях, и магнитолевой гистерезис магнитострикции носят признаки фазового перехода первого рода.

Ключевые слова: намагниченность, магнитострикция, магнитное поле

DOI: 10.31857/S001532302360096X, **EDN:** JXEVKZ

ВВЕДЕНИЕ

Физические свойства материалов, в которых заложен прикладной потенциал, всегда находятся в фокусе внимания исследователей. Ферромагнитные сплавы на основе $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$, обладающие рядом уникальных физических свойств, относятся к такому классу материалов. В $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ наблюдается гигантский магнитокалорический эффект (МКЭ) в относительно слабых магнитных полях, гигантские значения магнитострикции, управляемый метамагнитный фазовый переход и т.д.

В последнее время интерес к магнитокалорическим материалам возрос в связи с возможностью их практического применения в технологии магнитного охлаждения [1–7]. Исследования физических свойств таких сплавов, кроме чисто прикладных, представляют и значительный академический интерес, так как в комплексе с исследованиями других свойств позволяют получить дополнительные сведения о природе магнитного упорядочения, о взаимосвязи магнитных, упругих и тепловых характеристик магнитных сплавов и т.д.

В одной из первых работ по изучению магнитокалорических свойств сплава на основе $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ приводятся результаты исследования намагниченности и магнитокалорического эффекта состава $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ [6]. Было показано, что фазовый переход (ФП) при $T_C = 208$ К является обратимым, а изменение магнитной энтропии ΔS_M достигает гигантских значений, достигающих ~ 19.4 Дж/кг К при $\Delta H = 50$ кЭ, что превышает величины, ранее достигнутые для материалов с обратимым магнитным фазовым переходом. В этой же работе было показано, что колоколообразный максимум на кривой $\Delta S_M(T)$ вблизи T_C в сильных магнитных полях носит асимметричный характер, что является следствием метамагнитной природы фазового перехода в магнитном поле выше T_C . В последующих многочисленных публикациях, посвященных исследованиям физических свойств различных композиций сплавов на основе $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$, эти результаты были воспроизведены с различного рода тонкостями, связанными с конкретизацией состава, значениями и типами магнитных по-

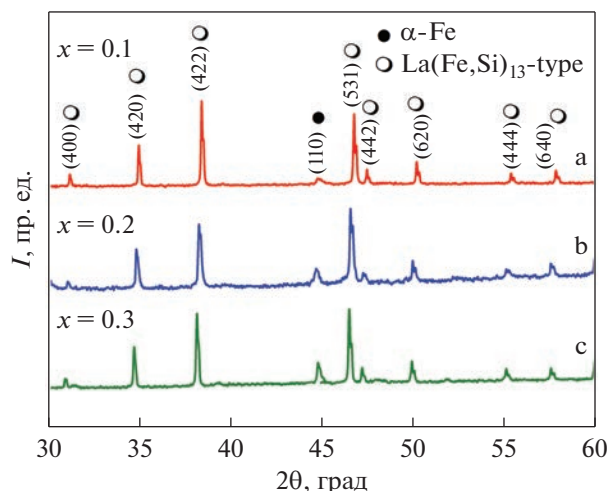


Рис. 1. XRD анализ для $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$).

лей (стационарные, импульсные, переменные), методами получения и т.д. [7–11].

В исходной композиции сплава $\text{La}(\text{FeSi})_{13}$ при понижении температуры вблизи T_C происходит резкое увеличение объема элементарной ячейки (магнитообъемный эффект) и рост намагниченности, что классифицируется как метамгнитный фазовый переход первого рода [6]. Привлекательным с точки зрения прикладных перспектив качеством сплавов на основе $\text{La}(\text{FeSi})_{13}$ является возможность регулировать температуру фазового перехода в широкой области температур. Этого можно добиться как путем изменения соотношения основных компонент базовой фазы $\text{La}(\text{FeSi})_{13}$, так и с помощью разного рода замещений и легирования [12–14].

В ряде работ приводятся результаты исследования влияния замещения атомов La атомами других редкоземельных металлов Ce, Pr. Но на магнитные и магнитокалорические свойства и структуру сплава $\text{La}(\text{FeSi})_{13}$ [15, 16]. Радикальных отличий свойств от состава с La не обнаружено. Влияние частичного замещения атомов Fe атомами Mn на магнитные и магнитокалорические свойства сплава $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ было исследовано в работе [17] и показано, что увеличение концентрации марганца приводит к уменьшению T_C , что коррелирует с уменьшением постоянной решетки основной фазы $\text{La}(\text{FeSi})_{13}$.

Такие замечательные свойства сплавов на основе $\text{La}(\text{FeSi})_{13}$, как рекордные значения изменения магнитной энтропии, гигантское отрицательное тепловое расширение, метамгнитный фазовый переход выше T_C , регулируемые температуры фазового перехода являются следствием глубокой взаимосвязи магнитных, электронных и ре-

шеточных свойств магнитных сплавов. Комплексные исследования магнитных, магнитоупругих и магнитокалорических свойств сплавов могут способствовать пониманию природы таких взаимодействий.

В данной работе приводятся результаты исследования намагниченности и магнитострикции слабо замещенных сплавов $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) в импульсных магнитных полях до 180 кЭ в интервале температур 80–350 К.

ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ были синтезированы путем дуговой плавки высокочистых компонент сплава под низким давлением Ar. Слитки переплавляли несколько раз, чтобы обеспечить их однородность. Впоследствии образцы были запаяны в кварцевые ампулы при низком давлении Ar и отожжены при 1323 К в течение 15 дней. Фазовый состав изучали с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance с CuK_α -излучением. XRD был подтвержден анализом Ритвельда с использованием пакета PowderCell 2.4 [17]. Рентгеноструктурные данные показывают, что кроме основной фазы есть паразитная фаза альфа-железа объемом 8–10% для образцов с $x = 0.1, 0.2$ и 0.3 соответственно (рис. 1).

Для получения сильных импульсных магнитных полей (до 200 кЭ) использовали батареи конденсаторов емкостью 0.003 Ф и длительностью импульса 5 мс. Измерения намагниченности выполнены индукционным методом с использованием дифференциальных катушек. В этом методе две катушки с равным произведением nS расположены вблизи друг друга, помещены в канал соленоида и включены так, чтобы возникающие в них Э.Д.С. компенсировались. Если в одной из катушек находится исследуемый образец, то при его намагничивании в импульсном магнитном поле с катушек снимается Э.Д.С., которая после интегрирования оказывается пропорциональной магнитному моменту образца.

Измерения магнитострикции в сильных импульсных полях проводили методом контактного пьезоэлектрического датчика. В качестве пьезоэлектрического датчика магнитострикции использовали тонкие металлизированные с двух сторон пластинки X – срез монокристалла кварца. Сигнал, снимаемый с пьезодатчика и пропорциональный магнитострикции, подавали на зарядовый усилитель и далее на один из входов АЦП.

Исследования исходной композиции $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ показали, что сплав переходит в ферромагнитное состояние при $T_C = 274$ К [19]. Переход в ферромагнитную фазу сопровождается скачкообразным изменением размеров элементарной ячейки, что является причиной резкого

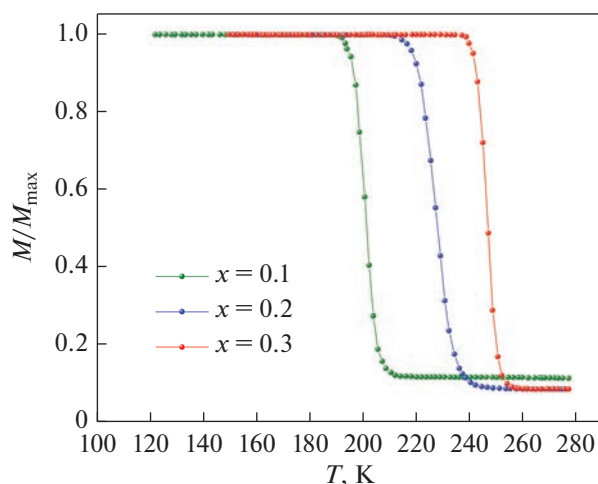


Рис. 2. Температурная зависимость приведенной намагниченности для $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) в магнитном поле 100 Э.

увеличения намагниченности при понижении температуры. Аналогичная картина наблюдается и для замещенных образцов. Температурные зависимости приведенной намагниченности в поле 100 кЭ приведены на рис. 2. Как видно из рисунка, частичное замещение атомов Fe атомами Mn приводит к смещению T_C в сторону низких температур: $T_C = 241, 222, 198$ К для образцов с $x = 0.1, 0.2$ и 0.3 соответственно. Температура Кюри определена по максимуму производной dM/dT .

Замещение атомов Fe с радиусом $r_{\text{Fe}} = 1.24$ Å атомами парамагнитного металла Mn с большим радиусом $r_{\text{Mn}} = 1.37$ Å означает уменьшение расстояния между атомами Fe, между которыми осуществляется обменное взаимодействие и, как следствие, уменьшение T_C . Быстрый рост намагниченности при T_C связан с резким увеличением размеров элементарной ячейки при понижении температуры. Уменьшение параметров решетки системы $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ с увеличением концентрации Mn следует также из данных рентгеноструктурного анализа, где постоянная решетки a равна 11.4745, 11.4708 и 11.4676 Å соответственно для $x = 0.1, 0.2$ и 0.3 .

Полевые зависимости намагниченности соединений $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ были измерены в импульсных магнитных полях до 180 кЭ в интервале температур 80–275 К с шагом 5 К. Протокол измерений был следующим: образец охлаждали до азотных температур, нагревали до нужной температуры и включали магнитное поле с длительностью импульса 5 мс, что соответствует скорости развертки поля 36000 кЭ/с. Далее нагревали образец с шагом 5 К при следующей нужной температуре. Измерения проводили в режиме нагрева.

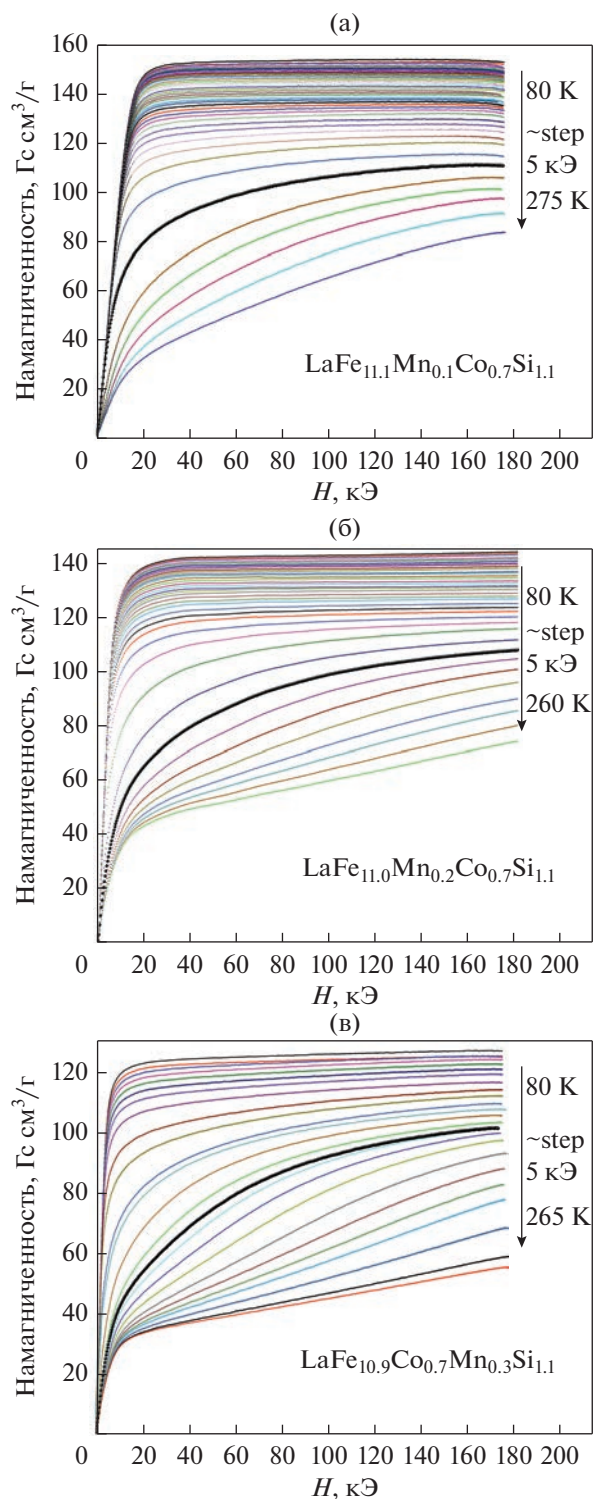


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности образцов $\text{LaFe}_{11.1-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) в интервале температур 80–275 К с шагом 5 К в импульсных полях до 180 кЭ.

Как видно из рис. 3, при температурах ниже T_C ($M(H)$, измеренная при T_C , выделена черной жирной линией) наблюдается резкий рост намагни-

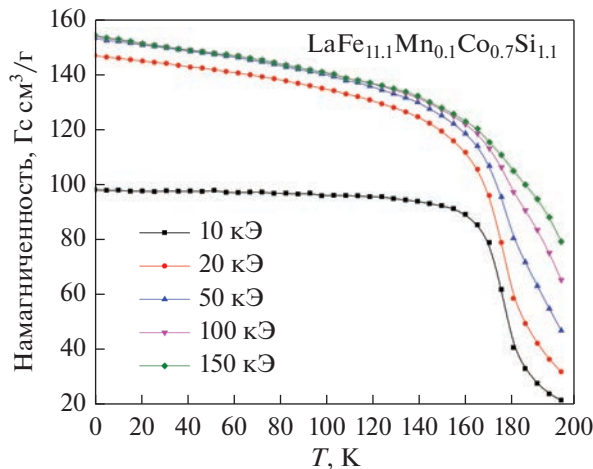


Рис. 4. Температурная зависимость намагниченности в различных магнитных полях для сплава $\text{LaFe}_{11.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$.

ченности в слабых полях с выходом на насыщение при увеличении магнитного поля, а сами значения намагниченности достигают величин 140–150 Гс см³/г. При $T > T_C$ намагниченность плавно растет, и чем дальше температура измерений от T_C , тем более пологий ход $M(H)$.

Данные $M(H)$ показывают, что мы имеем дело с фазовым переходом второго рода. Нет явных признаков метамгнитного фазового перехода, присущего данным сплавам в виде ступеньки на зависимости $M(H)$ вблизи критического поля [20] в слабых полях.

Данные по $M(H, T)$ можно использовать для построения графиков зависимости намагниченности от температуры $M(T)$. Как видно из рис. 4, зависимость $M(T)$ имеет вид, характерный для фазовых переходов второго рода: рост намагниченности с понижением температуры ниже T_C с выходом на насыщение. Однако выше T_C наблюдается сильная зависимость намагниченности от магнитного поля, что не характерно для классических фазовых переходов второго рода. Сильная зависимость M от H выше T_C для сплава $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ была обнаружена авторами [12], которые связывают наблюдаемое явление с метамгнитным фазовым переходом первого рода.

Как отмечали выше, большие значения изменения магнитной энтропии в сплавах La-Fe-Si являются следствием гигантских магнитообъемных эффектов, где изменение объема решетки может достигать ~1% [9, 20, 21].

Экспериментальные кривые зависимости магнитострикции сплавов $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) в импульсных магнитных полях до 180 кЭ приведены на рис. 5. Измерения магнитострикции выполнены в продольной конфигурации, т.е. в поле, параллельном направлению изменения длины образца $\Delta l/l$.

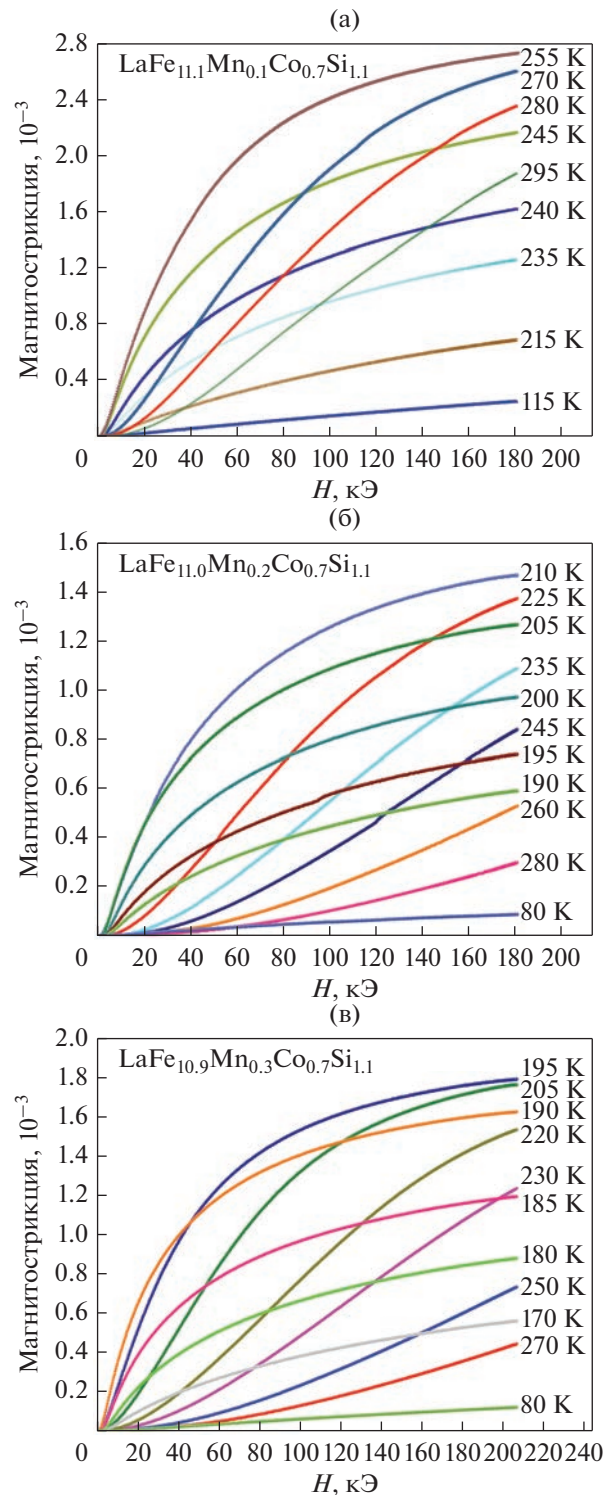


Рис. 5. Магнитополевые зависимости магнитострикции для образцов $\text{LaFe}_{11.1-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) в интервале температур 80–275 К в импульсных полях до 210 кЭ.

Как видно из рисунка, максимальные значения магнитострикции наблюдаются вблизи температуры фазовых переходов T_C и имеют тенден-

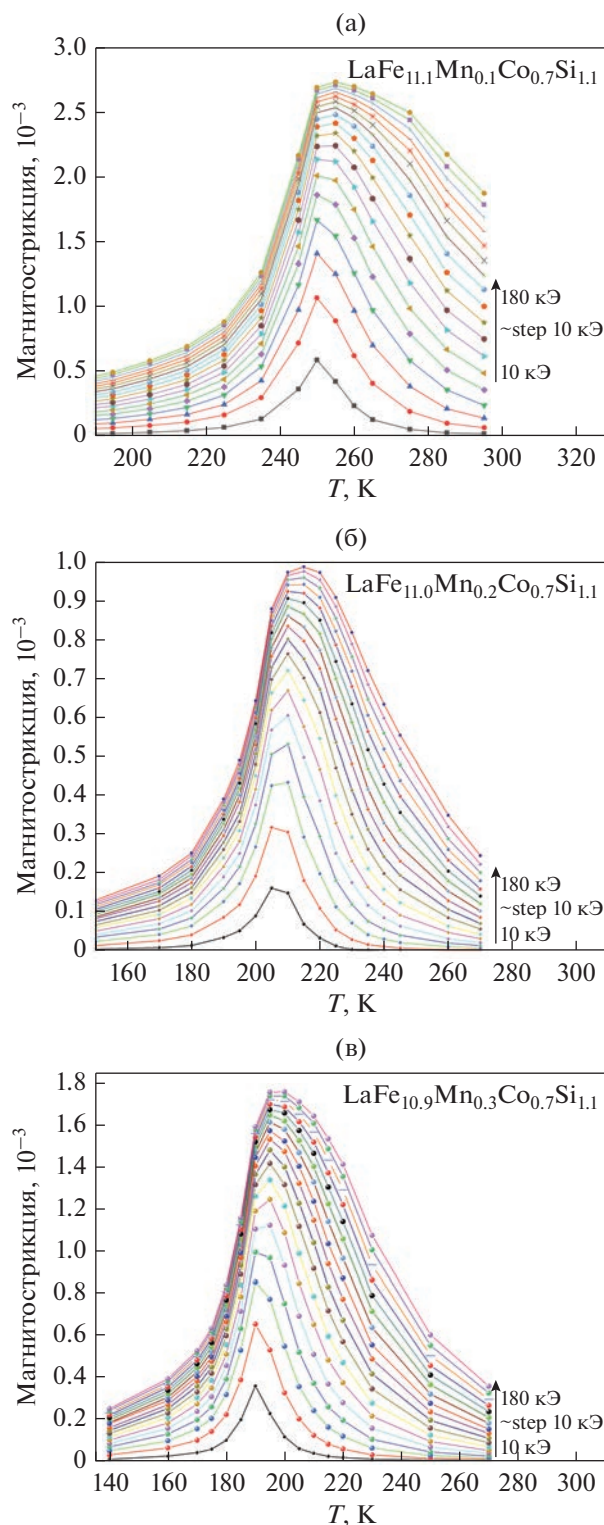


Рис. 6. Температурные зависимости магнитострикции для образцов $\text{LaFe}_{11-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) в импульсных магнитных полях до 180 кЭ.

ции к насыщению в сильных магнитных полях. Аналогичная зависимость намагниченности от магнитного поля вблизи T_C (см. рис. 3) указывает

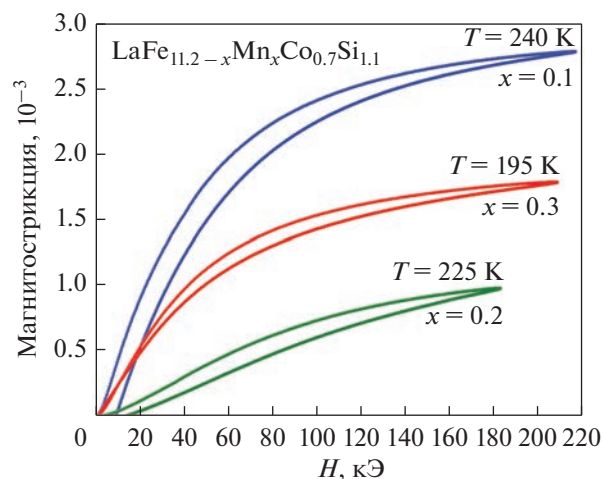


Рис. 7. Магнитострикция в режиме роста и убывания поля для образцов $\text{LaFe}_{11-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) в импульсных магнитных полях до 220 кЭ.

на единую природу механизма, лежащего в основе наблюдаемой зависимости $\Delta l/l_0(H)$ и $M(H)$. Изменившиеся под влиянием H магнитные взаимодействия индуцируют изменение сил межатомного взаимодействия, что приводит к гигантской магнитострикции, достигающей в поле 180 кЭ значений $\sim 0.15\text{--}0.27\%$. На глубокую взаимосвязь магнитных и структурных свойств сплава La–Fe–Si указывают и результаты работы [20], где показано, что вблизи T_C наблюдается линейная связь между $\Delta l/l$ и M^2 .

Используя экспериментальные данные зависимости $M(H)$ для разных значений магнитного поля (рис. 5), мы построили графики зависимости магнитострикции от температуры для разных H (рис. 6). Температурные зависимости магнитострикции проявляют явную асимметрию в расширении зависимости $\Delta l/l(T)$ и смещении пика в сторону высоких температур с ростом магнитного поля. Эти особенности также указывает на метамгнитную природу фазового перехода в сильных магнитных полях в окрестности T_C [7, 17].

Следует обратить внимание на отсутствие прямой связи между величиной $\Delta l/l_0$ и уровнем замещения марганцем. С ростом x ($\Delta l/l_0$)_{max} сначала убывает от 2.7 до 0.98, а затем при $x = 0.3$ снова возрастает до 1.75. Достаточно весомым аргументом в пользу метамгнитной природы фазового перехода вблизи T_C являются магнитные гистерезисы, наблюдаемые на зависимости магнитострикции от напряженности приложенного поля в режиме нагрева и охлаждения, приведенные на рис. 7.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования намагниченности и магнитоstriction ферромагнитного сплава $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) в импульсных магнитных полях до 180 кЭ в широкой области температур 80–275 К.

Показано, что слабое замещение атомов Fe атомами Mn приводит к уменьшению T_C от 247 до 198 К и не вызывает кардинальных изменений в поведении исследуемых коэффициентов.

Магнитолевая и температурная зависимость намагниченности вблизи T_C в слабых полях соответствуют фазовому переходу второго рода, в то время как поведение $M(T)$ и $\Delta I/I_0(T, H)$ в сильных магнитных полях указывают на метамагнитную природу фазового перехода первого рода.

Работа выполнена в рамках госзадания FMSW-2022-0006.

У авторов нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколовский В.В., Мирошкина О.Н., Бучельников В.Д., Марченков В.В. Магнитокалорический эффект в металлах и сплавах // ФММ. 2022. Т. 123. № 4. С. 339–343.
2. Соколовский В.В., Мирошкина О.Н., Бучельников В.Д. Обзор современных теоретических методов исследования магнитокалорических материалов // ФММ. 2022. Т. 123. № 4. С. 344–402.
3. Abdulkadirova N.Z., Gamzatov A.G., Kamilov K.I., Kadirbardeev A.T., Aliev A.M., Popov Y.F., Vorob'ev G.P., Gebara P. Magnetostriction and magnetocaloric properties of $\text{LaFe}_{11.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ alloy: Direct and indirect measurements // J. Alloys Comp. 2022. V. 929. P. 167348.
4. Аникин М.С., Тарасов Е.Н., Незнахин Д.С., Сёмкин М.А., Андреев С.В., Селезнёва Н.В., Рагозина М.В., Потапов Е.В., Зинин А.В. Магнитные и магнитотепловые свойства соединений $\text{TM}_{1-x}\text{Y}_x(\text{Co}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})_2$ // ФММ. 2022. Т. 123. № 4. С. 436–442.
5. Абдулкадирова Н.З., Гамзатов А.Г., Алиев А.М., Gebara P. Теплофизический и магнитокалорические свойства сплава $\text{LaFe}_{11.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ // ФММ. 2022. Т. 123. № 4. С. 443–447.
6. Hu F.X., Shen B.G., Sun J.R., Sun J., Cheng Z. H. Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ // Appl. Phys. Letters. 2001. V. 78. P. 3675.
7. Shao Y., Liu J., Zhang M., Yan A., Skokov K.P., Karpenkov D.Yu., Gutfleisch O. High-performance solid-state cooling materials: Balancing magnetocaloric and non-magnetic properties in dual phase La–Fe–Si // Acta Mater. 2017. V. 125. P. 506.
8. Fujita A., Fukamichi K., Yamada M., Goto T. Influence of pressure on itinerant electron metamagnetic transition in compound // Journal of Applied Physics. 2003. V. 93. P. 7263.
9. Fujita A., Fukamichi K., Wang J.-T., Kawazoe Y. Large magnetovolume effects and band structure of itinerant electron metamagnetic $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1.1-x})_{13}$ compounds // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 104431.
10. Sun S., Ye R., Long Y. Influence of the substitution of Ni for Fe on the microstructure evolution and magnetic phase transition in $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ compounds // Mater. Sci. Eng. B. 2013. V. 178. P. 60–64.
11. Krautz M., Skokov K., Gottschall T., Teixeira C.S., Waske A., Liu J., Schultz L., Gutfleisch O. Systematic investigation of Mn substituted $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ alloys and their hydrides for room-temperature magnetocaloric application // J. AlloComp. 2014. V. 598. P. 27.
12. Fujita A., Fujieda S., Hasegawa Y., Fukamichi K. Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1.1-x})_{13}$ compounds and their hydrides // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 104416.
13. Gutfleisch O., Willard M.A., Brück E., Chen C.H., Sankar S.G., Liu J.P. Magnetic materials and devices for the 21st century: stronger, lighter, and more energy efficient // Advanced Mater. 2011. V. 23(7). P. 821–842.
14. Liu Ya., Fu X., Yu Qi., Zhang M., Liu J. Significant reduction of phase-transition hysteresis for magnetocaloric $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{Fe}_{11}\text{Si}_2\text{H}_y$ alloys by microstructural manipulation // Acta Mater. 2021. V. 207. P. 116687.
15. Gębara P., Kovac J. Magnetocaloric effect of the $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ modified by partial substitution of La by Pr or Ho // Mater. & Design. 2017. V. 129. P. 111–115.
16. Gębara P., Cesnek M., Bednarcik J. Anomalous behavior of thermal expansion of α -Fe impurities in the $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Si})_{13}$ -based alloys modified by Mn or selected lanthanides (Ce, Pr, Ho) // Current Appl. Phys. 2019. V. 19. P. 188.
17. Gebara P., Margin J. Influence of Partial Substitution of Fe by Mn on the Thermomagnetic Properties of Magnetocaloric $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ Alloy // Acta Phys. Polonica A. 2018. V. 133. P. 648.
18. Pathak A.K., Basnyat P., Dubenko I., Stadler S., Ali N. Magnetic, magnetocaloric and magnetoelastic properties of compounds // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. P. 063917.
19. Hu Feng-xia, Shen Bao-gen, Sun Ji-rong, Wang Guang-jun, Cheng Zhao-hua. Very large magnetic entropy change near room temperature in $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ // Appl. Phys. Letters. 2001. V. 80. P. 826.
20. Zavareh M.G., Skourski Y., Skokov K.P., Karpenkov D.Y., Zvyagina L., Waske A., Gutfleisch O. Direct measurement of the magnetocaloric effect in $\text{La}(\text{Fe},\text{Si},\text{Co})_{13}$ compounds in pulsed magnetic fields // Phys. Rev. Appl. 2017. V. 8(1). P. 014037.
21. Lovell E., Pereira A.M. Dynamics of the First-Order Metamagnetic Transition in Magnetocaloric $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$: Reducing Hysteresis // Adv. Energy Mater. 2014. P. 1401639.

Magnetization and Magnetostriction of $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) Alloys In Pulsed Magnetic Fields

N. Z. Abdulkadirova^{1,*}, A. G. Gamzatov¹, A. B. Batdalov¹, K. I. Kamilov^{1, 2}, A. M. Aliev¹, and P. Gebara³

¹ Amirkhanov Institute of Physics, DFRC RAS, Makhachkala, 367003 Russia

² Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, Moscow, 119991 Belarus

³ Institute of Physics, Czestochowa University of Technology, Czestochowa, 42-200 Poland

*e-mail: nnurizhat@mail.ru

Abstract—The magnetization and magnetostriction of polycrystalline alloys $\text{LaFe}_{11.2-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) were measured in pulsed magnetic fields up to 180 kOe in the temperature range 80–270 K. The replacement of Fe atoms by Mn atoms shifts the T_C towards low temperatures and does not affect the value of saturation magnetization. The observed field dependence of the magnetization $M(H)$ near the T_C is characteristic of second-order phase transitions, while the temperature dependence of the magnetization $M(T)$ above the T_C in strong magnetic fields indicates a first-order magnetic phase transition. The magnetic volume effect $\Delta V/V$ reaches 0.81% in a field of 180 kOe. The asymmetry of magnetostriction relative to the temperature of the maximum effect, manifested in strong magnetic fields, and the magnetic field hysteresis of magnetostriction bear signs of a first-order phase transition

Keywords: magnetization, magnetostriction, magnetic field

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.32

КОНТАКТНОЕ ТЕРМОСОПРОТИВЛЕНИЕ МЕДНОЙ КОНТАКТНОЙ ПАРЫ С ГРАФЕНОВЫМ ТЕРМОИНТЕРФЕЙСОМ В МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ ДО 10 Тл

© 2023 г. К. А. Колесов^{а, *}, А. В. Маширов^а, А. В. Иржак^б, М. В. Чичков^б, Е. Ф. Сафрутина^б,
Д. А. Киселев^б, А. С. Кузнецов^а, О. В. Белова^с, В. В. Коледов^а, В. Г. Шавров^а

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

^бНациональный исследовательский технологический университет МИСИС,
Ленинский просп., 4, Москва, 119049 Россия

^сМосковский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
ул. 2-я Бауманская, 5, стр. 1, Москва, 105005 Россия

*e-mail: kolesovkka@mail.ru

Поступила в редакцию 15.06.2023 г.

После доработки 24.07.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

Исследовано контактное термическое сопротивление разъемного соединения в виде медной контактной пары с термоинтерфейсом из слоев графена, синтезированного методом химического осаждения из паровой фазы на контактирующую поверхность. Получены значения контактного термического сопротивления разъемной контактной пары медь–графен–медь методом нестационарного теплового потока, в диапазоне температур 15–150 К при воздействии внешнего магнитного поля до 10 Тл.

Ключевые слова: контактное термическое сопротивление, контактная термическая проводимость, графен, термоинтерфейс

DOI: 10.31857/S0015323023601022, **EDN:** UYRLSO

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время магнитное охлаждение при криогенных температурах является перспективной областью исследования. Данная технология основана на магнитокалорическом эффекте [1–3], при котором наблюдается значительное изменение температуры магнетика в области фазового перехода, при изменении внешнего магнитного поля. На сегодняшний день разрабатываются криогенные магнитные рефрижераторы, работающие по принципу адиабатного размагничивания [4] и активного магнитного регенератора [5]. Как показывает обзор литературы, перспективно применение криомагнитных рефрижераторов для ожижения природного газа и водорода [6]. Для реализации цикла охлаждения необходимо передавать тепло к теплоприемнику и забирать тепло от объекта охлаждения, в этом случае требуется применение тепловых ключей [7]. Однако при использовании твердого тела, обладающего высоким значением магнитокалорического эффекта и механического теплового ключа, необходимо учитывать потери температурного напора, возникающие на границе раздела рабочее те-

ло–теплоприемник, рабочее тело–объект охлаждения. Данные потери связаны с возникновением контактного термического сопротивления (КТС), которое создает препятствие управлению тепловым потоком. Под КТС понимают сопротивление потоку тепла через реальную границу между материалами, данная граница создает сопротивление потоку тепла, которое проявляется в виде скачка (падения) температуры на границе контакта [8]. Для минимизации КТС применяются различные термоинтерфейсы, которые могут улучшить термическую проводимость контакта (величину обратно пропорциональную КТС).

В данной работе измеряли КТС между двумя медными элементами контактной пары (КП): подвижным, имитирующим рабочее тело и неподвижным имитирующим теплоприемник, с промежуточным интерфейсом в виде 2D-графена. Графен был синтезирован из ацетилена в атмосфере водорода и аргона, на поверхности подвижного медного элемента методом химического осаждения из паровой фазы (LPCVD – low pressure chemical vapor deposition). Графен является одним из перспективных материалов в качестве термоинтерфейса, так как обладает высокой

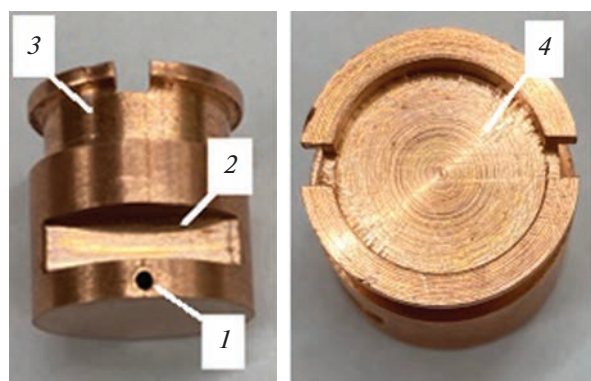


Рис. 1. Изображение медных элементов.

теплопроводностью, механической прочностью и химической стойкостью [9, 10]. В работе [11] было показано, что комбинация графена с различной геометрией поверхности меди, может уменьшить КТС на 17%. В работе [12] была продемонстрирована повышенная теплопроводность гетерогенной пленки графен–медь–графен по сравнению с эталонной пленкой отожженной и неотожженной меди.

МЕТОД ЭКСПЕРИМЕНТА

Элементы КП диаметром и высотой 15 мм были выполнены из меди (рис. 1). На каждом эле-

менте имеется отверстие (позиция 1) диаметром 0.7 мм до оси вращения, проточка (позиция 2) шириной 3 мм, углубление (позиция 3) для монтажа медного элемента в держатель, а также выфрезерованное углубление на противоположном от контактной поверхности торце (позиция 4), в котором располагается нагреватель из нихромовой проволоки с сопротивлением 4.3–4.4 Ом.

На рис. 2 показан способ крепления элементов КП и температурных датчиков. Исследуемые элементы КП крепили с помощью винтов к верхнему (позиция 5) и нижнему (позиция 7) держателям через проставочное разрезное кольцо, изготовленное из фторопласта для уменьшения теплопритока. В проточке на расстоянии 2.5 мм от плоскости разреза вклеивали датчик температуры “Сернох” (позиция 11), а рядом с ним один из концов дифференциальной термопары типа-Т. Второй конец дифференциальной термопары помещали в отверстие (позиция 10), просверленное на расстоянии 1 мм от плоскости разреза, предварительно заполненное теплопроводной криогенной смазкой “Apiezon”. Массы образцов, параметры датчиков температуры и нагревателей указаны в табл. 1.

Измерение КТС производили в криостате криомагнитной системы 10 Тл [13]. Постоянное магнитное поле создавали с помощью сверхпроводящего соленоида на основе NbTi–NbSn. Для возвратно-поступательного перемещения по-

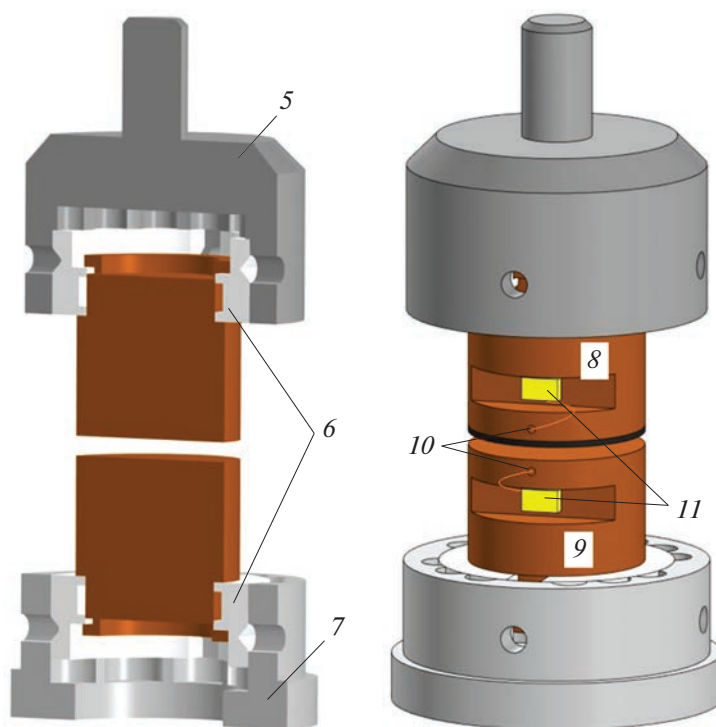


Рис. 2. Крепление образцов и температурных датчиков.

Таблица 1. Исследуемые образцы

Параметр	Верхний образец (подвижный)	Нижний образец (неподвижный)
Масса, г	19.4	19.2
Датчик температуры	Cernox CX144783, диф. термопара тип-T	Cernox CX144771, диф. термопара тип-T
Сопротивление нагревателя, Ом	4.3	4.4

движного медного элемента КП (рис. 3) и создания усилия прижатия 300 кПа, использовали линейный электродвигатель “LinMot” (позиция 12), смонтированный на верхней части криостата. К штоку электродвигателя через длинный стрежень из ABS-пластика крепили верхний держатель, с закрепленным медным элементом. Держатель неподвижного медного элемента КП крепили к торцевой части трубы из немагнитной нержавеющей стали 12X18Н10Т, на противоположной стороне которой приварен вакуумный крестообразный переходник, для вывода измерительных проводов и вакуумирования. Эксперимент проводили при давлении около 2×10^{-3} Па. Трубу опускали в область магнитного поля и крепили с помощью вакуумного быстроразъемного соединения типа KF. Для измерения показаний с дифференциальных термопар используется нановольтметр Keithley 2182A, работающий в двухканальном режиме с частотой 5 Гц, а показания с температурных датчиков “Cernox” снимали с помощью температурного контроллера Lake Shore 336.



Рис. 3. Шток и труба крепления элементов КП в шахте криостата — слева, криомагнитная система 10 Тл — справа.

Для измерения КТС использовали метод нестационарного теплового потока [14]. Для этого измеряли изменение температуры от времени $dT/d\tau$ по длине образца по показаниям температурных датчиков, расположенных на элементах КП, затем строили зависимость изменения температуры за определенный промежуток времени от относительной координаты расположения датчиков температуры. Данное изменение экстраполируется до плоскости разреза, и находится скорость подъема температуры на границе образца — a и величина изменения скорости повышения температуры в контактной зоне — b . Для каждого элемента КП (верхнего и нижнего) при данной температуре в данный момент времени вычисляют термические сопротивления — R_b , R_n и приведенные теплопроводности — $\bar{\lambda}_b$, $\bar{\lambda}_n$, после чего рассчитывается КТС R_k и обратно пропорциональная величина — термическая проводимость контакта α_k по уравнению:

$$\alpha_k = \frac{1}{R_k} = \frac{a - b}{b(R_b - R_n)}. \quad (1)$$

Перед синтезом графена контактирующие поверхности элементов КП шлифовали, затем поверхности отмывали для удаления остатков абразива, перед экспериментом поверхность неподвижного медного элемента без графена промывали для удаления окисной пленки. Синтез графена производили методом LPCVD на установке “Planartech GROW 2S” при давлении 800 Па, температуре 1040°C и соотношении потоков ацетилена и водорода 1/10 с последующим охлаждением в атмосфере аргона. После серии экспериментов КТС разъемной КП медь—графен—медь, графеновый термоинтерфейс удаляли наждачной бумагой P3000 и измерения повторяли.

Для оценки поверхности исследуемых образцов использовали сканирующий зондовый микроскоп “Ntegra Prima” в полуконтактном режиме сканирования, с использованием кантилевера NSG10 со следующими параметрами: амплитуда переменного напряжения — 75 мВ, резонансная частота — 200 кГц, жесткость — 7 Н/м, разрешение сканированных областей — 512×512 пикселей, время сканирования — 20 мин (или 0.45 Гц). Обработка изображений рис. 4 проведена в программе Gwyddion v2.6

По полученным данным рассчитано значение среднеквадратичной шероховатости поверхности, которое составило 80–260 нм, для медного образца без графена. Также была оценена топография поверхности подвижного медного элемента КП, с синтезированным на поверхности графеном (рис. 4). Профили распределения высоты микронеровностей для двух участков, выделенных черным и синим цветами, показаны на

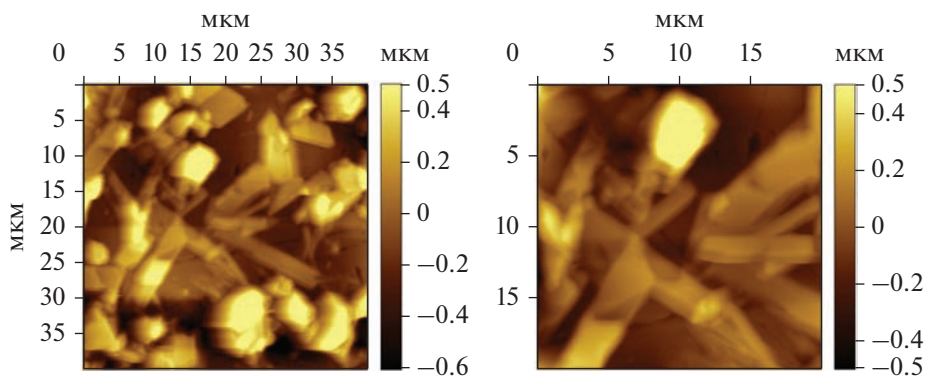


Рис. 4. Шероховатость контактирующей поверхности подвижного элемента КП без графена.

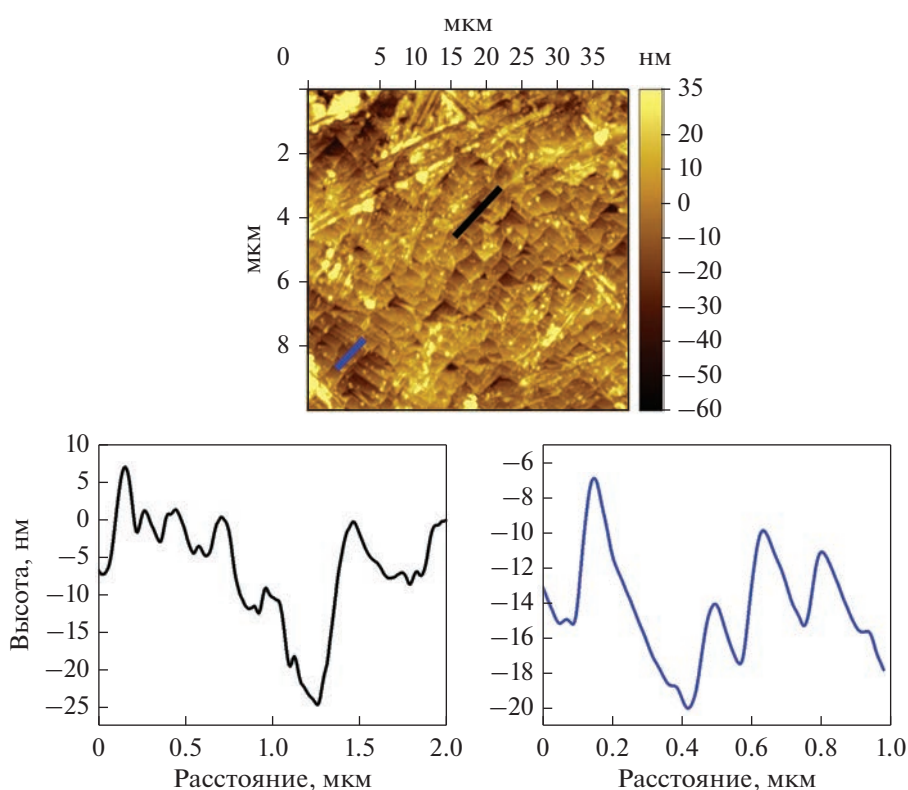


Рис. 5. Изображение поверхности и профили отклонения шероховатости медного элемента КП с интерфейсом в виде графена.

рис. 5. Значение среднеквадратичной шероховатости поверхности составило 14 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Определение количества слоев графена является важной задачей, поскольку значения механических, электрических и термических свойств, проявляемые однослойным графеном, уменьшаются по мере увеличения количества слоев [15]. Для определения слоев графена в работе исполь-

зовали подход на основе исследования пиков интенсивностей с помощью спектрометра “Senterra”. Получение спектра проводили при характеристиках, представленных в табл. 2.

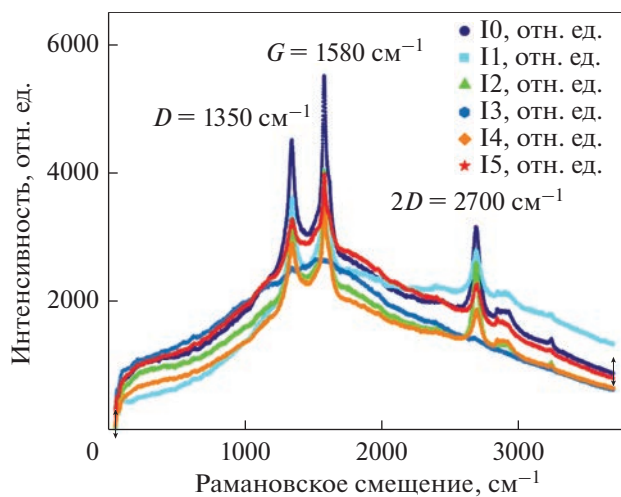
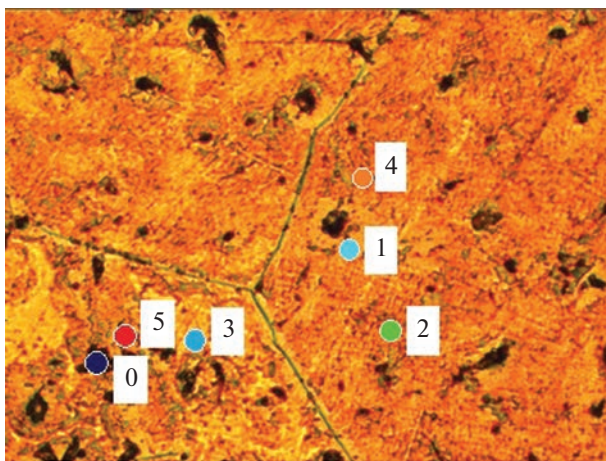
Спектральная особенность материалов на основе углерода заключается в появлении *D*-диапазона, *G*-диапазона и полосы второго порядка, при этом количество слоев графена можно определить по положению и форме полосы рассеяния второго порядка при нормировании на интенсивность *G*-пиков [16]. Полученный спектр графена

Таблица 2. Характеристики спектрометра “Senterra” при снятии рамановского спектра

Характеристика	Значение
Длина волны лазера, нм	532 (зеленый лазер)
Мощность, мВт	5
Спектральное разрешение, см^{-1}	от 3 до 5
Спектральный интервал, см^{-1}	от 54 до 3700

представлен на рис. 6, точки снятия спектра от 0 до 5 в соответствии с пиками интенсивности представлены на рис. 7.

На основе данных рис. 6 для медного образца с графеном, с помощью приближения Лоренца был построен нормированный график интенсивности от рамановского смещения, который пред-

**Рис. 6.** Полученный спектр графена на медном образце до нормирования.**Рис. 7.** Точки снятия спектра.

ставлен на рис. 8. Данная зависимость демонстрирует соотношение G и $2D$ -пиков в спектре.

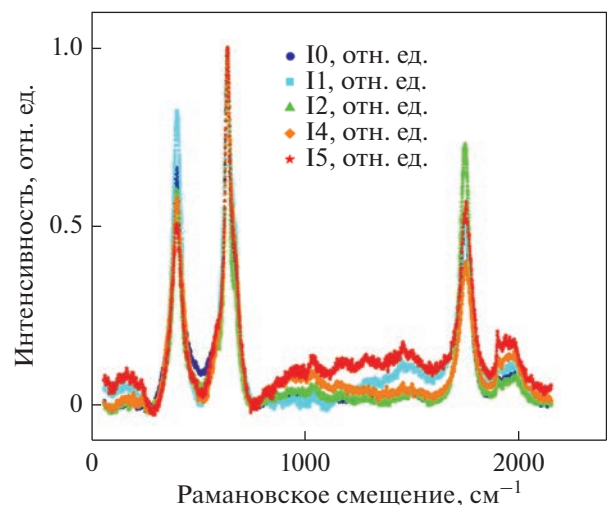
На основании отношения интенсивностей G и $2D$ -пиков было получено:

- для первого спектра интенсивность пиков $2D$ к G равно $I(2D/G) = 0.53$;
- для второго — 0.51;
- для третьего спектра — 0.73;
- для четвертого спектра — 0.4;
- для пятого спектра — 0.57,

что соответствует количеству слоев графена от 3 (отношение интенсивностей равно 0.7) до 7 ($I(2D/G) = 0.5$) согласно [17]. Спектр с интенсивностью I_3 был исключен из обработки из-за наличия шума.

Методом нестационарного теплового потока, описанным выше, были получены значения КТС КП медь–медь с термоинтерфейсом в виде многослойного $2D$ -графена. Полученные значения лежат в диапазоне температур от 15 до 130 К при приложении внешнего магнитного поля 2, 5, 10 Тл. Также был построен график термической проводимости контакта, которая обратно пропорциональна КТС (рис. 10).

Анализ полученных результатов показывает, что в диапазоне температур от 15 до 40 К наблюдается рост контактной термической проводимости и падение КТС, что может быть обусловлено теплофизическими свойствами меди, а именно скачком теплопроводности в данном диапазоне температур [18]. Как видно из графика (рис. 9), наименьшее значение КТС в области 20–25 К, равное $2.8 \times 10^{-8} \text{ м}^2/\text{К Вт}$, достигается при воздействии максимального внешнего магнитного поля 10 Тл. При уменьшении магнитного поля происходит увеличение КТС, однако КТС без воздей-

**Рис. 8.** Нормированный спектр с вычтенным шумом.

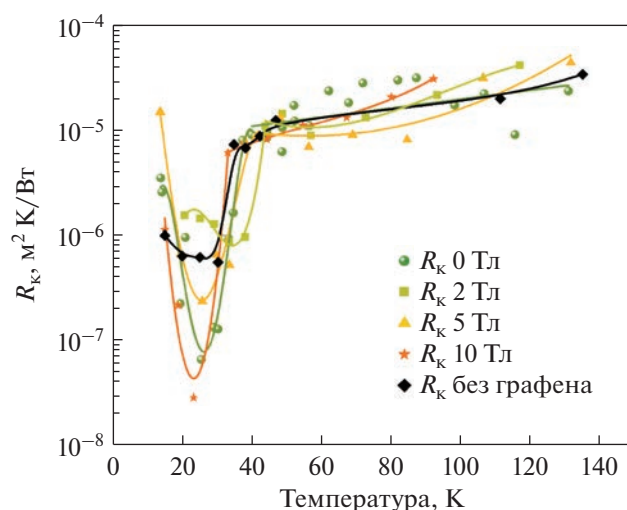


Рис. 9. Значения КТС при различных магнитных полях.

ствия магнитного поля имеет более низкое значение, чем при воздействии внешних магнитных полей 2 и 5 Тл. При увеличении температуры выше 40 К КТС имеет тенденцию роста приблизительно на 20–30%, независимо от воздействия внешнего магнитного поля. Сравнивая полученные результаты с данными работы [13], выполненной нами ранее, в диапазоне температур выше 40 К мы наблюдаем снижение КТС до нескольких порядков, что может говорить об улучшении теплообмена при наличии графена на одном из элементов КП. В работе [13] эксперимент был проведен с другими медными элементами КП при “сухом” контакте с шероховатостью поверхности $Ra = 0.4$ мкм и усилием прижатия 250 кПа, без термоинтерфейса. Также рассчитанные на основе экспериментальных данных значения КТС, полученные нами в данной работе, меньше по сравнению с работой [19], в которой рассчитаны значения КТС в температурном диапазоне 50–300 К со значениями среднеквадратичной шероховатости $\sigma = 0.4$ –3.2 мкм и усилиях прижатия от 0 до 8 МПа. Повторение нами эксперимента без термоинтерфейса в виде графена показало увеличение КТС на один порядок при температуре ниже 40 К и при воздействии магнитного поля выше 2 Тл. В области температур выше 40 К значения КТС независимо от магнитного поля соизмеримы со значениями, полученными с графеновым термоинтерфейсом. Однако в диапазоне температур 60–100 К, как и в работе [13], наблюдается уменьшение КТС без графенового термоинтерфейса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При адиабатическом размагничивании в области температуры Кюри магнетика или магнитокалорическом эффекте, необходим отвод или

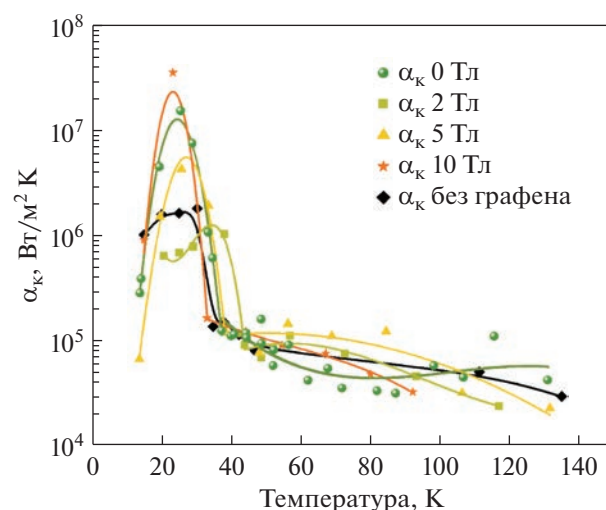


Рис. 10. Термическая проводимость исследуемой контактной пары при воздействии внешнего магнитного поля.

подвод тепла, который в криогенных температурах осуществляются при помощи газовых и механических тепловых ключей. Возможность применения для этой цели механического периодически действующего теплового ключа делает необходимой задачей поиск новых криогенных механически стойких термоинтерфейсов. Применение в качестве термоинтерфейса трех- или семислойного графена показало, что при шероховатости исходной поверхности $Ra = 0.4$ мкм, КТС в области температур ниже 40 К может быть уменьшено на порядок, выше 40 К остается на том же уровне.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-19-00745, <https://rscf.ru/project/20-19-00745/>).

Нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu W., Bykov E., Taskaev S., Bogush M., Khovaylo V., Fortunato N., Aubert A., Zhang H., Gottschall T., Wosnitza J., Scheibel F., Skokov K., Gutfleisch O. A study on rare-earth Laves phases for magnetocaloric liquefaction of hydrogen // *Appl. Mater. Today*. 2022. V. 29. P. 101624.
2. Liu W., Gottschall T., Scheibel F., Bykov E., Fortunato N., Aubert A., Zhang H., Skokov K., Gutfleisch, O. Designing magnetocaloric materials for hydrogen liquefaction with light rare-earth Laves phases // *J. Phys.: Energy*. 2023. V. 5. P. 034001.
3. Koshkid'ko Yu.S., Dilmieva E.T., Kamantsev A.P., Mashirov A.V., Cwik J., Kol'chugina N.B., Koledov V.V., Shavrov V.G. Magnetocaloric Materials for Low-Temperature Magnetic Cooling // *J. Comm. Techn. Electron*. 2023. V. 68. P. 379–388.
4. Park J., Jeong S., Park I. Development and parametric study of the convection-type stationary adiabatic de-

- magnetization refrigerator (ADR) for hydrogen re-condensation // *Cryogenics*. 2015. V. 71. P. 82–89.
5. Park I., Jeong S. Development of the active magnetic regenerative refrigerator operating between 77 K and 20 K with the conduction cooled high temperature superconducting magnet // *Cryogenics*. 2017. V. 88. P. 106–115.
 6. Kamiya K., Matsumoto K., Numazawa T., Masuyama S., Takeya H., Saito A.T., Kumazawa N., Futatsuka K., Matsunaga K., Shirai T., Takada S., Lida T. Active magnetic regenerative refrigeration using superconducting solenoid for hydrogen liquefaction // *Appl. Phys. Express*. 2022. V. 15. P. 053001.
 7. Swoboda T., Klinar K., Yalamarthy A.S., Kitanovski A., Rojo M.M. Solid-State Thermal Control Devices // *Adv. Electron. Mater.* 2021. V. 7. P. 2000625.
 8. Дмитриев А.С. Введение в нанотеплофизику М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. 790 с.
 9. Чернозатонский Л.А., Сорокин П.Б., Артюх А.А. Новые наноструктуры на основе графена: физико-химические свойства и приложения // *Успехи химии*. 2014. № 83. С. 251–279.
 10. Ying J., Dai W., Yu J., Jiang N., Lin C.-T., Yan Q. Rational design of graphene structures for preparing high performance thermal interface materials: A mini review // *Science china: Physics, Mechanics and Astronomy*. 2022. V. 65. P. 117005.
 11. Hong Y., Li L., Zeng X.C., Zhang J. Tuning thermal contact conductance at graphene–copper interface via surface nanoengineering // *Nanoscale*. 2015. V. 7. P. 6286–6294.
 12. Goli P., Ning H., Li X., Lu C.Y., Novoselov K.S., Balandin A.A. Thermal Properties of Graphene–Copper–Graphene Heterogeneous Films // *Nano Lett.* 2014. V. 14. P. 1497–1503.
 13. Kolesov K.A., Mashirov A.V., Kuznetsov A.S., Koledov V.V., Petrov A.O., Shavrov V.G. Thermal Contact Resistance at Cryogenic Temperatures in the Presence of Strong Magnetic Fields // *J. Communications Technology and Electronics*. 2023. V. 68. P. 420–424.
 14. Понов В.М. Теплообмен в зоне контакта разъемных и неразъемных соединений. М.: Энергия, 1971.
 15. Kumar V., Kumar A., Lee D.-J., Park S.-S. Estimation of Number of Graphene Layers Using Different Methods: A Focused Review // *Materials*. 2021. V. 14. P. 4590.
 16. No Y.-S., Choi K.H., Kim J.-S., Kim H., Yu Y.-J., Choi C.-G., Choi J.S. Layer number identification of CVD-grown multilayer graphene using Si peak analysis // *Sci. Reports*. 2018. V. 8. P. 571.
 17. Hwangbo Y., Lee C.-K., Mag-Isa A.E., Jang J.-W., Lee H.-J., Lee S.-B., Kim S.-S., Kim J.-H. Interlayer non-coupled optical properties for determining the number of layers in arbitrarily stacked multilayer graphenes // *Carbon*. 2014. V. 77. P. 454–461.
 18. Simon N.J., Drexler E.S., Reed R.P. Properties of copper and copper alloys at cryogenic temperatures NIST Monograph 177. 1992. 850 p.
 19. Siddappa P.G., Tariq A. Experimental estimation of thermal contact conductance across pressed copper–copper contacts at cryogenic-temperatures // *Appl. Therm. Engineering*. 2023. V. 219. P. 119412.

Thermal Contact Resistance of the Copper–Copper Pair with Graphene Thermal Interface in Magnetic Fields up to 10 T

K. A. Kolesov^{1, *}, A. V. Mashirov¹, A. V. Irzhak², M. V. Chichkov², E. F. Safrutina², D. A. Kiselev²,
A. S. Kuznetsov¹, O. V. Belova³, V. V. Koledov¹, and V. G. Shavrov¹

¹ Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics of Russian Academy of Sciences, Moscow, 125009 Russia

² National University of Science and Technology “MISIS”, Moscow, 119049 Russia

³ Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005 Russia

*e-mail: kolesovkka@mail.ru

Abstract—The thermal contact resistance of a detachable connection in copper–copper contact pair with a thermal interface from layers of graphene synthesized by the method of a low pressure chemical vapor deposition on the contact surface was studied. Obtaining the value of the thermal contact resistance of a detachable contact pair copper–graphene–copper by the method of transient heat flow, at a temperature of 15–150 K under the influence of an external magnetic field up to 10 T.

Keywords: thermal contact resistance, thermal contact conductance, graphene, thermal interface

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 Хова 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

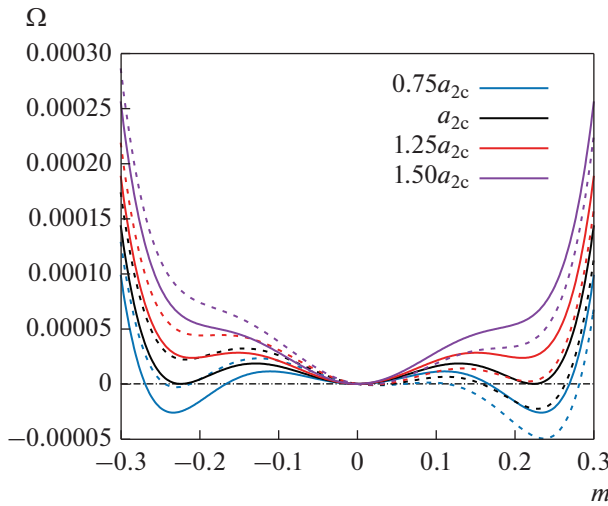


Рис. 1. Пример зависимости $\Omega(T, \mu, h|m)$ для $a_4 = -0.1$, $a_6 = 1$, $h = 10^{-4}$ и различных значений a_2 (указаны в легенде), выраженных через a_{2c} . Сплошными (пунктирными) линиями указан результат в нулевом (конечном) магнитном поле.

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 $n_i = -\partial_{\mu} \Omega(T, \mu_c, h|m_i)$, $i = \text{PM, FM}$ 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-

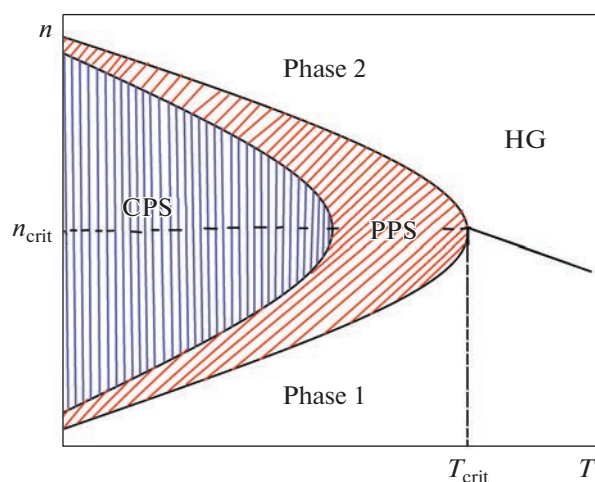


Рис. 2. Схематическое изображение окрестности трикритической точки (n_{crit} , T_{crit}) на фазовой диаграмме в терминах температура (T) – электронная концентрация (n): CPS – область фазового разделения “ $\Phi_1 + \Phi_2$ ” как в нулевом, так и в конечном магнитном поле, PPS – фазовое расслоение существует 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., Igoshv P.A. Emerging mechanisms of magnetocaloric effect in phase-separated metals // Phys. Rev. B. 2021. V. 104. P. 024425.
15. Igoshv 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. Igoshv 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. Igoshv 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. Igoshv 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. Igoshv 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. Igoshv 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. Мория 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. 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., Zagrebin 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

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.638.5

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}\text{H}_x$: ЭКСПЕРИМЕНТ И ТЕОРИЯ

© 2023 г. А. П. Каманцев^{а, *}, А. А. Амиров^б, Д. М. Юсупов^б, А. В. Головчан^{а, с},
О. Е. Ковалёв^{а, с}, А. С. Комлев^д, А. М. Алиев^б

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

^бИнститут физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, ул. М. Ярагского, 94, Махачкала, 367003 Россия
^сДонецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, ул. Р. Люксембург, 72, Донецк, 283048 Россия

^дМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
ул. Ленинские горы, 1, стр. 2, Москва, 119991 Россия

*e-mail: kaman4@gmail.com

Поступила в редакцию 17.06.2023 г.

После доработки 11.08.2023 г.

Принята к публикации 17.08.2023 г.

Получены образцы композитов на основе порошков сплава $\text{LaFe}_{11.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Si}_{1.3}\text{H}_{1.6}$ (LFMSH) с различной пористостью и шероховатостью поверхности, исследованы их магнитокалорические свойства прямым методом в циклических магнитных полях $\mu_0 H = 1.2$ Тл с частотой 2 Гц. Максимальное значение адиабатического изменения температуры в чистом порошке LFMSH составило $\Delta T = 3$ К при $T_0 = 287$ К в режиме охлаждения, для композитных образцов это значение оказалось примерно в 2 раза ниже, чем в порошке. Методами теории функционала электронной плотности исследовано влияние атомов Mn и H на электронную структуру и локальные магнитные характеристики исходного сплава $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$. Замена части атомов Fe на Mn снижает общий магнитный момент и несколько понижает температуру Кюри. Гидрирование, напротив, ведет к росту обменных взаимодействий между атомами Fe, расположенными в вершинах икосаэдра, и повышению температуры Кюри.

Ключевые слова: магнитокалорический эффект, сильные магнитные поля, обменное взаимодействие

DOI: 10.31857/S001532302360106X, **EDN:** CEEPZW

ВВЕДЕНИЕ

Усилия множества исследовательских групп направлены на разработку технологии магнитного охлаждения на основе твердотельных магнитных материалов. Найдены подходящие для этой цели материалы с магнитными фазовыми переходами (ФП) и созданы прототипы магнитных холодильников, которые из-за ряда факторов, таких как удельная охлаждающая мощность и себестоимость, пока не могут конкурировать с традиционными парокомпрессионными системами [1, 2]. Тем не менее непрерывно ведутся поиски более эффективных и дешевых функциональных материалов, например, одним из перспективных классов материалов являются сплавы на основе LaFeSi [3]. Магнитные интерметаллические сплавы системы $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ широко исследуют из-за обнаруженного в них значительного магнитокалорического эффекта (МКЭ), который в интервале концентраций $1.0 \leq x \leq 1.8$ наблюдается вблизи комнатной температуры [4]. Достоинством данного семейства

сплавов также является возможность различными способами изменять температуру Кюри в широком диапазоне температур. Исследования сплавов системы $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ под давлением показали сильную барическую зависимость температуры Кюри $dT_C/dP \approx -0.6$ К/кбар [5]. Легирование этого сплава различными химическими элементами приводит к изменению параметра кристаллической решетки и изменению электронной структуры сплава, что позволяет варьировать температуру Кюри от 180 до 320 К при сохранении значительной величины МКЭ [1, 6]. Легирование атомами Ce, Pr, Nd [7], Cr [8] и Mn [9–11] приводит к наиболее заметному изменению температуры Кюри. Отметим, что только при добавлении Mn возможно снизить температуру Кюри до 19 К [12], что делает данный материал перспективным для использования в качестве рабочего тела для магнитных криокулеров [13]. Проблема поиска оптимального легирования сплавов на основе $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ при использовании технологии порошковой металлургии связана с по-

лучением кубической кристаллической структуры типа NaZn_{13} [14, 15], для формирования которой необходим 15-дневный отжиг образцов при ~ 1400 К.

Еще одним из путей изменения температуры магнитного ФП в сплавах на основе $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}$ является гидрирование [10, 11]. Гидрированные соединения $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}\text{H}_x$ имеют температуру Кюри в области комнатных температур и показывают высокие значения МКЭ вблизи этого ФП [11, 16]. Основными недостатками таких соединений являются высокая чувствительность к коррозии и снижение механических характеристик. При гидрировании $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}$ промежуточный атом водорода вызывает увеличение объема элементарной ячейки, что приводит к необходимости в дополнительной обработке полученного порошка для оптимизации его механических свойств и защиты от коррозии.

Другой проблемой на пути создания рабочих тел для магнитных холодильников является изготовление пластинок из $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}\text{H}_x$ малой толщины и модификация поверхности теплообменника для увеличения скорости теплообмена и, как следствие, повышения частоты циклов и мощности магнитного холодильника. Один из простых и доступных путей решения этих проблем — изготовление полимерных композитов на основе микропорошков с МКЭ, что позволяет как изготовить теплообменник требуемых геометрических форм и размеров, так и защитить материал рабочего тела от коррозии. Возможности изготовления композитов на основе порошков $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}\text{H}_x$ без существенного ухудшения их магнитокалорических свойств были продемонстрированы в работах [11, 16–20], где также приведены различные технологические подходы для изготовления композитов на основе таких порошков. Возможность создания магнитных регенераторов различных геометрических форм с помощью аддитивных технологий продемонстрирована в [21], образцы на основе $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ в форме сетки получены с помощью селективного лазерного плавления в [22–24]. Однако высокие температуры в процессе плавления могут привести к деградации магнитокалорических свойств, а высокие входные требования к монодисперсности порошков, необходимых для спекания — к сложностям получения магнитокалорических материалов с требуемым составом и стабильными механическими свойствами.

Цель настоящей работы — получение композитов с различной шероховатостью поверхности и исследование их магнитокалорических свойств. В качестве основы для изготовления композитов использовали микропорошок сплава $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}\text{H}_x$ с гигантским МКЭ в области комнатных температур. Прямые экспериментальные результаты были подкреплены теоретическими исследованиями. Методами теории функционала электронной

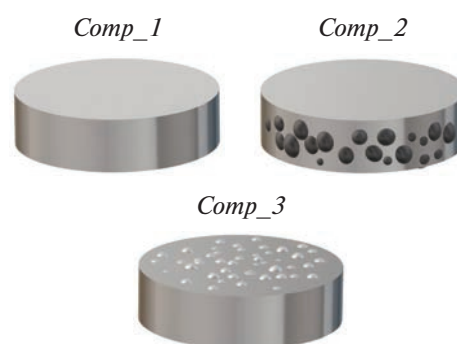


Рис. 1. Модели компоновки композитных образцов на основе LFMSH: классическая (*Comp_1*), пористая в объеме (*Comp_2*), пористая на поверхности (*Comp_3*).

плотности исследовано влияние атомов Mn и H на электронную структуру и локальные магнитные характеристики исходного сплава $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ ОБРАЗЦОВ

В настоящей работе исследовали четыре серии образцов: исходный микропорошок гидрированного интерметаллического сплава $\text{LaFe}_{11.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Si}_{1.3}\text{H}_{1.6}$ (LFMSH) (Vacuumschmelze GmbH, Германия) и три серии композитов на его основе. Гранулы микропорошка сплава LFMSH имели случайную форму, их размеры варьировались в диапазоне 200–600 мкм. Модели изготовленных композитов приведены на рис. 1. Выбор различных протоколов компоновки композитов был основан на потребности в сравнении магнитокалорических свойств образцов: без модификации (*Comp_1*), а также, в которых пористость была создана по всему объему образца (*Comp_2*) и на поверхности (*Comp_3*). Для этого композитные образцы из микропорошка LFMSH изготавливали по трем различным технологическим протоколам. Первая серия композитов (*Comp_1*) была изготовлена по подробно описанной технологии [16]. Наполнитель из исходного микропорошка LFMSH смешивали со связующим — эпоксидным клеем ЭДП 2, до однородного состояния. Массовая доля связующего (эпоксидная основа + отвердитель) составляла 10% от общей массы состава. Полученную смесь прессовали под давлением 2 ГПа в таблетки диаметром 10 мм. Образцы в виде таблеток затем сушили при комнатной температуре в течение 24 ч.

Вторая серия композитов (*Comp_2*) была изготовлена методом выщелачивания наполнителей, который обычно используется для получения материалов с пористой микроструктурой. Основная идея метода базируется на использовании добавки к наполнителю, которая растворима в среде, инертной к основной матрице (LFMSH + эпок-

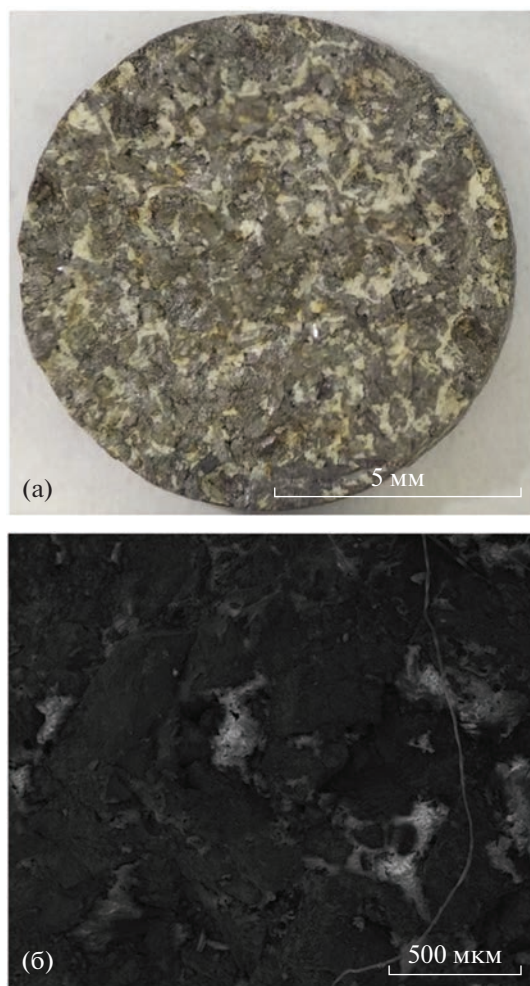


Рис. 2. Снимки поверхности композитного образца *Comp_3*, полученные: (а) оптическим методом и (б) с помощью СЭМ. Темносерые гранулы — наполнитель — порошок LFMSH.

сидная смола). Пористость образца и размер пор в данном методе определяются концентрацией и размерами растворимой добавки. В качестве вымываемой добавки чаще всего используют водорастворимые гранулы, например, NaCl [25]. Поскольку водный раствор NaCl приводит к коррозии LFMSH, то в качестве вымываемой добавки нами был использован пищевой сахар в форме гранул с размерами в диапазоне 500–800 мкм. Далее была применена процедура, аналогичная процедуре получения композитов *Comp_1*, но с добавлением гранул сахара в массовом соотношении 1 : 2 к основной матрице. После затвердевания добавку вымывали путем вымачивания образцов в 100 мл дистиллированной воды в ультразвуковой ванне в течение 1 ч. Для лучшего удаления добавки процедуру повторяли несколько раз с заменой дистиллированной воды. По окончании процедуры образцы сушили в сушильном шкафу при температуре 333 К в течение 24 ч.

Для третьей серии композитов (*Comp_3*) сначала подготавливали основную матрицу по процедуре *Comp_1*, затем отвешивали гранулы сахара в массовом соотношении 1 : 2 к основной матрице и делили на две равные по массе части. Первую часть засыпали в пресс-форму, на нее сверху укладывали готовую композитную смесь, а сверху укладывали вторую часть гранул сахара. Полученная трехслойная структура в форме сэндвича (центр — композитная смесь, верхний и нижние слои — гранулы сахара) прессовали под давлением 2 ГПа. Прессованные таблетки высушивали при комнатной температуре по протоколу *Comp_1*. Затем, с помощью процедуры, описанной для *Comp_2*, из полученной сэндвич-структуры вымывали сахар. Таким образом, полученный образец *Comp_3* представлял собой цельный композит с микроструктурой, схожей с *Comp_1*, но с модифицированной шероховатой поверхностью, повторяющую форму кристаллитов гранул сахара. Отличие образцов *Comp_1* и *Comp_3*, состоит в разной площади поверхности, что важно при проектировании рабочего тела магнитного холодильника.

ПРЯМЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Фотографии поверхности композитного образца *Comp_3*, полученные с помощью оптического микроскопа и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), приведены на рис. 2. Как видно из рисунка, поверхность образца модифицирована по формам и размерам гранул сахара, которые были использованы в качестве растворимых шаблонов. По всей поверхности образца наблюдаются области площадью менее 0.06 мм² с остатками клея, который выполняет роль связующего гранул микропорошка LFMSH.

Температура магнитного ФП в микропорошке LFMSH, заявленная производителем, составляет $T_c = 295.9$ К. Температурные зависимости намагниченности микропорошка LFMSH были получены на вибрационном магнитометре (Lake Shore 7407 Series) при нагреве и охлаждении образца в магнитном поле $\mu_0 H = 1$ Тл, а также в разных полях от 10 мТл до 1.6 Тл в режиме нагрева (рис. 3а). При ФП из ферромагнитного (ФМ) в парамагнитное (ПМ) состояние наблюдается сильное изменение намагниченности образца (~ 100 А м²/кг), что может свидетельствовать о значительном МКЭ вблизи температур данного ФП. Гистерезис в данной зависимости свидетельствует о том, что в образце происходит магнитоструктурный ФП 1-го рода (рис. 3а).

Полевая зависимость намагниченности микропорошка LFMSH при $T = 270$ К (в ФМ-состоянии) в поле до 1.6 Тл представлена на рис. 3б.

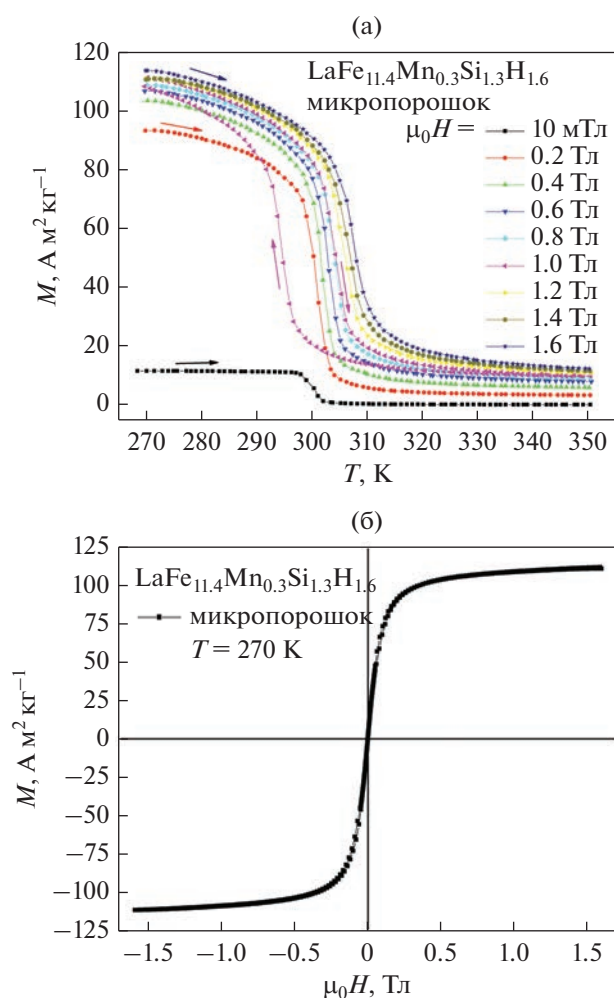


Рис. 3. (а) Температурные зависимости намагниченности микропорошка LFMSH при нагреве и охлаждении в магнитном поле $\mu_0 H = 1$ Тл, и в разных полях от 10 мТл до 1.6 Тл в режиме нагрева. (б) Полевая зависимость намагниченности микропорошка LFMSH при $T = 270$ К.

Для оценки изотермического МКЭ изменение магнитной энтропии ΔS было определено из зависимостей $M(T)$ для различных магнитных полей (рис. 4) с использованием соотношений Максвелла в интегральной форме:

$$\Delta S(T)_{\Delta H} = \int_0^H \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \Delta H, \quad (1)$$

согласно известной методике, также использованной в работе [26].

Адиабатический МКЭ в исходном микропорошке LFMSH и композитах на его основе был исследован путем прямого измерения изменения температуры образца ΔT при циклическом приложении магнитного поля в $\mu_0 H = 1.2$ Тл. Для исследований использовали оригинальный метод,

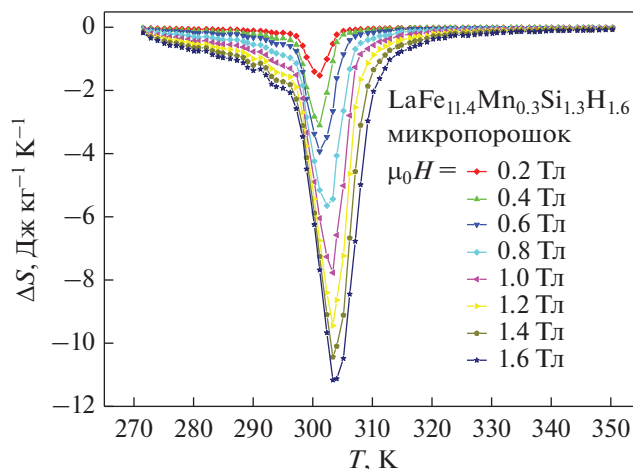


Рис. 4. Температурная зависимость изменения магнитной энтропии ΔS сплава LFMSH вблизи ФП в разных магнитных полях от 0.2 до 1.6 Тл.

подробно описанный в [27], в котором источником магнитного поля является система постоянных магнитов с регулируемой частотой вращения, составляющей 2 Гц. Для измерения температуры образцов была использована дифференциальная микротермопара типа Т (медь—константан) с толщиной проводов 40 мкм, точные значения температуры образца устанавливали с помощью термоконтроллера LakeShore Model 335.

Результаты измерений МКЭ в магнитном поле $\mu_0 H = 1.2$ Тл вблизи температуры Кюри в микропорошке LFMSH и композитах на его основе представлены на рис. 5 в режимах нагрева и охлаждения образцов. Максимальные значения адиабатического МКЭ для микропорошка LFMSH составили: $\Delta T = 2.7$ К при $T_0 = 291$ К в режиме нагрева, и $\Delta T = 3$ К при $T_0 = 287$ К в режиме охлаждения образца. Максимальные значения МКЭ для композитных образцов оказались примерно в 2 раза ниже, чем в чистом микропорошке LFMSH (рис. 5).

Обращает на себя внимание тот факт, что деградация МКЭ наблюдается для всех прессованных образцов и, как заметно из рис. 5, величины максимумов ΔT для прессованных образцов существенно не отличаются. Это говорит о том, что преобладающую роль в деградацию магнитокалорических свойств вносят не потери тепла на пассивном клеевом связующем, а механическое давление.

Зависимость величины МКЭ от давления прессовки для образца LaFe_{11.6}Si_{1.4} была исследована в работе [17], где авторами были использованы различные давления прессовки до 2 ГПа. Там же было установлено, что для прессованного при 2 ГПа образца наблюдается максимальное значение $\Delta T = 4.5$ К в магнитном поле $\mu_0 H = 1.9$ Тл, в то

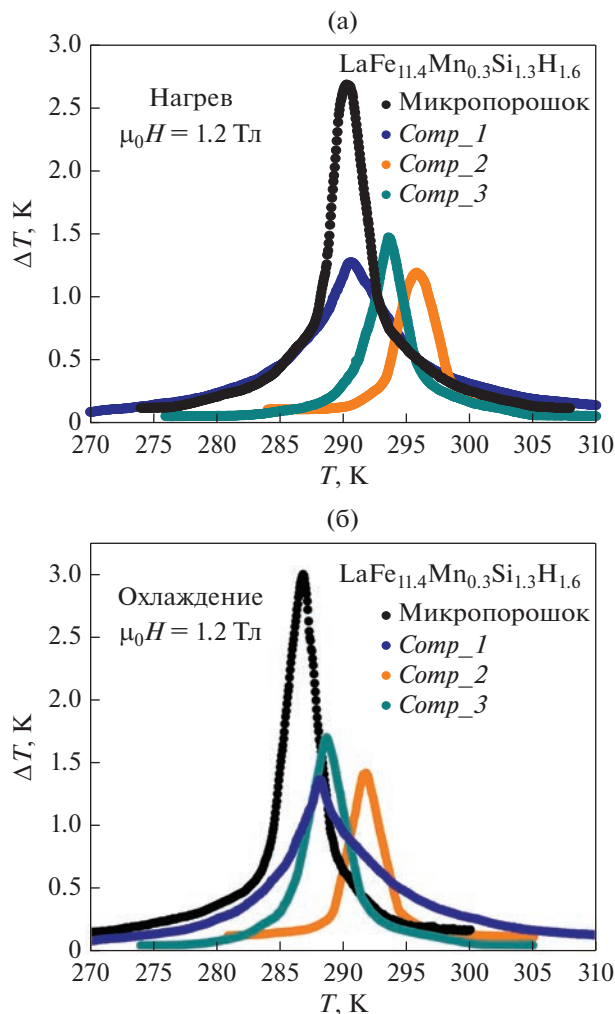


Рис. 5. Температурные зависимости адиабатического изменения температуры ΔT для порошка сплава LFMSH и композитов на его основе, полученные в циклическом магнитном поле $\mu_0 H = 1.2$ Тл с частотой 2 Гц в режимах: (а) нагрева и (б) охлаждения.

время как для порошка в том же поле МКЭ составил $\Delta T = 7.8$ К. Оптимальным протоколом, определенным в [17], является использование крупных гранул с размерами более 0.1 мм и давления прессовки, не превышающего 0.3 ГПа, при котором образец сохраняет магнитокалорические свойства, близкие к исходному порошку. В нашем случае механически стабильную структуру наблюдали при давлении прессовки 2 ГПа, что могло внести основной вклад в деградацию МКЭ.

Следует также отметить, что величина МКЭ для *Comp_2* заметно меньше, чем для остальных образцов, что связано с протоколом его получения, при котором не все гранулы сахара могут быть вымыты при получении пористой структуры. Кроме того, при долговременном и интенсивном использовании воды для растворения шабло-

нов-гранул возрастают риски коррозии, которая также приводит к ухудшению магнитокалорических свойств.

Как упоминали ранее, изменение магнитотепловых свойств возможно за счет текстурирования образца на макроуровне (создание различного рода композитов), или за счет легирования функционального материала. Эксперимент показал, что за счет создания композитной структуры возможно изменить температуру ФП. Далее мы с помощью теоретического расчета изучим вопрос о возможности более точной подстройки температуры Кюри за счет легирования $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ атомами Si, Mn и H.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И МЕЖАТОМНЫЕ ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

В представленной работе с помощью полнорелятивистского пакета SPRKKR v8.6 [28, 29] в рамках теории функционала электронной плотности выполнен расчет электронной структуры и проведена оценка параметров межатомных обменных взаимодействий для выбранных сплавов $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ (табл. 1). Предварительные расчеты показали, что использование GGA-приближения для обменно-корреляционной энергии (в сравнении с LDA-приближением) приводит к чрезмерному завышению “теоретической” температуры Кюри, поэтому в дальнейшем обменно-корреляционную энергию вычисляли в LDA приближении [30]. Для кристаллического потенциала использовали приближение атомных сфер. Расчет электронной структуры сплава проводили в приближении когерентного потенциала для модели неупорядоченного сплава. Сплавы $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ имеют кубическую кристаллическую структуру типа NaZn_{13} (пространственная группа $Fm\bar{3}c$, рис. 6) [31], в которой атомы Fe занимают два типа позиций $\text{Fe}_I - 8b(0,0,0)$ и $\text{Fe}_{II} - 96i(0,y,z)$. 12 атомов Fe_{II} находятся в вершинах правильного икосаэдра, в центре которого находится Fe_I . Предполагается, что атомы Si равномерно распределены по позициям Fe_{II} [31]. Атомы La занимают позиции типа $8a(1/4,1/4,1/4)$, параметры кристаллической решетки взяты из [31] ($a = 11.461$, $y = 0.179$, $z = 0.1168$ Å). Поскольку параметры кристаллической решетки слабо изменяются в исследуемом диапазоне концентраций Si [31], в дальнейших расчетах эту зависимость учитывать не будем.

Межатомные обменные интегралы рассчитывали по методике [32, 33], основанной на расчете второй производной функционала полной энергии по отклонениям избранной пары спинов от положения равновесия. В качестве основной для расчета обменных интегралов выбрана ФМ-конфигурация спинов. Используемая методика так-

Таблица 1. Зависимость основных межатомных обменных интегралов от концентрации Si (J_{ij} в мЭВ)

Тип обмена	Fe _{II} –Fe _{II}	Fe _I –Fe _{II}	Fe _{II} –Fe _{II}	Fe _{II} –Fe _{II}	Fe _{II} –Fe _{II}	La–Fe _{II}	Fe _{II} –Fe _{II}	Fe _I –Fe _{II}
Обозначение	J_1	J_2	J_3	J_4	J_5	J_6	J_7	J_8
R_{ij}/a	0.213	0.214	0.218	0.223	0.234	0.292	0.302	0.342
LaFe ₁₃	20.3	6.5	22.9	20.2	7	1.8	–1.6	4
LaFe ₁₂ Si	16.8	5.6	19.1	15	4.5	0.5	0.5	3.2
LaFe _{11.8} Si _{1.2}	17.0	5.8	18.5	14.8	4.1	0.5	0.9	3.1
LaFe _{11.5} Si _{1.5}	17.1	6	18	14.4	3.9	0.5	1.3	3
LaFe ₁₁ Si ₂	17.9	6.1	16.9	13.6	3.5	0.5	2	2.5
LaFe ₁₀ Si ₃	18.6	6.5	15.6	12.5	2.6	0.4	2.5	1.6

же позволяет рассчитывать параметры взаимодействия Дзялошинского–Мория [34]. Таким образом, система коллективизированных электронов заменяется эффективным спиновым гамильтонианом вида

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} (J_{ij}^{\alpha\beta} e_i^\alpha e_j^\beta + \bar{D}_{ij} \bar{e}_i \times \bar{e}_j), \quad (2)$$

где $\bar{e}_i$ – единичный вектор, указывающий направление магнитного момента на узле i , $J_{ij}^{\alpha\beta}$ – коэффициенты матрицы обменного взаимодействия, $\alpha, \beta = x, y$, $\bar{D}_{ij}$ – параметры описывающие взаимодействие Дзялошинского–Мория. В исследуемой системе $\bar{D}_{ij}$ и недиагональные члены J_{ij}^{xy}, J_{ij}^{yx} не превышают 0.3 мЭВ, поэтому в дальнейших расчетах не учитываются.

Согласно проведенным расчетам, в ФМ-фазе LaFe_{13–x}Si_x магнитный момент элементарной ячейки, содержащей 28 атомов, изменяется от 37.2 μ_B для LaFe_{10.0}Si_{3.0} до 51.3 μ_B для LaFe_{12.0}Si_{1.0}. Магнитные моменты атомов изменяются от –0.29 до –0.37 μ_B для La, от 1.574 до 1.915 μ_B для железа в позиции Fe_I, от 1.964 до 2.12 μ_B для железа в позиции Fe_{II}, и от –0.119 до –0.17 μ_B для Si, что согласуется как с данными расчета методом FLAPW [35] для LaFe_{11.31}Si_{1.69} ($M(\text{Fe}_I) = 2.07 \mu_B$, $M(\text{Fe}_{II}) = 2.42 \mu_B$), так и с результатами нейтронографии [36] для LaFe_{11.4}Si_{1.6} ($M(\text{Fe}_I) = 1.59 \mu_B$, $M(\text{Fe}_{II}) = 2.12 \mu_B$).

Типичные зависимости основных обменных интегралов от межатомного расстояния для LaFe_{13–x}Si_x показаны на рис. 7. Как видно из рисунка, обменные интегралы достаточно быстро уменьшаются с увеличением межатомного расстояния и не превышают 1 мЭВ уже на расстоянии $0.5a$. Наиболее значимыми являются обменные взаимодействия между атомами Fe_{II} (~18 мЭВ). Взаимодействие Fe_{II}–Fe_I (между оболочкой икосаэдра и его центром) примерно в три раза меньше (~6 мЭВ). Анализ позволил выделить четыре

наиболее значимых обменных взаимодействия в исследуемой системе (см. также рис. 6).

Увеличение концентрации Si в диапазоне $x = 1–3$ приводит к разнонаправленному изменению J_{ij} (табл. 1). Обменные интегралы J_1 и J_3 соответствуют взаимодействию атомов Fe_{II} из соседних икосаэдров и при увеличении содержания кремния ведут себя по-разному: J_1 – немонотонно зависит от концентрации Si, J_3 – убывает. Обменные интегралы, соответствующие взаимодействию атомов Fe_{II}, находящихся в вершинах икосаэдра – J_4, J_5 , ведут себя ожидаемо – убывают при увеличении содержания Si. Аналогичное поведение показывает и J_2 , характеризующий взаимодействие между Fe_I, находящимся в центре, и атомами Fe_{II}, расположенными в вершинах икосаэдра. Отметим, что случай малых концентраций Si требует отдельного рассмотрения в буду-

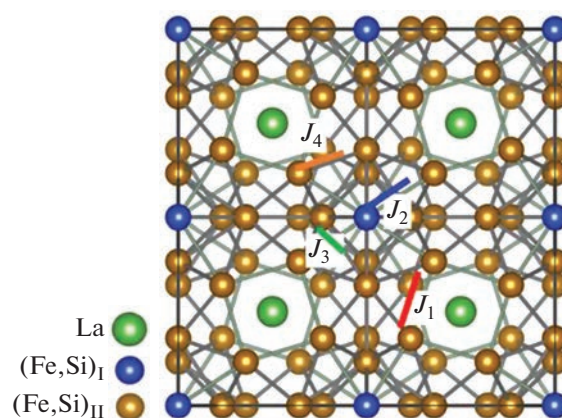


Рис. 6. Кристаллическая структура LaFe_{13–x}Si_x и основные межатомные обменные интегралы, где J_1 – обменный интеграл между Fe_{II}–Fe_{II} из соседних икосаэдров, J_2 – обменный интеграл между Fe_I–Fe_{II} (между оболочкой икосаэдра и его центром), J_3 – это обменный интеграл между Fe_{II}–Fe_{II} из соседних икосаэдров, J_4 – обменный интеграл между Fe_{II}–Fe_{II}.

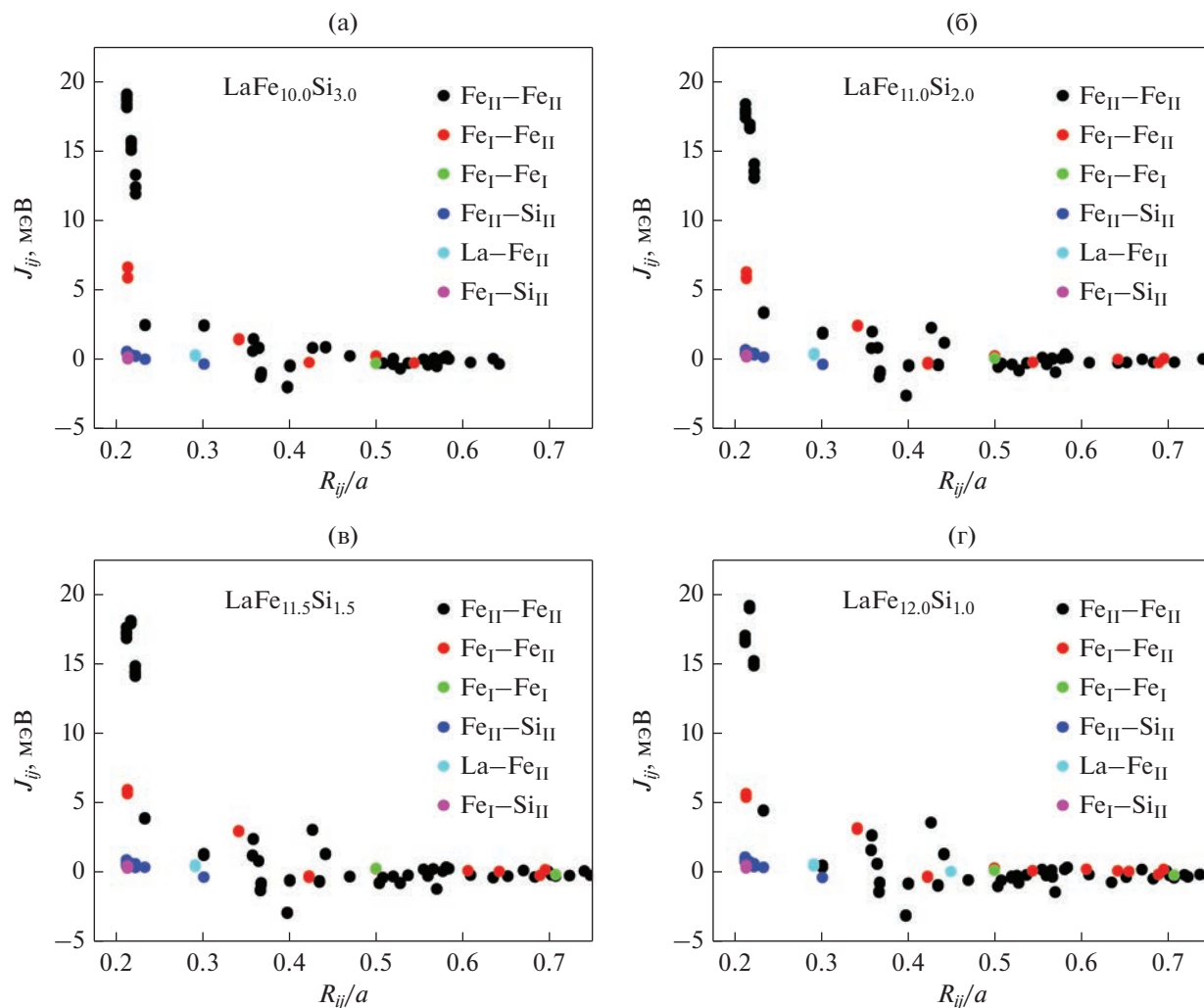


Рис. 7. Зависимости величин межатомных обменных интегралов в сплавах $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ от межатомного расстояния (в единицах постоянной решетки a).

щем, поскольку обменные интегралы, рассчитанные для гипотетического ФМ LaFe_{13} , выбиваются из вышеприведенной тенденции.

На основе рассчитанных обменных интегралов в рамках классической модели Гейзенберга методом Монте-Карло (МК) [37] рассчитан температурный ход намагниченности и оценено влияние Si на температуру Кюри исследуемых сплавов (рис. 8). Вычислительная ячейка содержала $12 \times 12 \times 12$ элементарных ячеек и 48384 атомов. Для достижения термодинамического равновесия выполняли 5000 МК-шагов, после чего проводили усреднение по 10000 МК-шкам. Каждый МК-шаг соответствует перевороту одного спина. Отметим что оцененные из рис. 8 температуры Кюри значительно отличаются от экспериментальных $T_C = 610$ К (теория) против 192 К (эксперимент) для $\text{LaFe}_{11.8}\text{Si}_{1.2}$, и $T_C = 660$ К (теория) против 229 К (эксперимент) для $\text{LaFe}_{11.0}\text{Si}_{2.0}$ [36]. Однако

более важным результатом является тот факт, что из приведенных вычислений смогли корректно оценить изменение температуры ФП при увеличении концентрации Si.

Для выяснения причины такого значительного расхождения в абсолютных значениях температуры Кюри между теорией и экспериментом нами было проведено исследование влияния распределения атомов Si по позициям Fe на величину обменных взаимодействий и температурную зависимость $M(T)$. Расчеты выполнены для серии сплавов $\text{La}(\text{Fe}_{1-\delta}\text{Si}_{\delta})_I(\text{Fe}_{10.8+\delta}\text{Si}_{1.2-\delta})_{II}$, где δ – доля атомов Si в позиции Fe_I (типа 8b).

Рассчитанные методом Монте-Карло температурные зависимости намагниченности при различных δ представлены на рис. 9. Как видно из рисунка, переход Si в центр икосаэдра приводит к сильному (в три раза) снижению температуры ФП из ФМ в ПМ-фазу, приближая ее к экспери-

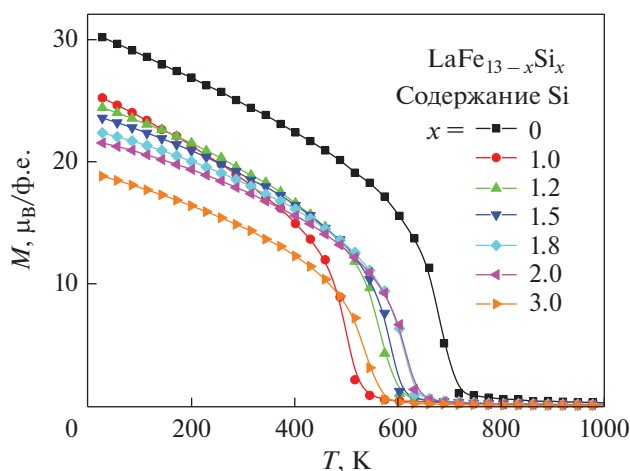


Рис. 8. Влияние содержания атомов Si на температурные зависимости намагниченности для сплавов $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$.

ментальной (~ 180 K). Причиной этого является уменьшение обменного взаимодействия между соседними икосаэдрами (табл. 2, J_1 , J_2) при перераспределении атомов Si по позициям. Кроме того, такое перераспределение Si сопровождается значительным уменьшением полной энергии элементарной ячейки (врезка на рис. 9). Тем самым становится очевидно, что в дальнейшем необходимо более тщательно выбирать позиции замещения в кристаллической решетке при выполнении расчетов из первых принципов.

Для изучения влияния гидрирования и легирования Mn на локальные магнитные характеристики $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ в пакете SPRKKR v8.6 был выполнен расчет электронной структуры и проведена оценка параметров межатомных обменных взаимодействий для $\text{LaFe}_{11.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Si}_{1.3}$ и $\text{LaFe}_{11.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Si}_{1.3}\text{H}_{1.6}$. Параметры кристаллической решетки соответствуют экспериментальным данным для синтезированного соединения $\text{LaFe}_{11.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Si}_{1.3}\text{H}_{1.6}$ ($a = 11.57$, $y = 0.179$, $z = 0.1168$ Å). Атомы H занимают междоузельные позиции с симметрией $24d(0,1/4,1/4)$. При расчете предполагали, что атомы Fe, Mn, Si равномерно распределены по позициям типа $8b$ и $96i$.

Полученная в результате расчетов электронная структура приведена на рис. 10. Гидрирование приводит к небольшому перераспределению d -электронов и смещает всю плотность электронных состояний вверх по энергии. Локальные магнитные моменты в $\text{LaFe}_{11.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Si}_{1.3}$ составляют $M(\text{La}) = -0.38\mu_B$, $M(\text{Fe}_I) = 1.97\mu_B$, $M(\text{Fe}_{II}) = 2.22\mu_B$, $M(\text{Mn}_I) = -1.66\mu_B$, $M(\text{Mn}_{II}) = 1.39\mu_B$, $M(\text{Si}_I) = -0.19\mu_B$, $M(\text{Si}_{II}) = -0.16\mu_B$. Полный магнитный момент элементарной ячейки составляет $M_{\text{tot}} = 24.86\mu_B$. Добавление водорода приводит к увеличению локальных магнитных моментов La, Fe_I,

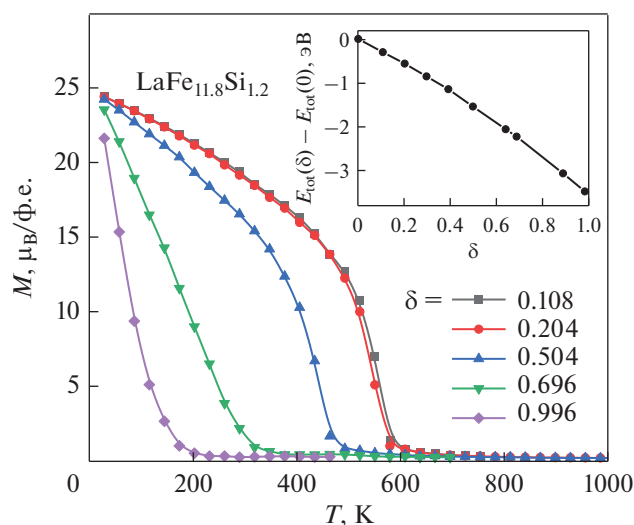


Рис. 9. Влияние перераспределения Si по позициям Fe_I, Fe_{II} на температурный ход намагниченности M для $\text{LaFe}_{11.8}\text{Si}_{1.2}$; δ — доля атомов Si в позиции Fe_I. На врезке: зависимость полной энергии E_{tot} от δ .

Mn_{II} : $M(\text{La}) = -0.41\mu_B$, $M(\text{Fe}_I) = 2.02\mu_B$, $M(\text{Fe}_{II}) = 2.09\mu_B$, $M(\text{Mn}_I) = -1.32\mu_B$, $M(\text{Mn}_{II}) = 1.43\mu_B$, $M(\text{Si}_I) = -0.19\mu_B$, $M(\text{Si}_{II}) = -0.14\mu_B$.

Рассчитанные по методике [32, 33] межатомные обменные интегралы представлены на рис. 11. При замене части атомов Fe на Mn обменное взаимодействие между атомами Fe_{II}, расположенными в вершинах икосаэдра, увеличивается, также возрастает обмен между Fe_{II} и атомами Fe_I, расположенными в центре икосаэдра. В сумме это должно было бы привести к росту температуры Кюри, однако ситуацию меняет наличие атомов Mn. Магнитные моменты атомов Mn, находящихся в центре икосаэдра и в его вершинах, ориентированы антипараллельно, что сильно меняет общую

Таблица 2. Зависимость основных межатомных обменных интегралов в сплаве $\text{LaFe}_{11.8}\text{Si}_{1.2}$ от δ — доли атомов Si в позиции Fe_I (J_{ij} в мэВ)

Тип обмена	Fe _{II} — Fe _{II}	Fe _I — Fe _{II}	Fe _{II} — Fe _{II}	Fe _{II} — Fe _{II}	Fe _{II} — Fe _{II}
Обозначение	J_1	J_2	J_3	J_4	J_5
R_{ij}/a	0.213	0.214	0.218	0.223	0.234
$\delta = 0.108$	16.3	5.6	17.8	15.5	5.1
$\delta = 0.204$	15.6	5.5	16.9	16.0	6
$\delta = 0.504$	13.75	5.3	13.7	17.4	8.9
$\delta = 0.696$	12.6	5.1	11.5	17.9	11
$\delta = 0.9$	11.1	5.15	8.55	18.1	13.4
$\delta = 0.996$	10.4	5.2	7.1	18.1	14.6

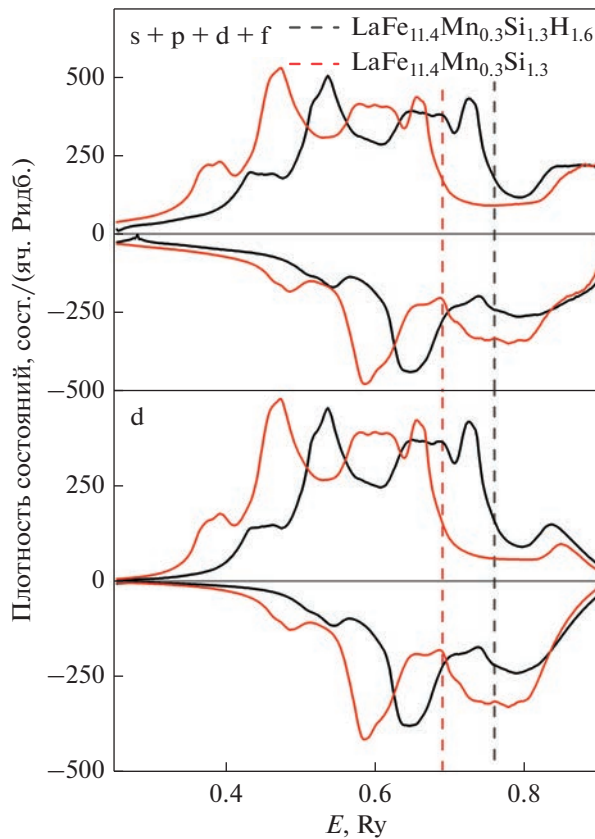


Рис. 10. Влияние водорода на плотность электронных состояний в $\text{LaFe}_{11.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Si}_{1.3}\text{H}_{1.6}$ (черная кривая) и $\text{LaFe}_{11.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Si}_{1.3}$ (красная кривая). Верхний рисунок соответствует поведению электронной плотности для всей оболочки, нижний рисунок отражает поведение электронов на d подоболочке.

картину распределения обменных взаимодействий.

С одной стороны, обменное взаимодействие между ближайшими $\text{Mn}_\text{I}-\text{Mn}_\text{II}$ положительно, составляет ~ 15 мэВ и превосходит в 2 раза аналогичное взаимодействие $\text{Fe}_\text{I}-\text{Fe}_\text{II}$. С другой стороны, взаимодействие между ближайшими атомами Mn в вершинах икосаэдра отрицательно (-27 мэВ) и превосходит по величине аналогичное взаимодействие между атомами Fe ($+18$ мэВ). Отметим также возникновение существенной анизотропии обменного взаимодействия $\text{Fe}_\text{II}-\text{Mn}_\text{II}$ и $\text{Mn}_\text{II}-\text{Mn}_\text{II}$ (см. для сравнения рис. 7 и рис. 11). В итоге, с учетом вышеизложенного, добавление марганца создает конкуренцию между обменными взаимодействиями в $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}$, снижает температуру Кюри и склоняет систему к образованию сложных магнитных структур.

Из всех химических элементов атом водорода имеет наименьший ионный радиус и способен заполнять пустоты в кристаллической структуре. Симметричный анализ и экспериментальные дан-

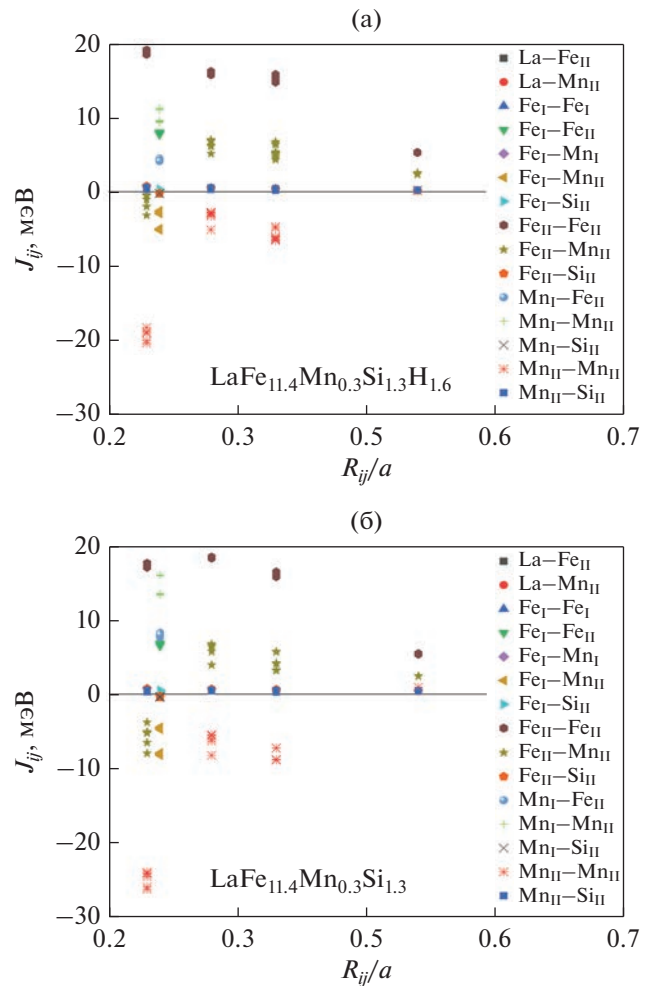


Рис. 11. Зависимость величин межатомных обменных интегралов в сплавах (а) $\text{LaFe}_{11.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Si}_{1.3}\text{H}_{1.6}$ и (б) $\text{LaFe}_{11.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Si}_{1.3}$ от межатомного расстояния (в единицах постоянной решетки a).

ные показывают, что водород в структуре NaZn_{13} занимает кристаллографические позиции типа $24d$ и увеличивает постоянную кристаллической решетки. В нашей модели при исследовании влияния гидрирования на $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}$ параметры решетки считали неизменными.

Согласно результатам расчета (рис. 11), гидрирование приводит к возрастанию обменных взаимодействий между атомами $\text{Fe}_\text{II}-\text{Fe}_\text{II}$ и уменьшению отрицательного обмена $\text{Fe}_\text{II}-\text{Mn}_\text{II}$ и $\text{Mn}_\text{II}-\text{Mn}_\text{II}$, что в итоге снижает конкуренцию обменных взаимодействий и должно приводить к возрастанию температуры Кюри. Последующий расчет температурной зависимости намагниченности методом Монте-Карло (рис. 12) показал возрастание температуры Кюри на 140 К. Согласно опубликованным экспериментальным данным, гидрирование сплава $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}$ приводит к увеличению температуры Кюри от 160 до 300 К, что составляет

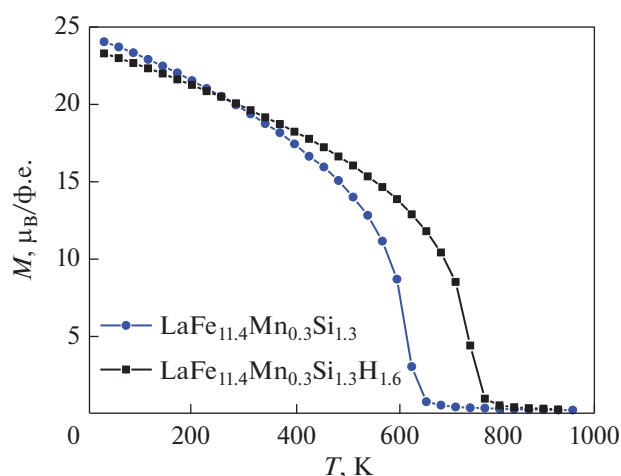


Рис. 12. Влияние гидрирования на температурную зависимость намагниченности $M(T)$ в сплавах на основе $\text{LaFe}_{11.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Si}_{1.3}$.

как раз 140 К [38]. Поэтому использование предложенного подхода для численной оценки температурной зависимости намагниченности позволило с достаточно неплохой точностью определить относительное увеличение температуры Кюри. Различие в абсолютных значениях экспериментальной и теоретически определенной температуры Кюри связано с ограниченностью используемых вычислительных мощностей, которые позволяют взять в рассмотрение лишь ограниченное количество атомов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены образцы композитов на основе порошков сплава $\text{LaFe}_{11.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Si}_{1.3}\text{H}_{1.6}$ с различной пористостью и шероховатостью поверхности и исследованы их магнитокалорические свойства прямым методом в циклических магнитных полях 1.2 Тл. Максимум адиабатического изменения температуры в чистом порошке LFMSH составил $\Delta T = 3$ К при $T_0 = 287$ К в режиме охлаждения образца. Максимальные значения МКЭ для композитных образцов примерно в 2 раза ниже, чем в чистом порошке LFMSH. Однако было показано, что за счет создания композитной структуры возможно изменять температуру Кюри образца.

Теоретически рассмотрено влияние Si на магнитные свойства магнитокалорических сплавов семейства $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$. В рамках теории функционала электронной плотности рассчитаны межатомные обменные интегралы, и в рамках классической модели Гейзенберга методом Монте-Карло рассчитаны температурные зависимости намагниченности исследуемых сплавов.

Показано, что стандартная структурная модель исследуемых сплавов [32, 33], предполагающая распределение атомов Si только по вершинам правильного икосаэдра (позиции типа Fe_{II}) дает значения температуры Кюри исследуемых сплавов, в 2–3 раза превышающие экспериментальные. Переход части атомов Si в центр икосаэдра (позиции Fe_I) приближает теоретическую температуру Кюри к экспериментальной. Такой переход является энергетически выгодным, а расхождение со стандартной структурной моделью исследуемых сплавов требует детального анализа экспериментальных данных и дальнейших расчетов.

Методами теории функционала электронной плотности исследовано влияние атомов Mn и H на электронную структуру и локальные магнитные характеристики сплава $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$. Замена части атомов Fe на Mn снижает общий магнитный момент и несколько понижает температуру Кюри. Гидрирование, напротив, приводит к росту обменных взаимодействий между атомами Fe, расположенными в вершинах икосаэдра, и повышению температуры Кюри. Тем самым было показано, что с помощью изменения структуры образца на макро- и микроуровне возможно изменение температуры Кюри в желаемом диапазоне температур.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-29-01201, <https://rscf.ru/project/22-29-01201/>, ФГБУН Институт радиотехники и электроники им. В.А.Котельникова Российской академии наук, г. Москва).

Измерения намагниченности проводились на оборудовании, полученном по Программе развития МГУ им. М.В. Ломоносова.

Нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Franco V., Blázquez J.S., Ipus J.J., Law J.Y., Moreno-Ramírez L.M., Conde A. Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices // Prog. Mater. Sci. 2018. V. 93. P. 112–232.
2. Кошкидько Ю.С., Дильмиева Э.Т., Каманцев А.П., Маширов А.В., Цвик Я., Кольчугина Н.Б., Коледов В.В., Шавров В.Г. Магнито-калорические материалы для низкотемпературного магнитного охлаждения // Радиотехника и электроника. 2023. Т. 68. № 4. С. 315–325.
3. Gottschall T., Skokov K.P., Fries M., Taubel A., Radulov I., Scheibel F., Benke D., Riegg S. Gutfleisch O. Making a cool choice: the materials library of magnetic refrigeration // Adv. Energ. Mater. 2019. V. 9. № 34. P. 1901322.
4. Fujieda S., Fujita A., Fukamichi K. Large magnetocaloric effect in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ itinerant-electron meta-

- magnetic compounds // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 81. № 7. P. 1276–1278.
5. Jia L., Sun J.R., Wang F.W., Zhao T.Y., Zhang H.W., Shen B.G., Li D.X., Nimori S., Ren Y., Zeng Q.S. Volume dependence of magnetic coupling in $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ based compounds // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. P. 101904.
 6. Jia L., Sun J.R., Shen J., Dong Q.Y., Zou J.D., Gao B., Zhao T.Y., Zhang H.W., Hu F.X., Shen B.G. Magnetocaloric effect in the $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ intermetallics doped by different elements // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 105. P. 07A924.
 7. Jia L. Magnetic coupling between rare-earth and iron atoms in the $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}$ and Nd) intermetallics // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. P. 182503.
 8. Moreno-Ramirez L.M., Romero-Muniz C., Law J.Y., Franco V., Conde A., Radulov I.A., Maccari F., Skokov K.P., Gutfleisch O. Tunable first order transition in $\text{La}(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Si})_{13}$ compounds: retaining magnetocaloric response despite a magnetic moment reduction // *Acta Mater.* 2019. V. 175. P. 406–414.
 9. Krautz M., Skokov K., Gottschall T., Teixeira C.S., Waske A., Liu J., Gutfleisch O. Systematic investigation of Mn substituted $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ alloys and their hydrides for room-temperature magnetocaloric application // *J. Alloy. Comp.* 2014. V. 598. P. 27–32.
 10. Lovell E., Bez H.N., Boldrin D.C., Nielsen K.K., Smith A., Bahl C.R.H., Cohen L.F. The $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}\text{H}_2$ magnetic phase transition under pressure // *Phys. Stat. Solidi.* 2017. V. 11. P. 1700143.
 11. Radulov I.A., Karpenkov D.Yu., Skokov K.P., Karpenkov A.Yu., Braun T., Brabänder V., Gottschall T., Pabst M., Stoll B., Gutfleisch O. Production and properties of metal-bonded $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}\text{H}_x$ composite material // *Acta Mater.* 2017. V. 127. P. 389–399.
 12. Fujieda S., Fujita A., Kawamoto N., Fukamichi K. Strong magnetocaloric effects in $\text{La}_{1-z}\text{Ce}_z(\text{Fe}_{x-y}\text{Mn}_y\text{Si}_{1-x})_{13}$ at low temperatures // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89. № 6. P. 062504.
 13. Suslov D.A., Shavrov V.G., Koledov V.V., Mashirov A.V., Terentyev Y.A., Petrov A.O., Kamantsev A.P., Samvelov A.V., Yasev S.G., Taskaev S.V., Kolesov K.A. Comparison of thermodynamic efficiency of cryogenic gas and solid-state magnetocaloric cycles // *Chelyabinsk Phys. Math. J.* 2020. V. 5. P. 612–617.
 14. Liu J.J., Zhang Y., Xia W.X., Du J., Yan A.R. Systematic study of the microstructure and magnetocaloric effect of bulk and melt-spun ribbons of La-Pr-Fe-Si compounds // *JMMM.* 2014. V. 350. P. 94–99.
 15. Zong S.T., Wang C.L., Long Y., Fu B., Shi J.M., Han J., Zhao Y.Y. Solid solubility in 1:13 phase of doping element for $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ alloys // *AIP Adv.* 2016. V. 6. P. 056223.
 16. Moreno-Ramirez L.M., Law J.Y., Borrego J.M., Barcza A., Greneche J.M., Franco V. First order phase transition in high-performance $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}\text{H}$ despite negligible hysteresis // *J. Alloy Comp.* 2023. P. 169883.
 17. Skokov K.P., Karpenkov D.Yu., Kuz'min M.D., Radulov I.A., Gottschall T., Kaeswurm B., Fries M., Gutfleisch O. Heat exchangers made of polymer-bonded $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 115. № 17. P. 17A941.
 18. Radulov I.A., Skokov K.P., Karpenkov D.Yu., Braun T., Gutfleisch O. Polymer-bonded $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}\text{H}_x$ plates for heat exchangers // *IEEE Trans. Magn.* 2015. V. 51. № 11. P. 2501204.
 19. Radulov I.A., Skokov K.P., Karpenkov D.Yu., Gottschall T., Gutfleisch O. On the preparation of $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}\text{H}_x$ polymer-composites with optimized magnetocaloric properties // *JMMM.* 2015. V. 396. P. 228–236.
 20. Radulov I.A., Karpenkov D.Yu., Specht M., Braun T., Karpenkov A.Yu., Skokov K.P., Gutfleisch O. Heat exchangers from metal-bonded $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}\text{H}_x$ powder // *IEEE Trans. Magn.* 2017. V. 53. № 11. P. 2502907.
 21. Tušek J., Kitanovski A., Poredoš A. Geometrical optimization of packed-bed and parallel-plate active magnetic regenerators // *Int. J. Refrig.* 2013. V. 36. № 5. P. 1456–1464.
 22. Moore J.D., Klemm D., Lindackers D., Grasemann S., Träger R., Eckert J., Löber L., Scudino S., Katter M., Barcza A., Skokov K.P., Gutfleisch O. Selective laser melting of $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Si})_{13}$ geometries for magnetic refrigeration // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 114. № 4. P. 043907.
 23. Kagathara J., Wieland S., Gärtner E., Uhlenwinkel V., Steinbacher M. Heat treatment and formation of magnetocaloric 1:13 phase in $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.2}\text{Co}_{0.4}$ processed by laser beam melting // *Materials.* 2020. V. 13. № 3. P. 773.
 24. Navickaitė K., Liang J., Bahl C., Wieland S., Buchenau T., Engelbrecht K. Experimental characterization of active magnetic regenerators constructed using laser beam melting technique // *Appl. Therm. Eng.* 2020. V. 174. P. 115297.
 25. Polonsky L., Lipson S., Markus H. Light weight cellular metal // *Mod. Cast.* 1961. V. 39. № 4.
 26. Kamantsev A.P., Amirov A.A., Zaporozhets V.D., Gribanov I.F., Golovchan A.V., Valkov V.I., Pavlukhina O.O., Sokolovskiy V.V., Buchelnikov V.D., Aliev A.M., Koledov V.V. Effect of Magnetic Field and Hydrostatic Pressure on Metamagnetic Isostructural Phase Transition and Multicaloric Response of $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ Alloy // *Metals.* 2023. V. 13. № 5. P. 956.
 27. Abdulkadirova N.Z., Gamzatov A.G., Kamilov K.I., Kadirbardeev A.T., Aliev A.M., Popov Y.F., Vorob'ev G.P., Gebara P. Magnetostriction and magnetocaloric properties of $\text{LaFe}_{11.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ alloy: Direct and indirect measurements // *J. Alloy. Comp.* 2022. V. 929. P. 167348.
 28. Ebert H. et al. The Munich SPR-KKR package, version 8.6. <https://www.ebert.cup.uni-muenchen.de/index.php/de/software/13-sprkrk>.
 29. Ebert H., Ködderitzsch D., Minár J. Calculating condensed matter properties using the KKR-Green's function method – recent developments and applications // *Rep. Prog. Phys.* 2011. V. 74. P. 096501.
 30. Vosko S.H., Wilk L. Influence of an improved local-spin-density correlation-energy functional on the cohesive energy of alkali metals // *Phys. Rev. B.* 1980. V. 22. P. 3812–3815.
 31. Liu X.B., Altounian Z., Ryan D.H. Structure and magnetic transition of $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ compounds // *J. Phys.: Cond. Matt.* 2003. V. 15. P. 7385–7394.

32. *Liechtenstein A.I., Katsnelson M.I., Antropov V.P., Gubanov V.A.* Local spin density functional approach to the theory of exchange interactions in ferromagnetic metals and alloys // JMMM. 1987. V. 67. P. 65–74.
33. *Mendive Tapia E., Patrick C.E., Hickel T., Neugebauer J., Staunton J.B.* Quantification of electronic and magneto-elastic mechanisms of first-order magnetic phase transitions from first principles: application to caloric effects in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ // arXiv e-prints. 2023. P. arXiv: 2302.06484. <https://arxiv.org/abs/2302.06484>
34. *Mankovsky S., Ebert H.* Accurate scheme to calculate the interatomic Dzyaloshinskii–Moriya interaction parameters // Phys. Rev. B. 2017. V. 96. P. 104416.
35. *Boutahar A., Hlil E.K., Lassri A., Fruchart D.* Magnetic and electronic studies of $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ compounds with $1.3 \leq x \leq 1.69$ // JMMM. 2013. V. 347. P. 161–164.
36. *Wang F., Wang G.-J., Hu F.-X., Kurbakov A., Shen B.-G., Cheng Z.-H.* Strong interplay between structure and magnetism in the giant magnetocaloric intermetallic compound $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$: a neutron diffraction study // J. Phys.: Cond. Matt. 2003. V. 15. P. 5269–5278.
37. *Landau L.D., Binder K.* A guide to Monte-Carlo simulation in statistical physics. Second edition. Cambridge University Press, UK, 2005. 432 p.
38. *Krautz M., Beyer M., Jäschke C., Schinke L., Waske A., Seifert J.* A magnetocaloric booster unit for energy-efficient air-conditioning // Crystals. 2019. V. 9. № 2. P. 76.

The Magnetocaloric Effect in $\text{La}(\text{Fe,Mn,Si})_{13}\text{H}_x$ Based Composites: Experiment and Theory

**A. P. Kamantsev^{1,*}, A. A. Amirov², D. M. Yusupov², A. V. Golovchan^{1,3}, O. E. Kovalev^{1,3},
A. S. Komlev⁴, and A. M. Aliev²**

¹ *Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 125009 Russia*

² *Amirkhanov Institute of Physics DFRC RAS, Makhachkala, Republic of Dagestan, 367003 Russia*

³ *Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering, Donetsk, 283048 Russia*

⁴ *Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

*e-mail: kaman4@gmail.com

Abstract—Samples of composites with different porosity and surface roughness based on $\text{LaFe}_{11.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Si}_{1.3}\text{H}_{1.6}$ (LFMSH) alloy powders were obtained, their magnetocaloric properties were studied by a direct method in cyclic magnetic fields $\mu_0 H = 1.2$ T at a frequency of 2 Hz. The maximum value of the adiabatic temperature change in pure LFMSH powder was $\Delta T = 3$ K at $T_0 = 287$ K in the sample cooling mode; for composite samples, this value turned out to be approximately 2 times lower than in the powder. The effect of Mn and H atoms on the electronic structure and local magnetic characteristics of the initial $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$ alloy has been studied by the methods of the electron density functional theory. Replacing some of the Fe atoms with Mn reduces the total magnetic moment and slightly lowers the Curie temperature. Hydrogenation, on the contrary, leads to an increase in exchange interactions between Fe atoms located at the vertices of the icosahedron and an increase in the Curie temperature.

Keywords: magnetocaloric effect, high magnetic fields, exchange interaction

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.638.5

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СПЛАВАХ RCO_5 ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$)

© 2023 г. М. В. Утарбекова^а, *, М. А. Оршулевич^а, Д. С. Батаев^а,
А. Г. Фазлитдинова^а, С. В. Таскаев^а

^аЧелябинский государственный университет, ул. Братьев Кашириных, 129, Челябинск, 454001 Россия

*e-mail: shchichko.marina.csu@gmail.com

Поступила в редакцию 17.06.2023 г.

После доработки 30.07.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

Проведены экспериментальные исследования магнитных и магнитокалорических свойств поликристаллических сплавов RCO_5 ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) во внешних магнитных полях до 3 Тл. Магнитные измерения показали, что эти соединения обладают малой коэрцитивной силой и выходят на насыщение в малых полях. Установлено, что магнитокалорический эффект в исследованных соединениях наблюдается в широком температурном диапазоне, а для интерметаллидов TbCo_5 , DyCo_5 , HoCo_5 имеет несколько областей существования, сопоставимых по величине эффекта. Наличие нескольких интервалов существования МКЭ обуславливается серией магнитных фазовых переходов в этих ферримагнитных соединениях.

Ключевые слова: магнитокалорический эффект, магнитное охлаждение, сжижение природного газа, редкоземельные металлы и сплавы, ферримагнетики

DOI: 10.31857/S0015323023601071, **EDN:** FSYZHN

ВВЕДЕНИЕ

Всплеск интереса к тематике, связанной с изучением магнитокалорического эффекта (МКЭ), начался после открытия в соединении $\text{Gd}_5(\text{Si}, \text{Ge})_4$ МКЭ вблизи комнатной температуры, и за это время найдено большое количество семейств сплавов, пригодных для использования в этом температурном интервале [1, 2]. Однако наибольший интерес сейчас вызывают материалы с МКЭ в области низких и сверхнизких температур, так как именно в этих областях возможно использование магнитного охлаждения в качестве нового метода сжижения природных газов [2, 3]. Современные достижения в области сверхпроводимости сделали возможным широкое использование сверхпроводящих источников магнитного поля, что позволяет получать значительный термический отклик от материала, составляющий десятки градусов [4].

Наиболее эффективными сплавами с высоким МКЭ в области низких температур являются бинарные системы со структурой фазы Лавеса — AB_2 [4–8], в частности, соединения $4f$ – $3d$ -металлов. Однако в них высоко процентное содержание редкоземельных металлов (РЗМ). С другой стороны, РМЗ относятся к классу критических элементов, исключительно важных для современных высоких технологий, но с существующим высо-

ким риском поставок от производителя, во многих случаях являющегося естественным монополистом. В связи с этим мы сфокусировали свое внимание на изучении систем $4f$ – $3d$ -металлов с низким содержанием редкоземельного компонента для поиска возможных перспективных материалов, например, для использования в технологии сжижения природного газа.

Среди такого рода материалов можно выделить соединения семейства RCO_5 (где $\text{R} = 4f$ -элементы). Наш анализ показывает, что три соединения из этого семейства изучены больше, чем другие:

(1) YCo_5 потенциально можно использовать в качестве материала для изготовления постоянных магнитов с невысокими показателями эффективности, а присутствие иттрия без локализованных $4f$ -электронов значительно упрощает первопринципные расчеты;

(2) SmCo_5 имеет наибольшую энергию магнитной анизотропии среди всех постоянных РЗМ-магнитов, а также очень впечатляющие магнитные характеристики при высоких температурах;

(3) CeCo_5 – Ce является наиболее распространенным редкоземельным элементом, в котором начинается заполнение $4f$ -орбитали, что приво-

дит к выраженным отклонениям в его структурных и магнитных свойствах в ряду лантаноидов.

Что касается остальных членов семейства RCo_5 , то NdCo_5 обладает большой намагниченностью, но анизотропия типа легкая плоскость заметно ухудшает его магнитотвердые свойства, это хорошо известно и показано как экспериментально, так и теоретически [9, 10]. Соединения тяжелых редкоземельных элементов состава 1 : 5, такие как DyCo_5 и TbCo_5 , также обладают магнитной анизотропией типа легкая плоскость, но не являются кандидатами на применение в качестве возможных материалов для изготовления постоянных магнитов [11]. Стоит отметить также, что в исследовании [12] редкоземельные элементы заменены тяжелыми 4*d*- и 5*d*-элементами для изучения возможности улучшения магнитотвердых свойств, а в качестве метода быстрого скрининга использовали первопринципные методы.

В соединениях RCo_5 с легкими редкоземельными металлами, такими как Y, Ce, Pr, и Sm, подрешетка Co упорядочивается ферромагнитно с редкоземельной подсистемой с осью легкого намагничивания *c*, что делает эти соединения интересными с точки зрения материалов для постоянных магнитов. Однако соединения RCo_5 с тяжелыми лантаноидами, расположенными между Gd и Tm, показывают антиферромагнитное упорядочение редкоземельной и Co подсистем, приводящее к ферримагнетизму [13].

Магнитные и магнитокалорические свойства монокристаллических образцов соединений семейства RCo_5 (где $\text{R} = \text{Pr}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) изучали в работе [14]. Как было показано, существует значительный по величине анизотропный МКЭ, наблюдаемый на монокристаллах. При этом в зависимости от ориентации кристалла относительно направления приложения поля может наблюдаться как положительный, так и отрицательный по величине МКЭ. Показано, что МКЭ в окрестности спин-переориентационного магнитного перехода сопоставим по величине с МКЭ в точке Кюри. Рекордное значение МКЭ 1.2 К было получено при температуре спин-переориентационного фазового перехода $T_{\text{SR}} \approx 415$ К на монокристалле TbCo_5 в магнитном поле 1.3 Тл, что делает этот материал интересным с точки зрения потенциального применения в магнитокалорических устройствах. Поскольку на практике широкое распространение имеют именно поликристаллические материалы, то целью этого исследования было выбрано изучение магнитных и магнитокалорических свойств в поликристаллических соединениях семейства RCo_5 (где $\text{R} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) в магнитных полях до 3 Тл.

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки

Сплав	Пространственная группа	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å
GdCo ₅	<i>P6/mmm</i> (191)	4.973	3.969
TbCo ₅		4.947	3.982
DyCo ₅		4.926	3.988
HoCo ₅		4.881	4.006

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Поликристаллические образцы GdCo_5 , TbCo_5 , DyCo_5 и HoCo_5 синтезированы дуговой плавкой в защитной атмосфере аргона из химически чистых элементов (99.98 ат. %). Для улучшения однородности каждый из образцов переплавляли три раза с переворачиванием на холодном поду. Кристаллическая структура сплавов изучена методом рентгеноструктурного анализа при комнатной температуре (XRD) на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5406$ Å). Микроструктура и химический состав синтезированных образцов изучены с помощью электронного микроскопа JEOL JSM-6510LA (SEM) в режиме вторичных и отраженных электронов с применением метода энергодисперсионной спектроскопии. Магнитные измерения проведены в диапазоне температур 50–300 К с помощью вибрационного магнитометра Versa Lab Quantum Design (PPMS) в магнитных полях до 3 Тл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что образцы являются хорошо кристаллизованными и однофазными с незначительным количеством примесей (рис. 1). Параметры решетки синтезированных сплавов приведены в табл. 1.

Изображения микроструктуры сплавов приведены на рис. 2. Как видно из изображений, на поверхности присутствует незначительное количество вторичной фазы, представленной оксидами.

Результаты энергодисперсионного анализа синтезированных материалов показывают, что состав сплавов соответствует номинальному.

Температурные зависимости намагниченности исследуемых соединений представлены на рис. 3. Для Tb, Dy и Ho существуют температуры компенсации, где намагниченность редкоземельной и кобальтовой подрешеток компенсируют друг друга. Данным точкам соответствует локальный минимум в области низких температур. Для соединения HoCo_5 также наблюдается спин-переориентационный фазовый переход в области

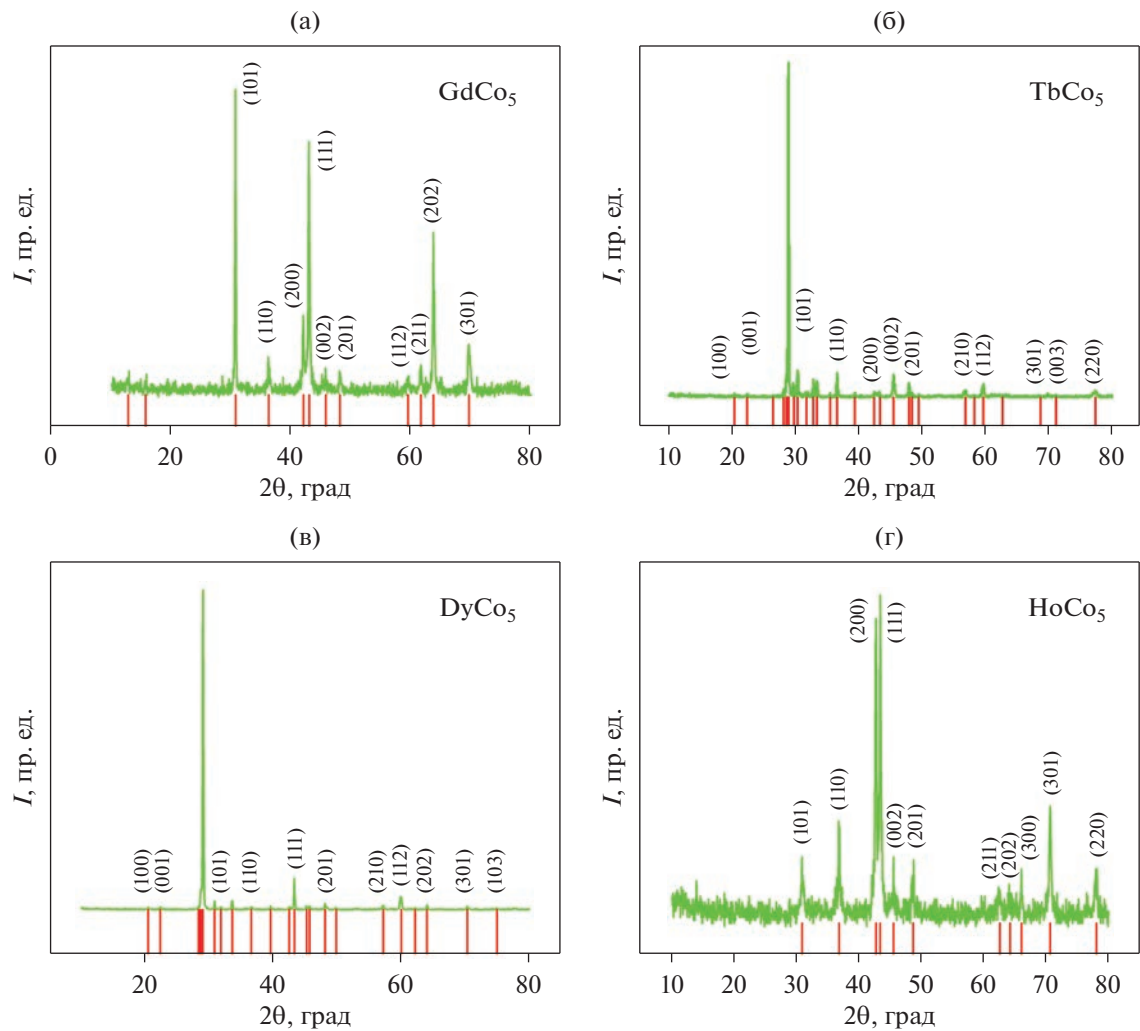


Рис. 1. Рентгеноструктурный анализ сплавов RCo_5 ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$). Штрихами указаны позиции рефлексов из картотеки ASTM.

температур 142–164 К для внешних магнитных полей в интервале 0.2–3 Тл [14].

Характерные для ферримagnetиков петли гистерезиса для GdCo_5 , TbCo_5 , DyCo_5 и HoCo_5 из-

Таблица 2. Коэрцитивная сила и намагниченность соединений R-Co_5 ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ и Ho) в магнитном поле $\mu_0 H = 3$ Тл при температурах 50 и 300 К

Соединение	$T = 50 \text{ К}$		$T = 300 \text{ К}$	
	$\mu_0 H_c$, Тл	M_s , $\text{А м}^2 \text{ кг}^{-1}$	$\mu_0 H_c$, Тл	M_s , $\text{А м}^2 \text{ кг}^{-1}$
GdCo_5	0.08	14.6	0.02	20.8
TbCo_5	0.12	7.7	0.006	22.1
DyCo_5	0.04	19.3	0.002	27.6
HoCo_5	0.03	16.7	0.02	40.1

меренные при температурах 50 и 300 К, представлены на рис. 4. Результаты исследования полевых зависимостей намагниченности показали, что соединения обладают малой коэрцитивной силой как в области низких, так и при комнатной температурах (см. табл. 2) и выходят на насыщение в малых полях, что согласуется с существующими литературными данными [15].

Для обратимых магнитных фазовых переходов второго рода изотермическое изменение магнитной энтропии ΔS_m может быть точно рассчитано с помощью соотношения Максвелла:

$$\Delta S_m = \int_0^{H_{\max}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH, \tag{1}$$

где M – удельная намагниченность, T – температура, H – напряженность магнитного поля.

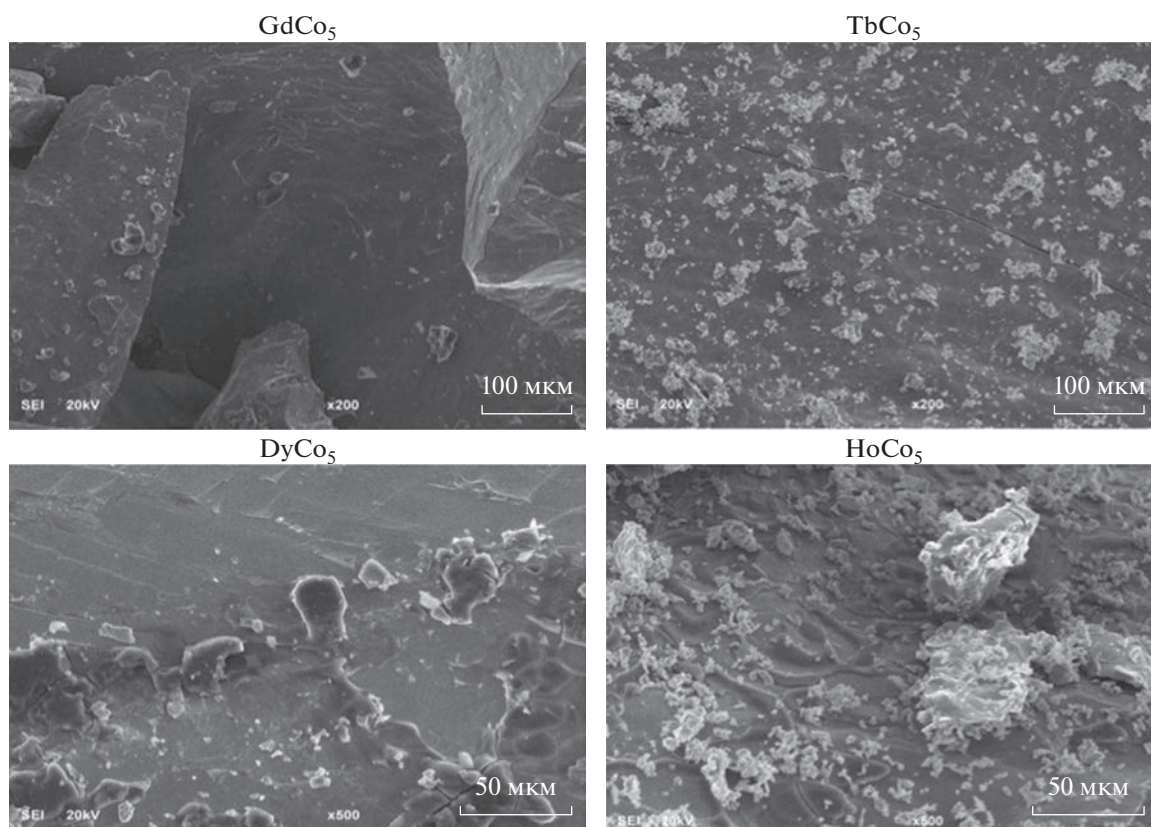


Рис. 2. Изображения микроstructures сплавов RCO_5 ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) и морфологии их поверхности, полученные методом электронной микроскопии в режиме вторичных электронов.

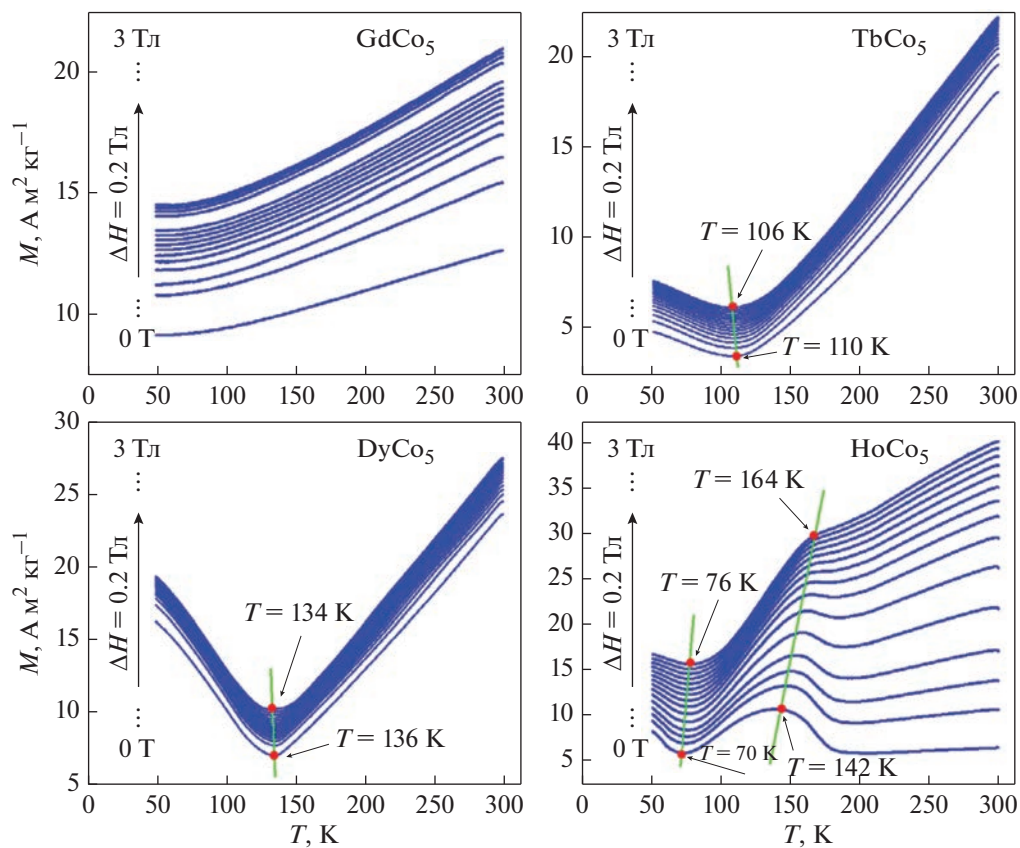


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности для GdCo_5 , TbCo_5 , DyCo_5 и HoCo_5 в магнитных полях 0.2 до 3 Тл.

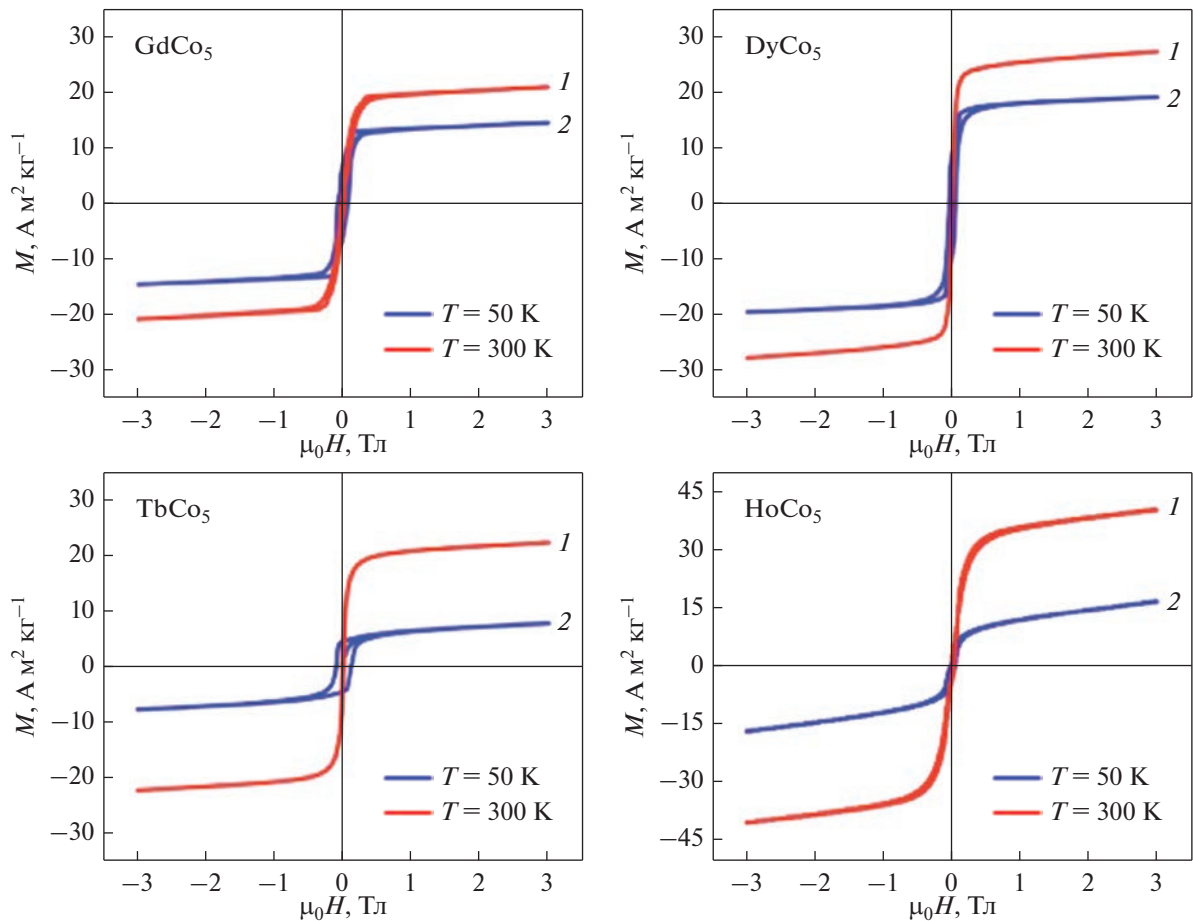


Рис. 4. Полевые зависимости намагниченности для GdCo_5 , TbCo_5 , DyCo_5 и HoCo_5 , измеренные при температурах 50 и 300 К.

Результаты расчета изотермического изменения магнитной части энтропии ΔS_m из полевых зависимостей намагниченности по формуле (1) показаны на рис. 5.

Для практического использования представляет интерес не только максимальное значение МКЭ, но и температурный диапазон, в котором он наблюдается, и его значение сопоставимо с максимальным. В связи с этим мы приводим в табл. 3 эти значения во внешнем магнитном поле

Таблица 3. Изотермическое изменение магнитной части энтропии исследованных сплавов

Соединение	ΔS_m , Дж/кг $^{-1}$ К $^{-1}$ (для $\mu_0 H = 3$ Тл)	Температурный диапазон МКЭ, К
GdCo_5	0.7	152–295
TbCo_5	0.29	154–297
DyCo_5	0.44	65–114; 153–297
HoCo_5	0.09	96–140

3 Тл. В указанном температурном диапазоне величина магнитного изменения энтропии составляет не менее 80% от максимального значения, приведенного в этой таблице для соответствующего соединения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования получены следующие выводы.

1. Изменение магнитной части энтропии в исследованных соединениях обладает малой величиной в магнитных полях 3 Тл по сравнению с монокристаллами этих соединений и иными редкоземельными соединениями. Для GdCo_5 МКЭ наблюдается в широком температурном диапазоне 152–295 К, а для HoCo_5 , DyCo_5 , TbCo_5 имеет несколько областей, сопоставимых по величине эффекта. Причина малости эффекта в поликристаллических образцах по сравнению с монокристаллами связана с зависимостью эффекта (в том числе и его знака) от направления приложения внешнего магнитного поля к кристаллографической ориентации кристаллита. Для примера, при

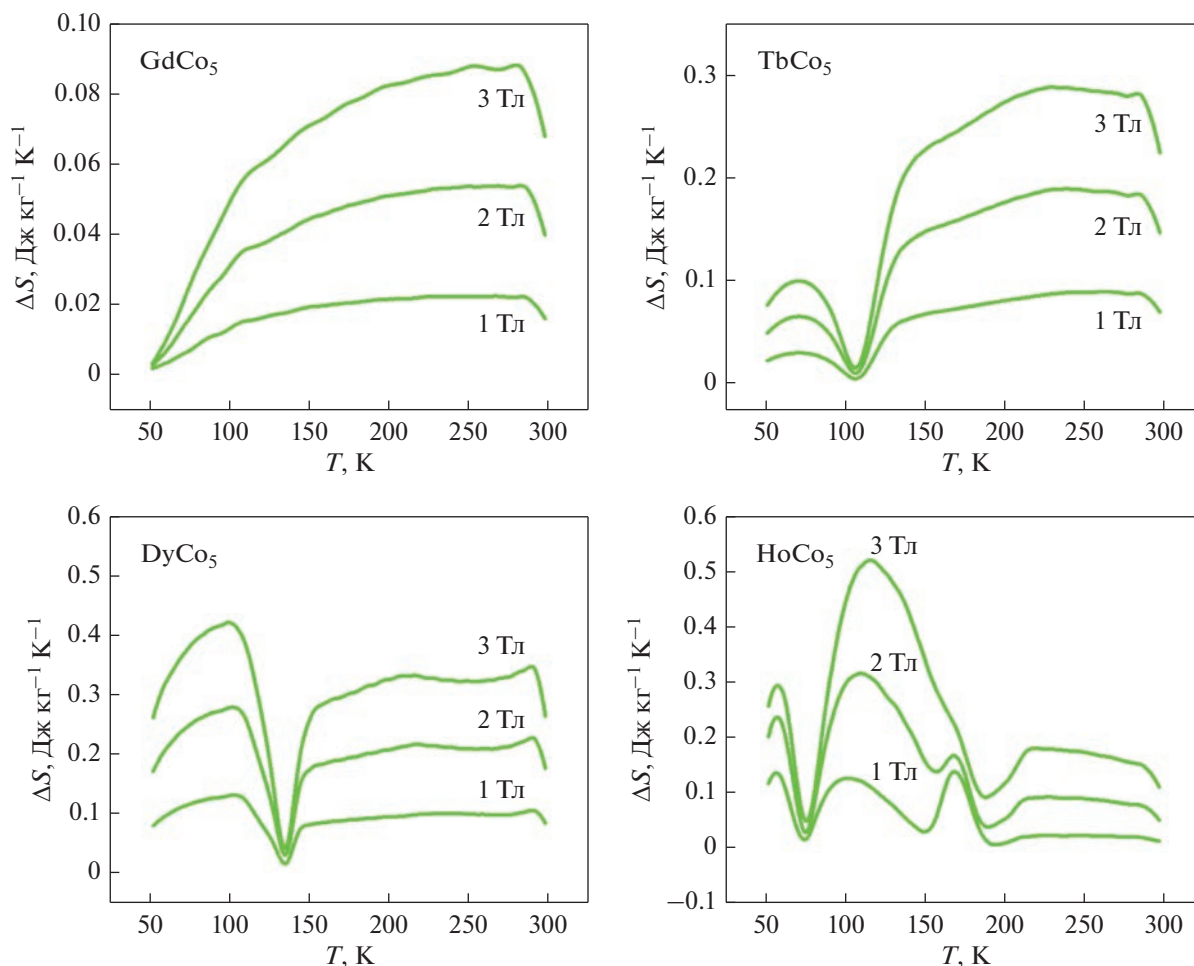


Рис. 5. Температурные зависимости изменения магнитной части энтропии GdCo_5 , TbCo_5 , DyCo_5 и HoCo_5 в магнитных полях 1, 2 и 3 Тл.

приложении внешнего поля в монокристалле TbCo_5 вдоль оси c наблюдается положительный МКЭ 0.6 К в магнитном поле 1.85 Тл, а при приложении поля вдоль оси a наблюдается отрицательное значение эффекта в 1.2 К. Подобное поведение наблюдается и в остальных изучаемых соединениях. В изученных поликристаллических материалах наблюдается суперпозиция отдельных термических эффектов от кристаллов, что приводит к уменьшению величины итогового эффекта. Возможным путем увеличения МКЭ в такого рода поликристаллических материалах является создание кристаллографической текстуры с преобладающей ориентацией вдоль одного из кристаллографических направлений.

2. Показано существование широкого диапазона температур, в котором наблюдается МКЭ, низкая коэрцитивная сила и доступность сверхпроводящих источников магнитного поля с высокой индукцией. Это делает изученные интерметаллиды GdCo_5 , TbCo_5 , DyCo_5 и HoCo_5 потенциально инте-

ресными материалами для использования в качестве рабочего тела в устройствах сжижения природных газов, работающих на МКЭ.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-22-20033, <https://rscf.ru/project/22-22-20033/>, ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет», Челябинская обл.).

Нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tishin A.M., Spichkin Y.I. The magnetocaloric effect and its applications. Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia. 2003. P. 480.
2. Соколовский В.В., Мирошкина О.Н., Бучельников В.Д. Обзор современных теоретических методов исследования магнитокалорических материалов // ФММ. 2022. Т. 123. № 4. С. 344–402.
3. Соколовский В.В., Мирошкина О.Н., Бучельников В.Д., Марченков В.В. Магнитокалорический эффект в

- металлах и сплавах // ФММ. 2022. Т. 123. № 4. С. 339–343.
4. Liu W., Bykov E., Taskaev S., Bogush M., Khovaylo V., Fortunato N., Aubert A., Zhang H., Gottschall T., Wosnitza J., Scheibel F., Skokov K., Gutfleisch O. A study on rare-earth Laves phases for magnetocaloric liquefaction of hydrogen // *Appl. Materials Today*. 2022. V. 29. P. 101624.
 5. Инишев А.А., Герасимов Е.Г., Терентьев П.Б., Гави-ко В.С., Мушников Н.В. Магнитокалорический эффект в нестехиометрических соединениях ErM_2Mn_x ($M = \text{Ni, Co, Fe}$) // ФММ. 2022. Т. 123. № 9. С. 929–934.
 6. Franco V., Bl'azquez J.S., Ipus J.J., Law J.Y., Moreno-Ramírez L.M., Conde A. Magnetocaloric effect: from materials research to refrigeration devices // *Prog. Mater. Sci.* 2018. V. 93. P. 112–232.
 7. Kitanovski A. Energy applications of magnetocaloric materials // *Adv. Energy Mater.* 2020. V. 10. P. 1903741.
 8. Scheibel F., Gottschall T., Taubel A., Fries M., Skokov K., Terwey A., Keune W., Ollefs K., Wende H., Farle M., Acet M., Gutfleisch O., Gruner M. Hysteresis Design of Magnetocaloric Materials – From Basic Mechanisms to Applications // *Energy Technology* 2018. V. 6. P. 1397–1428.
 9. Bartashevich M.I., Goto T., Yamaguchi M., Yamamoto I. Effect of hydrogen on the magnetocrystalline anisotropy of RCO_5 // *J. Magn and Magn. Mater.*, 1995. V. 140. P. 855.
 10. Tedstone A.L., Patrick C.E., Kumar S., Edwards R.S., Lees M.R., Balakrishnan G., Staunton J.B. Structural and magnetic properties of $\text{GdCo}_{5-x}\text{Ni}_x$ // *Phys. Rev. Materials* 2019. V. 3. P. 034409.
 11. Pang H., Qiao L., Li F.S. Calculation of magnetocrystalline anisotropy energy in NdCo_5 // *Phys. Stat. Sol.* 2009. V. 246. P. 1345.
 12. Sousat J.B., Moreirat J.M., Del Morales A., Algarabel P., Ibarra R. Spin-reorientation transitions in NdCo_5 and critical effects on the electrical resistivity temperature derivative // *J. Phys. Condens. Matter* 1990. V. 2. P. 3897.
 13. Donges A., Khmelevskiy S., Deak A., Abrudan R.-M., Schmitz D., Radu I., Radu F., Szunyogh L., Nowak U. Magnetization compensation and spin reorientation transition in ferrimagnetic DyCo_5 : Multiscale modeling and element-specific measurements // *Phys. Rev. Mater.* 2017. V. 96. P. 024412.
 14. Koshkid'ko Y.S., Skokov K.P., Pastushenkov Yu.G., Nikitin S.A., Ivanova T.I. Magnetocaloric Effect of RCO_5 Single Crystals in the Region of Spin Reorientation Transitions // *Solid State Phenomena* 2011. V. 168–169. P. 134–137.
 15. Andreev A.V., Deryagin A.V., Zadvorkin S.M. Magnetostriction anisotropy in the rare-earth compounds RCO_5 following spontaneous spin-flip transitions // *Sov. Phys. JETP*. 1983. V. 58. P. 566.

Magnetocaloric Effect in RCO_5 ($R = \text{Gd, Tb, Dy, Ho}$) Alloys

M. V. Utarbekova^{1, *}, M. A. Orshulevich¹, D. S. Bataev¹, A. G. Fazlitdinova¹, and S. V. Taskaev¹

¹ Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, 454001 Russia

*e-mail: shchichko.marina.csu@gmail.com

Abstract—Experimental studies of magnetic and magnetocaloric properties of polycrystalline RCO_5 alloys ($R = \text{Gd, Tb, Dy, Ho}$) in external magnetic fields up to 3 Tesla have been carried out. The results of magnetic measurements have shown that these compounds have small coercivity and reach saturation in small fields. It was found that the magnetocaloric effect in the studied co-compounds is observed in a wide temperature range, and for the intermetallics TbCo_5 , DyCo_5 , HoCo_5 has several regions of existence, comparable in magnitude of the effect. The presence of several MCE existence intervals is caused by a series of magnetic phase transitions in these ferrimagnetic compounds.

Keywords: magnetocaloric effect, magnetic refrigeration, natural gas liquefaction, rare earth metals and alloys

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.638.5

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МАГНЕТИКАХ

© 2023 г. Н. Ю. Панкратов^а, *, И. С. Терёшина^а, С. А. Никитин^а

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет,
Ленинские горы, д.1, с. 2, Москва, 119992 Россия

*e-mail: pankratov@phys.msu.ru

Поступила в редакцию 22.06.2023 г.

После доработки 21.08.2023 г.

Принята к публикации 23.08.2023 г.

Проведено сравнительное исследование магнитокалорических характеристик редкоземельных магнетиков. Были изучены системы как содержащие водород Gd–H, (Gd,R)Ni–H (R – редкоземельный металл), RCo₂–H со структурой фаз Лавеса, так и системы без водорода, такие как слоистые магнетики с общей формулой RTX (T = Mn, Fe, Co; X = Si), а также соединения типа R₂(Fe,T)₁₇ (T = Al), которые имеют точку магнитной компенсации и демонстрируют знакопеременный магнитокалорический эффект (МКЭ). МКЭ измерен прямым методом и косвенным из анализа полевых зависимостей намагниченности. Установлены основные закономерности и выявлены специфические особенности формирования магнитокалорических свойств материалов в зависимости от их состава и структуры.

Ключевые слова: магнитокалорический эффект, редкоземельные металлы и сплавы, гидриды

DOI: 10.31857/S0015323023601095, **EDN:** FUANZM

ВВЕДЕНИЕ

Магнитокалорическим эффектом (МКЭ) принято называть изменение температуры магнетика в результате воздействия на него внешнего магнитного поля при соблюдении адиабатических условий измерения температуры. МКЭ был открыт более ста лет тому назад, но и в настоящее время к нему по-прежнему проявляется огромный интерес со стороны как ученых, так и технологов [1–7]. Исследование МКЭ в магнетиках позволяет получить важнейшую информацию об основных магнитных характеристиках материала, об обменных и магнитокристаллических взаимодействиях, о трансформации магнитных структур под действием магнитного поля. Высокие значения МКЭ в некоторых редкоземельных магнетиках создают реальные предпосылки для разработки на их основе холодильных устройств, эффективно работающих в различных температурных интервалах [4–7].

Важными и полезными материалами являются ферро- или ферримангнетики с заданными температурами Кюри (T_C – фазовый переход из магнитоупорядоченного в неупорядоченное состояние), поскольку именно в области такого перехода наблюдается большой по величине магнитокалорический эффект. При комнатной температуре основным функциональным материалом является гадолиний, который в настоящее время широко используется в прототипах магнитных холодиль-

ных устройств. Его магнитокалорический эффект ($\Delta T_{ад}$) равен 5 К при изменении магнитного поля $\mu_0 \Delta H = 2$ Тл (т.е. $\Delta T_{ад}/\mu_0 \Delta H$ составляет 2.5 К/Тл). Отвод тепла, как правило, осуществляется с помощью потока воды.

В данной работе изучены и проанализированы магнитокалорические характеристики нескольких важнейших систем, как содержащих водород, а именно, системы Gd–H, (Gd,R)Ni–H (R – редкоземельный металл), RCo₂–H со структурой фаз Лавеса; так и системы без водорода, такие как слоистые магнетики с общей формулой RTX (T = Mn, Fe, Co; X = Si), а также соединения типа R₂(Fe,T)₁₇ (T = Al), которые имеют точку магнитной компенсации и демонстрируют знакопеременный МКЭ, полезный для разработки различных датчиков и сенсоров для робототехники. Данные исследования проведены с целью установления основных закономерностей и выявления специфических особенностей формирования магнитокалорических свойств материалов в зависимости от их состава и структуры.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Высокочистый гадолиний был объектом исследования и основой для создания системы Gd–H. Гидрирование гадолиния проводили прямой реакцией исходных образцов с газом H₂ высокой

чистоты, полученным при разложении дигидрида титана TiH_2 . Количество поглощенного водорода рассчитывали волюметрическим методом [8].

Сплавы $GdNi$ и замещенные составы $(Gd,Dy)Ni$ были выплавлены из стехиометрической смеси исходных элементов (R 99.9%, Ni 99.999%) в дуговой электропечи в атмосфере Ag на медном водоохлаждаемом поду. Чтобы обеспечить однородность слитков, образцы переплавляли четыре раза. Синтез гидридов $GdNiH_3$ и $Gd_{0.9}Dy_{0.1}NiH_3$ проводили на установке типа Сиверса с рабочим диапазоном давления водорода до 100 МПа [9].

Синтез RCO_2 выполнен в дуговой электропечи с использованием нерасходуемого W электрода, циркониевого гетра и медного водоохлаждаемого пода. Последующий отжиг при $800^\circ C$ в течение одного месяца в запаянных вакуумированных кварцевых ампулах обеспечивал получение однофазных сплавов. Подробности процедуры гидрирования соединений изложены в работе [10].

Сплавы RTX ($T = Fe, Co, Mn, X = Si$) были получены дуговой плавкой (чистота исходных компонентов не хуже 99.9%). Детали синтеза и используемого оборудования приведены в работе [11].

Синтез $R_2(Fe,Al)_{17}$ выполнен методом индукционной плавки из исходных металлов (чистотой не менее 99.5 ат. %) в атмосфере аргона. С подробностями синтеза можно ознакомиться в работе [12].

Все полученные исходные сплавы, а также их гидриды были аттестованы с помощью рентгеноструктурного и микроструктурного анализа.

Магнитокалорический эффект был измерен на установке $MagEq$ MMS 901. Данная установка предназначена для измерения прямым методом адиабатического изменения температуры ($\Delta T_{ад}$), вызванного изменением магнитного поля ($\mu_0 \Delta H$). Измерения проводили как в автоматическом, так и в ручном режимах. Величина внешнего магнитного поля могла изменяться от 0 до 1.8 Тл при установленной скорости изменения поля от 0.25 до 4.7 Тл/с и в интервале температур от 80 до 360 К. При этом точность определения изменения температуры составляла 0.05 К.

Намагниченность образцов измеряли на стандартном оборудовании $PPMS-7$. Изменение магнитной части энтропии (это один из косвенных методов определения МКЭ) вычисляли путем интегрирования полевых зависимостей намагниченности в соответствии с соотношением Максвелла [13]:

$$\Delta S_m = \int_0^M \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH. \quad (1)$$

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ФЕРРОМАГНЕТИКАХ И ФЕРРИМАГНЕТИКАХ

Наиболее подробно изучен магнитокалорический эффект, связанный с увеличением (уменьшением) числа одинаково ориентированных магнитных моментов вещества при включении (выключении) внешнего магнитного поля. МКЭ такого типа наблюдается как в парамагнетиках, так и в магнитоупорядоченных веществах. Известно [14], что в ферромагнетиках при температурах ниже температуры Кюри магнитные моменты ориентируются внутренним эффективным обменным полем. Если к ферромагнетику приложить внешнее магнитное поле, то происходит истинное намагничивание (парапроцесс), при котором внешнее магнитное поле выстраивает по своему направлению те магнитные моменты, которые оставались не повернутыми из-за дезориентирующего действия теплового движения. В указанном случае $(\partial M / \partial T)_{p,H} < 0$, поэтому МКЭ положителен ($\Delta T_{ад} > 0$) при включении поля ($\Delta H > 0$) и $\Delta T_{ад} < 0$ при его выключении ($\Delta H < 0$), в соответствии с формулой:

$$\Delta T_{ад} = -\frac{T}{C} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H} \Delta H. \quad (2)$$

На рис. 1 представлены температурные зависимости намагниченности (M) ферромагнетика и ферримагнетика в магнитных полях выше поля насыщения H_s (когда доменная структура исчезает и магнитные моменты повернуты по полю), а также температурные зависимости МКЭ. Из рисунка видно, что высоких значений МКЭ может достигать при температуре Кюри T_C (показано для ферромагнетика). В области магнитного фазового перехода типа “порядок–беспорядок” намагниченность M резко уменьшается, а производная $\left(-\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H}$ достигает максимума при $T = T_C$. В соответствии с формулой (2), максимум МКЭ существует там, где максимальна $\left(-\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H}$, т.е. при $T = T_C$.

Наиболее просто интерпретировать процессы, происходящие в однодоменном ферромагнетике. В этом случае действие внешнего поля на магнитные моменты усиливается за счет возрастания эффективного поля обменного взаимодействия $H_{эф}$, которое пропорционально намагниченности ($H_{эф} = \lambda M$). Суммарное поле $H + H_{эф}$ наиболее резко изменяет намагниченность и степень магнитного упорядочения в однодоменном ферромагнетике, а также магнитную часть энтропии вблизи температуры Кюри, где и наблюдается максимум МКЭ.

Если в ферромагнетиках МКЭ всегда положителен, то в ферримагнетиках может наблюдаться не только положительный, но и отрицательный МКЭ [1, 2]. Наиболее просто можно интерпретировать МКЭ в ферримагнитных соединениях, например, интерметаллических соединениях тяжелых редкоземельных металлов (Gd–Tm) с железом. Согласно нейтронографическим данным, магнитную структуру в них можно представить в первом приближении состоящей из двух магнитных подрешеток: железа (M_1) и редкоземельных ионов (M_2). В случае, если магнитные моменты этих подрешеток антиколлинеарны друг другу, то можно наблюдать явление их магнитной компенсации. При температуре магнитной компенсации T_k намагниченность M_1 подрешетки железа равна намагниченности M_2 подрешетки редкоземельных ионов (рис. 1). Соответственно, $M_2 > M_1$ при $T < T_k$ и $M_2 < M_1$ при $T > T_k$.

В МКЭ в ферримагнитных соединениях R–Fe свой вклад вносит как подсистема железа, так и подрешетка редкоземельных ионов. При $T < T_k$ по полю направлена намагниченность M_2 , которая при включении поля возрастает. Соответственно вклад в магнитную часть энтропии этой подрешетки S_{m2} уменьшается, поэтому выделяемое количество теплоты положительно: $\Delta Q_2 > 0$. Намагниченность M_1 направлена в этом случае против поля, вследствие чего она уменьшается при увеличении поля H . Соответственно, вклад в магнитную часть энтропии подрешетки железа S_{m1} возрастает, поэтому этой подрешеткой поглощается количество теплоты $\Delta Q_1 < 0$.

Поскольку скорость изменения намагниченности с температурой $(\partial M/\partial T)$ у редкоземельной подрешетки в этих соединениях существенно выше, чем у подрешетки железа, то $|\Delta Q_2| \ll |\Delta Q_1|$. В результате при $T < T_k$ в системе магнитных подрешеток наблюдается выделение количества теплоты $\Delta Q = \Delta Q_1 + \Delta Q_2 > 0$, которое передается подсистеме атомов, располагающихся в узлах кристаллической решетки, вызывая положительный МКЭ ($\Delta T_{ад} > 0$ при $\Delta H > 0$) (см. рис. 1).

При $T > T_k$ по полю направлена намагниченность M_1 подрешетки железа, а против поля – намагниченность M_2 редкоземельной подрешетки. Здесь возрастание поля приводит к магнитному упорядочению подрешетки железа ($\Delta Q_1 > 0$) и разупорядочению редкоземельной подрешетки ($\Delta Q_2 < 0$). Так как $|\Delta Q_2| > |\Delta Q_1|$, то система магнитных подрешеток при $T > T_k$ поглощает количество теплоты $\Delta Q = \Delta Q_2 - \Delta Q_1 < 0$ (см. рис. 1). Это количество теплоты отдает подсистема атомов

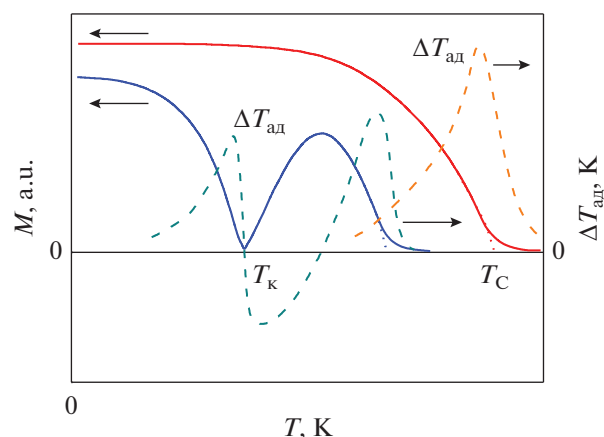


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности насыщения и МКЭ для ферромагнетика и ферримагнетика. T_k – температура магнитной компенсации, T_C – температура Кюри.

в узлах кристаллической решетки, что приводит к отрицательному МКЭ ($\Delta T_{ад} < 0$ при $\Delta H > 0$).

Количество теплоты ΔQ , выделяемое за счет МКЭ в ферримагнетике, можно представить в виде [2]:

$$\Delta T_{ад} = \frac{T}{C} \left(\frac{\partial M_1}{\partial T} \right)_{p,H} \Delta H - \frac{T}{C} \left(\frac{\partial M_2}{\partial T} \right)_{p,H} \Delta H. \quad (3)$$

Здесь M_1 и M_2 – намагниченность подрешеток железа и редкой земли. При $T < T_k$ имеем $M_2 \uparrow H$ и $M_1 \uparrow \downarrow H$, и $M_2 \uparrow \downarrow H$, $M_1 \uparrow \uparrow H$ при $T > T_k$. Отсюда и из формулы (3) также вытекает изменение знака МКЭ при $T = T_k$.

В магнитоупорядоченных веществах наряду с МКЭ за счет парапроцесса наблюдается также МКЭ, обусловленный изменением энергии магнитной анизотропии вследствие вращения вектора спонтанной намагниченности относительно кристаллографических осей под действием приложенного магнитного поля. Отметим сразу, что МКЭ вследствие смещения доменных стенок имеет существенно меньшую величину, чем упомянутые выше эффекты.

При магнитных фазовых переходах, вызываемых изменением магнитного поля (например, антиферромагнетик (АФМ) – ферромагнетик (ФМ)), также наблюдается МКЭ, обусловленный тем, что энтропии различных магнитных фаз не равны друг другу [3]. В частности, рассматривая переход АФМ–ФМ в поле как фазовый переход I рода, получим МКЭ, обусловленный изменением энтропии при данном переходе:

$$\Delta T_{ад} = \frac{-T}{C} (S_{\Phi} - S_{\text{аф}}), \quad (4)$$

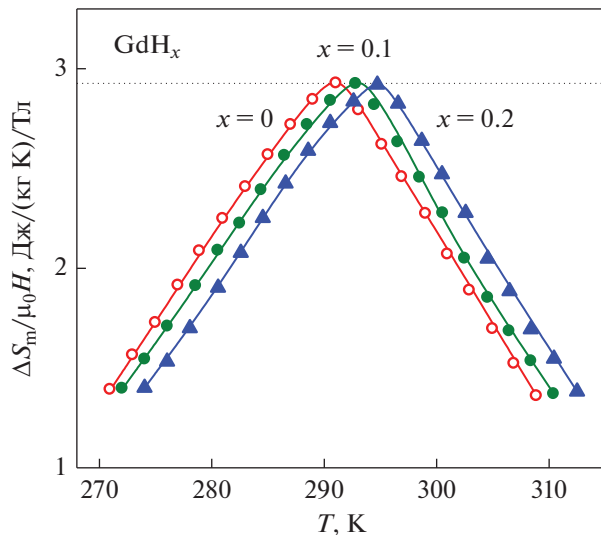


Рис. 2. Изменение магнитной энтропии ΔS_m в зависимости от температуры для Gd, $GdH_{0.1}$ и $GdH_{0.2}$ при изменении магнитного поля на 2 Тл.

где S_ϕ и $S_{a\phi}$ — энтропия ФМ и АФМ состояний соответственно, $S_\phi - S_{a\phi}$ — скачок энтропии при переходе АФМ—ФМ. Этот тип МКЭ наблюдается в ряде редкоземельных металлов и сплавов [3]. В монокристалле Dy в магнитном поле H , приложенном в базисной плоскости, на температурной зависимости МКЭ (в области существования АФМ-структуры) возникает широкий максимум, если поле H не превышает критическое значение $H_{кр}$. При $H > H_{кр}$ АФМ-структура разрушается и возникает ФМ-структура.

Таким образом, максимальные значения МКЭ у магнитоупорядоченных веществ наблюдаются вблизи температур магнитных фазовых переходов, а именно, переходов типа “порядок—беспорядок” или “порядок—порядок”. У ферромагнетиков в области точки магнитной компенсации может возникать знакопеременный МКЭ. В ферромагнетиках, как правило, МКЭ положителен. Однако существуют и исключения. В сплаве Fe—Rh МКЭ достигает весьма больших отрицательных значений при включении поля [15]. Это связано с тем, что в Fe—Rh при повышении температуры намагниченность не уменьшается (как в классических ферромагнетиках), а напротив, резко возрастает при температуре перехода АФМ—ФМ.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

Существуют несколько температурных областей, в которых в настоящее время используется (или планируется для использования) магнитокалорический эффект. Условно их можно разделить

на три области. Это, прежде всего, область температур вблизи комнатной ($T = 300$ К). Далее представляет интерес область низких температур $T < 100$ К. Не менее важной является и область промежуточных температур $100 < T < 300$ К. Ниже представлены результаты исследования МКЭ в редкоземельных магнетиках, которые позволяют охватить все вышеперечисленные области.

МКЭ в системе Gd—H

Учитывая важность исследований МКЭ не только в высокочистом Gd, но и твердых растворах гадолиния с водородом GdH_x , мы провели измерения изотерм намагниченности вблизи температуры Кюри. Кроме того, выполнили расчеты для определения изменения магнитной части энтропии ΔS_m , которое соответствовало изменению внешнего магнитного поля от нуля до 2 Тл. Используя соотношения Максвелла (1), получили температурную зависимость МКЭ как для исходного образца Gd, так и для гидрированных образцов с невысоким содержанием водорода GdH_x ($x \leq 0.2$) (рис. 2). Температуру магнитного фазового перехода T_C оценивали по максимуму магнитокалорического эффекта (МКЭ). Установлено, что T_C возрастает при увеличении содержания водорода в образцах от 290 до 295 К для Gd и $GdH_{0.2}$. Увеличение объема элементарной ячейки при этом достигает 1%. Также найдено, что внедрения небольшого количества водорода в кристаллическую решетку гадолиния не оказывает заметного влияния на величину МКЭ. Его величина сохраняется на уровне $\Delta S_m / \mu_0 \Delta H = 2.9$ Дж/(кг К)/Тл.

МКЭ в системе (Gd,Dy)Ni—H

Магнитокалорический эффект в бинарном соединении GdNi, псевдобинарном соединении $Gd_{0.9}Dy_{0.1}Ni$ и их гидридах был также определен косвенным методом. На рис. 3 показаны температурные зависимости $-\Delta S_m(T)$ при изменения внешнего магнитного поля $\mu_0 \Delta H = 5$ Тл.

Видно, что внедрение трех атомов водорода в кристаллическую решетку исходных соединений GdNi и $Gd_{0.9}Dy_{0.1}Ni$ оказывает сильное влияние на температуру магнитного упорядочения, сдвигая ее из области температур 65–70 К в область температур 5–10 К. Сравнение результатов исследования величины МКЭ, который демонстрируют соединения, показывает, что частичная замена Gd на Dy в соединении GdNi привела к значительному увеличению МКЭ, от $-\Delta S_m = 14.5$ Дж/(кг К) при $\mu_0 \Delta H = 5$ Тл в GdNi до $-\Delta S_m = 17$ Дж/(кг К) в $Gd_{0.9}Dy_{0.1}Ni$. В то же самое время для тригидридов увеличение составляет от $-\Delta S_m = 14$ Дж/(кг К) при $\mu_0 \Delta H = 5$ Тл в GdNiH₃ до $-\Delta S_m = 17.5$ Дж/(кг К) в

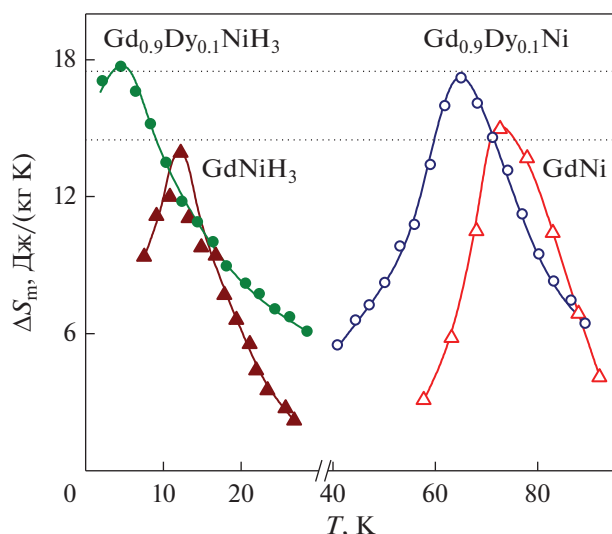


Рис. 3. Температурные зависимости изменения магнитной части энтропии $-\Delta S_m$ в соединениях $Gd_{0.9}Dy_{0.1}Ni$ и $Gd_{0.9}Dy_{0.1}NiH_3$ при изменении магнитного поля $\mu_0 H = 5$ Тл.

$Gd_{0.9}Dy_{0.1}NiH_3$. Необходимо отметить, что полученные максимальные значения МКЭ в исследованных соединениях превышают значения, которые при тех же условиях демонстрируют другие известные магнетики [4]. В качестве одного из примеров, можно указать редкоземельный металл эрбий, температуры магнитных фазовых переходов которого попадают в интервал 30–85 К.

Важно, что соединениях $GdNi$ и $Gd_{0.9}Dy_{0.1}Ni$ атомы внедрения (водород) способствуют сохранению высоких значений МКЭ, несмотря на более значительное, чем в случае Gd , увеличение объема элементарной ячейки, а следовательно, и межатомных расстояний при введении атомов водорода в их кристаллическую решетку (до 20%) [6, 16].

МКЭ в системе $TbCo_2$ —H. Ферримагнетики

Температура Кюри бинарных соединений RCO_2 со структурой фазы Лавеса колеблется от 4 К для соединения с T_m до 400 К для соединения с Gd [17]. Для выделенной выше области промежуточных температур ($100 < T < 300$ К) наибольший интерес среди RCO_2 представляют соединения с тербием ($T_C = 230$ К). Используя различные атомы замещения (как для редкоземельной подрешетки, так и для подрешетки кобальта), а также атомы внедрения можно регулировать температуру Кюри, достигая заранее заданных значений. Магнитокалорический эффект в $TbCo_2$ достаточно высокий и составляет $\Delta T_{ад} \sim 2$ К при измене-

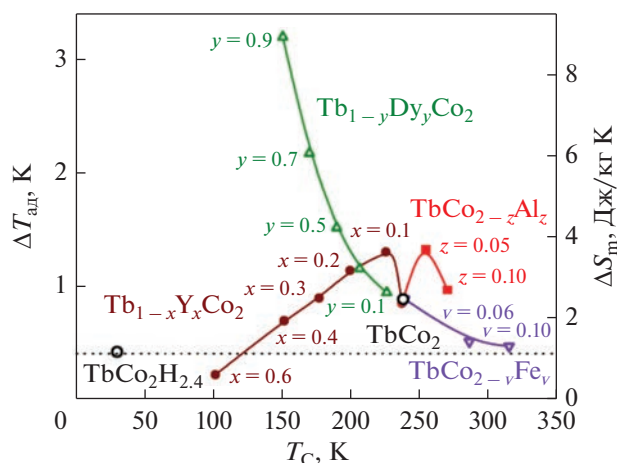


Рис. 4. Зависимость МКЭ, измеренного косвенным методом, в магнитном поле $\mu_0 H = 1.5$ Тл для $Tb_{1-y}Dy_yCo_2$ ($y = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$), $TbCo_{2-z}Al_z$ ($z = 0.05, 0.1$) и гидрида $TbCo_2H_{2.4}$, а также МКЭ, измеренного прямым методом в поле $\mu_0 H = 1.35$ Тл для $TbCo_{2-x}Y_xCo_2$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6$), от температуры Кюри.

нии магнитного поля $\mu_0 H = 2$ Тл [4]. Атомы замещения и внедрения будут оказывать влияние и на величину МКЭ.

Рисунок 4 обобщает наши [18, 19] и литературные [20, 21] данные для максимальных значений МКЭ, полученных как прямым, так и косвенным методом для состава $TbCo_2$, допированного различными элементами. Анализ зависимости величины МКЭ от их температур Кюри для нескольких систем показывает, что в соединении $TbCo_2$ замещение атомов тербия атомами диспрозия способствует возрастанию величины МКЭ и одновременному уменьшению температуры Кюри. В то же самое время частичное замещение атомов кобальта атомами железа напротив, приводит к увеличению T_C и снижению величины МКЭ. Заметим, что замещения в $4f$ - и $3d$ -подрешетках соединения $TbCo_2$ магнитоактивными ионами (Dy или Fe) позволяют получить монотонную зависимость величины МКЭ $\Delta S_m(T_C)$.

Замещения в подрешетках соединения $TbCo_2$ немагнитными ионами (Y или Al) показывают более сложный характер зависимости МКЭ, измеренного прямым методом, $\Delta T_{ад}(T_C)$ (см. рис. 4). При малой концентрации замещающего элемента $\Delta T_{ад}$ возрастает, затем наблюдается его резкое уменьшение. Частичное замещение в $4f$ -подрешетке атомов Tb атомами Y вызывает уменьшение T_C , как и в случае с замещением атомами диспрозия. Введение атомов водорода в кристаллическую решетку соединения $TbCo_2$ приводит как к уменьшению T_C , так и к уменьшению

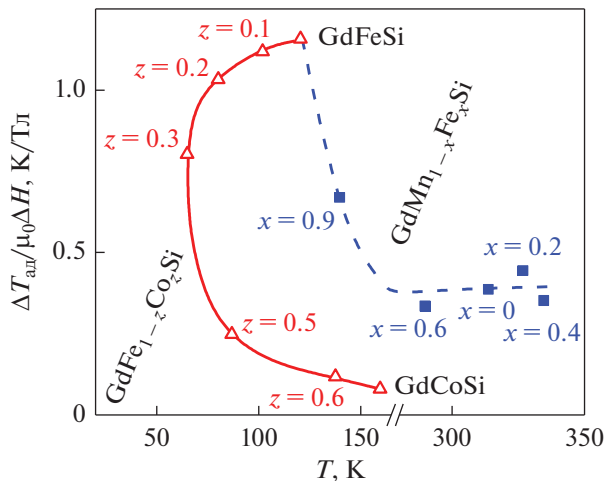


Рис. 5. Зависимость МКЭ ($\Delta T_{\text{ад}}/\mu_0\Delta H$) от температуры Кюри для многокомпонентных систем $\text{GdMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$, $\text{GdFe}_{1-z}\text{Co}_z\text{Si}$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) и $\text{TbCo}_{2-z}\text{Fe}_z$ ($z = 0.06$ и 0.1) при изменении магнитного поля $\mu_0\Delta H = 2$ Тл.

величины МКЭ. Следует отметить, что величина МКЭ для гидрида $\text{TbCo}_2\text{H}_{2.4}$ и замещенного состава $\text{TbCo}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}$ практически совпадают (горизонтальная линия на рис. 4).

Введение водорода, приводящее к увеличению объема элементарной ячейки, может быть равносильно приложению отрицательного гидростатического давления [22]. Влияние давления на температуру Кюри для соединения TbCo_2 составляет $dT_C/dp = -9$ К/ГПа [23] и сжимаемость $\kappa = 10^{-2}$ ГПа $^{-1}$ [24]. Изменение температуры Кюри с изменением объема элементарной ячейки определяется по формуле:

$$\frac{d \ln T_C}{dp} = - \left(\frac{\kappa}{T_C} \right) \frac{dT_C}{d \ln V}, \quad (5)$$

где $\kappa = -\frac{dV}{pV}$. Расчеты показывают, что прирост температуры Кюри при изменении объема элементарной ячейки на 1% составляет 9 К. Экспериментально определенное уменьшение T_C для состава $\text{TbCo}_2\text{H}_{2.4}$ совпадает с рассчитанным теоретически [10].

МКЭ в системе RTX ($T = \text{Fe, Co, Mn, X = Si}$)

Соединения типа RTX представляют собой естественные слоистые магнетики с двумя подрешетками. Редкоземельная подрешетка (R) и подрешетка Mn обладают существенным магнитным моментом. Ионы Gd^{3+} обладают локализованным магнитным моментом, величина которого не меняется от состава к составу, в то время как

величина магнитного момента $3d$ -подрешетки зависит от перекрытия $3d$ -зоны Mn с $4p$ -зоной Si. Для этих составов наблюдается заметная корреляция температур магнитного упорядочения с концентрацией d -электронов, и доказано, что уменьшение концентрации d -электронов приводит к увеличению плотности состояний на уровне Ферми и, следовательно, к увеличению температур магнитного упорядочения [25–28].

На рис. 5 собраны результаты исследования изменения величины МКЭ (полученной прямым методом в адиабатических условиях) в зависимости от T_C для соединений GdMnSi , GdCoSi , GdFeSi и замещенных составов на их основе $\text{GdMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ и $\text{GdFe}_{1-z}\text{Co}_z\text{Si}$. Самое высокое значение МКЭ найдено для соединения GdFeSi при температуре Кюри ~ 125 К ($\Delta T_{\text{ад}}/\mu_0\Delta H = 1.2$ К/Тл).

Для составов с более высокими температурами магнитного упорядочения магнитокалорический эффект стремительно падает. В системе $\text{GdFe}_{1-z}\text{Co}_z\text{Si}$ при замещении атомов Fe атомами Co осциллирующее обменное взаимодействие между слоями редкоземельного металла приводит к тому, что в соединении GdCoSi реализуется отрицательный обмен между ионами Gd^{3+} . В системе $\text{GdMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ введение Mn, с одной стороны, уменьшает заполнение $3d$ -зоны, приводя к увеличению магнитного момента в $3d$ -подсистеме, усилению обменных взаимодействий и росту температуры магнитного упорядочения. С другой стороны, отрицательные взаимодействия между редкоземельной и $3d$ -подсистемами приводят к уменьшению результирующей намагниченности всего соединения, снижая величину МКЭ.

В целом зависимости $\Delta T_{\text{ад}}(T_C)$ не являются монотонными, поскольку на величину МКЭ одновременно оказывает влияние несколько факторов. Магнитные свойства данной группы соединений крайне чувствительны к различным замещениям, которые оказывают влияние не только на межатомные расстояния, но и на электронную структуру соединений RTX.

МКЭ в системе $\text{R}_2(\text{Fe,Al})_{17}$ ($R = \text{Dy, Ho}$)

Кристаллическая структура замещенных соединений $\text{R}_2(\text{Fe,T})_{17}$ зависит как от типа редкоземельного металла (РЗМ), так и замещающего элемента и его концентрации [27]. В бинарных соединениях R_2Fe_{17} в случае тяжелых РЗМ формируется гексагональная кристаллическая структура типа $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$, а в случае легких РЗМ – ромбоэдрическая кристаллическая структура типа $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ [28]. Магнитная структура в первом случае ферромагнитная, а во втором – ферромагнитная. Замещенные составы типа $\text{R}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ с тяжелыми РЗМ, такими как Dy и Ho, обладают структурой типа $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ (в отличие

от бинарных соединений R_2Fe_{17}) и ферримагнитным упорядочением.

Температура Кюри бинарных соединений Dy_2Fe_{17} и Ho_2Fe_{17} имеет значения, превышающие комнатную температуру, а именно, 365 и 322 К соответственно [29, 30]. В замещенных составах $R_2(Fe,Al)_{17}$, при высокой концентрации алюминия происходит не только уменьшение температуры Кюри, но и уменьшение магнитного момента 3d-подрешетки, настолько, что его величина становится сравнима с магнитным моментом редкоземельной подрешетки.

Соединения $R_2Fe_{10}Al_7$ ($R = Dy$ и Ho) представляют собой ферримагнетики, в которых в области низких температур магнитные моменты ионов Dy^{3+} и Ho^{3+} превышают магнитный момент 3d-подрешетки [12]. С повышением температуры магнитные моменты обоих подрешеток уменьшаются из-за их частичного разупорядочения, благодаря тепловому движению. Магнитный момент редкоземельной подрешетки убывает быстрее, чем магнитный момент подрешетки Fe, что в конечном итоге и приводит к их равенству ($M_R = M_{Fe}$) при температуре магнитной компенсации T_K [2]. Поскольку намагниченность таких соединений достаточно резко меняется при изменении температуры вблизи T_K , то это, как правило, может сопровождаться выделением или поглощением тепла. Ферримагнетики с точкой компенсации представляют интерес для исследования их магнито-тепловых свойств, поскольку могут демонстрировать как обычный (положительный), так и знакопеременный МКЭ.

На рис. 6 представлены температурные зависимости МКЭ соединения $Ho_2Fe_{10}Al_7$ и $Dy_2Fe_{10}Al_7$, измеренного прямым методом при изменении магнитного поля $\Delta\mu_0 H = 1.2$ Тл в интервале температур от 80 до 250 К. В области температур выше точки магнитной компенсации, но ниже температуры Кюри (150–210 К для $Dy_2Fe_{10}Al_7$ и 110–175 К для $Ho_2Fe_{10}Al_7$) наблюдается обратный МКЭ (отрицательный). При переходе из магнитоупорядоченного в неупорядоченное состояние (при температуре Кюри) наблюдаются ярко выраженные симметричные пики на кривой $\Delta T_{ад}(T)$ для обоих составов. МКЭ имеет положительный знак при $T = T_C$ ($T_C = 235$ К для $Dy_2Fe_{10}Al_7$ и 198 К для $Ho_2Fe_{10}Al_7$), что связано с ориентирующим влиянием внешнего магнитного поля на магнитные моменты как железа, так и редкой земли.

Отметим, что смена знака МКЭ в соединениях $Dy_2Fe_{10}Al_7$ и $Ho_2Fe_{10}Al_7$ происходит дважды. Основной причиной такого поведения, безусловно, является наличие точки магнитной компенсации, выше которой наблюдается обратный (отрицательный) эффект, а ниже T_K эффект вновь становится положительным. Знакопеременный маг-

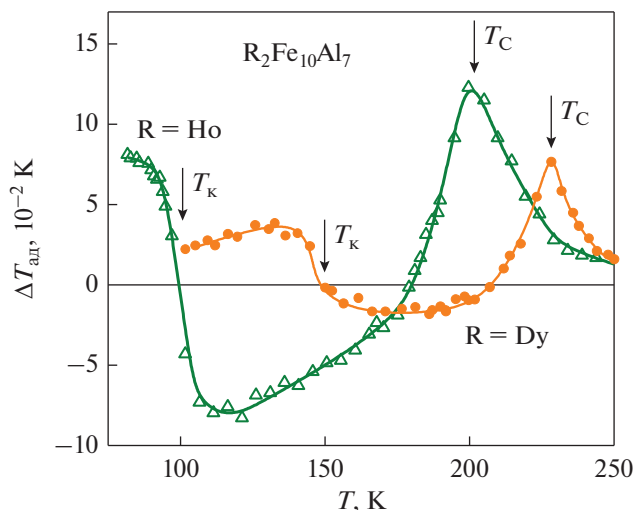


Рис. 6. Температурные зависимости МКЭ соединений $R_2Fe_{10}Al_7$ ($R = Ho$ и Dy) при изменении внешнего магнитного поля до $\mu_0\Delta H = 1.2$ Тл.

нитокалорический эффект, наблюдаемый в ферримагнетиках, позволит значительно расширить область применения магнитокалорических материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены магнитокалорические свойства соединений типа $Gd-H$, $(Gd,R)Ni-H$, RCO_2-H , RTX ($T = Mn, Fe, Co$; $X = Si$), $R_2(Fe,T)_{17}$ ($T = Al$). Установлены важные закономерности изменения адиабатического изменения температуры (магнитной части энтропии) от температуры Кюри в исследованных ферро- и ферримагнетиках.

Обнаружено, что в гидрированных образцах Gd , $GdNi$, $(Gd,Dy)Ni$, а также в многокомпонентных соединениях типа RTX можно наблюдать явление стабилизации величины МКЭ при варьировании состава путем замещений в 4f- или 3d-подрешетках и внедрения атомов водорода в определенной области концентраций и, как следствие, изменение их температуры Кюри. Показано, что возможно управление величиной T_C при комбинированном изменении составов редкоземельных магнетиков [31]. Найдены как монотонные, так и немонотонные зависимости величины МКЭ от T_C .

Среди исследованных соединений самое высокое значение МКЭ $\Delta S_m/\mu_0\Delta H = 2.9$ Дж/(кг К)/Тл наблюдается в системе $Gd-H$, когда температура Кюри находится в интервале 290–295 К. Установлено, что величина МКЭ может быть значительной в системе $(Gd,Dy)Ni-H$ в области температур ниже 80 К, достигая величины $\Delta S_m/\mu_0\Delta H = 3.5$ Дж/(кг К)/Тл в $Gd_{0.9}Dy_{0.1}Ni$ и его гидриде. В

области температур 100–300 К высоким значением МКЭ обладает соединение $\text{Tb}_{0.1}\text{Dy}_{0.9}\text{Co}_2$, которое демонстрирует $\Delta S_m/\mu_0\Delta H = 3.1$ Дж/(кг К)/Тл при температуре Кюри ~ 150 К [32].

Среди слоистых магнетиков с общей формулой RTX не удалось выявить составы с высокими значениями МКЭ – максимальное значение у состава GdFeSi $\Delta T_{\text{ал}}/\mu_0\Delta H = 1.2$ К/Тл при температуре Кюри ~ 125 К. Замещения в подрешетке железа атомами Co и Mn приводят к значительному уменьшению МКЭ, что связано с влиянием объемного и электронного эффектов.

Отличительной особенностью ферримагнетиков с точкой магнитной компенсации является тот факт, что магнитокалорический эффект дважды меняет знак при изменении температуры, с положительного на отрицательной вблизи точки компенсации и с отрицательного на положительный при приближении к T_C . Подобные материалы могут иметь важное значение при их использовании в датчиках температуры и устройствах стабилизации температуры.

Детальное изучение и анализ основных магнитокалорических характеристик ферро- и ферримагнитных материалов открывает возможность для поиска и прогнозирования новых материалов с заданным комплексом свойств для практического применения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-29-00773, <https://rscf.ru/project/22-29-00773/>, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва).

Нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев А.С., Белов К.П., Никитин С.А., Тишин А.М. Магнитокалорический эффект в редкоземельных магнетиках // УФН. 1989. Т. 158. № 4. С. 553.
2. Белов К.П. Магнитотепловые явления в редкоземельных магнетиках. М.: Наука, 1990. 95 с.
3. Никитин С.А. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. М.: Изд-во МГУ, 1989. 247 с.
4. Tishin A.M., Spichkin Y.I. The magnetocaloric effect and its applications. Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia. 2003. 480 p.
5. Соколовский В.В., Мирошкина О.Н., Бучельников В.Д., Марченков В.В. Магнитокалорический эффект в металлах и сплавах // ФММ. 2022. Т. 123. № 4. С. 339–343.
6. Соколовский В.В., Мирошкина О.Н., Бучельников В.Д. Обзор современных теоретических методов исследования магнитокалорических материалов // ФММ. 2022. Т. 123. № 4. С. 344–402.
7. Инишев А.А., Герасимов Е.Г., Терентьев П.Б., Гавиго В.С., Мушиников Н.В. Магнитокалорический эффект в нестехиометрических соединениях ErM_2Mn_x ($M = \text{Ni, Co, Fe}$) // ФММ. 2022. Т. 123. № 9. С. 929–934.
8. Burkhanov G.S., Kolchugina N.B., Tereshina E.A., Tereshina I.S., Politova G.A., Chzhan V.B., Badurski D., Chistyakov O.D., Paukov M., Drulis H., Havela L. Magnetocaloric properties of distilled gadolinium: Effects of structural inhomogeneity and hydrogen impurity. Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. P. 242402–242407.
9. Chzhan V.B., Kurganskaya A.A., Tereshina I.S., Karpenkov A.Yu., Ovchenkova I.A., Tereshina-Chitrova E.A., Andreev A.V., Gorbunov D.I., Lushnikov S.A., Verbetsky V.N. Influence of interstitial and substitutional atoms on magnetocaloric effects in RNi compounds // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 264. P. 124455.
10. Терёшина И.С., Овченкова Ю.А., Политова Г.А., Панкратов Н.Ю. Материалы на основе RCo_2 и RMnSi для твердотельного магнитного охлаждения // Изв. РАН. Сер. физическая. 2023. Т. 87. № 3. С. 347–352.
11. Nikitin S.A., Ivanova T.I., Tskhadadze I.A. Magnetic Properties of $\text{GdMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$ Intermetallic Compounds // Acta Physica Polonica A. 1997. V. 91. P. 463.
12. Панкратов Н.Ю., Каминская Т.П., Терёшина И.С., Макуренкова А.А., Карпенков А.Ю., Пауков М.А., Никитин С.А. Магнитные свойства и морфология поверхности интерметаллического соединения $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ и его гидрида // ФТТ. 2020. V. 62. P. 719–725.
13. Gschneider Jr. K.A., Pecharsky V.K., Tsokol A.O. Recent developments in magnetocaloric materials // Rep. Progr. Phys. 2005. V. 68. P. 1479–1539.
14. Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука, 1971. 1032 с.
15. Annaorazov M.P., Nikitin S.A., Tyurin A.L., Asatryan K.A., Dovletov A.Kh. Anomalously high entropy change in FeRh alloy // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. P. 1689–1695.
16. Smarzhenskaya A.I., Iwasieczko W., Verbetsky V.N., Nikitin S.A. New magnetocaloric material based on $\text{Gd-NiH}_{3.2}$ hydride for application in cryogenic devices // Phys. Status Solidi (C). 2014. V. 11(5–6). P. 1102–1105.
17. Gratz E., Markosyan A.S. Physical properties of RCO_2 Laves phases // J. Phys. Condens. Matter. 2001. V. 13. P. R385.
18. Nikitin S.A., Tskhadadze G.A., Ovchenkova I.A., Zhukova D.A., Ivanova T.I. The magnetic phase transitions and magnetocaloric effect in the $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ and $\text{Tb}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ compounds // Solid State Phenomena. 2011. V. 168–169. P. 119–121.
19. Ovchenkova I.A., Tskhadadze G.A., Zhukova D.A., Ivanova T.I., Nikitin S.A. Magnetocaloric effect in RCO_2 compounds // Solid State Phenomena 2012. V. 190. P. 339–342.
20. Zhuang Y., Chen X., Zhok K., Kaiwen Z., Kefeng L., Chunhua M. Phase structure and magnetocaloric effect of $(\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x)\text{Co}_2$ alloys // J. Rare Earths. 2008. V. 26. P. 749.
21. Halder M., Yusuf S.M., Mukadam M.D., Shashikala K. Magnetocaloric effect and critical behavior near the paramagnetic to ferrimagnetic phase transition temperature in $\text{TbCo}_{2-x}\text{Fe}_x$ // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 174402.

22. Мушников Н.В., Гавико В.С., Гомо Т. Магнитные свойства гидридов RCo_2H_x ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ и Er) // ФММ. 2005. V. 100. P. 24–34.
23. Burzo E., Vlaic P., Kozlenko D.P., Kichanov S.E., Dang N.T., Lukin E.V., Savenko B.N. Magnetic properties of TbCo_2 compound at high pressures // J. Alloys Comp. 2013. V. 551. P. 702–710.
24. Brouha M., Buschow K.H.J. The pressure dependence of the Curie temperature of rare earth-cobalt compounds // J. Phys. F: Metal Phys. 1973. V. 3. P. 2218–2226.
25. Nikitin S.A., Tskhadadze I.A., Morozkin A.V., Seropegin Yu.D. The influence of Ti on the itinerant magnetism of RTX compounds // J. Magn. Magn. Mater. 1999. V. 196–197. P. 632–633.
26. Никитин С.А., Овченкова Ю.А., Блинова М.Е., Терёшина И.С. Магнитокалорический эффект в соединениях $\text{GdMn}_{1-x}\text{T}_x\text{Si}$ ($\text{T} = \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Co}$) // Вестник Московского университета. Сер. 3: Физика, астрономия. 2022. Т. 4. С. 47–53.
27. Tereshina I.S., Veselova S.V., Verbetsky V.N., Paukov M.A., Gorbunov D.I., Tereshina-Chitrova E.A. Influence of substitutions and hydrogenation on the structural and magnetic properties of $(\text{R}'\text{R}'')_2\text{Fe}_{17}$ ($\text{R}', \text{R}'' = \text{Sm}, \text{Er}, \text{Ho}$): Compositions with promising fundamental characteristics // J. Alloys Comp. 2022. V. 897. P. 163228.
28. Givord D., Lemaire R. Magnetic transition and anomalous thermal expansion in R_2Fe_{17} compounds // IEEE Trans. Mag. 1974. V. 10. P. 109–113.
29. Панкратов Н.Ю., Терёшина И.С., Карпенков А.Ю., Никитин С.А. Знакопеременный магнитокалорический эффект в соединениях $\text{R}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ ($\text{R} = \text{Dy}$ и Ho) // Кристаллография. 2023. Т. 68. № 3. С. 443–447.
30. Buschow K.H.J. Intermetallic compounds of rare-earth and 3d transition metals // Rep. Prog. Phys. 1977. V. 40. P. 1179–1256.
31. Chzhan V.B., Tereshina I.S., Karpenkov A.Yu., Tereshina-Chitrova E.A. // Acta Materialia. 2018. V. 154. P. 303.
32. Oliveira N.A., von Ranke P.J. Theoretical aspects of the magnetocaloric effect // Phys. Rep. 2010. V. 489. P. 89–153.

Magnetocaloric Effect in Rare-Earth Magnetic Materials

N. Yu. Pankratov^{1, *}, I. S. Tereshina¹, and S. A. Nikitin¹

¹ Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: pankratov@phys.msu.ru

Abstract—A study of the magnetocaloric characteristics of rare-earth magnets was carried out. There were studied a systems Gd-H , $(\text{Gd,R})\text{Ni-H}$ containing hydrogen (R is a rare earth metal); system $\text{RCo}_2\text{-H}$ with the structure of Laves phases; and systems without hydrogen, such as RTX intermetallic compounds ($\text{T} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$; $\text{X} = \text{Si}$), $\text{R}_2(\text{Fe,T})_{17}$ compounds ($\text{T} = \text{Al}$), which have a magnetic compensation point and exhibit an alternating magnetocaloric effect (MCE). The MCE was measured by the direct method and calculated indirectly from the field dependences of the magnetization. The main regularities are established and the specific features of the formation of magnetocaloric properties are revealed depending on the composition and structure.

Keywords: magnetocaloric effect, rare earth metals and alloys, hydrides

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622.4

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ $\text{FeRhSn}_{1-x}\text{Z}_x$ ($\text{Z} = \text{Ge}, \text{Si}, \text{Sb}$): ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

© 2023 г. О. О. Павлухина^{a,*}, В. В. Соколовский^a, В. Д. Бучельников^a

^aЧелябинский Государственный Университет, ул. Братьев Кашириных, 129, Челябинск, 454001 Россия

*e-mail: pavluhinaoo@mail.ru

Поступила в редакцию 26.06.2023 г.

После доработки 21.08.2023 г.

Принята к публикации 29.08.2023 г.

Магнитные свойства и электронная структура сплавов $\text{FeRhSn}_{1-x}\text{Z}_x$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) исследованы первопринципными методами с использованием программного пакета VASP. Показано, что для всех сплавов энергетически выгодна γ -фаза, кроме сплава FeRhSi , для которого равновесной является β -фаза. Показано, что добавление четвертого элемента в трехкомпонентный сплав приводит к изменению положения валентной зоны и зоны проводимости относительно уровня Ферми, что позволяет получить новые четырехкомпонентные сплавы, обладающие стопроцентной спиновой поляризацией. Показано, что сплавы $\text{FeRhSn}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$), $\text{FeRhSn}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$) и $\text{FeRhSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($x = 0, 0.25$) являются полуметаллическими ферромагнетиками.

Ключевые слова: сплавы Гейслера, полуметаллические ферромагнетики, теория функционала плотности, плотность электронных состояний

DOI: 10.31857/S0015323023601149, EDN: FTM YER

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы Гейслера представляют значительный интерес благодаря возможности их практического применения в различных областях в качестве сплавов с эффектом памяти формы, термоэлектриков, в устройствах спинтроники, спинкалоритроники и т.д. [1–5]. Сплавы Гейслера описываются формулой X_2YZ и имеют структуру типа $L2_1$, замена одной подрешетки X вакансиями приводит к формированию сплавов XYZ со структурой $C1_b$ (так называемые половинные сплавы Гейслера, half-Heusler alloys). Исследования свойств полуметаллических ферромагнетиков (ПМФ) началось с работы R.A. de Groot и сотрудников в 1983 году. Авторы рассчитали зонную структуру сплава NiMnSb и обнаружили, что уровень Ферми расположен в энергетической щели в зоне со спинами против направления намагниченности [6]. С тех пор первопринципными методами были изучены многие сплавы Гейслера, которые являются ПМФ [4, 5, 7, 8].

Свойства сплавов, содержащих атомы Fe и Rh, рассмотрены, например, в работах [7–11]. В работе [7] было установлено, что сплавы RhVZ ($\text{Z} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) являются ПМФ. В работе [8] с использованием теории функционала плотности исследовано влияние давления на структурные, тепловые, маг-

нитные и электронные свойства сплава RhMnSb . Получено, что сплав RhMnSb сохраняет свои свойства вплоть до давления 38 ГПа. В отсутствие давления спиновая поляризация в сплаве составляет 25%, при приложении давления приблизительно в 21 ГПа наблюдается увеличение спиновой поляризации до 100%. Таким образом, в работе сделан вывод о том, что давление может изменять спиновую поляризацию.

На сегодняшний день есть только теоретические работы, посвященные исследованию сплавов RhFeX ($\text{X} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}$). В работе [12] исследованы структурные, электронные, магнитные и термоэлектрические свойства сплавов RhFeX ($\text{X} = \text{Ge}, \text{Sn}$). Показано, что исследованные соединения являются стабильными ПМФ и могут быть потенциальными кандидатами для применения в качестве термоэлектриков при низких температурах. В работе [13] рассмотрены 140 половинных сплавов Гейслера, содержащих элементы Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh, Ti, V, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, As, Sb. В работе [4] с помощью первопринципных вычислений изучено 378 половинных сплавов Гейслера XYZ ($\text{X} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ru}, \text{Rh}; \text{Y} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}; \text{Z} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$). Для всех сплавов была исследована фазовая стабильность. Получено, что 45 сплавов, в том числе сплавы RhFeGe и RhFeSn , имеют от-

рицательную энергию образования и являются ПМФ. В работе [5] рассмотрены структурные, оптические, магнитные и транспортные свойства сплавов RhFeZ ($Z = \text{P, As, Sb, Sn, Si, Ge, Ga, In, Al}$). Показано, что сплавы RhFeZ ($Z = \text{Sb, Sn, Ge, Ga, In и Al}$) стабильны в γ -фазе, в то время как сплавы RhFeZ ($Z = \text{P, As и Si}$) стабильны в β -фазе. Получено, что сплавы RhFeSn и RhFeGe демонстрируют 100% спиновую поляризацию и могут найти потенциальное применение в термоэлектрических устройствах. Показано, что сплавы RhFeSi и RhFeSb демонстрируют низкие значения спиновой поляризации порядка 70–80%. В связи с этим в данной работе были выбраны тройные сплавы RhFeSi и RhFeSb для исследования возможности повышения спиновой поляризации до 100% путем замещения элементов в сплаве.

Представленная работа посвящена изучению магнитных свойств и электронной структуры сплавов Гейслера $\text{FeRhSn}_{1-x}\text{Z}_x$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) с помощью первопринципных методов.

ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

Расчеты электронной структуры и физических свойств сплавов $\text{FeRhSn}_{1-x}\text{Z}_x$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) (где $Z = \text{Ge, Si, Sb}$) проводили с помощью теории функционала плотности, реализованной в программном пакете VASP [14], в рамках приближения обобщенного градиента (GGA) в формулировке Пердю, Бурка и Эрнзерхофа (Perdew, Burke and Ernzerhof – PBE) [15] и с использованием PAW (projector augmented wave) потенциалов.

Энергия обрезания плоских волн составляла 500 эВ. Первую зону Бриллюэна разбивали на равномерную k -сетку размером $7 \times 7 \times 7$, центрированную в Γ точке. Вычисления проводили на 12-атомной элементарной ячейке для ферромагнитного состояния.

Половинные сплавы Гейслера имеют кубическую структуру ($C1_b$), которая принадлежит к пространственной группе $F-43m$, и могут находиться в трех возможных конфигурациях [5] – α , β и γ (рис. 1). Атомы Rh расположены в позициях Вайкоффа $4b$ ($1/2, 1/2, 1/2$) в α -фазе, $4b$ ($1/2, 1/2, 1/2$) в β -фазе, $4c$ ($1/4, 1/4, 1/4$) в γ -фазе. Атомы Fe расположены в позициях $4c$ ($1/4, 1/4, 1/4$), $4a$ ($0, 0, 0$), $4b$ ($1/2, 1/2, 1/2$) в α -, β - и γ -фазах, соответственно. Атомы Sn (Z) расположены в позициях $4a$ ($0, 0, 0$), $4c$ ($1/4, 1/4, 1/4$), $4a$ ($0, 0, 0$) в α -, β - и γ -фазах соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На первом шаге были вычислены энергии основного состояния для сплавов $\text{FeRhSn}_{1-x}\text{Z}_x$ в зависимости от параметра решетки a для α -, β - и γ -фаз. Получено, что для всех сплавов $\text{FeRhSn}_{1-x}\text{Ge}_x$ и

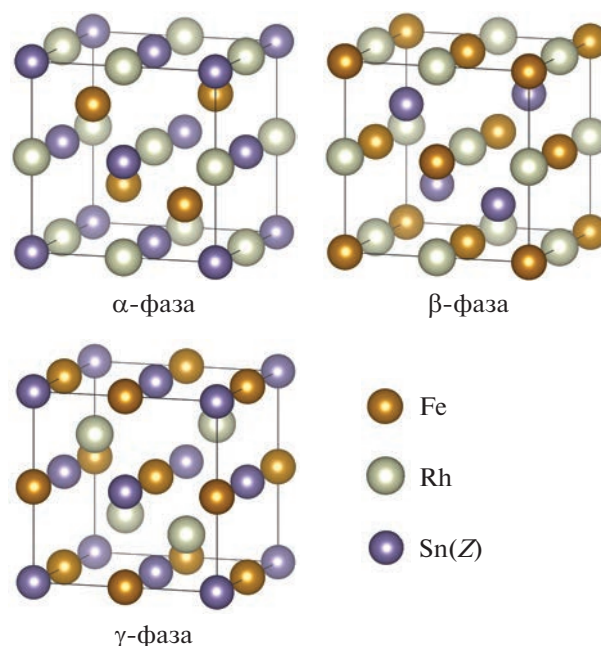


Рис. 1. Кристаллическая структура сплавов Гейслера $\text{FeRhSn}_{1-x}\text{Z}_x$ в α -, β - и γ -фазах.

$\text{FeRhSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) энергетически выгодна γ -фаза. В качестве примера на рис. 2 приведены зависимости энергии основного состояния от параметра решетки для α -, β - и γ -фаз сплавов $\text{FeRhSn}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0, 0.5, 1$). В случае сплава FeRhSi выгодна β -фаза, однако добавка четвертого элемента Sn приводит к тому, что для четырехкомпонентного сплава становится выгодна γ -фаза. Так для сплавов $\text{FeRhSn}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$) выгодна γ -фаза, а для сплава FeRhSi выгодна β -фаза. В качестве примера на рис. 3 приведена зависимость энергии основного состояния от параметра решетки a для $\text{FeRhSn}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x = 0.75, 1$). В работе [5] представлены данные расчета энергетически выгодных конфигураций для тройных половинных сплавов Гейслера. Показано, что для сплавов FeRhSn , FeRhSb и FeRhGe энергетически выгодна γ -фаза, а для сплава FeRhSi выгодна β -фаза, что согласуется с результатами данной работы.

В табл. 1 приведены данные об энергии основного состояния, величине полных и частичных магнитных моментов сплавов Гейслера $\text{FeRhSn}_{1-x}\text{Ge}_x$, а также значения равновесных параметров решетки. Данные об энергии основного состояния приведены на 12-атомную ячейку. Показано, что для всех исследуемых сплавов выгодна кубическая фаза, кроме сплава $\text{FeRhSn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$, находящегося в β -фазе (параметры решетки для данного сплава составили $a = 5.375 \text{ \AA}$, $c = 7.024 \text{ \AA}$).

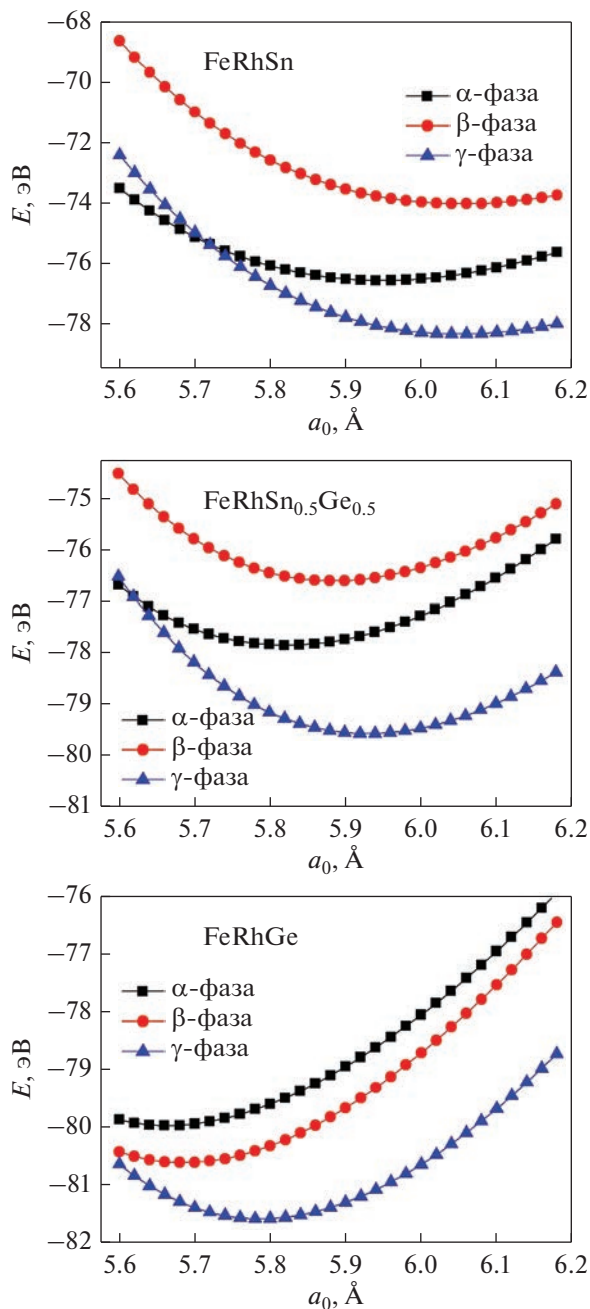


Рис. 2. Зависимость энергии основного состояния от параметра решетки сплавов $\text{FeRhSn}_{1-x}\text{Ge}_x$ для α -, β - и γ -фаз.

Как видно из табл. 1, значения равновесных параметров решеток и магнитных моментов для FeRhSn и FeRhGe хорошо согласуются с результатами, представленными в работах [4, 5, 12, 13]. Согласно расчетам, параметр решетки a для сплава FeRhSi составляет 5.538, 5.537 и 5.678 Å для α -, β - и γ -фаз соответственно. Эти значения согласуются с данными работы [5]: $a = 5.5478$, 5.5384 и

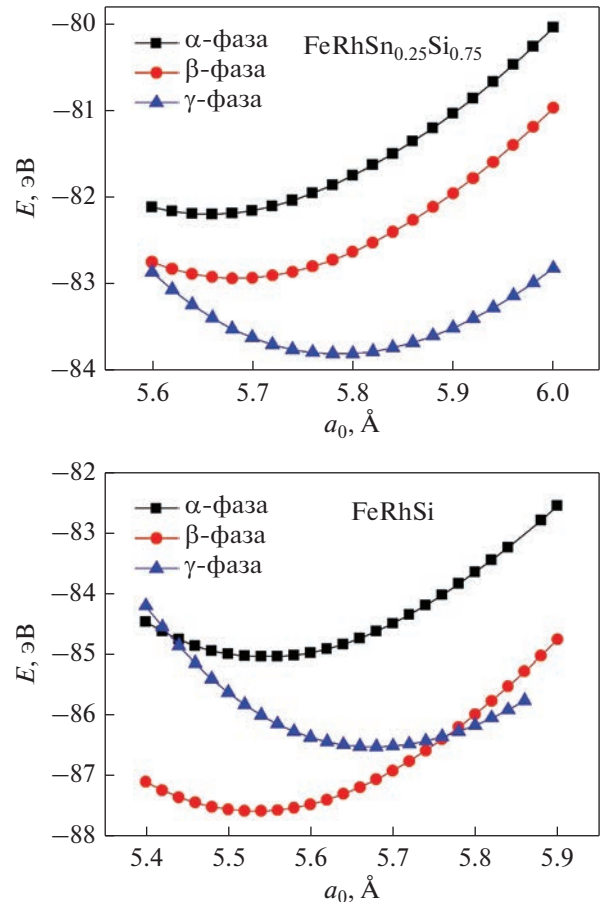


Рис. 3. Зависимость энергии основного состояния от параметра решетки сплавов $\text{FeRhSn}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x = 0.75$, 1) для α -, β - и γ -фаз.

5.6813 Å для α -, β - и γ -фаз. Для сплава FeRhSb параметр решетки a составляет 5.924, 5.987 и 6.057 Å для α -, β - и γ -фаз, соответственно, что также согласуется с данными [5]: $a = 5.9288$, 5.9938 и 6.0618 Å для α -, β - и γ -фаз.

В работе были рассчитаны плотности электронных состояний (density of states – DOS) для сплавов $\text{FeRhSn}_{1-x}\text{Z}_x$ ($Z = \text{Ge, Si, Sb}$). Спиновая поляризация (P) вычислена по формуле:

$$P = \frac{N\uparrow(E_F) - N\downarrow(E_F)}{N\uparrow(E_F) + N\downarrow(E_F)} \times 100\%,$$

где $N\uparrow(E_F)$ и $N\downarrow(E_F)$ – плотность электронных состояний на уровне Ферми для направления спина по и против направления намагниченности соответственно.

Показано, что для исследованных композиций $\text{FeRhSn}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) спиновая поляризация составила 100%. Картина плотности электронных состояний для $\text{FeRhSn}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0, 0.5, 1$) представлена на рис. 4. Значение

Таблица 1. Энергии основного состояния (E), равновесные параметры решеток (a_0), полные (μ_{tot}) и частичные магнитные моменты (μ_{Fe} , μ_{Rh} , μ_{Sn} , μ_{Ge}) сплавов $\text{FeRhSn}_{1-x}\text{Ge}_x$ для α -, β - и γ -фаз

		E , эВ/яч.	a_0 , Å	μ_{tot} , $\mu_{\text{B}}/\text{ф.ед.}$	μ_{Fe} , $\mu_{\text{B}}/\text{ат.}$	μ_{Rh} , $\mu_{\text{B}}/\text{ат.}$	μ_{Sn} , $\mu_{\text{B}}/\text{ат.}$	μ_{Ge} , $\mu_{\text{B}}/\text{ат.}$
FeRhGe	α	−80.241	5.678	2.719	2.139	0.651		−0.071
			5.668 [5]					
	β	−80.488	5.677	2.156	2.260	−0.003		−0.101
			5.688 [5]					
	γ	−81.652	5.782	3.030 3.0 [4, 5]	2.882	0.225		−0.077
			5.786 [5]		2.828 [5]	0.251 [5]		−0.047 [5]
			5.78 [13]		2.908 [4]	0.201 [4]		−0.102 [4]
			5.78 [4]		2.9 [12]	0.24 [12]		−0.06 [12]
FeRhSn _{0.25} Ge _{0.75}	α	−79.277	5.749	2.585	2.170	0.615	−0.099	−0.074
	β	−78.808	5.77	2.155	2.275	−0.011	−0.121	−0.106
	γ	−80.737	5.85	3.028	2.895	0.221	−0.101	−0.083
FeRhSn _{0.5} Ge _{0.5}	α	−78.437	5.815	2.689	2.197	0.584	−0.106	−0.077
	β	−77.767	5.375	2.685	2.556	0.218	−0.087	−0.091
	γ	−79.919	5.92	3.026	2.911	0.218	−0.116	−0.090
FeRhSn _{0.75} Ge _{0.25}	α	−77.657	5.876	2.698	2.231	0.568	−0.106	−0.083
	β	−75.711	5.957	2.159	2.331	−0.038	−0.152	−0.081
	γ	−79.143	5.981	3.014	2.936	0.191	−0.116	−0.101
FeRhSn	α	−76.859	5.939	2.693	2.257	0.551	−0.114	
			5.952 [5]					
	β	−73.824	6.048	−2.344	−2.526	0.047	0.134	
			6.052 [5]					
	γ	−78.367	6.047	3.01 3.0 [4,5]	2.958	0.185	−0.133	
			6.052 [5]		2.891 [5]	0.241 [5]	−0.034 [5]	
			6.05 [13]		2.978 [4]	0.192 [4]	−0.094 [4]	
			6.05 [4]		2.98 [12]	0.23 [12]	−0.05 [12]	
			6.057 [12]					

уровня Ферми для сплава FeRhSn составило $E_F = 7.09$ эВ, для FeRhSn_{0.5}Ge_{0.5} — $E_F = 7.56$ эВ и для FeRhGe — $E_F = 8.00$ эВ. Получено, что добавление Ge в трехкомпонентный сплав FeRhSn приводит к смещению уровня Ферми в сторону больших энергий, а также наблюдается небольшое изменение положения валентной зоны и зоны проводимости относительно уровня Ферми. В работе [5] показано, что трехкомпонентные сплавы FeRhSi и FeRhSb обладают низкой спиновой поляризацией порядка 70–80%.

На рис. 5 представлены результаты расчета плотности электронных состояний для $\text{FeRhSn}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x = 0.75, 1$). Как видно из рисунка, действительно, добавление Sn в трехкомпонентный сплав FeRhSi позволило получить 100% спиновую поляризацию для четырехкомпонентного сплава.

В табл. 2 представлены значения спиновой поляризации для сплавов $\text{FeRhSn}_{1-x}\text{Z}_x$ ($Z = \text{Ge}, \text{Si}, \text{Sb}$). Спиновая поляризация для трехкомпонентного сплава FeRhSi равна 76%, в то время как для четырехкомпонентных сплавов $\text{FeRhSn}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) составила 100%. В связи с этим

Таблица 2. Спиновая поляризация электронов проводимости для сплавов $\text{FeRhSn}_{1-x}\text{Z}_x$. Данные представлены для энергетически выгодных фаз (β -фаза для FeRhSi и γ -фаза для остальных сплавов)

	Спиновая поляризация, %	Состояние
FeRhSn	100	ПМФ
	100 [5]	
FeRhSn _{0.75} Ge _{0.25}	100	ПМФ
FeRhSn _{0.5} Ge _{0.5}	100	ПМФ
FeRhSn _{0.25} Ge _{0.75}	100	ПМФ
FeRhGe	100	ПМФ
	100 [5]	
FeRhSn _{0.75} Sb _{0.25}	100	ПМФ
FeRhSn _{0.5} Sb _{0.5}	60	Металл
FeRhSn _{0.25} Sb _{0.75}	14	Металл
FeRhSb	73	Металл
	66.81 [5]	
FeRhSn _{0.75} Si _{0.25}	100	ПМФ
FeRhSn _{0.5} Si _{0.5}	100	ПМФ
FeRhSn _{0.25} Si _{0.75}	100	ПМФ
FeRhSi	76	Металл
	85.41 [5]	

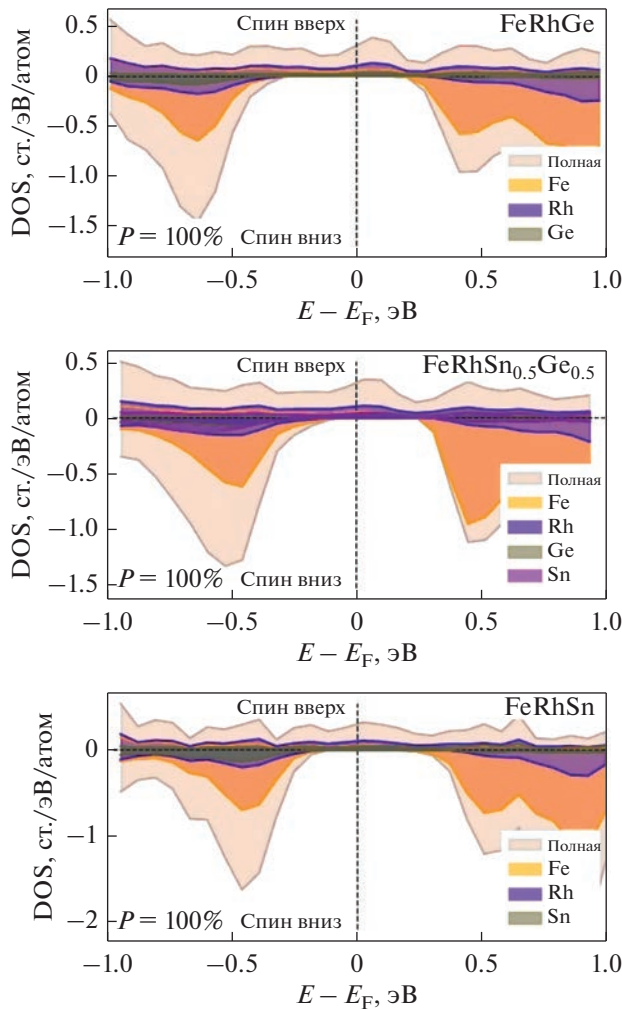


Рис. 4. Полная и парциальная спин-поляризованные плотности электронных состояний для сплавов $\text{FeRhSn}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0, 0.5, 1$) для энергетически выгодной γ -фазы. Нулевая энергия соответствует положению уровня Ферми.

можно сделать вывод о том, что добавление четвертого элемента в трехкомпонентный сплав, обладающий малой спиновой поляризацией, может привести к сдвигу уровня Ферми и возможности получения полуметаллического поведения электронной структуры.

В работе [8] для сплава RhMnSb показано, что в отсутствие давления спиновая поляризация в сплаве составляет $\sim 25\%$. При приложении давления в 21 ГПа, наблюдается спиновая поляризация 100%. Это свидетельствует о том, что внешнее давление может изменить степень спиновой поляризации. Таким образом, не только путем приложения внешнего давления, но и путем добавления к сплаву четвертого элемента можно увеличить спиновую поляризацию.

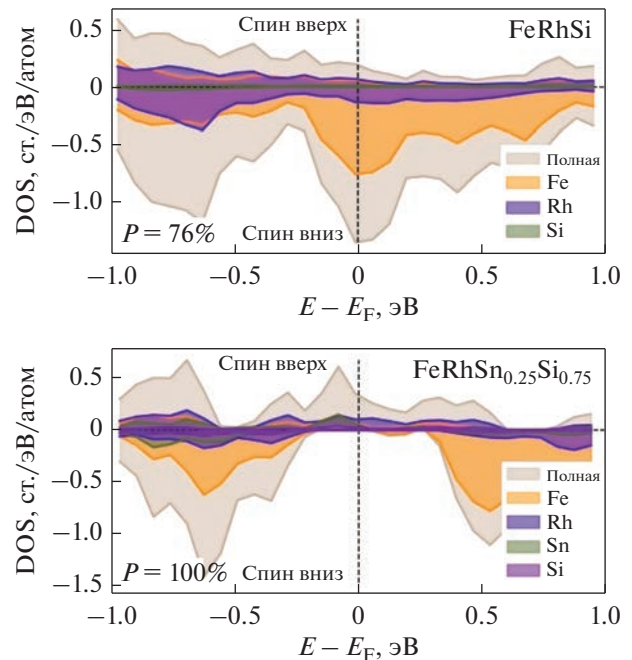


Рис. 5. Полная и парциальная спин-поляризованные плотности электронных состояний для энергетически выгодных фаз сплавов $\text{FeRhSn}_{0.25}\text{Si}_{0.75}$ (γ -фаза) и FeRhSi (β -фаза). Нулевая энергия соответствует положению уровня Ферми.

ВЫВОДЫ

Одним из наиболее перспективных направлений применения сплавов Гейслера является спинтроника и спинкалоритроника, так как они являются ПМФ. В данной работе с помощью теории функционала плотности, реализованной в программном пакете VASP, исследованы магнитные свойства и электронная структура сплавов $\text{FeRhSn}_{1-x}\text{Z}_x$ ($Z = \text{Ge}, \text{Si}, \text{Sb}$). Рассчитаны значения равновесных параметров решетки и магнитных моментов сплавов. Показано, что полученные значения хорошо согласуются с литературными данными для исследованных трехкомпонентных систем.

На примере композиций $\text{FeRhSn}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) показано, что добавление четвертого элемента приводит к смещению положения уровня Ферми в сторону больших энергий, а также наблюдается небольшое изменение положения валентной зоны и зоны проводимости относительно уровня Ферми. Для трехкомпонентных сплавов (FeRhSi и FeRhSb), с низкой спиновой поляризацией продемонстрирована возможность увеличения спиновой поляризации до 100% за счет добавки четвертого элемента. Предсказаны новые половинные сплавы Гейслера, обладающие 100% спиновой поляризацией: $\text{FeRhSn}_{1-x}\text{Ge}_x$.

($x = 0.25, 0.5, 0.75$), $\text{FeRhSn}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) и $\text{FeRhSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($x = 0.25$).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-12-20032, <https://rscf.ru/project/22-12-20032/>).

Нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sakurada S., Shutoh N. Effect of Ti substitution on the thermoelectric properties of (Zr,Hf)NiSn half-Heusler compounds // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 082105 (3).
2. Kimura Y., Tamura Y., Kita T. Thermoelectric properties of directionally solidified half – Heusler compounds NbCoSn alloys // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 012105 (3).
3. Winterlik J., Fecher G.H., Thomas A., Felser C. Superconductivity in palladium based Heusler compounds // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 064508 (9).
4. Ma J., Hegde V.I., Munira K., Xie Y., Keshavarz S., Mildebrath D.T., Wolverton C., Ghosh A.W., Butler W.H. Computational investigation of half-Heusler compounds for spintronics applications // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. P. 024411 (25).
5. Meenakshi R., Srinivasan R.A.S., Amudhavalli A., Rajeswarapalanichamy R., Iyakutti K. Electronic structure, magnetic, optical and transport properties of half-Heusler alloys RhFeZ ($Z = \text{P, As, Sb, Sn, Si, Ge, Ga, In, Al}$) – a DFT study // Phase Trans. 2021. V. 94. P. 415–435.
6. De Groot R.A., Mueller F.M., van Engen P.G., Buschow K.H.J. New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 50. P. 2024–2027.
7. Ahmad R., Mehmood N.A. Density functional theory investigations of half-Heusler compounds RhVZ ($Z = \text{P, As, Sb}$) // J. Supercond. Nov. Magn. 2017. V. 3. P. 1577–1586.
8. Muhammad I., Zhang J.-M., Alia A., Rehman M.U., Muhammad S. Structural, mechanical, thermal, magnetic, and electronic properties of the RhMnSb half-Heusler alloy under pressure // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 251. P. 123110 (9).
9. Pavlukhina O.O., Sokolovskiy V.V., Buchelnikov V.D. Segregation tendency and properties of $\text{FeRh}_{1-x}\text{Pt}_x$ alloys // JMMM. 2022. V. 556. P. 169403 (5).
10. Pavlukhina O.O., Sokolovskiy V.V., Buchelnikov V.D., Zagrebin M.A. Investigation of electronic, magnetic and structural properties of the $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Rh}$ // JMMM. 2019. V. 476. P. 325–328.
11. Pavlukhina O.O., Sokolovskiy V.V., Zagrebin M.A., Buchelnikov V.D. Modeling of the structural and magnetic properties of Fe–Rh–Z ($Z = \text{Mn, Pt}$) alloys by first principles methods // JMMM. 2019. V. 470. P. 69–72.
12. Bannani M.A., Aziz Z., Terkhi S., Elandalousi E.H., Bouadjemi B., Chenine D., Benidris M., Youb O., Benta S. Structural, electronic, magnetic, elastic, thermodynamic, and thermoelectric properties of the half-Heusler RhFeX (with $X = \text{Ge, Sn}$) compounds // J. Supercond. Nov. Magn. 2021. V. 34. P. 211–225.
13. Zhanga Y., Xub X. Machine learning modeling of lattice constants for half-Heusler alloys // AIP Advances. 2020. V. 10. P. 045121.
14. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 11 169–11 186.
15. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865–3868.

Electronic Structure and Magnetic Properties of $\text{FeRhSn}_{1-x}\text{Z}_x$ ($Z = \text{Ge, Si, Sb}$): Ab Initio Study

O. O. Pavlukhina^{1,*}, V. V. Sokolovskiy¹, and V. D. Buchelnikov¹

¹ Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, 454001 Russia

*e-mail: pavluhinaoo@mail.ru

Abstract—Magnetic properties and electronic structure of $\text{FeRhSn}_{1-x}\text{Z}_x$ alloys ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) have been investigated by first-principles methods using the VASP software package. It is shown that for all alloys the γ phase is energetically favorable, except for the FeRhSi alloy, for which the β phase is equilibrium. It is shown that the addition of a fourth element to a three-component alloy leads to a change in the position of the valence zone and conduction zone relative to the Fermi level, which makes it possible to obtain new four-component alloys possessing one hundred percent spin polarization. It is shown that $\text{FeRhSn}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$), $\text{FeRhSn}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$) and $\text{FeRhSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($x = 0, 0.25$) alloys are half-metallic ferromagnets.

Keywords: Heusler alloys, semimetallic ferromagnets, density functional theory, density of electronic states

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622

ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЧНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ Ga НА СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА Ni–Mn–Ga

© 2023 г. В. В. Соколовский^{a, b, *}, В. Д. Бучельников^a^aЧелябинский государственный университет, ул. Бр. Кашириных, 129, Челябинск, 454001 Россия^bНИТУ “МИСИС”, Ленинский просп. 4, Москва, 119049 Россия

*e-mail: vsokolovsky84@mail.ru

Поступила в редакцию 26.06.2023 г.

После доработки 07.08.2023 г.

Принята к публикации 09.08.2023 г.

В рамках теории функционала плотности исследовано влияние легирования атомами Cu и Zn на магнитные и структурные свойства кубической и тетрагональной фазы сплава Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875}$. Частичное замещение атомов Ga атомами Cu и Zn приводит к уменьшению разницы энергий между ферромагнитным и ферримагнитным состоянием кубической фазы и увеличению энергетического барьера между кубической и тетрагональной фазой. Последнее наблюдение косвенно указывает на рост температуры структурного перехода, наблюдаемый экспериментально. В рамках расчетов параметров обменного взаимодействия из первых принципов и моделирования методом Монте-Карло температурных зависимостей намагниченности построена фазовая T – x диаграмма. Показано, что температура Кюри тетрагональной фазы существенно уменьшается по сравнению с температурой Кюри кубической фазы с ростом содержания Cu и Zn за счет увеличения межподрешеточного антиферромагнитного взаимодействия между атомами Mn.

Ключевые слова: сплавы Гейслера, *ab initio* вычисления, моделирование методом Монте-Карло

DOI: 10.31857/S0015323023601150, **EDN:** YGXJEU

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении нескольких десятилетий сплавы Гейслера Ni–Mn–Ga привлекают к себе широкое внимание со стороны исследователей, связанное с особым сочетанием магнитных, упругих, электрических и тепловых свойств в области термоупругого мартенситного превращения. Благодаря этому, сплавы Ni–Mn–Ga различного состава проявляют эффект памяти формы, сверхупругость, магнитосопротивление, магнитокалорический эффект и гигантские деформации, инициируемые температурными, магнитными и механическими воздействиями [1–4]. Широкий спектр функциональных свойств делает сплавы Ni–Mn–Ga потенциальными для разработки и изготовления различных конструктивных и исполнительных элементов в специфических устройствах (актюаторах и сенсорах, реле, силовых элементах управления и контроля и т.п.), а также в технологии твердотельного магнитного охлаждения.

Стехиометрический состав Ni_2MnGa обладает существенно различными температурами структурного (мартенситного) перехода ($T_m \approx 200$ K) и магнитного перехода в аустенитной фазе ($T_C \approx 370$ K) [1]. Однако температуры T_m и T_C можно регулировать посредством частичного замещения атомов

Mn, Ni и Ga [5, 6]. Для определенных диапазонов концентраций избытка Ni и/или Mn над атомами Mn и/или Ga, соответственно, возможно перекрытие областей мартенситного превращения и магнитного перехода, приводящее к связанному магнитоструктурному переходу. В области данного перехода отмеченные выше функциональные свойства проявляются наиболее ярко.

Для соединений $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($0.18 \leq x \leq 0.27$) магнитоструктурный переход протекает между ферромагнитным (ФМ) низкосимметричным мартенситом и парамагнитным (ПМ) высокосимметричным аустенитом [5], тогда как для $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ ($0.2 \leq x \leq 0.24$) – между слабомагнитным мартенситом и ФМ-аустенитом [6]. Для обоих семейств температура магнитоструктурного перехода близка к 360 K, что ограничивает их применение вблизи комнатных температур. Другим недостатком сплавов Ni–Mn–Ga для практического применения является их хрупкость и низкая прочность. Таким образом, поиск составов с магнитоструктурным переходом вблизи комнатной температуры и задачи по улучшению механических свойств являются приоритетными в развитии данных сплавов.

Недавние экспериментальные и теоретические исследования сплавов Ni–Mn–Ga показали, что легирование четвертым элементом в сплавах Ni–Mn–Ga может изменять T_m и T_C и привести к магнитоструктурному переходу вблизи комнатной температуры [7, 8]. Среди различных легирующих атомов элементы Cu и Zn привлекают большое внимание из-за их низкой стоимости, высокой эффективности управления температурами фазовых переходов и улучшения механических характеристик. Например, в работе [9] было показано, что частичное замещение атомов Ga атомами Zn и Cu в сплавах $Ni_{50}Mn_{28}Ga_{20.5}(Cu, Zn)_{1.5}$ вызывает повышение температуры структурного перехода T_m и уменьшение T_C вплоть до их совпадения. Такая замена приводит к резким аномалиям в поведении транспортных и теплофизических свойств.

Полученные результаты стимулируют дальнейшие фундаментальные исследования сплавов Гейслера, легированных четвертым элементом, с целью проведения анализа экспериментального поведения физических свойств в области фазовых превращений. Данная работа посвящена изучению влияния добавки Cu и Zn на структурные и магнитные свойства сплава Ni–Mn–Ga в рамках теории функционала плотности (ТФП) при нулевой температуре и метода Монте-Карло (МК) при конечных температурах.

ДЕТАЛИ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Для проведения первопринципных расчетов при нулевой температуре применены последовательно два вычислительных метода в рамках ТФП. Для расчета обменно-корреляционной энергии выбрано приближение обобщенного градиента в формулировке Пердю, Бурке и Эрнзерхофа [10].

На первом этапе исследований выполнены расчеты свойств основного состояния аустенитной и мартенситной фаз сплавов Ni–Mn–Ga, легированных Cu и Zn, используя метод проекционных присоединенных волн (projector augmented wave, PAW), реализованный в программном пакете VASP [11, 12]. Электрон-ионные взаимодействия описаны с использованием PAW потенциалов со следующими электронными конфигурациями: $3p^63d^84s^2$ для Ni, $3p^63d^64s^1$ для Mn, $3d^{10}4s^24p^1$ для Ga, $3p^63d^{10}4s^1$ для Cu и $3d^{10}4s^2$ для Zn. Энергия обрезания плоских волн составляла 450 эВ. Для интегрирования зоны Бриллюэна в обратном пространстве применена схема Монкхорста–Пака с плотностью k -точек $6 \times 6 \times 6$. Критерии сходимости по полной энергии и остаточным силам равны 10^{-6} эВ/ат. и 10^{-3} эВ/Å соответственно.

В качестве исходного сплава рассмотрены составы $Ni_{16}Mn_9Ga_7$ и $Ni_{32}Mn_{18}Ga_{14}$, сформирован-

ные на 32- и 64-атомных ячейках путем трансляции элементарной 4-атомной ячейки кубической симметрии ($L2_1$, $Fm\bar{3}m$, № 225) и 8-атомной ячейки тетрагональной симметрии ($L1_0$, $Im\bar{3}m$, № 139) в направлениях $2 \times 2 \times 2$ соответственно. Данные составы соответствуют $Ni_2Mn_{1.125}Ga_{0.875}$ или $Ni_{50}Mn_{28.125}Ga_{21.875}$, близким к экспериментальному $Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22}$ [9]. Частичное замещение атомов Ga атомами Zn и Cu выполнено для составов $Ni_{32}Mn_{18}Ga_{14-x}(Zn,Cu)_x$ ($x = 1$ и 3) и $Ni_{16}Mn_9Ga_{7-x}(Zn,Cu)_x$ ($x = 1$ и 2). В результате рассмотрены композиции $Ni_2Mn_{1.125}Ga_{0.875-x}(Zn,Cu)_x$ ($x = 0, 0.0625, 0.125, 0.1875$ и 0.25) или $Ni_{50}Mn_{28.125}Ga_{21.875-x}(Zn,Cu)_x$ ($x = 0, 1.5625, 3.125, 4.6875$ и 6.25 ат. %).

Равновесные значения параметров кубической и тетрагональной решеток получены изначально методом электронной релаксации в предположении, что объем элементарной ячейки аустенита и мартенсита остается постоянным. Для получения уточненных значений выполнена ионная релаксация. Все вычисления реализованы для двух магнитных конфигураций: ФМ – магнитные моменты атомов Mn₁, Mn₂ и Ni сонаправлены, и ферримагнитная (ФиМ) – магнитные моменты атомов Mn₂ противоположно ориентированы по отношению к магнитным моментам атомов Mn₁ и Ni. Здесь Mn₁ и Mn₂ – атомы Mn, расположенные в своей подрешетке и подрешетке атомов Ga соответственно. Остальные ФиМ-конфигурации, сформированные в подрешетках атомов Mn₁, Mn₂ и Ni, являются энергетически невыгодными [13, 14].

Второй этап первопринципных исследований связан с расчетами параметров обменного взаимодействия между магнитными атомами в аустенитной и мартенситной фазах рассмотренных составов. В данном случае применен спин-поляризованный релятивистский метод Корринга–Кона–Ростокера, реализованный в программном пакете SPR-KKR [15]. Формирование нестехиометрических композиций выполнено в приближении когерентного потенциала. Интегрирование зоны Бриллюэна было выполнено с помощью специального точечного метода на k -сетке $22 \times 22 \times 22$ (834 k -точки) и $57 \times 57 \times 57$ (4495 k -точки) для расчетов самосогласованных потенциалов (SCF – self-consistent functions) и интегралов обменного взаимодействия соответственно. Порог сходимости по энергии составлял 0.01 мР.

Моделирование температурных зависимостей намагниченности выполнено с помощью метода МК, модели Поттса 3–6 состояний [8]. Модельная решетка с периодическими граничными условиями состояла из 5488 атомов (для стехиометрии Ni_2MnGa : 2744 атомов Ni, 1372 атома Mn и Ga). Данная решетка получена путем 7-кратной трансляции 16-атомной ячейки $L2_1$ в трех направ-

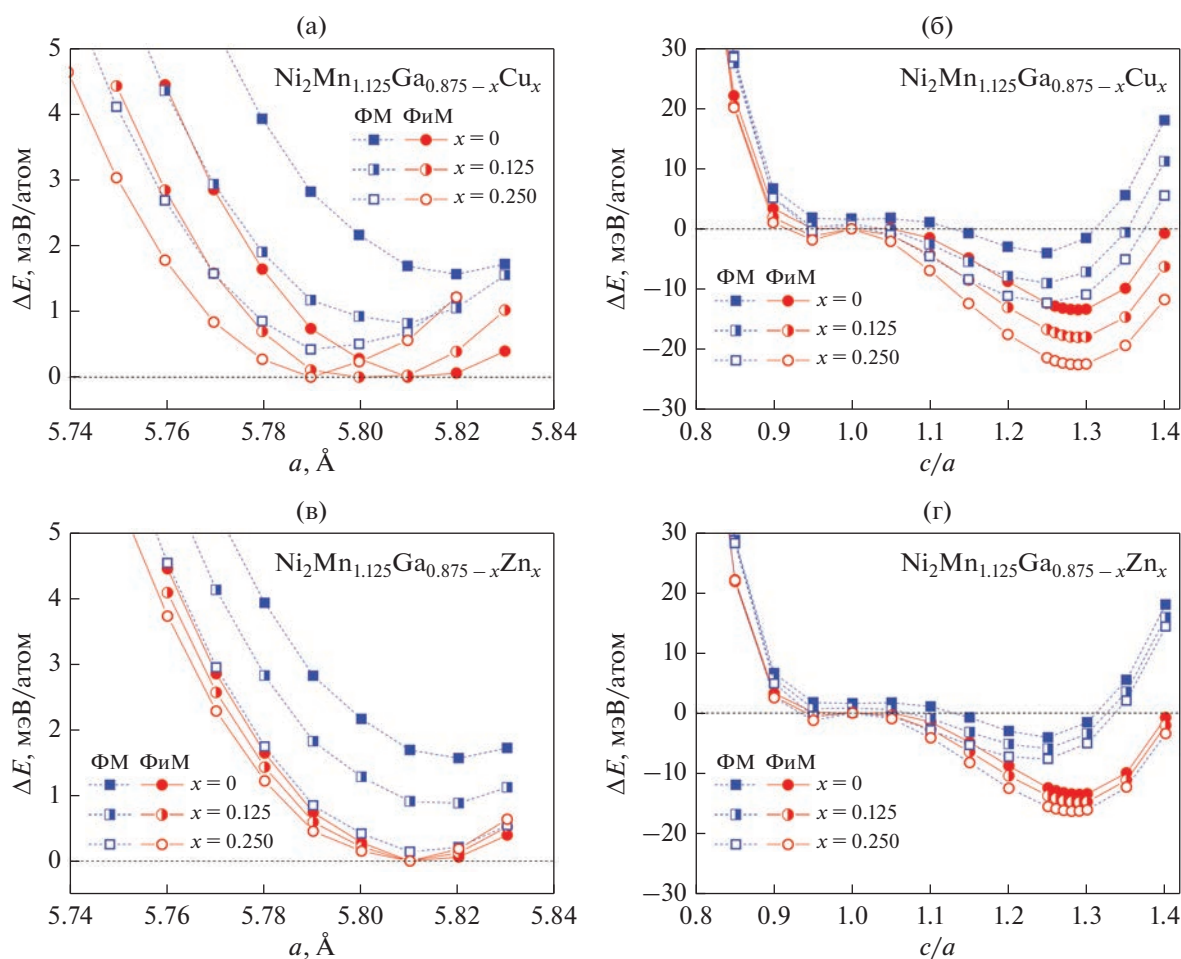


Рис. 1. Изменение полной энергии как функций параметра решетки (а, в) и степени тетрагонального искажения c/a кубической структуры (б, г) для соединений $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875-x}(\text{Zn,Cu})_x$ ($x = 0, 0.125$ и 0.25). Расчеты выполнены для ФМ- и ФИМ-конфигураций. Для каждого состава кривые энергии построены по отношению к энергии ФИМ кубической структуры.

лениях ($7 \times 7 \times 7$). Нестехиометрические составы сформированы, исходя из номинального состава $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875}$. Избыточные атомы Mn_2 и Zn (Cu) располагались случайным образом в позициях Ga. В процессе моделирования применен алгоритм Метрополиса. Число шагов МК на одно значение температуры составляло 1×10^5 . Для достижения теплового равновесия в системе первые 10^4 шагов МК были отброшены. Усреднение намагниченности выполнено по 225 конфигурациям на каждые 400 шагов МК.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Перейдем к обсуждению результатов геометрической оптимизации кристаллических структур аустенитной и мартенситной фазы, а также вычисления магнитных моментов для сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875-x}(\text{Zn,Cu})_x$.

На рис. 1 представлено поведение энергии кристаллов в зависимости от изменения параметра кубической решетки и степени ее тетрагонального искажения с учетом ФМ- и ФИМ-спинового упорядочения. Для обоих семейств сплавов ФИМ-упорядочение является энергетически выгодным по сравнению с ФМ в кубической аустенитной фазе (рис. 1а, 1в). Из рис. 1а следует, что добавка Cu в подрешетку Ga приводит к уменьшению равновесного параметра кубической решетки от $a_0 \approx 5.81$ до $5.79 \text{ \AA}$ для $x = 0$ и 0.25 соответственно.

Напротив, частичное замещение атомов Ga атомами Zn практически не приводит к изменению a_0 (рис. 1в). Незначительные изменения наблюдаются лишь в четвертом знаке после разделителя (см. табл. 1). Это связано с практически одинаковыми атомными радиусами Ga и Zn ($r = 1.39 \text{ \AA}$) по сравнению с Cu ($r = 1.28 \text{ \AA}$). Уточненные значения a_0 , полученные в рамках процедуры релаксации атомных позиций и формы

Таблица 1. Равновесные параметры решетки (a и c) в [Å], тетрагональное соотношение (c/a), полный и поэлементный магнитные моменты (μ_{tot} и μ_i) в [$\mu_B/\text{ф.е.}$] для сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875-x}(\text{Cu},\text{Zn})_x$ в кубической аустенитной и тетрагональной мартенситной фазах

Соединение	Параметры	$x = 0$	$x = 0.0625$	$x = 0.125$	$x = 0.1875$	$x = 0.25$
$\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875-x}\text{Cu}_x$ аустенит	a_0	5.805	5.799	5.793	5.786	5.783
	μ_{tot}	3.597	3.631	3.636	3.671	3.709
	μ_{Mn1}	3.377	3.378	3.369	3.366	3.367
	μ_{Mn2}	−3.539	−3.509	−3.513	−3.493	−3.500
	μ_{Ni}	0.337	0.348	0.357	0.373	0.391
$\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875-x}\text{Cu}_x$ мартенсит	a	5.314	5.308	5.300	5.291	5.291
	c	6.872	6.862	6.864	6.866	6.855
	c/a	1.293	1.293	1.295	1.297	1.295
	μ_{tot}	3.510	3.486	3.496	3.543	3.509
	μ_{Mn1}	3.266	3.261	3.261	3.275	3.266
	μ_{Mn2}	−3.291	−3.291	−3.272	−3.190	−3.170
	μ_{Ni}	0.350	0.338	0.339	0.344	0.335
$\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875-x}\text{Zn}_x$ аустенит	a_0		5.801	5.801	5.801	5.801
	μ_{tot}		3.629	3.621	3.655	3.655
	μ_{Mn1}		3.379	3.373	3.378	3.372
	μ_{Mn2}		−3.511	−3.522	−3.412	−3.515
	μ_{Ni}		0.348	0.349	0.362	0.367
$\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875-x}\text{Zn}_x$ мартенсит	a		5.315	5.312	5.319	5.313
	c		6.855	6.868	6.842	6.856
	c/a		1.289	1.294	1.294	1.294
	μ_{tot}		3.473	3.496	3.507	3.504
	μ_{Mn1}		3.256	3.268	3.272	3.271
	μ_{Mn2}		−3.323	−3.182	−3.281	−3.246
	μ_{Ni}		0.339	0.371	0.343	0.340

ячейки, приведены в табл. 1. Экспериментальные значения a_0 для сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{20.5}\text{Zn}_{1.5}$ и $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{20.5}\text{Cu}_{1.5}$ составляют 5.853, 5.851 и 5.837 Å [9]. Можно видеть, что для систем Ni–Mn–Ga–(Zn) значения a_0 близки друг к другу, тогда как легирование медью приводит к уменьшению a_0 . Данное наблюдение хорошо согласуется с представленными вычислениями.

Из рис. 1а, 1в также видно, что добавка Cu и Zn приводит к уменьшению разницы энергий между ФМ и ФМ решениями: ΔE сокращается с 1.5 до 0.5 мэВ/атом для Ni–Mn–Ga–Cu и до 0.15 мэВ/атом для Ni–Mn–Ga–Zn. Весьма близкая разница по энергиям между ФМ- и ФМ-состояниями говорит о том, что любое возмущение, в частности, температурные эффекты, могут привести к ФМ-упорядочению аустенитной фазы, наблюдаемому экспериментально [9].

Расчеты энергий кубической структуры в зависимости от степени ее тетрагонального искажения показывают наличие глобальных энергетических

минимумов при $c/a \approx 1.29$ и 1.25 для обоих семейств сплавов с учетом их ФМ- и ФМ-упорядочения соответственно (рис. 1б, 1г). Для каждого из соединений ФМ-состояние тетрагональной фазы является выгодным по сравнению с ФМ состоянием, как и в случае кубической структуры. Однако в данном случае разница энергий между ФМ- и ФМ-решением практически не зависит от концентрации Cu и Zn и составляет ≈ 10 мэВ/атом. Следует также отметить, что параметры решетки тетрагональной структуры и, соответственно, степень тетрагонального искажения c/a также демонстрируют слабую зависимость от содержания Cu и Zn. Тем не менее для составов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875-x}\text{Cu}_x$ наблюдается уменьшение значений a и c с ростом x , вызванное меньшим атомным радиусом Cu по сравнению с Ga.

Следует отметить, что частичное замещение атомов Ga атомами Cu или Zn влечет за собой практически линейное возрастание разницы энергии $\Delta E_{L2_1-L1_0}$ между кубической и тетрагональной фаза-

ми в ФМ-состоянии. В исходном сплаве $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875}$ разница $\Delta E_{L_{21}-L_{10}} \approx 14$ мэВ/атом. Добавление Zn приводит к $\Delta E_{L_{21}-L_{10}} \approx 17.3$ мэВ/атом для $x = 0.25$, тогда как в случае Cu $\Delta E_{L_{21}-L_{10}}$ достигает большего значения (≈ 24.16 мэВ/атом) для $x = 0.25$. Рост энергетического барьера $\Delta E_{L_{21}-L_{10}}$ с концентрацией элементов Zn и Cu косвенно указывает на возрастание температуры мартенситного перехода T_m . Температуру T_m можно оценить из грубого приближения: $\Delta E_{L_{21}-L_{10}} \approx k_B T_m$, где k_B — постоянная Больцмана. Согласно данному выражению, $T_m \approx 163$ К для $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875}$, $T_m \approx 200$ К для $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.625}\text{Zn}_{0.25}$ и $T_m \approx 280$ К для $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.625}\text{Cu}_{0.25}$.

Важно отметить, что полученные данные объясняют экспериментальный рост T_m с увеличением содержания Zn и Cu в сплавах $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22-x}(\text{Cu}, \text{Zn})_x$ ($x = 0; 1.5$) за счет увеличения энергетического барьера между аустенитной и мартенситной фазами. В работе [9] показано, что с добавкой Cu температура T_m возрастает существенно по сравнению с добавкой Zn: $T_m \approx 236$ К для $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$, $T_m \approx 303$ К для $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{20.5}\text{Zn}_{1.5}$ и $T_m \approx 322$ К для $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{20.5}\text{Cu}_{1.5}$.

В табл. 1 представлены также результаты расчетов полных и поэлементных магнитных моментов для исследуемых соединений в кубической и тетрагональной фазах с ФМ-упорядочением. ФМ-упорядочение следует из того, что магнитный момент атома Mn_2 принимает отрицательное значение, т.е. ориентирован антипараллельно по отношению к магнитным моментам атомов Mn_1 и Ni. Согласно представленным данным, добавка Cu и Zn приводит к практически линейному возрастанию полного магнитного момента μ_{tot} аустенитной фазы. Прирост $\Delta\mu_{\text{tot}}$ составляет $0.112 \mu_B/\text{ф.е.}$ для $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.625}\text{Cu}_{0.25}$ и $0.058 \mu_B/\text{ф.е.}$ для $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.625}\text{Zn}_{0.25}$. Большее изменение $\Delta\mu_{\text{tot}}$ с добавкой Cu обусловлено большим уменьшением параметра решетки a_0 , т.е. уменьшением расстояния между ближайшими атомами Mn и Ni, и как следствие, увеличением μ_{Ni} . Прирост $\Delta\mu_{\text{Ni}}$ составляет $0.054 \mu_B/\text{атом}$ для $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.625}\text{Cu}_{0.25}$ и $0.03 \mu_B/\text{ф.е.}$ для $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.625}\text{Zn}_{0.25}$. В случае тетрагональной фазы добавка Cu и Zn слабо влияет на полный и поэлементные магнитные моменты.

На рис. 2 приведены интегралы обменного взаимодействия J_{ij} для сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{1-x}(\text{Cu}, \text{Zn})_x$ в аустенитной и мартенситной фазах, упорядоченных ферримагнитно. Из рис. 2а, б видно, что параметры J_{ij} между атомами Mn (Mn_1-Mn_1 и Mn_2-Mn_2) показывают схожее затухающее осциллирующее поведение в зависимости от расстояния между атомами вплоть до $d/a \approx 2$, за исключением

того, что J_{ij} (Mn_2-Mn_2) в первой координационной сфере кубической структуры проявляет АФМ-характер. В тетрагональной фазе внутривузельные ФМ-взаимодействия между ближайшими соседями Mn_1-Mn_1 и Mn_2-Mn_2 в несколько раз по величине превышают схожие взаимодействия в кубической фазе. Такая особенность связана с меньшим расстоянием между атомами Mn.

Напротив, междовузельные взаимодействия между ближайшими атомами Mn_1-Mn_2 , расположенными на меньшем расстоянии ($d/a = 0.5$), характеризуются сильным АФМ-взаимодействием. Наибольший АФМ-обмен характерен для тетрагональной фазы, что также обусловлено наименьшим расстоянием между атомами Mn_1 и Mn_2 (рис. 2б). Данное взаимодействие превышает схожее взаимодействие в кубической фазе в 4.5 раза. Что касается взаимодействий $\text{Mn}_{1(2)}-\text{Ni}$, то они проявляют схожее поведение в обеих фазах, демонстрируя наибольшее ФМ-взаимодействие лишь между ближайшими соседями.

На рис. 2в–2е представлено поведение констант обменного взаимодействия в зависимости от содержания Cu и Zn для первой координационной сферы кубической и тетрагональной структур сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875-x}(\text{Cu}, \text{Zn})_x$. Из рис. 2в, 2г видно, что добавка Cu и Zn практически одинаково влияет на взаимодействия между парами атомов $\text{Mn}_{1(2)}-\text{Mn}_{1(2)}$ особенно в кубической фазе, тогда как в мартенситной фазе взаимодействия Mn_1-Mn_1 расходятся с ростом содержания Cu и Zn. Наибольшее расхождение наблюдается для взаимодействий Mn_1-Mn_2 в обеих фазах. Добавка Cu усиливает величину АФМ-взаимодействия в кубической и тетрагональной фазах $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.625}\text{Cu}_{0.25}$ на 1 и 8 мэВ соответственно. Напротив, в сплавах $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875-x}\text{Zn}_x$ АФМ-взаимодействие между Mn_1-Mn_2 слегка ослабевает в кубической фазе и возрастает в тетрагональной фазе (на 3 мэВ для $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.625}\text{Zn}_{0.25}$). Такое поведение обусловлено слабым изменением поэлементных магнитных моментов и равновесного параметра решетки в зависимости от содержания Zn по сравнению с добавкой Cu (см. табл. 1).

Что касается поведения взаимодействий $\text{Mn}_{1(2)}-\text{Ni}$, то здесь можно отметить следующие моменты (рис. 2д, 2е). Увеличение содержания Cu и Zn приводит к линейному возрастанию энергий обменного взаимодействия в кубической фазе за счет увеличения магнитного момента Ni и уменьшения расстояния между атомами Mn–Ni (см. табл. 1). Напротив, в случае тетрагональной фазы наблюдается нелинейное убывающее поведение взаимодействий $\text{Mn}_{1(2)}-\text{Ni}$ с ростом x , связанное с немонокотонным изменением магнитного момента Ni и параметров решетки a и c . Можно видеть, что взаимодействие Mn_1-Ni изменяется более

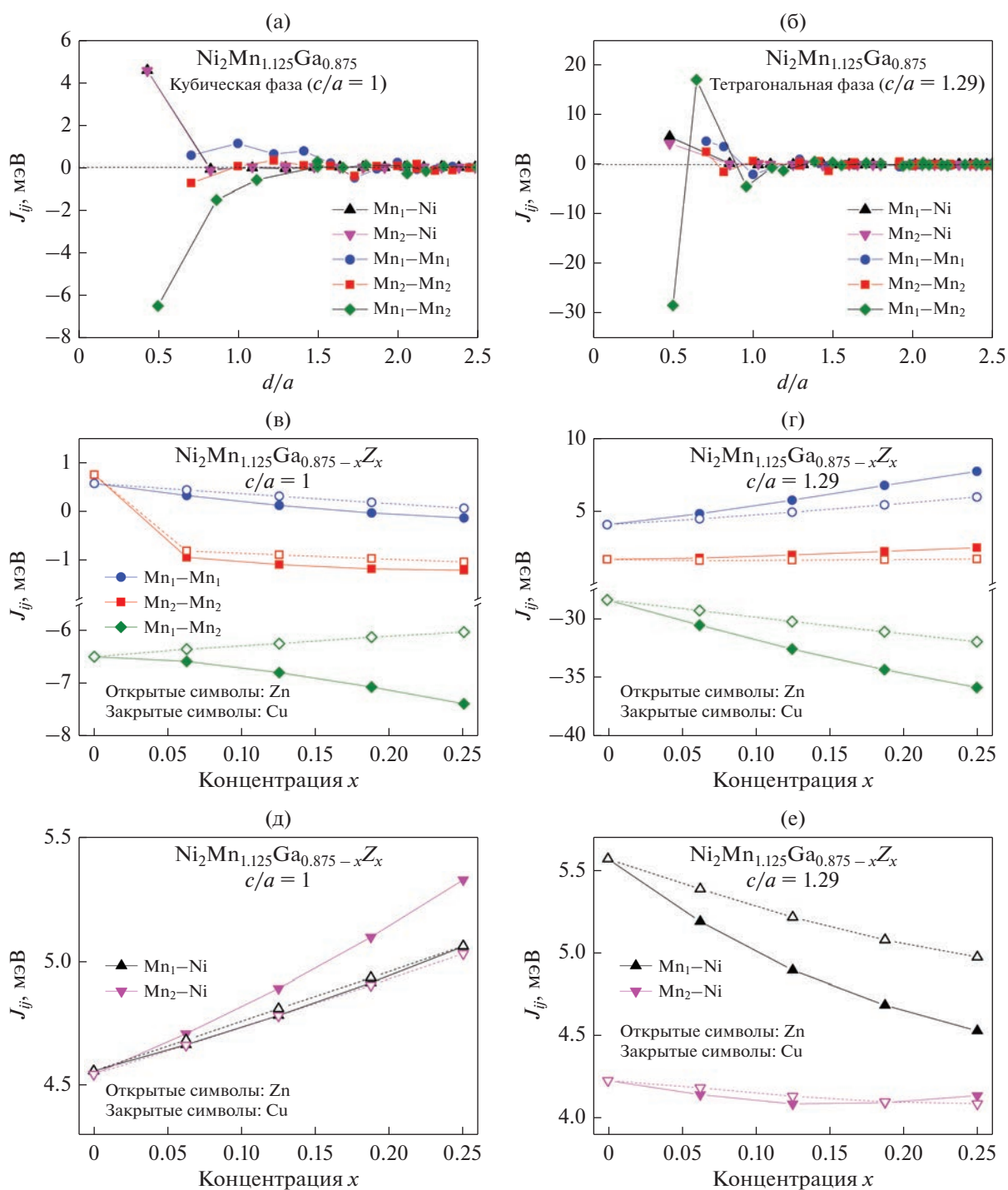


Рис. 2. Параметры обменного взаимодействия в кубической и тетрагональной фазах сплава $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875}$ как функции расстояния между взаимодействующими атомами (а, б). Параметры обменного взаимодействия между ближайшими атомами в кубической и тетрагональной фазах сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875-x}(\text{Zn,Cu})_x$ как функции концентрации Zn и Cu (в, г, д, е). Здесь, d/a – расстояние между парами атомов d и a , нормированное на параметр решетки; $J_{ij} > 0$ – ФМ взаимодействие, $J_{ij} < 0$ – антиферромагнитное (АФМ) взаимодействие.

существенно по сравнению с $\text{Mn}_2\text{-Ni}$. Наибольшее изменение взаимодействия $\text{Mn}_1\text{-Ni}$ (≈ 1 мэВ) наблюдается для добавки Cu ($x = 0.25$).

Температурные зависимости полной намагниченности для кубической и тетрагональной структур сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875-x}(\text{Cu,Zn})_x$ ($x = 0$

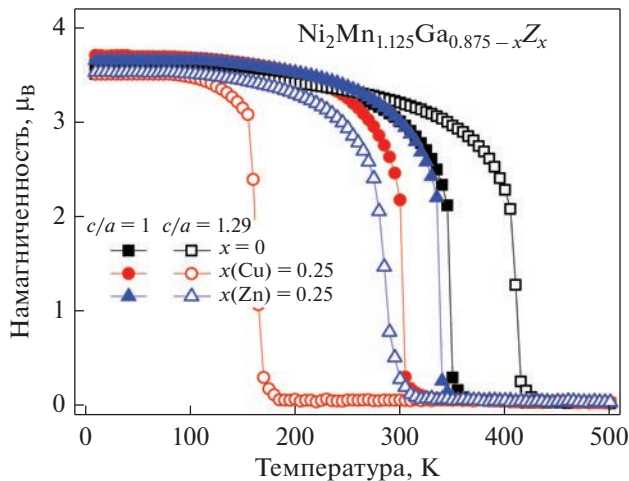


Рис. 3. Температурные зависимости кривых намагниченности для сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875-x}(\text{Cu,Zn})_x$ ($x = 0$ и 0.25) в кубической и тетрагональной фазах.

и 0.25) в нулевом магнитном поле изображены на рис. 3. Данные получены в рамках моделирования методом МК, используя параметры J_{ij} вплоть до расстояния $d/a \approx 2$ (см. рис. 2). Согласно расчетам, температура Кюри аустенитной фазы T_C^A исходного состава $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875}$ ($\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28.125}\text{Ga}_{21.875}$) составляет 350 К и близка к экспериментальной величине 378 К для $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$ [9]. В случае мартенсит-

ной фазы $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875}$ температура Кюри T_C^M лежит выше T_C^A на 60 К. Более высокое значение T_C^M обусловлено более сильными ФМ взаимодействиями между ближайшими атомами Mn ($\text{Mn}_1\text{—Mn}_1$ и $\text{Mn}_2\text{—Mn}_2$) и $\text{Mn}_{1(2)}\text{—Ni}$, а также $\text{Mn}_1\text{—Mn}_2$ во 2-ой координационной сфере (см. рис. 2б). Добавка Cu и Zn приводит к уменьшению температуры магнитного перехода в кубической и тетрагональной фазах. Наибольший эффект наблюдается для $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.625}\text{Cu}_{0.25}$.

Перейдем к обсуждению T - x -фазовых диаграмм для сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875-x}(\text{Cu,Zn})_x$ в интервале концентраций $0 \leq x \leq 0.25$, изображенных на рис. 4. На данных диаграммах представлены температуры магнитного перехода в аустенитной и мартенситной фазах (T_C^A и T_C^M), а также температура структурного перехода T_m . Как отмечали ранее, температура T_m получена из простого приближения: $\Delta E_{L2_1-L1_0} \approx k_B T_m$ без какого-либо учета магнитного, электронного и решеточного вклада в свободную энергию.

Из рис. 4а следует практически линейное уменьшение температуры T_C^A и возрастание T_m с ростом содержания Cu в позициях Ga. В случае тетрагональной фазы нелинейное поведение T_C^M сопровождается более резким изменением $dT_C^M/dx \approx -995$ К/х по сравнению с кубической

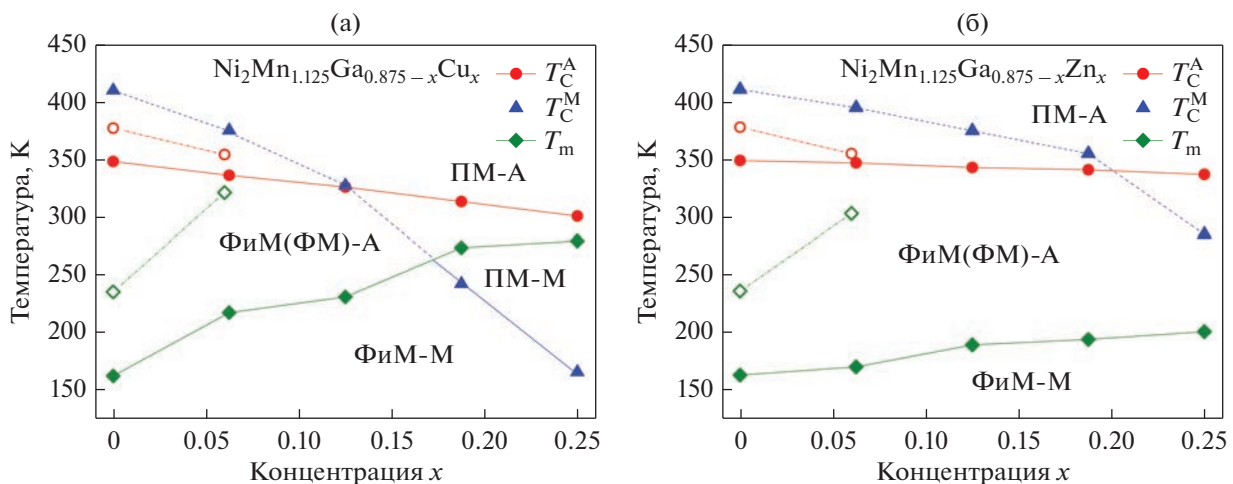


Рис. 4. T - x -фазовые диаграммы сплавов $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875-x}\text{Cu}_x$ (а) и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875-x}\text{Zn}_x$ (б). Здесь T_C^A — температура Кюри кубической аустенитной фазы; T_C^M — температура Кюри тетрагональной мартенситной фазы; T_m — температура структурного перехода; пунктирная линия — виртуальная температура T_C^M в предположении отсутствия аустенитной фазы; ФиМ-М — ферромагнитный мартенсит; ПМ-М — парамагнитный мартенсит; ФиМ (ФМ)-А — ферромагнитный (ферромагнитный) аустенит; ПМ-А — парамагнитный аустенит. Обозначение смешанного ФиМ (ФМ)-А состояния обусловлено близкой разницей энергий между ФиМ- и ФМ-упорядочением (см. рис. 1а, 1в). Экспериментальные данные для $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.12}\text{Ga}_{0.88-x}(\text{Zn,Cu})_x$ ($x = 0$ и 0.06) показаны открытыми символами [9].

фазой ($dT_C^A/dx \approx -188 \text{ K/x}$). Нелинейность в поведении и резкое изменение T_C^M обусловлены двумя причинами. Во-первых, в тетрагональной фазе АФМ-взаимодействие Mn_1-Mn_2 изменяется существенно ($dJ_{ij}^M/dx \approx -30 \text{ мэВ/х}$) по сравнению с кубической фазой ($dJ_{ij}^A/dx \approx -3.6 \text{ мэВ/х}$) (см. рис. 2а, 2б). Во-вторых, важную роль в поведении $T_C^M(x)$ играет нелинейно убывающее взаимодействие Mn_1-Ni (см. рис. 2е), поскольку количество атомов Mn_1 и Ni в модельной решетке значительно больше по сравнению с атомами Mn_2 . Отметим, что пунктирной линией изображена виртуальная температура T_C^M в интервале концентраций $0 \leq x < 0.17$. В данном случае под виртуальной температурой Кюри понимается температура, ответственная за гипотетический магнитный переход при более высоких температурах по сравнению с T_m [9].

Таким образом, согласно T - x диаграмме сплавов $Ni_2Mn_{1.125}Ga_{0.875-x}Cu_x$ для составов $0 \leq x < 0.17$ реализуется следующая последовательность фазовых переходов с ростом температуры: ФиМ-мартенсит $\leftrightarrow$ ФиМ (ФМ)-аустенит $\leftrightarrow$ ПМ-аустенит. Для последующих составов ($0.17 < x \leq 0.25$) наблюдаются следующие фазовые переходы: ФиМ-мартенсит $\leftrightarrow$ ПМ-мартенсит $\leftrightarrow$ ФиМ (ФМ)-аустенит $\leftrightarrow$ ПМ-аустенит. Стоит также отметить, что с ростом концентрации Cu наблюдается сближение температур магнитного и структурного переходов (T_C^A и T_m), что свидетельствует о возможном возникновении магнитоструктурного перехода при $x > 0.25$. Данный результат качественно согласуется с экспериментом [9]. Мы полагаем, что учет магнитного, электронного и решеточного вклада в свободную энергию аустенитной и мартенситной фазы позволит получить большее значение T_m и более резкий наклон кривой dT_m/dx , тем самым получить связанный переход при меньшем содержании Cu , как это имеет место на эксперименте.

Что касается влияния добавки Zn на температуры фазовых переходов, то здесь можно отметить следующее (см. рис. 4б). Температура T_C^A слабо зависит от содержания Zn ввиду незначительного изменения параметров обменного взаимодействия и равновесного параметра решетки. По мере увеличения концентрации Zn наблюдается нелинейное уменьшение виртуальной температуры T_C^M . Однако спад T_C^M не такой значительный, как в случае Cu , и составляет $\approx 100 \text{ K}$ при $\Delta x = 0.25$. Слабая нелинейность кривой $T_C^M(x)$ обусловлена меньшей кривизной кривой взаимодействий Mn_1-Ni (рис. 2е). Кроме того, темпера-

тура T_C^M больше T_m во всем композиционном интервале. Такое поведение указывает на наличие лишь одной последовательности фазовых превращений: ФиМ-мартенсит $\leftrightarrow$ ФиМ (ФМ)-аустенит $\leftrightarrow$ ПМ-аустенит.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе рассмотрено влияние добавки Cu и Zn на свойства сплава $Ni_2Mn_{1.125}Ga_{0.875}$ с разделенным магнитным и структурным фазовым переходом. Исследования представлены в рамках ТФП при 0 К и моделирования методом МК при конечных температурах.

Показано, что ФиМ-упорядочение является основным магнитным состоянием как в кубической аустенитной, так и тетрагональной мартенситной фазах. Однако с ростом концентрации Cu и Zn наблюдается уменьшение разницы энергий между ФиМ- и ФМ-состоянием аустенита и увеличению энергетического барьера между кубической и тетрагональной фазами. Последнее наблюдение косвенно указывает на рост температуры структурного перехода, наблюдаемого экспериментально. Наибольший энергетический барьер наблюдается для сплавов, легированных Cu .

Добавка Cu также приводит к уменьшению параметров решетки кубической и тетрагональной фаз, что, в свою очередь, сказывается на параметрах обменного взаимодействия и температуре Кюри. В результате наблюдается сближение температур магнитного и структурного переходов (T_C^A и T_m), что говорит о возникновении магнитоструктурного перехода, наблюдаемого экспериментально. Добавка Zn оказывает слабое влияние на параметры решетки, обменные константы и температуру Кюри обеих фаз, а также на энергетический барьер между двумя фазами.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания № 075-01493-23-00 (расчеты пакетом SPR-KKR) и Российского научного фонда (проект № 22-19-00610, <https://rscf.ru/project/22-19-00610/>, Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН). Авторы выражают благодарность коллегам А.Г. Гамзатову и А.М. Алиеву из Института физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН за полезные обсуждения поставленной проблемы.

Нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vasiliev A.N., Buchelnikov V.D., Takagi T. Khovailo V.V., Estrin E.I. Shape-memory ferromagnets // Phys. Uspekhi. 2003. V. 46. P. 559–588.

2. Planes A., Mañosa L. Ferromagnetic shape-memory alloys // Mater. Sci. Forum. 2006. V. 512. P. 145–152.
3. Buchelnikov V.D., Vasiliev A.N., Koledov V.V., Taskaev S.V., Khovaylo V.V., Shavrov V.G. Magnetic shape-memory alloys: Phase transitions and functional properties // Phys. Uspekhi. 2006. V. 49. P. 871–877.
4. Planes A., Mañosa L., Acet M. Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys // J. Phys. Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 233201 (29).
5. Khovaylo V.V., Buchelnikov V.D., Kainuma R., Koledov V.V., Otsuka M., Shavrov V.G., Takagi T., Taskaev S.V., Vasiliev A.N. Phase transitions in $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ with a high Ni excess // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 224408 (10).
6. Çakır A., Righi L., Albertini F., Acet M., Farle M., Aktürk S. Extended investigation of intermartensitic transitions in Ni–Mn–Ga magnetic shape memory alloys: A detailed phase diagram determination // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. P. 183912 (9).
7. Sokolovskiy V., Buchelnikov V., Skokov K., Gutfleisch O., Karpenkov D., Koshkid'ko Yu., Miki H., Dubenko I., Ali N., Stadler S., Khovaylo V. Magnetocaloric and magnetic properties of $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ga}$ Heusler alloys: An insight from the direct measurements and ab initio and Monte Carlo calculations // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. P. 183913 (9).
8. Sokolovskiy V., Grünebohm A., Buchelnikov V., Entel P. Ab initio and Monte Carlo approaches for the magnetocaloric effect in Co- and In-doped Ni–Mn–Ga Heusler alloys // Entropy. 2014. V. 16. P. 4992–5019.
9. Gamzatov A.G., Batdalov A.B., Aliev A.M., Khizriev Sh.K., Khovaylo V.V., Ghotbi Varzaneh A., Kameli P., Abdolhosseini Sarsari I., Jannati S. Anomalous heat transfer near the martensite-austenite phase transition in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22-x}(\text{Cu}, \text{Zn})_x$ ($x = 0; 1.5$) alloys // Intermetallics. 2022. V. 143. P. 107491 (6).
10. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865–3868.
11. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 11169–11186.
12. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 1758–1775.
13. Buchelnikov V., Zagrebin M., Sokolovskiy V. Magnetic states of Ni_2MnZ and Ni_2CrZ ($Z = \text{Al}, \text{As}, \text{Bi}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{P}, \text{Pb}, \text{Sb}, \text{Si}, \text{Sn}, \text{Tl}$) Heusler alloys // J. Magn. Mater. 2018. V. 459. P. 78–83.
14. Sokolovskaya Y., Miroshkina O., Baigutlin D., Sokolovskiy V., Zagrebin M., Buchelnikov V., Zayak A. A ternary map of Ni–Mn–Ga Heusler alloys from ab initio calculations // Metals. 2021. V. 11. P. 973 (14).
15. Ebert H., Ködderitzsch D., Minár J. Calculating condensed matter properties using the KKR-Green's function method-recent developments and applications // Rep. Prog. Phys. 2011. V. 74. P. 096501 (48).

Effect of Ga Partial Substitution on the Structural and Magnetic Properties of Heusler Ni–Mn–Ga Alloys

V. V. Sokolovskiy^{1, 2, *} and V. D. Buchelnikov¹

¹ Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, 454001 Russia

² MISiS National University of Science and Technology, Moscow, 119049 Russia

*e-mail: vsokolovsky84@mail.ru

Abstract—The effect of doping with Cu and Zn atoms on the magnetic and structural properties of the cubic and tetragonal phase of the Heusler $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.125}\text{Ga}_{0.875}$ alloy has been investigated in the framework of density functional theory. Partial substitution of Ga atoms by Cu and Zn atoms leads to a decrease in the energy difference between the ferromagnetic and ferrimagnetic states of the cubic phase and an increase in the energy barrier between the cubic and tetragonal phase. The latter observation indirectly points to the increase in the structural transition temperature observed experimentally. Within the framework of calculations of exchange interaction parameters from first principles and Monte Carlo modeling of temperature dependences of magnetization, a phase T – x diagram is constructed. It is shown that the Curie temperature of the tetragonal phase decreases significantly compared to the Curie temperature of the cubic phase with increasing Cu and Zn content due to an increase in the inter-sublattice antiferromagnetic interaction between Mn atoms.

Keywords: Heusler alloys, ab initio calculations, Monte Carlo simulation

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.634.2;537.638.5

МАГНИТОСТРИКЦИЯ И МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СПЛАВАХ $Mn_{1-x}Fe_xAs$

© 2023 г. А. Б. Гаджиев^{а, *}, А. Г. Гамзатов^а, Л. Н. Ханов^а, В. И. Митюк^б,
Г. А. Говор^б, А. М. Алиев^а

^аИнститут Физики им. Х.И. Амирханова, ДФИЦ РАН, ул. М. Ярагского, 94, Махачкала, 367015 Россия

^бНПЦ НАН Беларуси по материаловедению, ул. Петруся Бровки, 19, Минск, 220072 Беларусь

*e-mail: mr.gadzhev.93@mail.ru

Поступила в редакцию 03.07.2023 г.

После доработки 27.08.2023 г.

Принята к публикации 03.09.2023 г.

Представлены результаты исследования температурной зависимости магнитокалорического эффекта (ΔT_{ad}), теплового расширения и магнитоstriction в системе $Mn_{1-x}Fe_xAs$ ($x = 0.003, 0.006$) в магнитных полях до 8 Тл. Показано, что увеличение концентрации железа в системе $Mn_{1-x}Fe_xAs$ приводит к смещению температуры фазового перехода в сторону низких температур на 15 К. В поле 8 Тл величина $\Delta T_{ad} = 8.3$ К для образца $Mn_{0.997}Fe_{0.003}As$ при начальной температуре $T_0 = 318$ К, и $\Delta T_{ad} = 7.7$ К для $Mn_{0.994}Fe_{0.006}As$ при $T_0 = 307$ К. Данные по тепловому расширению и магнитоstriction показывают, что с увеличением концентрации железа магнитоstriction уменьшается, что также приводит к уменьшению магнитокалорического эффекта.

Ключевые слова: магнитоstriction, магнитокалорический эффект

DOI: 10.31857/S001532302360123X, **EDN:** IBPAAT

ВВЕДЕНИЕ

Технология магнитного охлаждения, основанная на магнитокалорическом эффекте (МКЭ), продолжает оставаться достаточно привлекательным направлением для научно-поисковых исследований. Ожидается, что у технологии магнитного охлаждения по сравнению с газом компрессорной технологией будут такие преимущества, как энергоэффективность и экологическая безопасность. Несмотря на то что процесс создания твердотельных магнитных холодильников выходит в практическую плоскость (созданы и описаны десятки типов холодильных машин с разными характеристиками, с различными рабочими телами, различной конструкции и т.д. [1–6]), технология магнитного охлаждения все еще имеет множество проблем, требующих дальнейших научных исследований.

Известно, что для использования в технологии магнитного охлаждения к материалам предъявляется большое количество требований. Среди них основным является то, что материал должен обладать большой величиной МКЭ в области комнатных температур. В последние годы были получены различные композиции магнитокалорических материалов с гигантскими значениями МКЭ, как правило, благодаря магнитоструктур-

ным фазовым переходам первого рода. Одним из ярких представителей таких материалов является MnAs и различные его соединения, которые ранее были хорошо изучены [2–5].

Известно, что в нулевом магнитном поле, при 316 К в MnAs наблюдается фазовый переход первого рода ферромагнетик (ФМ) – парамагнетик (ПМ). Большие значения МКЭ связаны с магнитным переходом, который сопровождается структурным переходом от α -фазы с гексагональной структурой типа NiAs (магнитно упорядоченной), к β -фазе с ромбической структурой типа MnP (неупорядоченной). Соединение претерпевает еще один структурный переход из орторомбической (β -фаза) в гексагональную (γ -фаза) при $T = 398$ К [5–9]. Магнитные характеристики (такие как температура Кюри и намагниченность насыщения) можно менять, за счет изменения межатомного расстояния, путем химического легирования. Осуществляется это путем частичной замены Mn или As другими элементами. Допирование различными элементами также приводит к изменению температур максимумов МКЭ или температурной ширины эффекта [5–8]. В работах [7–11] показано, что частичная замена As на 10% Sb приводит к уменьшению теплового гистерезиса, сохраняя при этом гигантские значения МКЭ.

Из-за свойственных данным материалам структурных изменений, сопровождающихся гигантскими изменениями объема решетки и гистерезисными явлениями, стабильность магнитокалорических свойств в циклических магнитных полях не является очевидной [5]. В работе [5] было показано, что МКЭ в таких системах является суммой различных вкладов (магнитный + решеточный) и из данных по магнитострикции и прямых измерений МКЭ можно оценить различные вклады.

В данной работе приводятся результаты исследования соединения $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ с низким уровнем легирования железом ($x = 0.003, 0.006$): температурной зависимости МКЭ, теплового расширения и магнитострикции в циклических магнитных полях до 8 Тл в интервале температур 77–350 К.

МЕТОДИКА

Прямые измерения адиабатического изменения температуры ΔT_{ad} проведены методом модуляции магнитного поля [12–19]. Суть метода заключается в том, что к образцу прикладывают переменное магнитное поле, которое благодаря МКЭ индуцирует периодическое изменение температуры образца. Это изменение температуры регистрируется синхронным детектором посредством дифференциальной термопары, один спай которой приклеен к исследуемому образцу, другой — к медному блоку. Данная методика позволяет регистрировать относительное изменение температуры с точностью не хуже 10^{-3} К [12].

Измерение теплового расширения и магнитострикции проведено тензометрическим методом [20–22] в нулевом магнитном поле и в магнитных полях до 8 Тл в режимах нагрева и охлаждения. Скорость изменения температуры на протяжении всего эксперимента составляла 2 К/мин. При измерении использовали тензорезисторы типа KFL-05-120-C1-11 с сопротивлением 120 Ом. Коэффициент тензочувствительности $k = 2.03$. Для измерения теплового расширения использовали образцы прямоугольной формы размером $3 \times 3.5 \times 1.8$ мм³. При измерениях один тензорезистор наклеивали на грань исследуемого образца, а другой являлся компенсационным, его наклеивали на кварцевую пластинку. Оба тензорезистора включали в плечи моста Уитсона, через который пропускают постоянный ток. Сопротивление рабочего и компенсационного тензорезисторов отличались не более чем на 0.1 Ом.

Изменение размера образца за счет теплового расширения приводит к изменению сопротивления рабочего тензорезистора и к нарушению равновесия моста. В диагонали моста возникает разность потенциалов, регистрируемая мультиметром. При измерении магнитострикции образец с

приклеенным тензодатчиком подвергают действию циклического магнитного поля.

Магнитные поля амплитудой 1.8 Тл и частотой $f = 0.2$ Гц создавали регулируемым источником магнитного поля фирмы АМТ&С. Постоянные магнитные поля амплитудой до 8 Тл создавали с помощью криомагнитной системы CryoFreeMagn 8 Тл. В этом случае циклическое воздействие магнитного поля на образец с частотой 0.13 Гц осуществляли путем введения (выведения) температурной вставки с образцом в “теплое” отверстие сверхпроводящего соленоида с помощью линейного актуатора, что обеспечивало выполнение необходимого при измерении условия квазиадиабатичности: скорость изменения магнитного поля составляла $\sim 1\text{--}2$ Тл/с, в то время как время установления теплового равновесия — десятки секунд.

ОБРАЗЦЫ

Поликристаллы соединений $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ были получены методом Стокбаргера–Бриджмена. Исходные компоненты синтеза имели следующие характеристики: марганец чистотой 99.98%, Fe, As чистотой 99.99%.

Исходные компоненты заданного состава помещали в кварцевую ампулу с коническим хвостовиком. Диаметр используемой ампулы составлял 6–10 мм при угле конуса ампулы $45^\circ\text{--}60^\circ$. Ампулу опускали из зоны расплава вдоль зоны кристаллизации со скоростью 2–3 мм/час. Рентгенофазовый анализ показал, что кристаллическая структура при комнатной температуре представляет собой гексагональную решетку типа NiAs с пространственной группой $P6/mmm$ (рис. 1). Для определения фазового состава измерены дифрактограммы в CuK_α -излучении на порошковых образцах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Результаты исследования линейного теплового расширения в зависимости от температуры для системы $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ в режимах нагрева и охлаждения представлены на рис. 2. Вблизи температуры Кюри наблюдается аномальное изменение линейного теплового расширения — резкое уменьшение длины образца при переходе из ФМ-фазы в ПМ-фазу. Изменение линейных размеров составляет 0.18 и 0.4% для образцов с $x = 0.003$ и 0.006 соответственно. Коэффициент линейного теплового расширения $\alpha = \frac{dl}{l_0 dT}$ оказался равным $10.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (для $x = 0.003$) и $25.9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (для $x = 0.006$). На кривой температурной зависимости линейного теплового расширения наблюдается тепловой гистерезис, ширина которого увеличивается с увеличением концентрации железа.

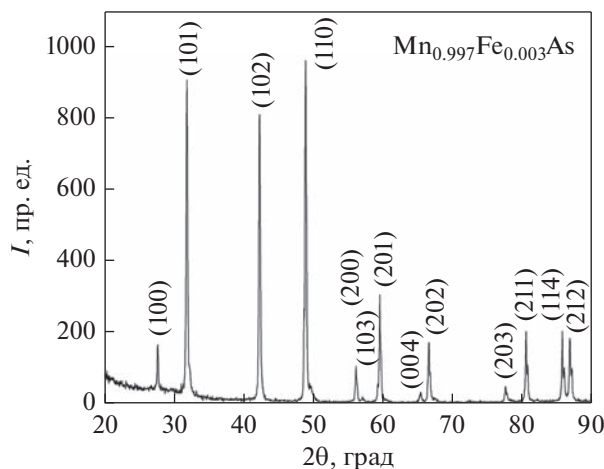


Рис. 1. Дифрактограмма состава $\text{Mn}_{0.997}\text{Fe}_{0.003}\text{As}$ соответствует кристаллографической структуре типа NiAs с пространственной группой $P6/mmm$. Дифрактограммы полученных образцов качественно идентичны.

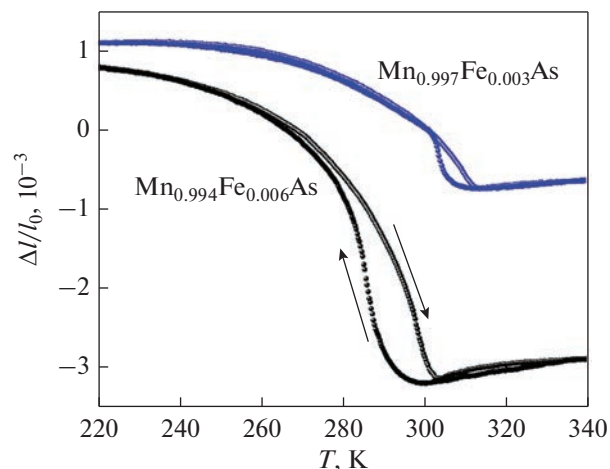


Рис. 2. Температурная зависимость линейного теплового расширения $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ в нулевом магнитном поле в режиме нагрева и охлаждения.

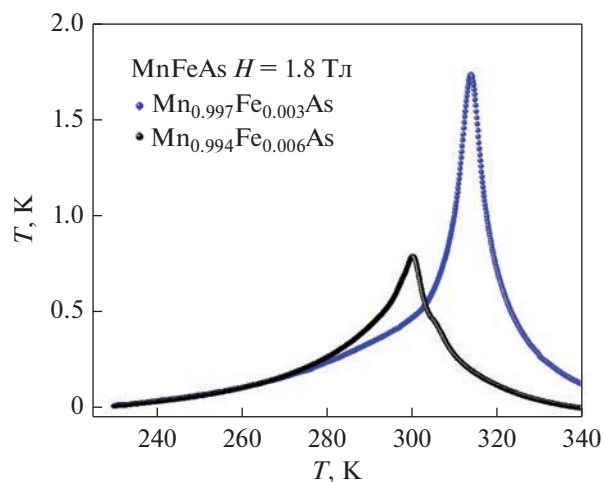


Рис. 3. Температурная зависимость МКЭ в поле 1.8 Тл для системы $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$.

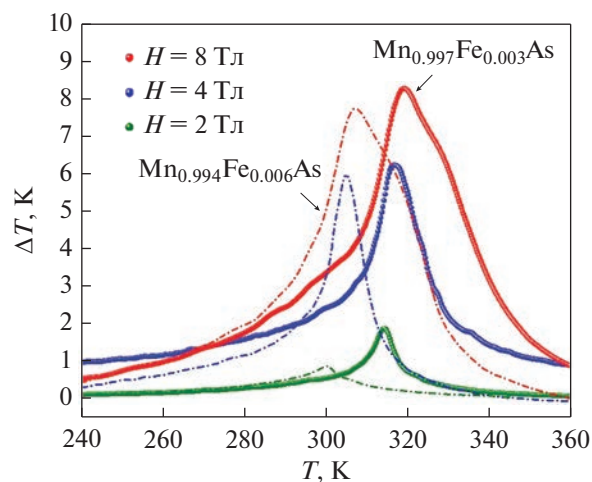


Рис. 4. Температурные зависимости МКЭ для различных составов системы $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ в магнитном поле до 8 Тл.

На рис. 3 представлены кривые МКЭ для системы $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ в режимах нагрева в циклическом магнитном поле 1.8 Тл с частотой $f = 0.2$ Гц. Максимальная величина МКЭ в поле 1.8 Тл равна $\Delta T_{\text{ad}} = 1.78$ К и наблюдается для образца $\text{Mn}_{0.997}\text{Fe}_{0.003}\text{As}$ при $T = 314$ К. Как видим из рис. 3, увеличение концентрации железа приводит к смещению температуры максимума в сторону низких температур на 15 К, при этом величина эффекта уменьшается более чем в 2.5 раза. Такое поведение может быть связано как с изменением магнитного состояния, так и уменьшением решеточного вклада в МКЭ.

На рис. 4 приведены температурные зависимости адиабатического изменения температуры для

систем $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ в циклических магнитных полях 2, 4 и 8 Тл. Если в магнитных полях до 2 Тл величина эффекта для образца с $x = 0.003$ более чем 2.5 раза больше, чем для образца с $x = 0.006$, то в больших магнитных полях мы наблюдаем несколько иную картину. Максимальная величина ΔT_{ad} в поле 4 Тл для образца $\text{Mn}_{0.997}\text{Fe}_{0.003}\text{As}$ равна 6.2 К, для $\text{Mn}_{0.994}\text{Fe}_{0.006}\text{As}$ 6 К, в поле 8 Тл 8.3 и 7.7 К соответственно, т.е. эффект практически одинаковый для обоих образцов. Такое поведение МКЭ в образцах с $x = 0.003$ и $x = 0.006$ мы связываем с разными критическими магнитными полями магнитоупорядочивающих фазовых переходов и разным ходом магнитоупорядочивающей зависимости магнитоупорядочивания, и соответственно, разными значениями магнитного и структурного вкладов в МКЭ.

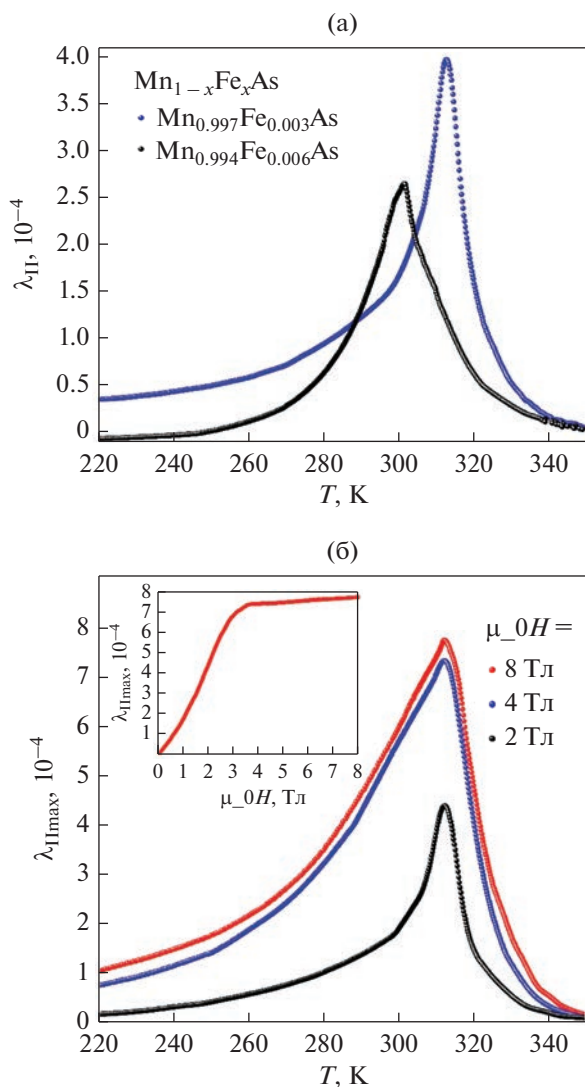


Рис. 5. а) Температурная зависимость продольной магнитострикции $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ в магнитном поле 1.8 Тл в режиме нагрева. б) Зависимость продольной магнитострикции от температуры $\text{Mn}_{0.997}\text{Fe}_{0.003}\text{As}$ в режиме нагрева в различных магнитных полях. На вставке – полевая зависимость магнитострикции при $T = 312.5$ К.

На рис. 5а приведены температурные зависимости продольной магнитострикции в циклическом магнитном поле 1.8 Тл для исследованных соединений $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$. Как видим, с увеличением содержания железа $\lambda_{||\text{max}}$ уменьшается и происходит смещение температуры максимума в сторону низких температур. Данный результат хорошо коррелирует с данными магнитокалорических измерений (рис. 3).

На рис. 5б представлены температурные зависимости продольной магнитострикции ($\lambda_{||}$) соединения $\text{Mn}_{0.997}\text{Fe}_{0.003}\text{As}$ в циклических магнит-

ных полях до 8 Тл. На вставке приведены полевые зависимости $\lambda_{||}$ при $T = 312.5$ К.

Максимальное значение $\lambda_{||}$ в поле 8 Тл составляет 7.77×10^{-4} . Такие величины магнитострикции характерны для соединений на основе MnAs [13]. Из рисунка видно, что в магнитных полях 4 и 8 Тл величина и температурный ход продольной магнитострикции практически идентичны, это связано с тем, что полевая зависимость выходит на насыщение. Это подтверждает полевая зависимость $\lambda_{||\text{max}}$. На вставке рис. 5б при $T = 312.5$ К видно, что в интервале магнитных полей 0–3.5 Тл идет резкий рост магнитострикции, а далее выход на насыщение, и при изменении магнитного поля от 3.5 Тл до 8 Тл магнитострикция изменяется не более чем на 5%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована температурная зависимость магнитокалорического эффекта (ΔT_{ad}), теплового расширения и магнитострикции в системе $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ ($x = 0.003, 0.006$) в магнитных полях до 8 Тл.

Показано, что замещение марганца железом приводит к изменению магнитокалорических свойств исходного соединения MnAs : с ростом концентрации железа температура максимумов МКЭ и магнитострикции смещаются в сторону низких температур, а величина МКЭ уменьшается. Уменьшение величины МКЭ объясняется уменьшением решеточного вклада в общий МКЭ. Магнитострикция исследованных соединений выходит на насыщение уже при полях чуть выше 3 Тл, и увеличение МКЭ в больших полях обусловлено ростом только магнитного вклада в МКЭ.

Несмотря на небольшие температурные интервалы, в которых наблюдаются значимые величины МКЭ в этих составах (порядка 10–30 К), такие соединения могут быть перспективными для технологии магнитного охлаждения, так как путем изменения концентрации железа можно получить соединения с различными температурами максимумов и температурными интервалами эффекта, и соответственно из этих соединений можно изготовить рабочие тела для холодильных устройств в виде композитов или слоистых структур.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках госзадания FMSW-2022-0006.

Нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. De Campos A., Rocco D.L., Carvalho A.M.G., Caron L., Coelho A.A., Gama S., da Silva L.M., Gandra F.C. G., dos Santos A.O., Cardoso L.P., von Ranke P.J. & de Ol-

- iveira N.A. Ambient pressure colossal magnetocaloric effect tuned by composition in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ // *Nature Materials*. 2006. V. 5. P. 802–804.
2. Gama S., Coelho A.A., de Campos A., Carvalho A.M.G., Gandra F.C.G., von Ranke P.J., de Oliveira N.A. Pressure-Induced Colossal Magnetocaloric Effect in MnAs // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 93. P. 237202.
 3. Yu B.F., Gao Q., Zhang B., Meng X.Z., Chen Z. Review on research of room temperature magnetic refrigeration *Recherches sur les systèmes frigorifiques magnétiques à température ambiante: la littérature passée en revue* // *Int. J. Refrigeration*. 2003. V. 26. P. 622.
 4. Tocado L., Palacios E., Burriel R. Adiabatic measurement of the giant magnetocaloric effect in MnAs // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2003. V. 84. P. 213–217.
 5. Aliev A.M., Khanov L.N., Gamzatov A.G., Batdalov A.B., Kurbanova D.R., Yanushkevich K.I., Govor G.A. 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.
 6. Соколовский В.В., Мирошкина О.Н., Бучельников В.Д. Обзор современных теоретических методов исследования магнитокалорических материалов // *ФММ*. 2022. Т. 123. С. 344–402.
 7. Zarkevich N.A., Zverev V.I. Viable Materials with a Giant Magnetocaloric Effect // *Crystals*. 2020. V. 10. P. 815–845.
 8. Wada H., Tanabe Y. Giant magnetocaloric effect of $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79. P. 3302–3304.
 9. Соколовский В.В., Мирошкина О.Н., Бучельников В.Д., Марченков В.В. Магнитокалорический эффект в металлах и сплавах // *ФММ*. 2022. Т. 123. С. 339–343.
 10. Krenke T., Duman E., Acet M., Wassermann E.F., Moya X., Manosa L., Planes A. Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni–Mn–Sn alloys // *Nat. Mater.* 2005. V. 4. P. 450–454.
 11. Sandeman K.G., Daou R., Ozcan S., Durrell J.H., Mathur N.D., Fray D.J. Negative magnetocaloric effect from highly sensitive metamagnetism in $\text{CoMnSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ // *Phys. Rev. B*. 2006. V. 74. P. 224436–224442.
 12. Алиев А.М., Батдалов А.Б., Калитка В.С. Магнитокалорические свойства манганитов в переменных магнитных полях // *Письма в ЖТФ*. 2009. Т. 90. С. 736–739.
 13. Yu B., Liu M., Egolf P.W., Kitanovski A. A review of magnetic refrigerator and heat pump prototypes built before the year 2010 // *Intern. J. Refrigeration*. 2010. V. 33. P. 1029–1060.
 14. Phan M.H., Yu S.C. Review of the magnetocaloric effect in manganite materials // *J. Magn. Magn. Mater.* 2007. V. 308. P. 325–340.
 15. Rocco D.L., de Campos A., Carvalho A.M.G., Caron L., Coelho A.A., Gama S., Gandra F.C.G., dos Santos A. O., Cardoso L.P., von Ranke P.J., de Oliveira N.A. Ambient Pressure Colossal Magnetocaloric Effect in $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{As}$ compounds // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90. P. 242507–242510.
 16. Balli M., Fruchart D., Gignoux D., Dupuis C., Kedous-Lebouc A., Zach R. Giant magnetocaloric effect in $\text{Mn}_{1-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_x\text{As}$: Experiments and calculations // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 103. P. 103908–103911.
 17. Selte K., Kjekshus A., Andresen A.F., Zieba A. On the magnetic properties of transition metal substituted MnAs // *J. Phys. Chem. of Solids*. 1977. V. 38. P. 719–725.
 18. Ziba A., Zach R., Fjellvag H., Kjekshus A. Effect of external pressure and chemical substitution on the phase transitions in MnAs // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1987. V. 48. P. 79–89.
 19. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел // М.: Наука, 1974. С. 294.
 20. Ханов Л.Н., Батдалов А.Б., Маширов А.В., Каманцев А.П., Алиев А.М. Магнитокалорический эффект и магнитоstriction в сплаве Гейслера $\text{Ni}_{49.3}\text{Mn}_{40.4}\text{In}_{10.3}$ в переменных магнитных полях // *ФТТ*. 2018. Т. 60. С. 1099–1102.
 21. Ido H., Yasuda S., Kido G. Magnetization and magnetostriiction of $\text{MnAs}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}$ in the paramagnetic temperature region // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 69. P. 4621–4623.
 22. Rocco D.L., de Campos A., Carvalho M.A.G., dos Santos A.O., da Silva L.M., Gama S., da Luz M.S., von Ranke P., de Oliveira N.A., Coelho A.A., Cardoso L.P., Souza J.A. Influence of chemical doping and hydrostatic pressure on the magnetic properties of $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ magnetocaloric compounds // *Phys. Rev. B*. 2016. V. 93. P. 054431–054440.

Magnetostriction and Magnetocaloric Properties of the $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ System

A. B. Gadzhiev¹*, A. G. Gamzatov¹, L. N. Khanov¹, V. I. Mityuk², G. A. Govor², and A. M. Aliev¹

¹Amirkhanov Institute of Physics DFRC RAS, Makhachkala, Republic of Dagestan, 367015 Russia

²NPC of the National Academy of Sciences of Belarus for Materials Science, Minsk, 220072 Belarus

*e-mail: mr.gadzhiev.93@mail.ru

Abstract—The results of studying the temperature dependence of the magnetocaloric effect (ΔT_{ad}), thermal expansion and magnetostriction in the $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ ($x = 0.003, 0.006$) system in magnetic fields up to 8 T are presented. It is shown that an increase in the iron concentration in the $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ system leads to a shift in the phase transition temperature towards low temperatures by 15 K. In a field of 8 T, the value $\Delta T_{\text{ad}} = 8.3$ K for the $\text{Mn}_{0.997}\text{Fe}_{0.003}\text{As}$ sample at the initial temperature $T_0 = 318$ K, and $\Delta T_{\text{ad}} = 7.7$ K for $\text{Mn}_{0.994}\text{Fe}_{0.006}\text{As}$ at $T_0 = 307$ K. The data on thermal expansion and magnetostriction show that the magnetostriction decreases with increasing iron concentration, which also leads to a decrease in the magnetocaloric effect.

Keywords: magnetostriction, magnetocaloric effect

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ
СВОЙСТВА

УДК 537.638.5

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ СПЛАВОВ Mn_2YSn ($Y = Sc, Ti, V$)© 2023 г. В. В. Соколовский^а, М. А. Загребин^{а, *}, В. Д. Бучельников^а^аЧелябинский государственный университет, ул. Братьев Кашириных, 129, Челябинск, 454001 Россия

*e-mail: miczag@mail.ru

Поступила в редакцию 05.07.2023 г.

После доработки 07.08.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

Рассмотрены структурные, магнитные и термодинамические свойства сплавов Mn_2YSn ($Y = Sc, Ti, V$) в зависимости от приложенного давления, используя теорию функционала плотности и метод Монте-Карло. Показано, что для каждого соединения существуют два магнитных состояния с низким и высоким магнитным моментом при меньшем и большем объеме элементарной ячейки, разделенные энергетическим барьером. Величина барьера зависит от приложенного внешнего давления. Две фазы становятся практически равными по энергии при критических давлениях 3.4, –2.9 и –3.25 ГПа для Mn_2ScSn , Mn_2TiSn и Mn_2VSn соответственно. Смоделированы температурные зависимости намагниченности и магнитокалорических характеристик для исследуемых фаз при различных давлениях. Учет давления приводит к пониманию механизма повышения магнитокалорического эффекта в фазе с высоким магнитным моментом. Наибольший эффект ($\Delta S_{mag} \approx 0.158$ Дж/моль К и $\Delta T_{ad} \approx 1.1$ К) предсказан для Mn_2TiSn при давлении –2.9 ГПа и изменении магнитного поля от 0 до 2 Тл.

Ключевые слова: сплавы Гейслера на основе Mn, фазовые переходы, *ab initio* расчеты, моделирование методом Монте-Карло

DOI: 10.31857/S0015323023601265, EDN: YGVQZG

ВВЕДЕНИЕ

Полуметаллические ферро- и ферримагнитные сплавы представляют собой класс материалов, в которых одна из спиновых подзон имеет металлический, а другая – полупроводниковый характер. В связи с этим электроны одной спиновой подзоны участвуют в электронно-транспортных свойствах и проявляют 100% спиновую поляризацию на уровне Ферми. Это говорит о возможности создания такого электронного устройства, в котором не только заряд, но и спин электрона могут играть важную роль в передаче сигнала и, таким образом, он свободен от омической диссипации [1–5].

В последние годы сплавы Гейслера на основе Mn_2 особенно привлекательны из-за их полуметаллических свойств и потенциальных применений в области спинтроники и спиновой калитроники. Их можно использовать в качестве спиновых инжекторов для магнитной оперативной памяти, а также устройств переноса спинового магнитного момента [6–12].

Интерес к сплавам Гейслера на основе Mn_2 обусловлен наличием двух подрешеток Mn, ориентированных ферримагнитно, что приводит к малой полной намагниченности и высокой температуре Кюри. В результате может быть достиг-

нуто уменьшение потока рассеяния и компенсация энергии.

За последние несколько десятилетий было проведено большое количество теоретических и экспериментальных исследований металлических сплавов Mn_2YZ , содержащих 3d, 4d и 5d-переходные металлы Y, с целью найти и предсказать новые функциональные полуметаллические соединения. Некоторыми репрезентативными примерами сплавов Гейслера на основе Mn_2 являются Mn_2VAl и Mn_2VSi [6], Mn_2FeZ ($Z = Al, Ga, Si, Ge, Sb$) [8], Mn_2CoZ ($Z = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Sb$) [13], Mn_2CrZ ($Z = Al, Ga, Si, Ge, Sb$) [7], Mn_2TiZ ($Z = Al, As, Bi, Ga, Ge, Sb, Si, Sn$) [9], Mn_2ZrZ ($Z = Ga, Ge, Si$) [14, 15], Mn_2RuZ ($Z = Sn, Si$) [16], Mn_2RhZ ($Z = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Sb$) [17]. Большинство этих исследований посвящено изучению электронной структуры, магнитных, механических и полуметаллических свойств сплавов Гейслера с регулярной $L2_1$ и инверсной XA-структурами в рамках *ab initio* расчетов и обобщенного градиентного приближения (General gradient approximation – GGA) для обменно-корреляционного функционала. В то же время многие из них теоретически предсказаны как полуметаллы с псевдощелью в одном из двух спиновых каналов, что делает их пригодными для технических при-

ложений. Данная работа посвящена теоретическим исследованиям структурных, магнитных и магнитокалорических свойств сплавов Гейслера Mn_2YSn ($Y = Sc, Ti$ и V) в рамках первопринципных расчетов и моделирования методом Монте-Карло (МК).

ДЕТАЛИ ВЫЧИСЛЕНИЙ

В настоящей работе исследования при 0 К выполнены на основе теории функционала плотности и метода присоединенных проекционных плоских волн (Projector augmented wave – PAW), реализованного в программном пакете VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [18, 19]. В качестве приближения для обменно-корреляционного функционала выбрано приближение GGA в параметризации Пердью–Бурке–Эрнцерхофа [20]. В PAW потенциалах рассмотрены следующие конфигурации валентных электронов: $3s^23p^64s^23d^5$ для Mn, $3s^23p^64s^23d^1$ для Sc, $3s^23p^64s^23d^2$ для Ti, $3s^23p^64s^23d^3$ для V и $3d^{10}4s^24p^2$ для Sn. Энергия обреза базиса плоских волн составляла 450 эВ. Для интегрирования по зоне Бриллюэна использована сетка, построенная по методу Монхорста–Пака размером $11 \times 11 \times 11$. Геометрическая оптимизация кубической 16-ти атомной ячейки типа $L2_1$ выполнена с использованием релаксации положений атомов при постоянном объеме и форме ячейки с критериями сходимости для энергий и сил, равными 10^{-6} эВ и 10^{-2} эВ/Å соответственно.

Моделирование температурных зависимостей намагниченности и магнитокалорических характеристик при конечных температурах реализовано с помощью классического метода МК и гамильтониана Гейзенберга при учете параметров обменного взаимодействия, полученных ранее из первопринципных расчетов [21]:

$$H = -\sum_{i \neq j} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j - g \mu_0 \mu_B H_z \sum_{i=0} S_i^z. \quad (1)$$

Здесь i, j – индексы i -го и j -го узлов, $\mathbf{S}_i$ – единичный спиновый вектор, указывающий направление локального магнитного момента на узле i , J_{ij} – параметр обменного взаимодействия между магнитными атомами, расположенными на узлах i и j . Обменные взаимодействия J_{ij} между атомами Mn–Mn и Mn–Y учтены в шести и трех координационных сферах соответственно. μ_0 – магнитная проницаемость вакуума, μ_B – магнетон Бора, H_z – z компонента магнитного поля.

Моделирование МК выполнено на кубической решетке размером $7 \times 7 \times 7$ элементарных ячеек, состоящих из 16 атомов, и учетом периодических граничных условий. Таким образом, модельная решетка состояла из 5488 атомов (2744 атома Mn, 1372 атома Y и Sn). В качестве алгоритма выбран алгоритм Метрополиса. За еди-

ницу времени был выбран один шаг МК, заключающийся в N изменении спиновых переменных S_i , где N соответствует количеству магнитных атомов в решетке. Полное количество шагов МК, приходящихся на одно значение температуры, составляло 10^5 с учетом 10^4 шагов для установления теплового равновесия в системе. Для каждой температуры термодинамические величины усредняли по 225 конфигурациям на каждые 400 шагов МК.

Выражение для вычисления магнитного параметра порядка:

$$m^\alpha = \frac{1}{N^\alpha} \sum_i \sqrt{(S_i^{\alpha,x})^2 + (S_i^{\alpha,y})^2 + (S_i^{\alpha,z})^2}, \quad (2)$$

где α соответствует атомам Mn и $Y = Ti, V, Sc$. N^α – полное число α атомов, суммирование идет по всем соответствующим узлам подрешеток атомов α .

Полная намагниченность сплавов Mn_2YSn определяется суммой:

$$M = 2\mu_{Mn} m^{Mn} + \mu_Y m^Y. \quad (3)$$

Температурные зависимости магнитного вклада теплоемкости $C_{\text{маг}}$ и энтропии $S_{\text{маг}}$ в нулевом и магнитном поле вычислены, исходя из поведения усредненных значений магнитной части внутренней энергии $\epsilon_{\text{маг}}$, следующим образом:

$$C_{\text{маг}}(T, \mu_0 H) = \frac{1}{k_B T^2} \left[\langle \epsilon_{\text{маг}}^2 \rangle - \langle \epsilon_{\text{маг}} \rangle^2 \right], \quad (4)$$

$$S_{\text{маг}}(T, \mu_0 H) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{\text{маг}}(T, \mu_0 H)}{T} dT. \quad (5)$$

Магнитокалорические характеристики $\Delta S_{\text{маг}}$ и $\Delta T_{\text{ад}}$ можно выразить в форме:

$$\Delta S_{\text{маг}}(T) = S_{\text{маг}}(T, \mu_0 H) - S_{\text{маг}}(T, 0), \quad (6)$$

$$\Delta T_{\text{ад}}(T) = -\frac{T}{C(T, \mu_0 H)} \Delta S_{\text{маг}}(T). \quad (7)$$

Здесь C – полная теплоемкость с учетом магнитного и решеточного вклада. Решеточный вклад учтен в рамках модели Дебая.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В недавней нашей работе [21] представлены теоретические исследования структурных, магнитных и электронных свойств основного состояния сплавов Гейслера Mn_2YSn в зависимости от приложенного внешнего давления. Мы показали, что для каждого соединения возможны два магнитных состояния с малым целым и высоким дробным магнитным моментом $\mu_{\text{полн}}$ при меньшем и большем объеме кристаллической структуры $L2_1$. Состояние с низкой намагниченностью (low magnetic state – LMS) характеризуется полуметаллическими свойствами, тогда как состояние

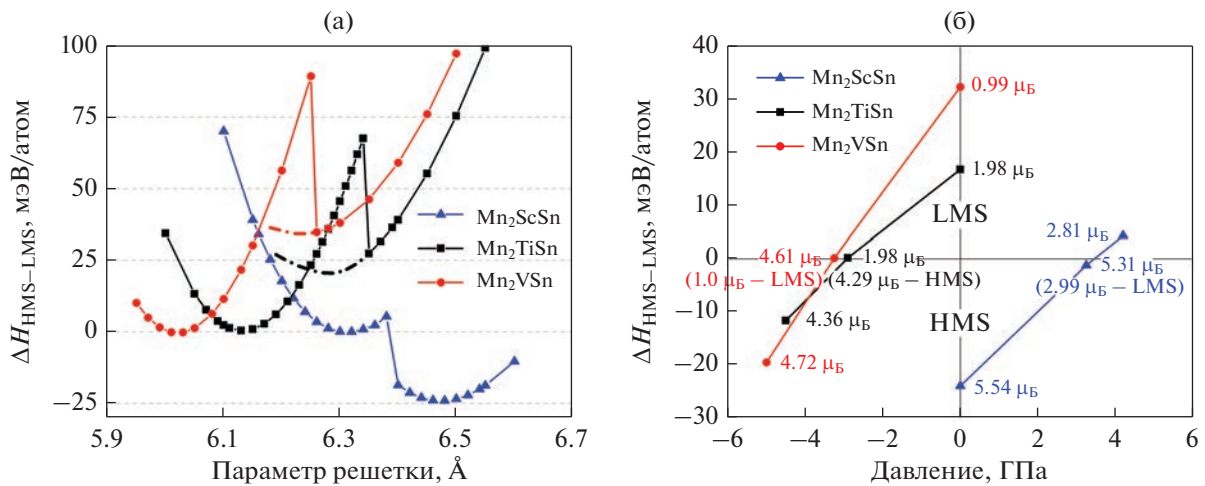


Рис. 1. Изменение энthalпии ΔH как функции параметра решетки при атмосферном давлении (а) и как функции приложенного давления (б) для соединений Mn_2YSn . ΔH построено относительно минимума энергии при меньшем объеме. На рис. (а) энthalпия (H) соответствует внутренней энергии (E) при $P = 0$ ГПа. На рис. (б) отрицательное и положительное давление соответствует всестороннему растяжению и сжатию кристаллической решетки соответственно; числа над символами указывают на значения полного магнитного момента; в скобках на линии $\Delta H = 0$ указаны магнитные моменты метастабильного состояния.

с высоким магнитным моментом (high magnetic state – HMS) – металлическими свойствами.

Рассмотрим сначала результаты проведения геометрической оптимизации кубической кристаллической структуры сплавов Mn_2YSn , выполненной при нормальном давлении. На рис. 1а приведены профили энергетических кривых в зависимости от параметра решетки, демонстрирующие наличие глобального и локального минимумов энергии. Для соединений Mn_2VSn и Mn_2TiSn глобальный минимум энергии, соответствующий фазе LMS, приходится на меньший равновесный параметр решетки ($a_0 \approx 6.016$ и 6.128 Å соответственно) по сравнению с локальным минимумом, соответствующим фазе HMS, при большем a_0 (6.216 и 6.252 Å соответственно). Отметим, что в данном случае локальный минимум ввиду его неясности получен расчетом кривой энергии методом фиксированного момента [22, 23]. Напротив, для соединения Mn_2ScSn глобальный минимум энергии наблюдается при большем значении $a_0 = 6.47$ Å (фаза HMS) по сравнению с локальным минимумом при $a_0 = 6.306$ Å (фаза LMS).

Наши расчеты показывают, что воздействие внешнего давления на кристалл приводит к изменению разницы энергий между фазами HMS и LMS и позволяет достичь вырожденного по энергии состояния. На рис. 1б представлена фазовая диаграмма в координатах “Изменение энthalпии–Давление”. В данном случае $\Delta H_{\text{HMS-LMS}} < 0$ указывает на энергетически выгодную металлическую фазу HMS с высоким дробным значением

$\mu_{\text{полн}}$, и, напротив, $\Delta H_{\text{HMS-LMS}} > 0$ говорит об устойчивости полуметаллической фазы LMS с низким и практически целым значением $\mu_{\text{полн}}$, согласующимся с правилом Слейтера–Полинга. Данное правило связывает магнитный момент и число валентных электронов N_{ve} в полуметаллических соединениях Гейслера как $\mu_{\text{полн}} = N_{\text{ve}} - 24$. Приложение внешнего давления приводит к тому, что две магнитные фазы с низким и высоким магнитным моментом становятся практически равными по энергии при критических давлениях 3.4, -2.9 и -3.25 ГПа для Mn_2ScSn , Mn_2TiSn и Mn_2VSn соответственно.

Это означает, что фазы LMS и HMS будут равны по энергии и могут переходить друг в друга при трехосном сжатии кристаллической решетки Mn_2ScSn на $\approx 6.5\%$ и ее расширении для Mn_2TiSn и Mn_2VSn на ≈ 7.8 и $\approx 13\%$ соответственно. Отметим, что отрицательное давление или химическое расширение объема может быть реализовано экспериментально путем добавления атомов небольшого размера, таких как H, B, C и N в междоузельные позиции [24, 25].

На рис. 2 приведены результаты моделирования МК температурных зависимостей намагниченности M и магнитной части теплоемкости $C_{\text{магн}}$ для LMS- и HMS-фаз на примере сплава Mn_2TiSn . Учет давления реализован посредством использования параметров обменного взаимодействия в ур. (1), рассчитанных для конечных значений всестороннего давления [21].

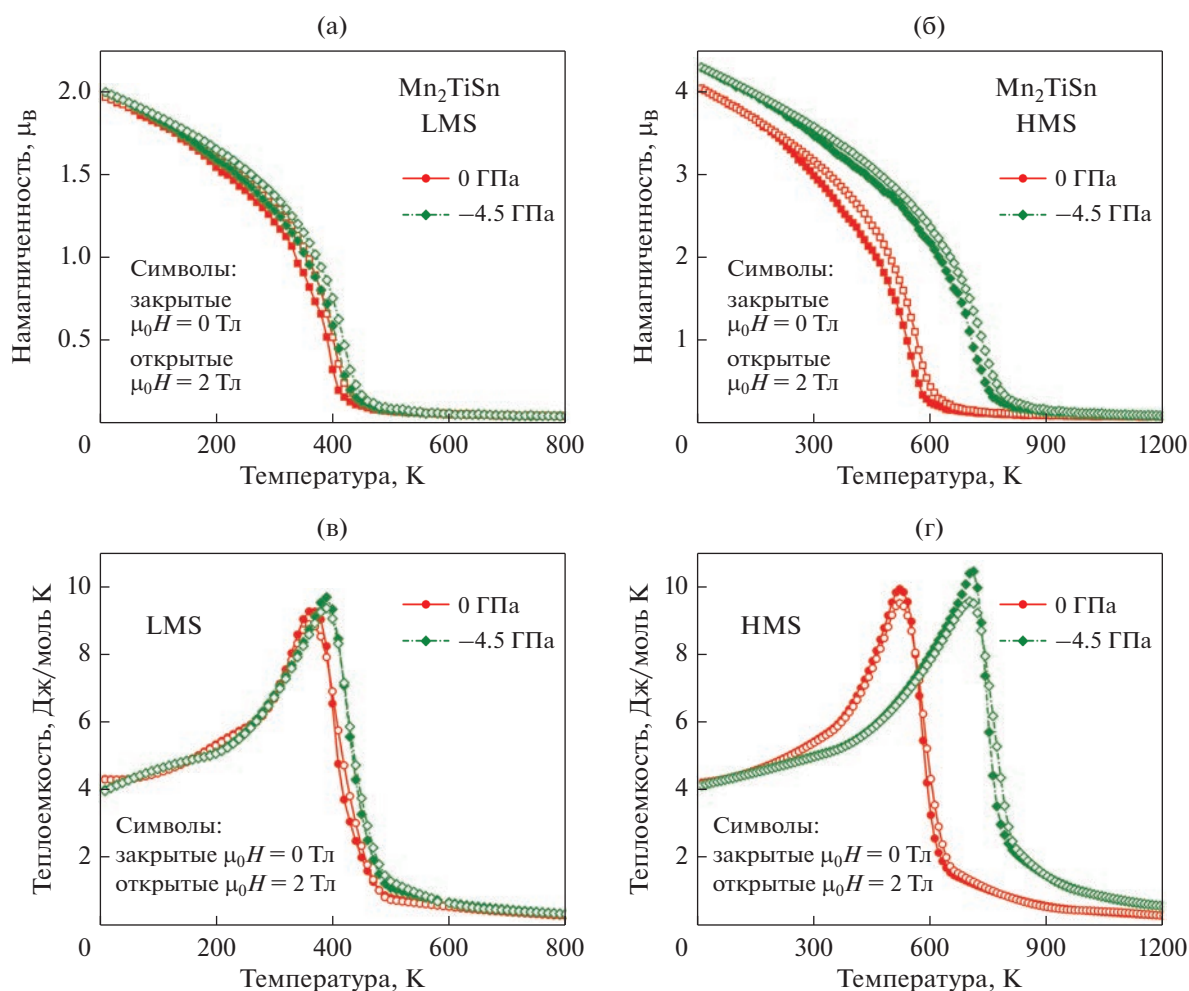


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности (а, б) и магнитного вклада в теплоемкость (в, г) для LMS- и HMS-фаз сплава Mn_2TiSn при давлении 0 и -4.5 ГПа в магнитных полях 0 и 2 Тл.

Как видно из рис. 2а, 2б, кривые $M(T)$ демонстрируют ферро-парамагнитное поведение с температурой Кюри $T_C = 390$ и 539 К для фаз LMS и HMS при нормальном давлении и в отсутствие магнитного поля. Меньшая температура T_C и намагниченность насыщения для фазы LMS обусловлена слабыми обменными взаимодействиями между парами атомов Mn–Mn и Mn–Ti. Плавное поведение намагниченности и пиков теплоемкости в окрестностях T_C указывает на магнитный фазовый переход второго рода.

Приложение внешнего давления приводит к сдвигу T_C в область более высоких значений. Однако сдвиг T_C для LMS-фазы существенно меньше ($dT_C/dP \approx 3.77$ К/ГПа) по сравнению с фазой HMS ($dT_C/dP \approx 40.8$ К/ГПа). Это свидетельствует о том, что ферромагнитная металлическая HMS-фаза может существовать в более широком температурном интервале при внешнем давлении, чем полуметаллическая LMS-фаза. Высокая чувстви-

тельность температуры Кюри к внешней нагрузке для HMS фазы обусловлена сильным изменением параметров обменного взаимодействия между ближайшими атомами Mn–Mn (11 и 17 мэВ для 0 и -4.5 ГПа соответственно) [21]. Приложение магнитного поля приводит к незначительному смещению кривые намагниченности и пиков теплоемкости, делая их большими и меньшими по величине, соответственно, в сторону больших температур.

В табл. 1 приведены значения температуры Кюри для всех исследуемых соединений Mn_2YSn в фазах LMS и HMS. В целом для всех соединений фаза HMS характеризуется более высокой T_C по сравнению с фазой LMS. Большие значения T_C объясняются большим $\mu_{\text{полн}}$ и большими параметрами магнитного обмена J_{ij} . Из таблицы видно, T_C увеличивается с ростом атомного номера Y ($\text{Sc} \rightarrow \text{Ti} \rightarrow \text{V}$) от ≈ 300 до 620 К. Характерной особенностью сплавов Mn_2TiSn и Mn_2VSn в LMS-

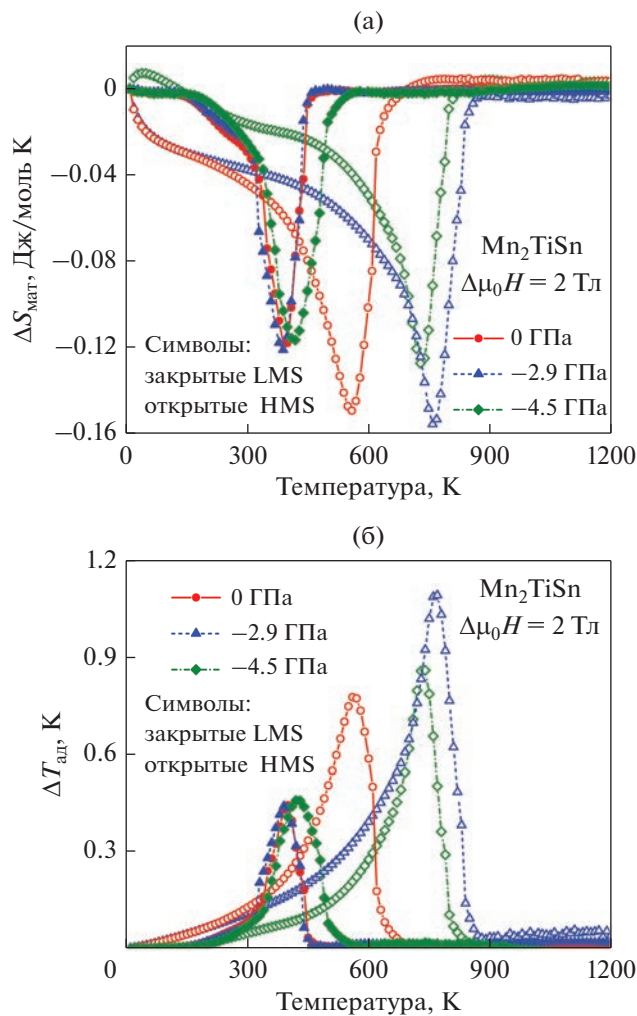


Рис. 3. Температурная зависимость $\Delta S_{\text{маг}}$ (а) и $\Delta T_{\text{ад}}$ (б) для LMS- и HMS-фаз сплава Mn_2TiSn при давлении 0, -2.9 и -4.5 ГПа и изменении магнитного поля от 0 до 2 Тл.

фазе является слабая зависимость dT_C/dP при всестороннем расширении кристаллической решетки по сравнению с фазой HMS. Напротив, сжатие решетки в соединении Mn_2ScSn приводит к росту T_C в обеих фазах.

На рис. 3 представлены результаты моделирования магнитокалорических характеристик $\Delta S_{\text{маг}}$ и $\Delta T_{\text{ад}}$ для Mn_2TiSn в LMS- и HMS-фазах при давлении 0, -2.9 и -4.5 ГПа и изменении магнитного поля от 0 до 2 Тл. Из рисунка видно, что для данного сплава наблюдается прямой МКЭ ($\Delta S_{\text{маг}} < 0$, $\Delta T_{\text{ад}} > 0$) вследствие магнитного перехода между ФиМ и ПМ-фазой в кубической аустенитной структуре. Такой переход является переходом второго рода и, в отличие от мартенситного перехода, не сопровождается гистерезисом.

Наши расчеты показывают, что величины МКЭ ($\Delta S_{\text{маг}}$ и $\Delta T_{\text{ад}}$) для полуметаллической фазы LMS практически не зависят от величины приложенного давления и составляют ≈ -0.12 Дж/моль К и 0.45 К. В случае металлической фазы HMS МКЭ примерно в 1.8 раз больше, чем для LMS-фазы вследствие большей величины $\mu_{\text{полн}}$. Приложение внешнего давления приводит к смещению пиков МКЭ в область высоких температур, а также к росту МКЭ. Наибольший МКЭ ($\Delta T_{\text{ад}} \approx 1.1$ К) предсказан при давлении -2.9 ГПа, т.е. при всестороннем расширении решетки на 7.8%. Попутно отметим, что МКЭ для Mn_2TiSn в HMS-фазе является также наибольшим среди всех исследуемых соединений в обоих магнитных состояниях. Данный результат следует из зависимостей МКЭ от приложенного давления, представленных на рис. 4. Напротив, соединение Mn_2ScSn обладает наименьшим и схожим МКЭ в обеих фазах, который слабо зависит от приложенного давления. Это может быть связано с малой величиной и слабым изменением параметров обменного взаимодействия между ближайшими атомами в зависимости от степени сжатия кристаллической решетки. Наши расчеты показывают, что величина $\Delta T_{\text{ад}}$ как в полуметаллической, так и металлической фазе для сплавов Mn_2YSn варьируется в интервале от ≈ 0.18 до 1.1 К в зависимости от знака приложенного давления (сжатие или расширение).

Таблица 1. Температуры Кюри T_C (в К) для состояний LMS- и HMS-сплавов Mn_2YSn ($Y = \text{Sc}, \text{Ti}$ и V) при атмосферном и приложенном давлении P

P , ГПа	T_C	
	LMS	HMS
Mn_2ScSn		
0	62	298
3.5	256	388
4.2	243	270
Mn_2TiSn		
0	390	539
-2.9	388	723
-4.5	407	723
Mn_2VSn		
0	226	628
-3.25	226	843
-5.0	258	911

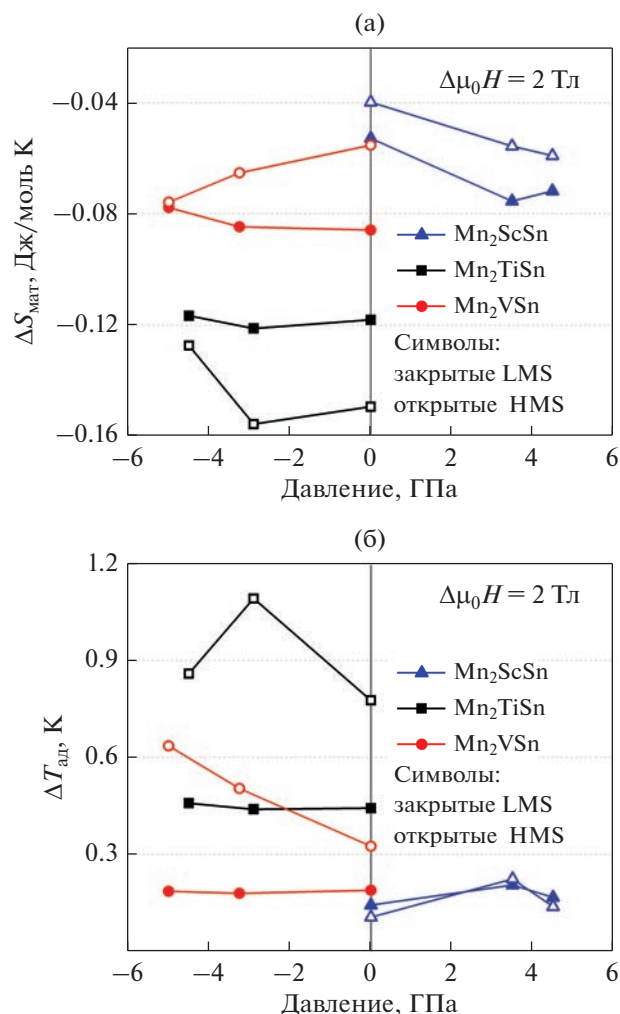


Рис. 4. Зависимость ΔS_{mag} (а) и ΔT_{ad} (б) от приложенного давления для соединений Mn_2YSn при изменении магнитного поля от 0 до 2 Тл.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе проведены теоретические исследования структурных, магнитных и магнитокалорических свойств сплавов Гейслера Mn_2YSn ($Y = Sc, Ti$ и V) в рамках первопринципных расчетов и моделирования методом МК.

Первопринципные расчеты предсказывают наличие двух магнитных фаз с разной величиной магнитного момента и электронной структурой при разных объемах кристаллической решетки исследуемых соединений. Фаза с меньшим объемом решетки проявляет полуметаллические свойства (фаза LMS), тогда фаза при большем объеме решетки — металлические свойства (фаза HMS).

Показано, что в основном состоянии две фазы разделены энергетическим барьером порядка $\approx 25 \text{ мэВ/атом}$ для каждого из соединений. Однако приложение внешнего давления позволяет существенно снизить величину барьера и сделать две фазы вырожденными по энергии. Это говорит

о возможности механизма переключения полуметаллических и металлических свойств вследствие перестройки электронной структуры фаз LMS и HMS на уровне Ферми при определенном критическом давлении. Критическое давление составляет 3.4, -2.9 и -3.25 ГПа для Mn_2ScSn , Mn_2TiSn и Mn_2VSn , что, в свою очередь, соответствует трехосному сжатию кристаллической решетки Mn_2ScSn на $\approx 6.5\%$ и ее расширению на ≈ 7.8 и $\approx 13\%$ для Mn_2TiSn и Mn_2VSn соответственно. Мы полагаем, что всестороннее расширение кристаллической структуры (приложение отрицательного давления) возможно реализовать путем внедрения примесей небольшого размера, таких как H, B, C и N.

В рамках моделирования методом МК и модели Гейзенберга получены температурные зависимости намагниченности и магнитокалорических характеристик для двух фаз (LMS и HMS) при различных давлениях. Показано, что для всех соединений температура Кюри T_C и МКЭ для LMS-фазы в несколько раз меньше по сравнению с HMS-фазой. Приложение внешнего давления оказывает слабое влияние на T_C и МКЭ для LMS-фазы и увеличивает эти характеристики для HMS-фазы. Наибольший МКЭ ($\Delta S_{\text{mag}} \approx 0.158 \text{ Дж/моль К}$ и $\Delta T_{\text{ad}} \approx 1.1 \text{ К}$) предсказан соединения Mn_2TiSn в HMS-фазе при давлении -2.9 ГПа и изменении магнитного поля от 0 до 2 Тл.

Мы предполагаем, что барический механизм переключения между полуметаллическим и металлическим состоянием с различной намагниченностью, температурой Кюри и МКЭ может представлять интерес для дальнейших фундаментальных и экспериментальных исследований и стать материальной платформой для разработки устройств спинтроники и калоритроники.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-12-20032, <https://rscf.ru/project/22-12-20032/>, ФГБОУВО Челябинский государственный университет, Челябинская обл.).

Нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fert A. Nobel Lecture: Origin, development, and future of spintronics // Rev. Mod. Phys. 2008. V. 80. P. 1517.
2. Bhatti S., Sbiaa R., Hirohata A., Ohno H., Fukami S., Piramanayagam S.N. Spintronics based random access memory: A review // Mater. Today. 2017. V. 20. P. 530–548.
3. Zhang H., Kang W., Cao K., Zhao W. Spintronic processing unit in spin transfer torque magnetic random access memory // IEEE Trans. Electron Devices. 2019. V. 66. P. 2017–2022.
4. Puebla J., Kim J., Kondou K., Otani Y. Spintronic devices for energy-efficient data storage and energy harvesting // Commun. Mater. 2020. V. 1. P. 1–9.

5. Hirohata A., Yamada K., Nakatani Y., Prejbeanu I.-L., Diény B., Pirro P., Hillebrands B. Review on spintronics: Principles and device applications // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 509. P. 166711.
6. Galanakis I., Özdoğan K., Şaşıoğlu E., Aktaş B. Doping of Mn_2VAl and Mn_2VSi Heusler alloys as a route to half-metallic antiferromagnetism // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 092407.
7. Luo H., Zhu Z., Liu G., Xu S., Wu G., Liu H., Qu J., Li Y. Prediction of half-metallic properties for the Heusler alloys Mn_2CrZ ($Z = \text{Al, Ga, Si, Ge, Sb}$): A first-principles study // J. Magn. Magn. Mater. 2008. V. 320. P. 421–428.
8. Luo H.Z., Zhang H.W., Zhu Z.Y., Ma L., Xu S.F., Wu G.H., Zhu X.X., Jiang C.B., Xu H.B. Half-metallic properties for the Mn_2FeZ ($Z = \text{Al, Ga, Si, Ge, Sb}$) Heusler alloys: a first-principles study // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. P. 083908.
9. Zenasni H., Faraoun H.I., Esling C. First-principle prediction of half-metallic ferrimagnetism in Mn-based full-Heusler alloys with highly ordered structure // J. Magn. Magn. Mater. 2013. V. 333. P. 162–168.
10. Nayak A.K., Nicklas M., Chadov S., Khuntia P., Shekhar C., Kalache A., Baenitz M., Skourski Y., Guduru V.K., Puri A., Zeitler U., Coey J.M.D., Felser C. Design of compensated ferrimagnetic Heusler alloys for giant tunable exchange bias // Nat. Mater. 2015. V. 14. P. 679–684.
11. Felser C., Wollmann L., Chadov S., Fecher G.H., Parkin S.S.P. Basics and prospective of magnetic Heusler compounds // APL Mater. 2015. V. 3. P. 041518.
12. Marchenkov V.V., Irkhin V.Yu., Semiannikova A.A. Unusual kinetic properties of usual Heusler alloys // J. Supercond. Nov. Magn. 2022. V. 35. P. 2153–2168.
13. Liu Z., Yu S., Yang H., Wu G., Liu Y. Phase separation and magnetic properties of Co–Ni–Al ferromagnetic shape memory alloys // Intermetallics. 2008. V. 16. P. 447–452.
14. Abbas Emami S.A., Amirabadizadeh A., Nourbakhsh Z., Baizae S.M., Alavi Sadr S.M. Study of the Structural, Electronic, Magnetic, and Optical Properties of Mn_2ZrGa Full-Heusler Alloy: First-Principles Calculations // J. Supercond. Nov. Magn. 2018. V. 31. P. 127–134.
15. Abada A., Amara K., Hiadsi S., Amrani B. First principles study of a new half-metallic ferrimagnets Mn_2 -based full Heusler compounds: Mn_2ZrSi and Mn_2ZrGe // J. Magn. Magn. Mater. 2015. V. 388. P. 59–67.
16. Jiang D., Ye Y., Liu H., Gou Q., Wu D., Wen Y., Liu L. First-principles calculations of electronic, acoustic and anharmonic properties of Mn_2RuZ ($Z = \text{Si and Ge}$) Heusler compounds // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 458. P. 268–276.
17. Ren Z., Liu Y., Li S., Zhang X., Liu H. Site preference and electronic structure of Mn_2RhZ ($Z = \text{Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Sb}$): a theoretical study // Mater. Sci.-Pol. 2016. V. 34. P. 251–259.
18. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 11169–11186.
19. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 1758.
20. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865–3868.
21. Sokolovskiy V., Zagrebin M., Baigutlin D., Buchelnikov V. Ab initio prediction of coexistence of two magnetic states in Mn_2YSn ($Y = \text{Sc, Ti, and V}$) Heusler alloys under applied pressure // Comput. Mater. Sci. 2023. V. 228. P. 112365.
22. Schwarz K., Mohn P. Itinerant metamagnetism in YCo_2 // J. Phys. F. 1984. V. 14. P. L129.
23. Moruzzi V.L., Marcus P.M., Schwarz K., Mohn P. Ferromagnetic phases of bcc and fcc Fe, Co, and Ni // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. P. 1784.
24. Kitagawa J., Sakaguchi K., Hara T., Hirano F., Shirakawa N., Tsubota M. Interstitial atom engineering in magnetic materials // Metals. 2020. V. 10. P. 1644.
25. Tian L.Y., Eriksson O., Vitos L. Pressure effect on the order–disorder transformation in L10-FeNi // Sci. Rep. 2020. V. 10. P. 14766.

Magnetocaloric Effect of Mn_2YSn ($Y = \text{Sc, Ti, V}$) Alloys

V. V. Sokolovskiy¹, M. A. Zagrebin^{1, *}, and V. D. Buchelnikov¹

¹ Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, 454001 Russia

*e-mail: miczag@mail.ru

Abstract—In this paper, the structural, magnetic, and thermodynamic properties of Mn_2YSn ($Y = \text{Sc, Ti, and V}$) alloys are considered depending on the applied pressure using the density functional theory and the Monte Carlo method. It is shown that for each compound there are two magnetic states with a low and a high magnetic moment at a smaller and larger unit cell volume, separated by an energy barrier. The barrier value depends on the applied external pressure. The two phases become almost equal in energy at critical pressures of 3.4, –2.9, and –3.25 GPa for Mn_2ScSn , Mn_2TiSn , and Mn_2VSn , respectively. The temperature behavior of the magnetization and magnetocaloric characteristics for the studied phases at various pressures is obtained. Accounting for pressure leads to an understanding of the mechanism of the increase in the magnetocaloric effect in the phase with a high magnetic moment. The greatest effect ($\Delta S_{\text{mag}} \approx 0.158 \text{ J/mol K}$ and $\Delta T_{\text{ad}} \approx 1.1 \text{ K}$) is predicted for Mn_2TiSn at a pressure of –2.9 GPa and a change in the magnetic field from 0 to 2 T.

Keywords: Mn-based Heusler alloys, phase transitions, ab initio calculations, Monte Carlo simulation

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 536.424

СТРУКТУРА И МАРТЕНСИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ДЕФОРМИРОВАННЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ni–Mn–Ga

© 2023 г. И. И. Мусабилов^а, *, Р. Ю. Гайфуллин^а, И. М. Сафаров^а, Р. М. Галеев^а,
Д. Д. Афоничев^а, К. К. Кирилук^б, В. В. Коледов^с, А. В. Маширов^с, Р. Р. Мулюков^а

^аИнститут проблем сверхпластичности металлов РАН,
ул. Ст. Халтурина, 39, Уфа, Башкортостан, 450001 Россия

^бУфимский университет науки и технологий, ул. Заки Валиди, 32, Уфа, Башкортостан, 450076 Россия

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

*e-mail: irektusabirov@mail.ru

Поступила в редакцию 16.06.2023 г.

После доработки 31.07.2023 г.

Принята к публикации 14.08.2023 г.

Представлены результаты исследования влияния всесторонней изотермической ковки на микроструктуру и мартенситное превращение в сплаве Ni₅₈Mn₁₈Ga₂₄. Ковку выполняли в два этапа: 1 этап – ковка при 700°C (4 прохода, истинная степень деформации $e \approx 1.64$), 2 этап – ковка при 500°C (1 проход, $e \approx 0.24$). Деформация ковкой привела к трансформации исходной равноосной зеренной структуры. В результате 1 этапа обработки новых зерен не образуется. Только после 2 этапа деформации начинают наблюдаться новые рекристаллизованные зерна, доля которых весьма незначительна. По всей видимости, механизм фрагментации зеренной структуры на первом этапе не запускается из-за недостаточной плотности дефектов при деформации при 700°C. Анализ характеристических температур мартенситного превращения показывает, что в результате ковки эти температуры сдвигаются в область низких температур. Анализ анизотропии термического расширения деформированных образцов в области мартенситного превращения демонстрирует ангармоническое изменение длины образца. В целом это свидетельствует о низком уровне плотности дефектов и внутренних напряжений в образце.

Ключевые слова: сплав Гейслера, Ni–Mn–Ga, ковка, мартенситное превращение, микроструктура

DOI: 10.31857/S0015323023601046, **EDN:** HGPKPH

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы Гейслера на базе системы Ni–Mn проявляют такие важные с практической точки зрения эффекты, как магнитоуправляемая память формы [1–4], магнитокалорический эффект (МКЭ) [5–10], эластокалорический эффект [11–14] и др. В настоящее время ведутся интенсивные исследования многокомпонентных составов, демонстрирующих большие по сравнению с базовыми трехкомпонентными сплавами величины функциональных эффектов. Достигаемые в этих сплавах значения функциональных эффектов вполне достаточны для практического применения в соответствующих устройствах. Однако основным препятствием на пути разработки подобных устройств встают низкие эксплуатационные свойства сплавов Гейслера. Так, например, при многократных циклах мартенситного превращения образец может демонстрировать деградацию функциональных свойств и в конце концов разрушиться [15].

Высокие относительного литого состояния механические свойства демонстрируют образцы сплавов, полученные быстрой закалкой из расплава (БЗР ленты). Обычно толщина лент составляет менее 50 мкм. После рекристаллизационного отжига они имеют зерненую структуру на уровне мелкозернистой структуры и обладают высокой термостойкостью к многократным циклам мартенситного превращения [16, 17]. Они показывают такой же уровень МКЭ, как и литые сплавы [18–20]. Однако общеизвестно, что получить качественную ленту достаточно трудно. Трудоемкость заключается в получении ленты, однородной по элементному составу, равномерной толщины для серии образцов. Плюс толщина лент порядка 50 мкм вносит свои ограничения на использование данного материала в магнитокалорике, поскольку малая масса образца соответственно обеспечивает малое количество тепла при его передаче от рабочего тела к теплоносителю в холодильном устройстве. При использова-

нии в качестве актюатора малая толщина будет иметь ограничения по величине нагрузки на исполнительный элемент.

Известно, что улучшение механических свойств материала наиболее эффективно достигается за счет деформационно-термической обработки (ДТО). К сплавам Гейслера возможно применение интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) [21–24]. Образцы в форме диска толщиной 0.3–1 мм после рекристаллизационного отжига демонстрируют функциональные свойства, близкие к литому состоянию. Однако отжиг позволяет получить размер зерен порядка 50 мкм и менее. Нетекстурированный поликристаллический образец с такой структурой не сможет продемонстрировать высокие магнитодеформационные свойства. Имеется ряд работ по экструзионной обработке, где показана возможность получения острой текстурированной структуры, которая потенциально может демонстрировать высокие магнитодеформационные характеристики [25–27]. Данные об улучшении механических свойств в работах не представлены.

В случае сплавов Гейслера необходимо учитывать тот факт, что обработка может существенно снизить величины функциональных эффектов за счет размерного фактора зеренной структуры, уровня плотности дефектов и внутренних напряжений. Поэтому структура сплава после ДТО должна отличаться не только повышенной прочностью, но и достаточной величиной функционального эффекта. Ранее авторами уже было показано существенное повышение циклической и усталостной прочности сплава системы Ni–Mn–Ga–Si, подвергнутого деформационно-термической обработке методом всесторонней изотермическойковки (ВИК) [28]. Преимуществом этого метода для сплавов Гейслера является формирование структуры типа “ожерелье”, которая состоит из исходных крупных зерен размером 100–200 мкм, окруженных прослойкой рекристаллизованных зерен размером около 10 мкм. Преимуществом полученной структуры типа “ожерелье” является то, что исходные крупные зерна будут нести функциональную нагрузку и демонстрировать высокие величины по сравнению с образцами с мелкозернистой структурой (БЗР, ИПДК), а прослойка мелкозернистой структуры будет выступать в качестве демпфера и стока напряжений, вызванных фазовым превращением.

В рамках данной работы исследовано влияние всесторонней изотермическойковки на микроструктуру и мартенситное превращение в сплаве системы Ni–Mn–Ga. Целью исследования является получение структуры типа “ожерелье” в сплаве системы Ni–Mn–Ga. Для сравнения со сплавом системы Ni–Mn–Ga–Si в работе приводятся некоторые экспериментальные данные работы [29].

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Сплав $\text{Ni}_{58}\text{Mn}_{18}\text{Ga}_{24}$ (сплав А) был выплавлен методом аргонно-дуговой плавки из элементов Ni, Mn и Ga высокой чистоты. При данном методе кристаллизация сплава происходит в медном водоохлаждаемом тигле, что способствует формированию крупных вытянутых кристаллов. Такая структура сплава отличается плохой деформируемостью и хрупкостью, т.е. мало пригодна для дальнейшей ДТО. Для получения более однородной микроструктуры сплав подвергали вакуумной индукционной переплавке в керамическом тигле. В результате удалось получить образцы сплава с однородной равноосной зеренной структурой. Полученные экспериментальные результаты сравнивали с результатами, полученными ранее на сплаве $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{19}\text{Ga}_{23}\text{Si}_2$ (сплав Б) [29]. Далее по умолчанию имеется в виду сплав А, если нет указания на сплав Б.

Анализ микроструктуры и элементного состава сплава выполняли на растровом электронном микроскопе Vega 3 SBH (Tescan) с приставкой для энерго-дисперсионного анализа X-Act (Oxford Instruments). Шлиф для исследований был подготовлен механической полировкой на абразивной бумаге различной зернистости и финишной электрополировкой в электролите 10% HCl – 90% $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. Характеристические температуры мартенситного и магнитного фазовых превращений определяли с помощью дифференциально-сканирующей калориметрии на приборе DSC 8000 (PerkinElmer) со скоростью изменения температуры 10°C/мин.

Образец сплава перед ковкой имел форму цилиндра диаметром 15 и высотой 11.5 мм. Всестороннюю изотермическуюковку проводили на испытательной машине Schenck Trebel RMC 100 при двух температурных этапах. Образцы сплава на каждом проходе ВИК осаживали на 35–40% со скоростью деформирования 0.2 мм/мин. Первый этап ВИК при температуре 700°C предполагал получение структуры типа “ожерелье”, второй этап при более низкой температуре деформации 500°C должен был сформировать высокий уровень внутренних напряжений в структуре.

ВИК при температуре 700°C включала четыре осадки в последовательности направлений сжатия образца как $OX \rightarrow OY \rightarrow OZ \rightarrow OY$ [28], при этом истинная степень деформации составила $e \approx 1.64$. После этого этапа обработки образец имел форму параллелепипеда $8.5 \times 12 \times 15$ мм. Этот образец был разрезан пополам в плоскости YOX , и одну из частей образца деформировали далее при 500°C. На втором этапековки проводили одну осадку в направлении OX ($e \approx 0.24$). Суммарная истинная степень деформации за два этапа ВИК составила $e \approx 1.88$. Размеры образца после осадки при 500°C составили $9.8 \times 9.3 \times 7.0$ (мм).

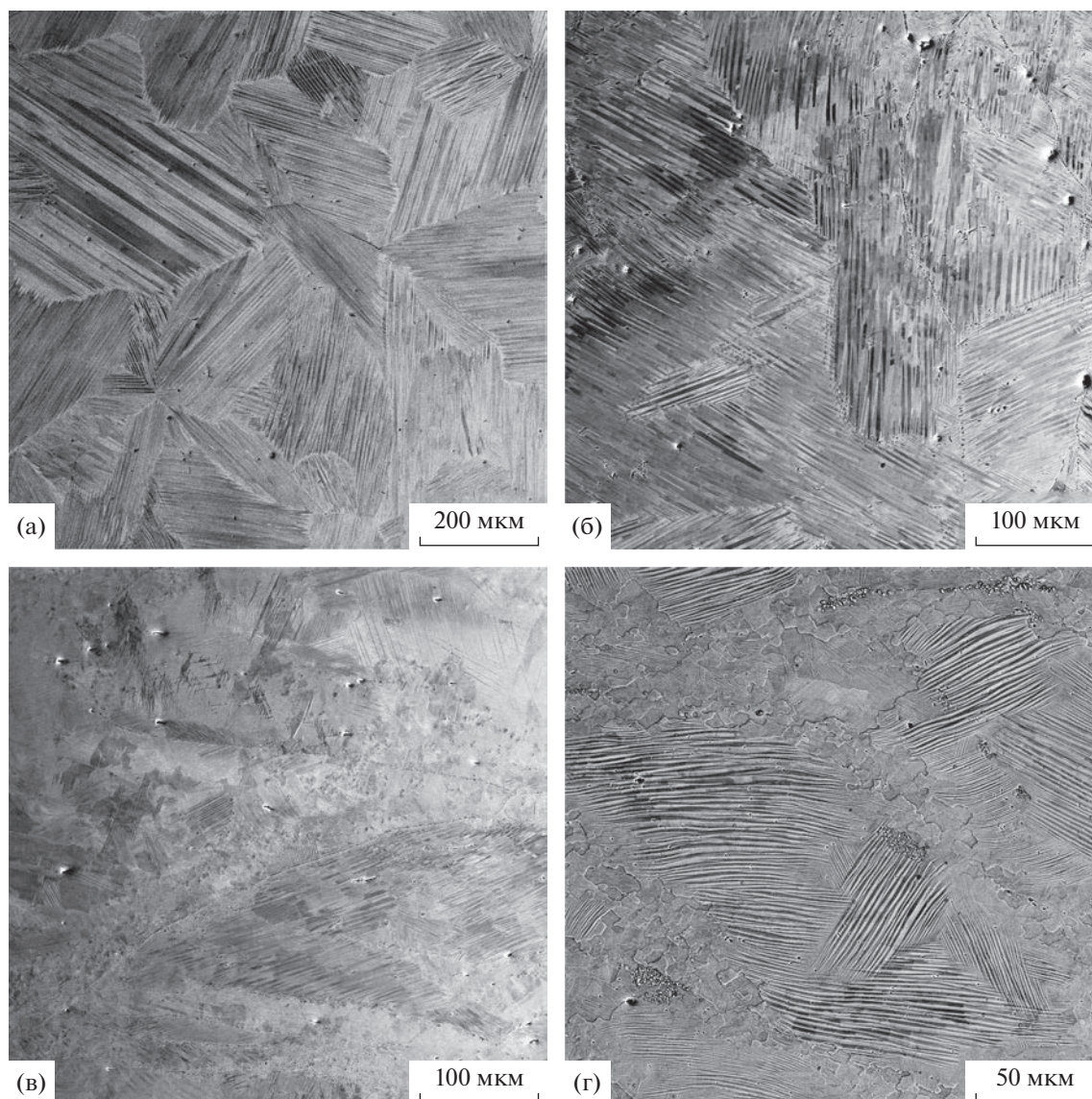


Рис. 1. Микроструктура сплавов: а — литое состояние (сплав А); б — после 4 проходов ВИК при 700°С (сплав А); в — после 4 проходов ВИК при 700°С и 1 прохода ВИК при 500°С (сплав А); г — после 7 проходов ВИК при 700°С (сплав Б) [29].

ДТО образцов сплава выполняли в воздушной среде, поэтому на поверхности образца наблюдался окисленный слой. Микроструктурный анализ поперечного сечения образца показал, что толщина окисленного поверхностного слоя сплава была ограничена несколькими микрометрами, т.е. существенного проникновения кислорода вглубь материала не происходило.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура сплава в литом и ковном состояниях

Изображение микроструктуры сплава в исходном литом состоянии представлено на рис. 1а, где отчетливо видна мартенситная структура. Шири-

на мартенситных двойников составляет порядка 10 мкм. По характеру взаимного наложения или примыкания областей различной ориентации мартенсита можно качественно оценить размер зерен в 200–300 мкм.

Как упоминали выше, дополнительная вакуумная индукционная переплавка в керамическом тигле позволяет получить равноосную зеренную структуру, что благоприятно сказывается на дальнейшей деформационно-термической обработке сплава. Можно отметить, что в теле зерен с достаточно правильной округлой формой существует несколько групп мартенситных полос разной ориентации, что характерно для исходной бездефектной структуры [28–31].

В результате 4 проходов ВИК при 700°C была сформирована структура, по характеру близкая к литому состоянию (рис. 1б). Съемка выполнена в плоскости YOX -образца. Структура представлена крупными исходными зернами с мартенситными колониями внутри. Можно заметить, что в рамках одной группы колоний мартенсита незначительно искажается параллельность пластин, что обусловлено повышением плотности дислокаций и частичной фрагментацией мартенситных двойников при деформации. Это может свидетельствовать о некотором росте уровня дефектов в образце по сравнению с литым состоянием. В ходе данного этапа деформации происходит только пластическая деформация зерен, без образования субструктуры или новых рекристаллизованных зерен.

На втором этапе обработки после 5 прохода при 500°C характер структуры начинает меняться. На границах крупных зерен начинают появляться области с рекристаллизованной мелкозернистой структурой (рис. 1в). Однако данные области не наблюдаются по всему объему образца. В теле крупных зерен характер мартенсита тоже меняется. Как и в предыдущем состоянии, параллельность пластин мартенсита в колониях все больше нарушается. Это говорит о еще большем повышении уровня дефектов в образце.

Таким образом, ковка исследуемого сплава при 700 (4 прохода) и 500°C (1 проход) с итоговой истинной степенью деформации $\epsilon \approx 1.88$ не привела к формированию структуры типа “ожерелье”. Для сравнения на рис. 1г дано изображение микроструктуры близкого по составу кованого сплава $Ni_{56}Mn_{19}Ga_{23}Si_2$ (сплав Б), легированного кремнием. Для этого сплава ковка была выполнена при 700°C (7 проходов) с истинной степенью деформации $\epsilon \approx 3.19$. Как видно, полученная структура характеризуется четко выраженной структурой “ожерелье”. Очевидно, что дополнительное легирование кремнием сплава $Ni-Mn-Ga$ приводит к более интенсивному протеканию процессов рекристаллизации в приграничных областях и облегчает получение структуры типа “ожерелье” по всему объему заготовки. Вероятно, что сегрегация атомов кремния на границах зерен приводит к более эффективному торможению дислокаций и позволяет достигать необходимой плотности дефектов на более ранних стадиях ковки, чем в сплаве без кремния. Образование повышенной плотности дислокаций вблизи границ зерен запускает процесс зарождения и роста зерен в этих областях, что приводит к формированию зерно-граничных прослоек рекристаллизованной мелкозернистой структуры. В случае сплава без кремния достаточный для начала динамической рекристаллизации уровень плотности дефектов

вблизи границ зерен не удалось достичь при исследованных параметрах ДТО соответственно, не удалось получить требуемую структуру типа “ожерелье”. Для окончательного установления эффекта влияния кремния на процесс формирования структуры типа “ожерелье” предполагается проведение ковки с большим количеством проходов с целью увеличения суммарной степени деформации при температуре 500°C и ниже.

Мартенситное превращение

Характер влияния ковки на характеристические температуры мартенситного превращения был исследован с помощью дифференциально-сканирующей калориметрии как наиболее чувствительного инструмента. На рис. 2 представлены данные калориметрии для сплава в литом и в деформированном состоянии после 1 и 2 этапов ковки. Видно, что для всех трех состояний характер кривых одинаков. Слабый пик в области комнатных температур соответствует точке Кюри. Для всех структурных состояний $T_C = 48^\circ\text{C}$. Большие экзотермический и эндотермический пики соответствуют прямому и обратному мартенситному превращению. Характеристические точки фазового превращения имеют следующие значения: $M_S = 328^\circ\text{C}$, $M_F = 252^\circ\text{C}$, $A_S = 290^\circ\text{C}$, $A_F = 364^\circ\text{C}$. Гистерезис фазового превращения ($A_S - M_F$) составляет 40°C . В результате первого этапа ковки (700°C, 4 прохода) точки превращения сместились влево и имеют следующие значения: $M_S = 312^\circ\text{C}$, $M_F = 244^\circ\text{C}$, $A_S = 260^\circ\text{C}$, $A_F = 352^\circ\text{C}$. После второго этапа ковки (500°C, 1 проход) характеристические температуры имеют значения: $M_S = 304^\circ\text{C}$, $M_F = 236^\circ\text{C}$, $A_S = 248^\circ\text{C}$, $A_F = 348^\circ\text{C}$. Ранее было показано, что ковка сплавов системы $Ni-Mn-Ga-Si$ приводит к смещению характеристических точек мартенситного превращения в область более низких температур на величину порядка 10°C [28, 29, 31]. В случае исследуемого сплава порядок величины смещения такой же. Смещение свидетельствует о том, что плотность дефектов все же выше, чем в литом состоянии сплава. Однако этого недостаточно для запуска процесса динамической рекристаллизации новых зерен в деформируемой структуре. Для точного ответа необходимо выполнить дополнительные исследования уровня внутренних напряжений литых и деформированных сплавов систем $Ni-Mn-Ga-Si$ и $Ni-Mn-Ga$ методом рентгено-структурного анализа.

Термическое расширение сплавов

Кривые температурной зависимости термического расширения исследуемого сплава представ-

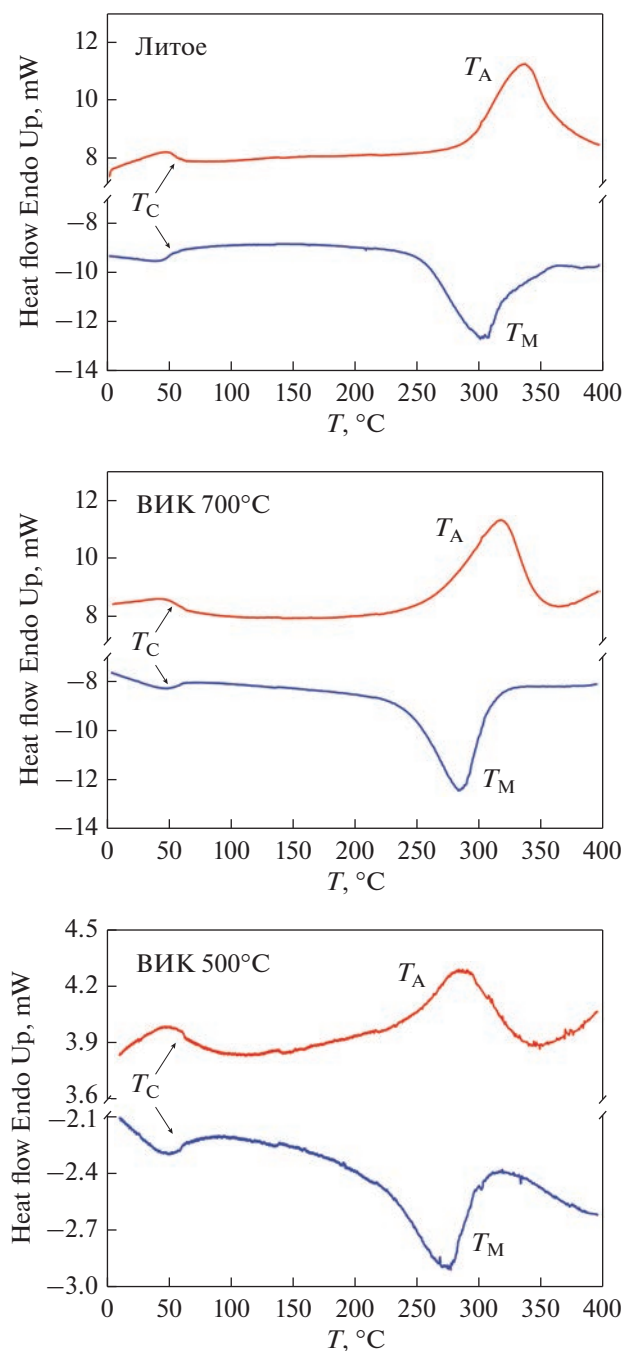


Рис. 2. Кривые дифференциально-сканирующей калориметрии сплава $\text{Ni}_{58}\text{Mn}_{18}\text{Ga}_{24}$ (сплав А) в литом и ковном состояниях.

лены для образцов, вырезанных в направлениях ОХ (рис. 3а). Для состояния после ВИК при 500°C это направление последней осадки образца. Как видно, в обоих случаях во всем интервале нагрева наблюдается только ангармоническое удлинение образца. Это должно свидетельствовать о формировании структуры в процессе мартенситного превращения с полностью изотропной ориентацией

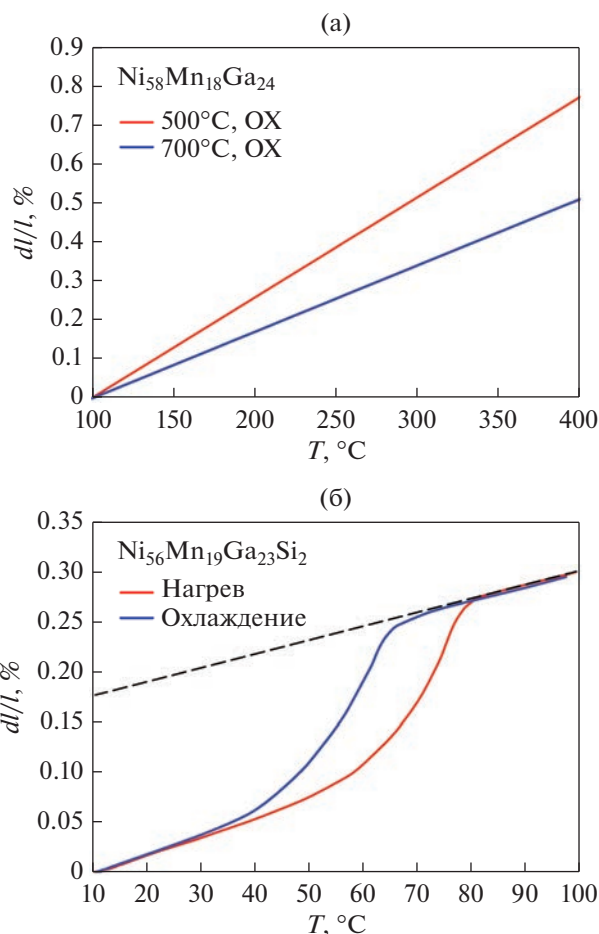


Рис. 3. Кривые термического расширения для кованных образцов: а – сплав $\text{Ni}_{58}\text{Mn}_{18}\text{Ga}_{24}$ (сплав А); б – сплав $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{19}\text{Ga}_{23}\text{Si}_2$ (сплав Б) вдоль направления последней осадки. Измерения выполнены в области мартенситного превращения для сплава А при нагреве образцов, для сплава Б при нагреве и охлаждении.

мартенситных двойников. Как показано нами ранее, именно формирование преимущественной ориентации мартенсита в образце приводит к скачкообразному изменению длины образца в процессе мартенситного превращения [32]. В свою очередь, текстура мартенсита может быть обусловлена наличием в образце поля высоких внутренних напряжений от группировки дислокаций с одинаковой преимущественной ориентацией, которые могут служить центрами зарождения кристаллов мартенсита и их роста в каком-то преимущественном направлении. Было показано, что при исследовании термического расширения в зависимости от направления последней осадки при ковке и направления измерения, образец сплава скачкообразно либо сокращается, либо удлиняется в процессе прямого мартенситного превращения. Для сравнения на рис. 3б представлены данные для деформированного сплава, ле-

гированного кремнием (сплав Б). Образец был вырезан длинной стороной вдоль направления последней осадки. Как видно, в процессе прямого мартенситного превращения наблюдается скачкообразное сокращения длины образца, которое обратимо при обратном мартенситном превращении. Наложение касательной к кривой в области аустенитной фазы показывает вклад мартенситного превращения в скачкообразное изменение длины, которое составляет 0.17%.

Как обсуждали выше, в сплаве Б наличие кремния привело к накоплению более высокой плотности дефектов, и, соответственно, высокого уровня внутренних напряжений, в деформированном состоянии, что подтверждается формированием структуры типа “ожерелье” в результате динамической рекристаллизации, локализованной по границам зерен.

Коэффициент линейного термического расширения (КЛТР) для исследуемого сплава А для образца в состоянии после двух этаповковки (направление измерения OX) больше, чем у образца в состоянии после первого этапаковки (направление измерения OX). Качественное сравнение наклона всех кривых рис. 3 показывает, что КЛТР образцов сплава А (500°C, OX) и сплава Б (700°C, вдоль последней осадки) близки по значению. Все это также свидетельствует о высоком уровне плотности дефектов в образце в данных состояниях.

Как известно, в рамках ангармонического приближения в зависимости от межатомного расстояния меняется их потенциальная энергия взаимодействия. В деформированном образце решетка находится в сжатом состоянии и присутствуют большие растягивающие внутренние напряжения. Таким образом, увеличение потенциала взаимодействия приводит к росту КЛТР.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Легирование сплавов системы Ni–Mn–Ga кремнием оказывает существенное влияние на процесс формирования структуры в результате обработки методом всесторонней изотермическойковки. В сплаве $Ni_{56}Mn_{19}Ga_{23}Si_2$ в результатековки при 700°C ($e \approx 3.19$) формируется структура “ожерелье”. В случае сплава $Ni_{58}Mn_{18}Ga_{24}$ ковка при этой же температуре ($e \approx 1.64$) не позволяет получить аналогичную структуру. Только снижение температуры деформации до 500°C ($e \approx 0.24$) на последнем этапе деформации способствует появлению на границе исходного зерна новых рекристаллизованных зерен. Однако их доля незначительна. По всей видимости, в случае сплавов с кремнием в процессе деформации при данной температуре происходит эффективное торможение

дислокаций на границе зерна и достижение плотности дефектов, необходимой для запуска механизма динамической рекристаллизации. В случае сплава без кремния для достижения данного уровня плотности дефектов необходимо значительное понижение температуры деформации, в данном случае до 500°C. Однако сравнительно небольшая по величине степень деформации при этой температуре ВИК не позволила развиваться процессу динамической рекристаллизации в полной мере. Недостаточный уровень плотности дефектов подтверждается отсутствием анизотропии термического расширения в области мартенситного превращения. Для окончательного установления эффекта влияния кремния на процесс формирования структуры типа “ожерелье” предполагается проведениековки с большим количеством проходов с целью увеличения суммарной степени деформации при температуре 500°C и ниже.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИПСМ РАН. Исследования выполнены на базе Центра коллективного пользования научным оборудованием Института проблем сверхпластичности металлов РАН “Структурные и физико-механические исследования материалов”.

Нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kamantsev A., Mashirov A., Dilmieva E., Zakharov D., Zhikharev A., Koledov V., Shavrov V., Irzhak F., Shelyakov A., Albertiti F. New Approaches to Manipulation of Microbiological Objects // Phys. Procedia. 2016. V. 82. P. 15–20.
2. Zhou Z., Wu P., Ma G., Yang B., Li Z., Zhou T., Wang D., Du Y. Large reversible magnetic-field-induced strain in a trained $Ni_{49.5}Mn_{28}Ga_{22.5}$ polycrystalline alloy // J. Alloys Compd. 2019. V. 792. P. 399–404.
3. Mendonca A.A., Jurado J.F., Stuard S.J., Silva L.E.L., Eslava G.G., Cohen L.F., Ghivelder L., Gomes A.M. Giant magnetic-field-induced strain in Ni_2MnGa -based polycrystal // J. Alloys Compd. 2018. V. 738. P. 509–514.
4. Gaitzsch U., Potschke M., Roth S., Rellinghaus B., Schultz L. A 1% magnetostrain in polycrystalline 5M Ni–Mn–Ga // Acta Mater. 2009. V. 57. I. 2. P. 365–370.
5. Родионов И.Д., Кошкидько Ю.С., Цвик Я., Кюитц А., Пандей С., Арял А., Дубенко И.С., Стадлер Ш., Али Н., Титов И.С., Блинов М., Прудникова М.В., Прудников В.Н., Ладеранта Э., Грановский А.Б. Магнитокалорический эффект в сплаве Гейслера $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ в слабых и сильных полях // Письма в ЖЭТФ. 2015. Т. 101. № 6. С. 419–423.
6. Алиев А.М., Батдалов А.Б., Ханов Л.Н., Маширов А.В., Дильмиева Э.Т., Коледов В.В., Шавров В.Г. Деградация магнитотермического эффекта в $Ni_{49.3}Mn_{40.4}In_{10.3}$ в циклических магнитных полях // ФТТ. 2020. Т. 62. № 5. С. 748–751.

7. Yang J., Li Z., Yang B., Yan H., Cong D., Zhao X., Zuo L. Effects of Co and Si co-doping on magnetostructural transformation and magnetocaloric effect in Ni–Mn–Sn based alloys // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 892. P. 162190.
8. Соколовский В.В., Мирошкина О.Н., Бучельников В.Д., Марченков В.В. Магнитокалорический эффект в металлах и сплавах // *ФММ.* 2022. Т. 123. № 4. С. 339–343.
9. Соколовский В.В., Мирошкина О.Н., Бучельников В.Д. Обзор современных теоретических методов исследования магнитокалорических материалов // *ФММ.* 2022. Т. 123. № 4. С. 344–402.
10. Wei L., Zhang X., Gan W., Ding C., Liu C., Geng L., Yan Y. Large rotating magnetocaloric effects in polycrystalline Ni–Mn–Ga alloys // *J. Alloys and Compd.* 2021. V. 874. I. 5. P. 159755.
11. Chen J., Lei L., Fang G. Elastocaloric cooling of shape memory alloys: A review // *Mater. Today Commun.* 2021. V. 28. P. 102706.
12. Feng Y., Gao J., Zhou M., Wang H. Giant elastocaloric effect induced by lower stress in Ni–Mn–In–Fe ferromagnetic shape memory alloys // *J. Magn. Magn. Mater.* 2022. V. 563. P. 169906.
13. Gui W., Qu Y., Cao Y., Zhao Y., Liu C., Zhou Q., Chen J., Liu Y. The effect of Tb substitution for Ni on microstructure, martensitic transformation and cyclic stability of elastocaloric effect in Ni–Mn–Sn magnetic shape memory alloys // *J. Mater. Research Technol.* 2022. V. 19. P. 4998–5007.
14. Zhu Y., Xuan H., Su J., Chen F., Zhang K., Han P., Qiao J. Large elastocaloric effect in as-cast Ni–Mn–Sn–Fe ferromagnetic shape memory alloys // *Phys. Lett. A.* 2022. V. 451. I. 5. P. 128374.
15. Everhart W., Newkirk J. Mechanical properties of Heusler alloys // *Heliyon.* 2019. V. 5. I. 5. P. e01578.
16. Пушин В.Г., Марченкова Е.Б., Королев А.В., Коуров Н.И., Белослудцева Е.С., Пушин А.В., Уксусников А.Н. Магнитоуправляемые термоупругие мартенситные превращения и свойства мелкозернистого сплава Ni₅₄Mn₂₁Ga₂₅ // *ФТТ.* 2017. Т. 59. № 7. С. 1297–1306.
17. Марченкова Е.Б., Пушин В.Г., Казанцев В.А., Королев А.В., Коуров Н.И., Пушин А.В. Особенности термоупругих мартенситных превращений и свойства ультрамелкозернистых сплавов Ni₅₄Mn₂₀Fe₁Ga₂₅, полученных закалкой из расплава // *ФММ.* 2018. Т. 119. № 10. С. 992–1001.
18. Dey S., Roy R.K., Mallick A.B., Mitra A., Panda A.K. Influence of rapid solidification on magnetostructural and magnetocaloric effect in Ni₅₃Mn₂₄Ga₂₃ alloy // *Materials Today Commun.* 2018. V. 17. P. 140–143.
19. Yang J., Li Z., Yang B., Yan H., Cong D., Zhao X., Zuo L. Strain manipulation of magnetocaloric effect in a Ni_{39.5}Co_{8.5}Mn₄₂Sn₁₀ melt-spun ribbon // *Scripta Mater.* 2023. V. 224. P. 115141.
20. Zhang Y., Ouyang J., Wang X., Tian Y., Ren Z. Magneto-structural transformations and magnetocaloric effect in the Heusler type Ni₄₈Cu₂Mn₃₆Sn_{14–x}Ti_x melt-spun ribbons // *Mater. Chem. Phys.* 2022. V. 290. P. 126527.
21. Pushin V., Korolyov A., Kuranova N., Marchenkova E., Ustyugov Y. New Metastable Baro- and Deformation-Induced Phases in Ferromagnetic Shape Memory Ni₃MnGa-Based Alloys // *Materials.* 2022. V. 15. I. 6. P. 2277.
22. Калетина Ю.В., Грешинова Е.Д., Калетин А.Ю. Эволюция структуры и свойств сплава Ni₄₇Mn₄₂In₁₁ после пластической деформации // *ФТТ.* 2019. Т. 61. № 11. С. 2204–2209.
23. Chulist R., Böhm A., Rybacki E., Lippmann T., Oertel C.G., Skrotzki W. Texture Evolution of HPT-Processed Ni₅₀Mn₂₉Ga₂₁ // *Mater. Sci. Forum.* 2011. V. 702–703. P. 169–172.
24. Chulist R., Skrotzki W., Oertel C.-G., Böhm A., Lippmann T., Rybacki E. Microstructure and texture in Ni₅₀Mn₂₉Ga₂₁ deformed by high-pressure torsion // *Scripta Mater.* 2010. V. 62. I. 9. P. 650–653.
25. Chulist R., Skrotzki W., Oertel C.-G., Böhm A., Brokmeier H.-G., Lippmann T. Cyclic fibre texture in hot extruded Ni₅₀Mn₂₉Ga₂₁ // *Intern. J. Mater. Research.* 2012. V. 103. I. 5. P. 575–579.
26. Wei L., Zhang X., Gan W., Ding C., Geng L. Hot extrusion approach to enhance the cyclic stability of elastocaloric effect in polycrystalline Ni–Mn–Ga alloys // *Scripta Mater.* 2019. V. 168. P. 28–32.
27. Wei L., Zhang X., Qian M., Cui X., Geng L., Sun J., Panina L.V., Peng H. Introducing equiaxed grains and texture into Ni–Mn–Ga alloys by hot extrusion for superplasticity // *Mater. & Design.* 2016. V. 112. P. 339–344.
28. Musabirov I.I., Safarov I.M., Galeyev D.D., Afonichev R.M., Gaifullin R.Y., Kalashnikov V.S., Dilmieva E.T., Koledov V.V., Taskaev S.V., Mulyukov R.R. Influence of multi-axial isothermal forging on the stability of martensitic transformation in a Heusler Ni–Mn–Ga alloy // *Trans. Indian. Inst. Met.* 2021. V. 74. P. 2481–2489.
29. Гайфуллин Р.Ю., Гаджиев А.Б., Алиев А.М., Таскаев С.В., Мусабиров И.И. Магнитокалорический эффект в сплаве Ni_{2.25}Mn_{0.75}Ga_{0.93}Si_{0.07} // *Радиотехника и электроника.* 2023. Т. 68. № 4. С. 346–352.
30. Musabirov I.I., Galeyev R.M., Safarov I.M. Thermal expansion anisotropy formed by extrusion for Ni_{2.26}Mn_{0.80}Ga_{0.89}Si_{0.05} alloy // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 514. P. 167160.
31. Мусабиров И.И., Сафаров И.М., Галеев Р.М., Афонищев Д.Д., Гайфуллин Р.Ю., Колецов В.В., Таскаев С.В., Мулюков Р.Р. Влияние деформации изотермической ковкой на мартенситное превращение в сплаве Гейслера системы Ni–Mn–Ga // *Челябинский физико-математический журн.* 2020. Т. 5. № 4–2. С. 601–611.
32. Мусабиров И.И., Мулюков Х.Я., Колецов В.В., Шафров В.Г. Термическое расширение сплава Ni_{2.08}Mn_{0.96}Ga_{0.96} // *Журн. техн. физики.* 2011. Т. 81. № 3. С. 108–111.

Influence of Si on the Structure and Martensitic Transformation in Deformed Ni–Mn–Ga Alloys

I. I. Musabirov^{1,*}, R. Yu. Gaifullin¹, I. M. Safarov¹, R. M. Galeev¹, D. D. Afonichev¹, K. K. Kirilyuk², V. V. Koledov³, A. V. Mashirov³, and R. R. Mulyukov¹

¹ *Institute for Metals Superplasticity Problems of the Russian Academy of Sciences (IMSP RAS), Ufa, Republic of Bashkortostan, 450001 Russia*

² *Ufa University of Science and Technology, Ufa, Republic of Bashkortostan, 450076 Russia*

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

*e-mail: irekmusabirov@mail.ru

Abstract—The studying the effect of multiaxial isothermal forging on the microstructure and martensitic transformation in the Ni₅₈Mn₁₈Ga₂₄ alloy is presented. Forging was carried out in two stages: stage 1 – forging at 700°C (4 passes, true degree of deformation $e \approx 1.64$), stage 2 – forging at 500°C (1 pass, $e \approx 0.24$). Forging led to the transformation of the original equiaxed grain structure. As a result of the 1st stage of processing, no new grains are formed. The new recrystallized grains are observed only after the 2nd stage of deformation, the proportion of which is very small. Apparently, the mechanism of fragmentation of the grain structure at the first stage is not triggered due to insufficient defect density at a deformation of 700°C. The characteristic temperatures of martensitic transformation are shifted to the low temperature region. The anharmonic change in the sample length is observed in the region of martensitic transformation for the both treated states. In general, this indicates a low level of defect density and internal stresses in the sample.

Keywords: Heusler alloy, Ni–Mn–Ga, forging, martensitic transformation, microstructure

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
И ДИФФУЗИЯ

УДК 538.955

ФАЗОВАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА
Ni–(Co)–Mn–Z (Z = Ga, In, Sb, Sn)© 2023 г. К. Р. Ерагер^{a, b, *}, В. В. Соколовский^{a, b}, В. Д. Бучельников^a,
А. Г. Гамзатов^b, А. М. Алиев^b^aЧелябинский государственный университет, ул. Бр. Кашириных, 129, Челябинск, 454001 Россия^bИнститут физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН, ул. М. Ярагского, 94, Махачкала, 367003 Россия

*e-mail: eragerk@rambler.ru

Поступила в редакцию 28.06.2023 г.

После доработки 10.08.2023 г.

Принята к публикации 14.08.2023 г.

Выполнены первопринципные исследования фазовой стабильности и устойчивости к сегрегации аустенитной и мартенситной фаз сплавов Гейслера $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1+y}\text{Z}_{1-y}$ ($x = 0, 0.25, 0.5$ и $y = 0, 0.25, 0.5, 0.75$; $Z = \text{Ga, In, Sb, Sn}$) с различным типом магнитного упорядочения. Среди всех рассмотренных соединений стабильность демонстрируют только сплавы $\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{MnGa}$ и Ni_2MnGa в кубической и тетрагональной структурах с ферромагнитным упорядочением, соответственно, а также Ni_2Mn_2 в тетрагональной структуре с шахматным и послойным антиферромагнитным упорядочением. Для данных составов показано наличие нулевой энергии выпуклой оболочки и отсутствие реакций с положительной энергией декомпозиции. Остальные соединения представляются метастабильными как ввиду наличия устойчивых реакций с отрицательной энергией декомпозиции, так и реакций распада с положительной энергией декомпозиции. Число реакций распада возрастает с ростом химического беспорядка, т.е. отклонения от стехиометрии.

Ключевые слова: сплавы Гейслера, вычисления из первых принципов, фазовая стабильность, сегрегация

DOI: 10.31857/S0015323023601186, **EDN:** XNOGIJ

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что легирование дополнительным элементом или отклонение от стехиометрического состава сплавов Гейслера X_2YZ может приводить к плавному или резкому изменению как магнитных, так и структурных фазовых переходов. В результате могут наблюдаться различные последовательности структурных фазовых превращений из слабомагнитного или высокомагнитного мартенсита в сильномагнитный или немагнитный аустенит. В окрестности данных фазовых переходов магнитные, электрические и теплофизические свойства проявляют яркие особенности поведения. Например, в серии сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($0.18 \leq x \leq 0.27$) наибольшее изменение магнитной энтропии $\Delta S_m = -29$ Дж/кг К (при изменении магнитного поля $\Delta\mu_0 H = 5$ Тл), наблюдается в нестехиометрическом составе $\text{Ni}_{2.20}\text{Mn}_{0.80}\text{Ga}$. Понижение ΔS_m в сплавах с большим избытком Ni ($0.22 \leq x \leq 0.27$), объясняется уменьшением как намагниченности насыщения, так и изменением полной энтропии при температуре мартенситного перехода [1].

Температуру Кюри и температуру мартенситного перехода (T_C и T_M) можно существенно изменить путем частичной замены Z элементов на Mn в системах Ni–Mn–Z ($Z = \text{Al, Ga, In, Sn}$ и Sb)

[2]. Температуру T_C также возможно контролировать за счет введения Co в подрешетку Ni в сплавах (Ni–Co)–Mn–Ga [3]. Легирование сплавов Co оказывает влияние на критические температуры и обменные взаимодействия в мартенситной и аустенитной фазах [4]. Авторы работы [5] показали, что изменение состава сплава $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Ga}_{50-y}$ ($5 < x < 13$ и $30 < y < 32$) влияет как на структурные, так и на магнитные переходы. Увеличение содержания Co расширяет область существования магнитного аустенита для некоторых составов [6, 7]. В системе $(\text{Ni}_{2.16-x}\text{Co}_x)\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ ($x = 0.03–0.09$) структурная стабильность и изменение температур превращения вызывают изменение электронной плотности на уровне Ферми за счет наличия Co в подрешетке Ni [8]. Авторы работы [9] получили фазовую диаграмму сплавов Гейслера $\text{Ni}_{55-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{25}$ с постепенным увеличением концентрации Co в интервале $0 \leq x \leq 18$ ат. %. Отмечено, что с возрастанием содержания Co уменьшается T_M . Важным результатом этих исследований является то, что для критической концентрации Co $x \approx 10$ ат. % мартенситная фаза становится неустойчивой что приводит к возникновению фазы ферромагнитного деформационного стекла, сочетающей в себе близкодействующее деформационное и дальноедействующее магнитное упорядоче-

ние. Дальнейшие исследования показывают, что легирование Со действует как дефект на узлах Ni и снижает стабильность мартенситной фазы [9].

При проведении теоретических исследований с целью предсказания новых структур и присутствующих им свойств важно принимать во внимание вероятность возникновения сегрегации в сплавах на отдельные компоненты и примеси, влияющей на конечный химический состав в процессе эксперимента. Авторы работы [10] сообщили о том, что в зависимости от режима термообработки соединение $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ с избытком Mn становится неустойчивым и распадается на компоненты. Недавние экспериментальные исследования [11–14] также показали, что сплавы $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{Z}_5$ ($\text{Z} = \text{Sn}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) с избыточным содержанием Mn нестабильны и распадаются на две фазы: ферромагнитную (ФМ) кубическую $L2_1$ фазу $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Z}_{25}$ и антиферромагнитную (АФМ) тетрагональную $L1_0$ фазу $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ при температуре отжига около $\sim 650\text{--}800\text{ K}$. Это приводит к разрыву смешиваемости на фазовой диаграмме. Фазовое расслоение обогащенных марганцем составов Ni–Mn–(In, Ga, Al) в двухфазный композит может происходить и после отжига при 650 K в магнитном поле около 1 Тл .

Исследования из первых принципов [15] предсказывают возможность мартенситных фазовых переходов из кубической $L2_1$ -структуры в тетрагональную $L1_0$ -сплавов Ni–Mn–Sn(In), легированных Со. В работе [16] проведено теоретическое исследование фазовой диаграммы сплавов Ni–Co–Mn–Sn с различным типом магнитных упорядочений. Показано, что легирование Со не влияет на стабилизацию ферромагнитной аустенитной фазы сплава $\text{Ni}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{1.75}\text{Sn}_{0.25}$ относительно мартенситной фазы с послойным упорядочением магнитных моментов. В работе [17] представлены первопринципные вычисления энергии образования Ni–Mn–Ga сплавов, демонстрирующие структурную нестабильность композиций при легировании Со в позиции Ni. Разница в энергии основного состояния между парамагнитным (ПМ) и ФМ аустенитом указывает на увеличение T_C с увеличением содержания Со. Авторы работы [18] показали, что легирование Со в подрешетку Ni для сплавов Ni–Mn–Ga снижает отношение c/a немодулированного мартенсита (НМ), но одновременно увеличивает стабильность кубической фазы по отношению к фазе НМ.

Первопринципные исследования вопросов устойчивости к сегрегации для широкого спектра сплавов Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}(\text{In}, \text{Sn}, \text{Ga}, \text{Al})_{1-x}$, $\text{Mn}_2\text{Ni}_{1+x}(\text{Ga}, \text{Al})_{1-x}$ и $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ представлены в работе [19, 20]. Показано, что сплавы $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}(\text{In}, \text{Sn}, \text{Al})_{1-x}$ являются неустойчивыми во всем диапазоне концентраций и склонными к распаду на ФМ $L2_1$ -кубическую фазу $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Z}_{25}$ и АФМ $L1_0$ -тетрагональную фазу $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$. Спла-

вы $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Ga}_{1-x}$ и $\text{Mn}_2\text{Ni}_{1+x}(\text{Ga}, \text{Al})_{1-x}$ стабильны в узком диапазоне концентраций вблизи стехиометрии X_2YZ . Авторы обнаружили, что ФМ $L1_0$ -тетрагональная фаза $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ стабильна по отношению к распаду в диапазоне концентраций $0 < x < 0.6$. В работе [21] проведено исследование возможной сегрегации в четырехкомпонентных сплавах $\text{Ni}_{43.75}\text{Co}_{6.25}\text{Mn}_{43.75}(\text{In}, \text{Sn})_{6.25}$. Для состава $\text{Ni}_{43.75}\text{Co}_{6.25}\text{Mn}_{43.75}\text{In}_{6.25}$ предсказана высокая вероятность стабильности рассмотренных структур как в аустенитной, так и в мартенситной фазах. Для $\text{Ni}_{43.75}\text{Co}_{6.25}\text{Mn}_{43.75}\text{Sn}_{6.25}$ мартенситная фаза метастабильна, аустенитная фаза является неустойчивой и распадается на стабильные компоненты. Авторами [20, 22] впервые предсказана устойчивость к сегрегации сплава Ni_2Mn_2 с послойным упорядочением магнитных моментов.

Таким образом, вопросы фазовой стабильности и устойчивости интерметаллических соединений представляют прикладной и фундаментальный интерес, связанный с синтезом однородных сплавов с улучшенными физико-механическими характеристиками. В связи с этим, исследование тенденций распада сплавов Гейслера Ni–Mn–Z на стабильные компоненты является актуальной задачей. В данной работе представлены первопринципные исследования фазовой стабильности и устойчивости к сегрегации широкого спектра сплавов Гейслера на основе $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1+y}\text{Z}_{1-y}$ ($x = 0, 0.25, 0.5$ и $y = 0, 0.25, 0.5, 0.75$; $\text{Z} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sb}, \text{Sn}$).

ДЕТАЛИ И МЕТОДОЛОГИЯ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности, реализованной в программном пакете VASP [23, 24] в приближении функционала PBE [25]. Кристаллическая структура аустенитной фазы задана 16-ти атомной кубической ячейкой пространственной группы симметрии № 225 с упорядочением магнитных моментов как в шахматном порядке, так и послойном с ферро- и ферримагнитным упорядочением (ФМ и ФиМ соответственно). При изменении концентрации рассматриваемых композиций, атомы избыточного Mn помещали в подрешетку Z-элемента. Для составов с концентрацией Mn более $\sim 37.5\text{ ат. \%}$, производили перебор всевозможного атомного окружения для атомов Mn на узлах Z с использованием 32-х атомной суперячейки для устранения дефекта “бесконечной” плоскости атомов Mn [26].

Энергия обрезки составляла 560 эВ , параметр сходимости — 10^{-7} эВ/атом . Интегрирование зоны Бриллюэна реализовано на Г-центрированной k -сетке с плотностью ~ 5000 точек на атом обратной решетки. Геометрическая оптимизация кристаллических структур аустенитной и мартенситной фаз выполнена в рамках ионной релакса-

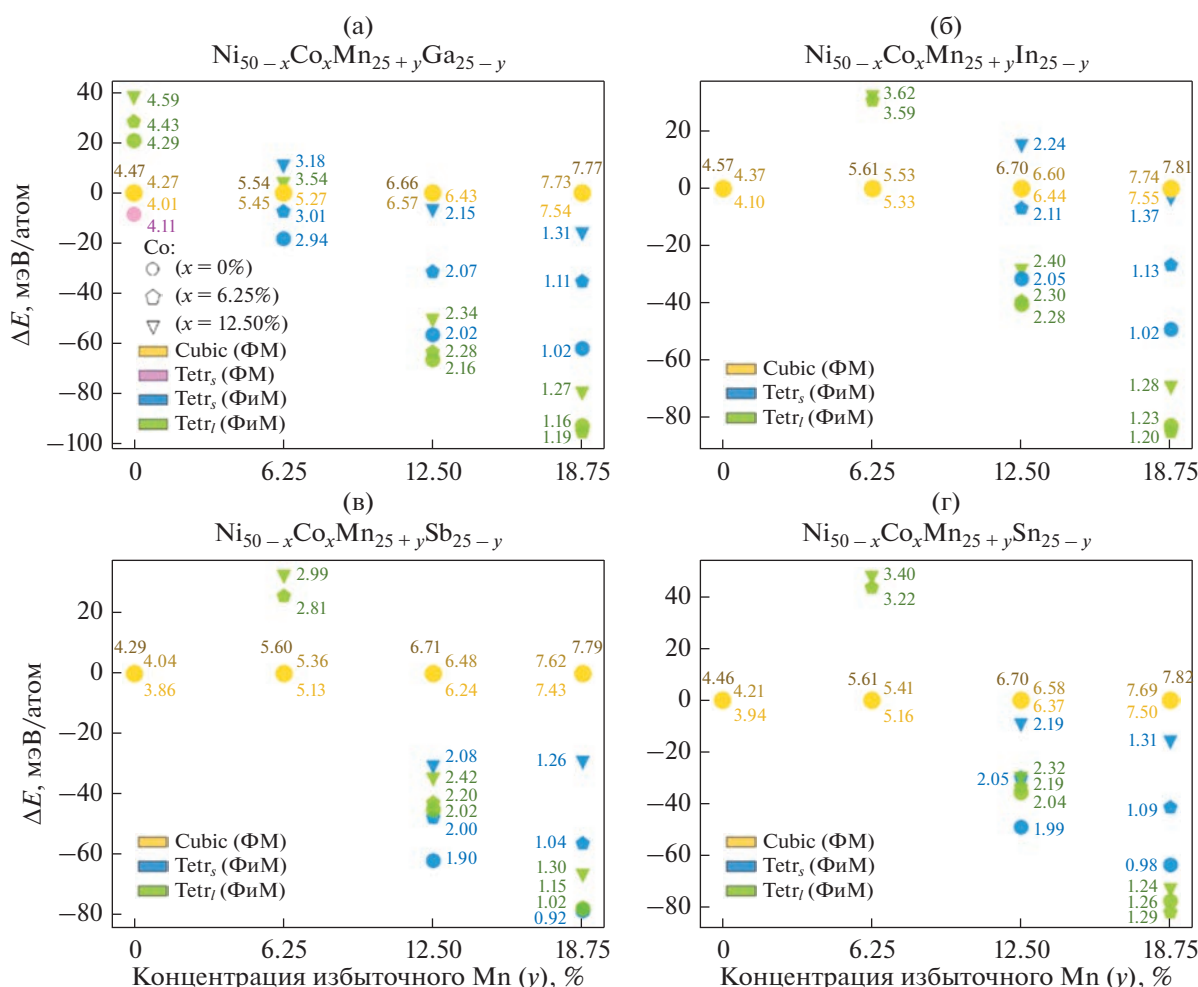


Рис. 1. Зависимость энергии основного состояния, нормированной на кубическую ФМ-фазу (ΔE) всех рассматриваемых композиций $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{25+y}\text{Z}_{25-y}$ ($x = 0, 6.25, 12.5$ ат. % и $y = 0, 6.25, 12.5, 18.75$ ат. %; $Z = \text{Ga, In, Sb, Sn}$) для тетрагональных фаз шахматного (Tetr_s) и послойного (Tetr_l) магнитного упорядочения. Числовыми значениями с соответствующими магнитными конфигурациями цветами обозначены магнитные моменты в $\mu_B/\text{ф.е.}$, усиление градиента желтого соответствует увеличению концентрации Co от 0 до 12.5%. Легенда на рис. 1а соответствует концентрации Co и справедлива для всех представленных данных.

ции в два этапа: релаксация с изменением объема ячейки и с изменением позиций ионов.

Анализ устойчивости к сегрегации сплавов проводили путем расчета энергии декомпозиции E_{dec} всех рассматриваемых соединений по формуле:

$$E_{\text{dec}} = E_{\text{tot}} - \sum_i^N E_i^{\text{Stable}},$$

где E_{tot} — полная энергия сплава, E_i^{Stable} — энергия всех вероятных стабильных компонентов распада в собственной кристаллической структуре, N — число компонентов распада. Список стабильных бинарных соединений был взят из базы данных “The Materials project” [27] и AFLOW [28–30]. Отрицательное значение энергии декомпозиции указывает на устойчивость соединения, положитель-

ное — на нестабильность, реакции с E_{dec} от -5 до 5 мэВ расценивали как метастабильные.

Энергию над выпуклой оболочкой (ΔE_{hull}) вычисляли как разницу между наименьшей энергией формирования устойчивых соединений (E_{conv}) и энергией распада (E_{form}) сплава, где энергия формирования есть разница между полной энергией сплава и суммой энергий составляющих его простых компонентов (Ni, Co, Mn, $Z = \text{Ga, In, Sb, Sn}$). Нулевая энергия выпуклой оболочки говорит о том, что рассматриваемый сплав устойчив и является компонентом, образующим поверхность фазового пространства:

$$\Delta E_{\text{hull}} = E_{\text{conv}} - E_{\text{form}}.$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты расчетов энергии основного состояния приведены на рис. 1. Показана разница

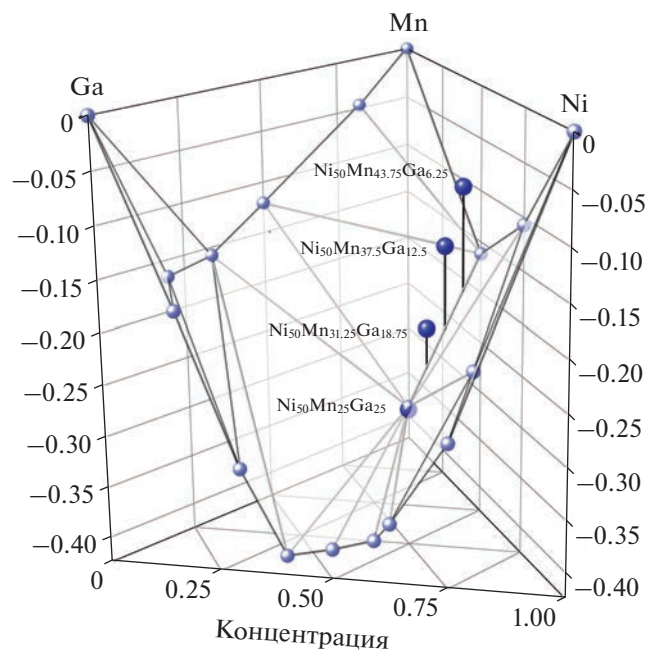


Рис. 2. Выпуклая оболочка фазового пространства Ni–Mn–Ga. Точками указаны мартенситные фазы сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25+y}\text{Ga}_{25-y}$ ($y = 0, 6.25, 12.5, 18.75$ ат. %). Прямая линия от точек до поверхности есть ΔE_{hull} .

энергий ΔE между тетрагональными $L1_0$ структурами с послойным (Tetr_l) и шахматным (Tetr_s) ФМ упорядочением и ФМ кубической $L2_1$ структурой сплавов $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{25+y}\text{Zr}_{25-y}$ в зависимости от содержания Mn и Co. Для начала рассмотрим результаты для $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25+y}\text{Zr}_{25-y}$. Из рисунка видно, что в случае стехиометрических составов ($y = 0$), ФМ тетрагональная фаза наблюдается только в $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$, тогда как для остальных соединений ФМ тетрагональная фаза возникает при содержании избыточного Mn $y \geq 37.5$ ат. %. Отклонение от стехиометрии приводит к увеличению ΔE , указывая на стабильность тетрагональной фазы, при этом энергетически выгодной становится структура Tetr_l . Схожие результаты были получены ранее в работе [19].

Легирование Co на узлах Ni до ~ 12.5 ат. % приводит к существенному уменьшению ΔE между ФМ Tetr_s фазой и ФМ кубической фазой, особенно с ростом содержания избыточного Mn. Можно полагать, что в конечном итоге, при увеличении x более 12.5 ат. % будет наблюдаться неустойчивость ФМ Tetr_s структуры по отношению к кубической структуре. Однако ΔE между ФМ Tetr_l структурой с послойным магнитным упорядочением и ФМ кубической структурой слабо зависит от содержания Co.

Например, для соединений $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{43.75}\text{Zr}_{6.25}$ ($x = 6.25$ и 12.5 ат. %) ΔE составляет ≈ 70 мэВ/атом. Схожее значение было получено ранее для систе-

мы Ni–Co–Mn–Sn [16]. Тем не менее, рост концентрации Co приводит к уменьшению ΔE примерно на 10 мэВ/атом между составами с $x = 0$ и 12.5 ат. % при фиксированном содержании Mn.

На рис. 2 представлена поверхность выпуклой оболочки фазового пространства для Ni–Mn–Ga сплавов, составленная из 18 стабильных компонентов вероятностного распада. Сплав Ni_2MnGa в ФМ тетрагональной фазе обладает нулевой энергией выпуклой оболочки и является компонентом, образующим поверхность. Отклонение от стехиометрии приводит к увеличению E_{dec} рассматриваемых соединений относительно энергии на поверхности, что указывает на снижение степени их стабильности.

Анализ устойчивости сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25+y}\text{Zr}_{25-y}$ к сегрегации показывает, что сплавы с увеличением содержания избыточного Mn становятся менее устойчивыми к распаду на стабильные компоненты (рис. 3), при этом число реакций с положительной E_{dec} растет. Это объясняется тем, что отклонение от стехиометрии является химическим дефектом кристаллической структуры, и с увеличением концентрации легирующих элементов растет значение E_{dec} .

В свою очередь рост E_{dec} приводит к снижению фазовой стабильности и сложности получения однородного фазового состава в процессе синтеза. Однако для каждого состава возможны реакции распада с энергией, лежащей в интервале $0 < E_{\text{dec}} < 5$ мэВ/атом, что указывает на метастабильность соединений. Отметим, что полное отсутствие нестабильных реакций предполагаемого распада указывает на устойчивость соединения к сегрегации.

В целом, из рис. 3 видно, что с увеличением концентрации Mn возрастает ΔE_{hull} для кубической и тетрагональной (Tetr_s) структур $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25+y}\text{Zr}_{25-y}$. Напротив, тетрагональная Tetr_l фаза демонстрирует обратную зависимость. Энергия над выпуклой оболочкой уменьшается с увеличением содержания избыточного Mn вплоть до 0 мэВ/атом для АФМ тетрагональной композиции Ni_2Mn_2 . Последнее свидетельствует о том, что бинарный сплав является компонентом, образующим выпуклую поверхность фазового пространства.

Далее рассмотрим влияние легирования Co 6.25 и 12.5% (рис. 4, 5) на фазовую устойчивость соединений. Из рис. 5а следует, что сплав $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{MnGa}$ в кубической фазе обладает нулевой энергией ΔE_{hull} как в случае Ni_2MnGa , так и Ni–Mn в тетрагональной фазе. Для данного состава наблюдается максимальное количество стабильных реакций по отношению к распаду на компоненты. Положительное значение ΔE_{hull} и наличие не стабильных реакций распада в тетра-

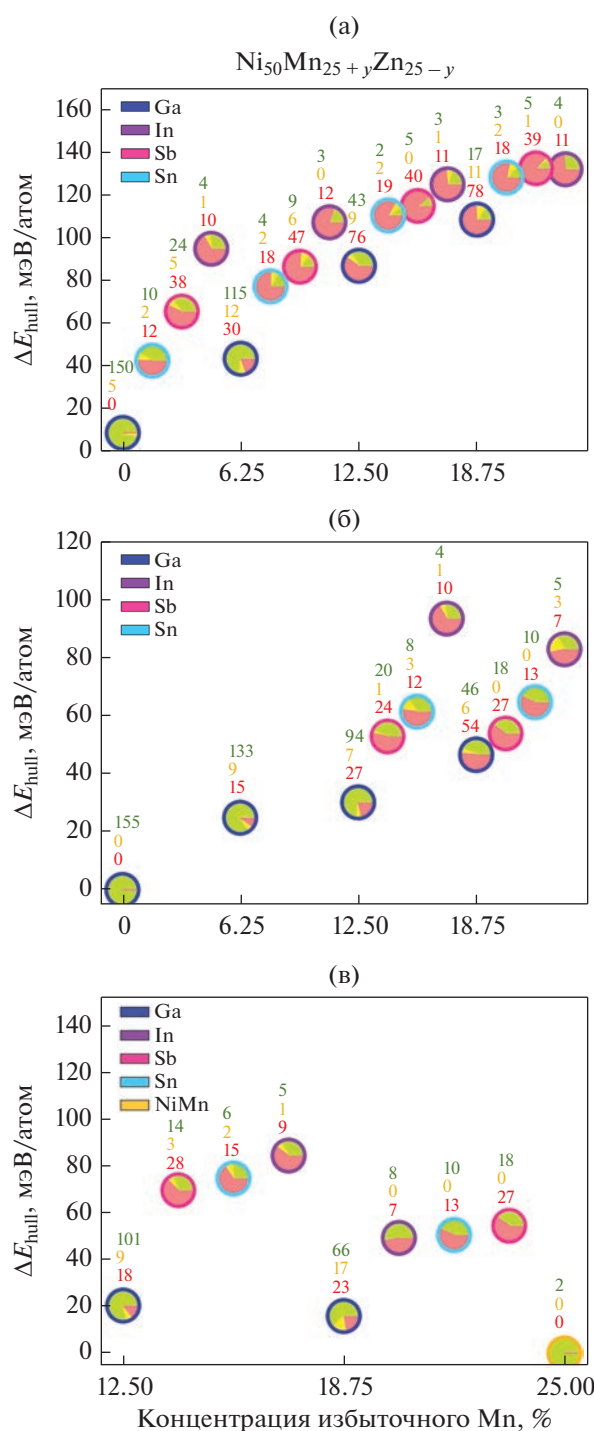


Рис. 3. Энергии над выпуклой оболочкой сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25+y}\text{Zn}_{25-y}$ ($y = 0, 6.25, 12.5, 18.75$ ат. %; $Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sb}, \text{Sn}$) для: (а) кубической и тетрагональных (б) Tetr_s и (в) Tetr_l структур. Цветными секторами (зеленый, желтый, красный) обозначена доля стабильных, метастабильных и нестабильных реакций распада соответственно.

гональных фазах (рис. 5б, 5в) объясняется дестабилизацией мартенситной фазы за счет увеличения концентрации Co.

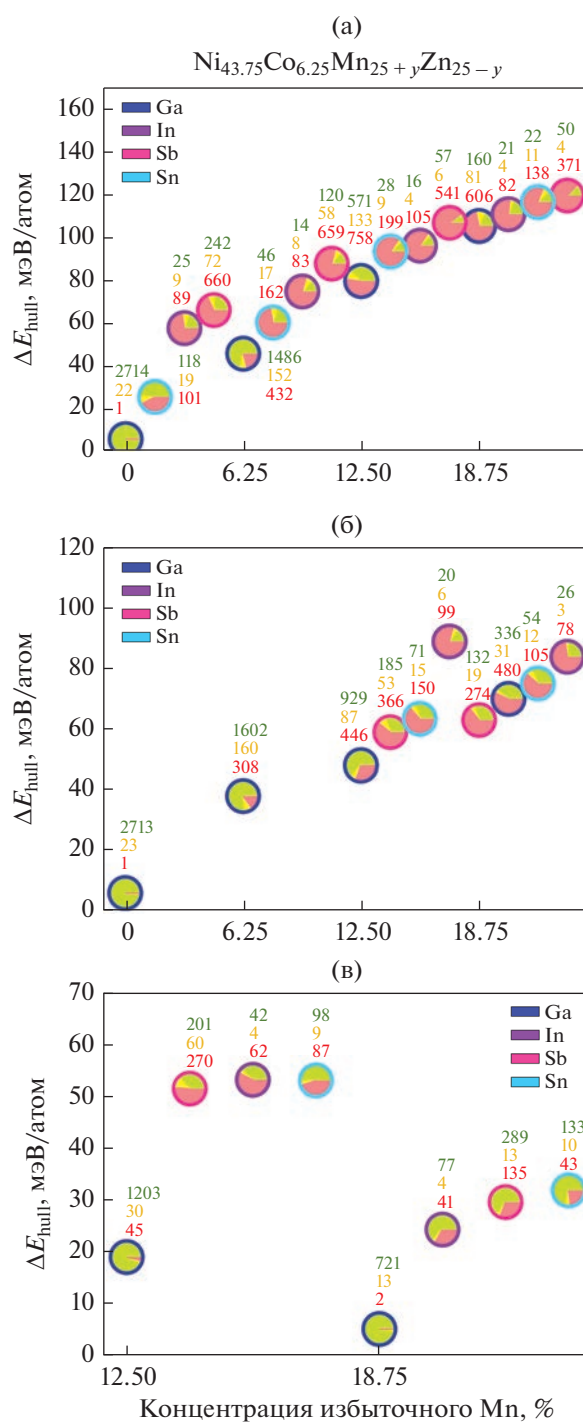


Рис. 4. Энергии над выпуклой оболочкой сплавов $\text{Ni}_{43.75}\text{Co}_{6.25}\text{Mn}_{25+y}\text{Zn}_{25-y}$ ($y = 0, 6.25, 12.5$ и 18.75 ат. %; $Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sb}, \text{Sn}$) для: (а) кубической и тетрагональных (б) Tetr_s и (в) Tetr_l структур. Цветными секторами (зеленый, желтый, красный) обозначена доля стабильных, метастабильных и нестабильных реакций распада соответственно.

Таким образом, сплав $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{MnGa}$, как и вышеперечисленные Ni_2MnGa и Ni-Mn , является компонентом поверхности выпуклой оболоч-

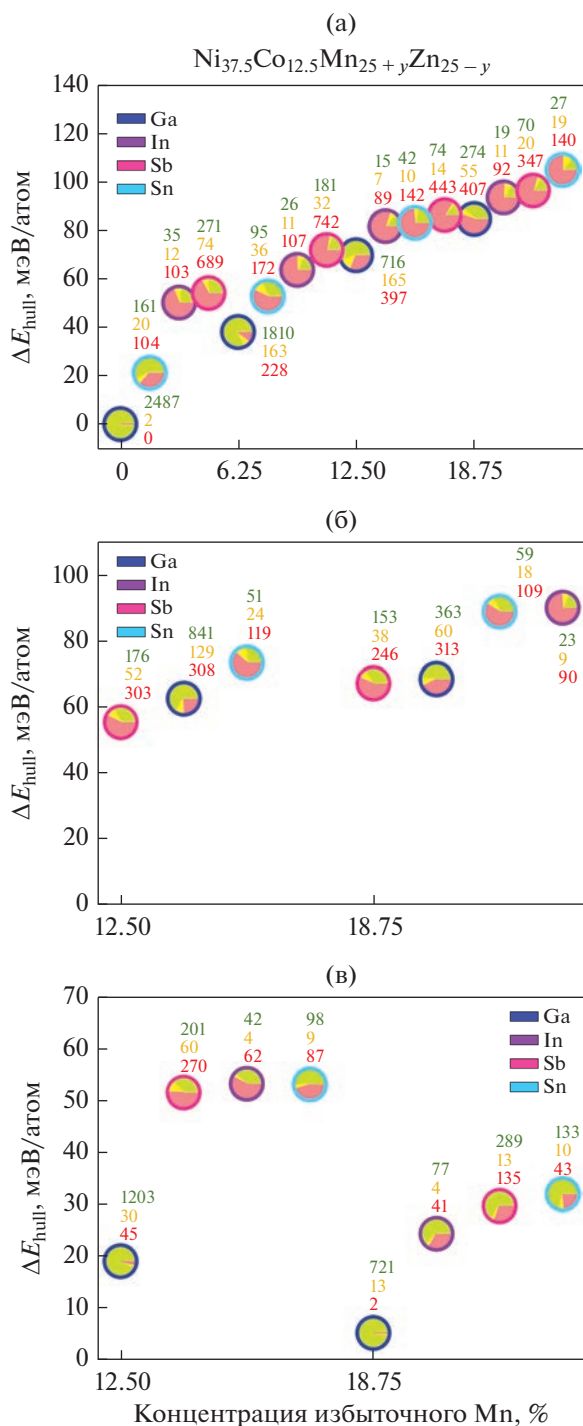


Рис. 5. Энергии над выпуклой оболочкой сплавов $\text{Ni}_{37.5}\text{Co}_{12.5}\text{Mn}_{25+y}\text{Zn}_{25-y}$ ($y = 0, 6.25, 12.5$ и 18.75 ат. %; $Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sb}, \text{Sn}$) для: (а) кубической и тетрагональных (б) Tetr_s и (в) Tetr_l структур. Цветными секторами (зеленый, желтый, красный) обозначена доля стабильных, метастабильных и нестабильных реакций распада соответственно.

ки фазового пространства. Стоит также отметить, что для состава $\text{Ni}_{43.75}\text{Co}_{6.25}\text{MnGa}$ в кубической и тетрагональной (Tetr_s) фазах (рис. 4а, 4б) возможна лишь одна реакция распада из 2737 возможных ($\Delta E_{\text{hull}} \approx 5.34$ и 5.77 мэВ/атом соответственно), что также говорит о максимальной степени его стабильности по сравнению с остальными соединениями.

В целом, для остальных соединений $\text{Ni-Co-Mn-(Ga, In, Sb, Sn)}$ можно видеть схожий характер поведения энергии ΔE_{hull} с ростом содержания Co и Mn. Значения ΔE_{hull} возрастают до 100 мэВ/атом для ФМ кубической и ФМ тетрагональной (Tetr_s) фаз, тогда как для ФМ тетрагональной (Tetr_l) фазы наблюдаются примерно в два раза меньшие значения ΔE_{hull} , что обусловлено большей внутренней энергией (см. рис. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты расчетов фазовой стабильности сплавов Гейслера $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1+y}\text{Z}_{1-y}$ ($x = 0, 0.25, 0.5$ и $y = 0, 0.25, 0.5, 0.75$; $Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sb}, \text{Sn}$) для шахматного и послойного магнитного упорядочения. Показано, что легирование Co увеличивает стабильность кубической фазы по отношению к тетрагональной с шахматным упорядочением магнитных моментов. Тетрагональные сплавы с послойным упорядочением в основном состоянии при любых концентрациях Co являются более энергетически выгодными относительно тетрагональной структуры с шахматным упорядочением для составов $\text{Ni-Co-Mn-Ga(In,Sn)}$ с избытком атомов Mn ~ 12.5 и 18.75 ат. %.

Результаты расчета энергии выпуклой оболочки фазового пространства предсказывают возможную метастабильность всех рассматриваемых конфигураций, т.е. возможность их синтеза при нормальных условиях, а также стабильность ферромагнитных сплавов $\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{MnGa}$ и Ni_2MnGa в кубической структуре и тетрагональной фазе соответственно и антиферромагнитного сплава Ni-Mn в тетрагональной структуре с шахматным и послойным упорядочением магнитных моментов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках госзадания № 075-01493-23-00 (структуры $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1+y}\text{Z}_{1-y}$, $Z = \text{Ga}, \text{In}$) и Российского научного фонда (проект № 22-19-00610 <https://rscf.ru/project/22-19-00610/>, ФГБУН Дагестанский федеральный исследовательский центр Российской академии наук, Республика Дагестан) (структуры $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1+y}\text{Z}_{1-y}$, $Z = \text{Sb}, \text{Sn}$). К.Р. Ерагер выражает благодарность фонду поддержки молодых ученых ФГБОУ ВО «ЧелГУ».

Нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khovaylo V.V., Skokov K.P., Taskaev S.V., Karpenkov D.Yu., Dilmieva E.T., Koledov V.V., Koshkid'ko Yu.S., Shavrov V.G., Buchelnikov V.D., Sokolovskiy V.V., Bobrovskiy I., Dyakonov A., Ratnamala Chatterjee, Vasiliev A.N. Magnetocaloric properties of $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ with coupled magnetocrystal phase transition // J. of Appl. Phys. 2020. V. 127. № 17. P. 173903.
2. Kanomato T., Shirakawa K., Kaneko T. Effect of hydrostatic pressure on the Curie temperature of the Heusler alloys Ni_2MnZ ($Z = \text{Al, Ga, In, Sn}$ and Sb) // J. Magn. Magn. Mater. 1987. V. 65. № 1. P. 76.
3. Khovailo V., Chernenko V.A., Cherechukin A., Takagi T., Abe T. An efficient control of Curie temperature T_C in Ni–Mn–Ga alloys // J. Magn. Magn. Mater. 2004. V. 272. P. 2067.
4. Albertini F., Fabbri S., Paoluzi A., Kamarad J., Arnold Z., Righi L., Solzi M., Porcari G., Pernechele C., Serrate D., Algarabel P. Reverse magnetocrystal transitions by Co and In doping NiMnGa alloys: Structural, magnetic, and magnetoelastic properties // Mater. Sci. Forum. 2011. V. 684. P. 151.
5. Fabbri S., Albertini F., Paoluzi A., Bolzoni F., Cabassi R., Solzi M., Righi L., Calestani G. Reverse magnetocrystal transformation in Co-doped NiMnGa multifunctional alloys // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 95. № 2. P. 022508.
6. Yu S.Y., Cao Z.X., Ma L., Liu G.D., Chen J.L., Wu G.H., Zhang B., Zhang X.X. Realization of magnetic field-induced reversible martensitic transformation in NiCoMnGa alloys // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. P. 102507.
7. Ma L., Zhang H.W., Yu S.Y., Zhu Z.Y., Chen J.L., Wu G.H., Liu H.Y., Qu J.P., Li Y.X. Magnetic-field-induced martensitic transformation in MnNiGa : Co alloys // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 032509.
8. Khovailo V., Abe T., Koledov V., Matsumoto M., Nakamura H., Note R., Ohtsuka M., Shavrov V.G., Takagi T. Influence of Fe and Co on phase transitions in Ni–Mn–Ga alloys // Mater. Trans. 2003. V. 44. P. 2509.
9. Wang Y., Huang C., Gso J., Yang S., Ding X., Song X., Ren X. Evidence for ferromagnetic strain glass in Ni–Co–Mn–Ga Heusler alloy system // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. P. 101913.
10. Yuhasz W.M., Schlagel D.L., Xing Q., Dennis K.W., McCallum R.W., Lograsso T.A. Influence of annealing and phase decomposition on the magnetocrystal transitions in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. № 07A921.
11. Krenke T., Çakir A., Scheibel F., Acet M., Farle M. Magnetic proximity effect and shell-ferromagnetism in metastable $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{Ga}_5$ // J. Appl. Phys. 2016. V. 120. P. 243904.
12. Çakir A., Acet M., Farle M. Shell-ferromagnetism of nano-Heuslers generated by segregation under magnetic field // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 28931.
13. Çakir A., Acet M. Shell-ferromagnetism in Ni–Mn-based Heuslers in view of ductile Ni–Mn–Al // AIP Adv. 2017. V. 7. P. 056424.
14. Çakir A., Acet M., Wiedwald U., Krenke T., Farle M. Shell-ferromagnetic precipitation in martensitic off-stoichiometric Ni–Mn–In Heusler alloys produced by temper-annealing under magnetic field // Acta Mater. 2017. V. 127. P. 117.
15. Бучельников В.Д., Соколовский В.В., Мирошкина О.Н., Байгутлин Д.Р., Загребин М.А. Фазовые превращения в сплавах $\text{Ni}(\text{Co})\text{--Mn}(\text{Cr, C})\text{--}(\text{In, Sn})$: исследование из первых принципов // ФММ. 2020. Т. 121. № 3. С. 202–209.
16. Grünebohm A., Herper H.C., Entel P. On the rich magnetic phase diagram of (Ni, Co)–Mn–Sn Heusler alloys // J. Phys. D: Appl. Phys. 2016. V. 49. № 39. P. 395001.
17. Bai J., Raulot J.M., Zhang Y., Esling C., Zhao X., Zuo L. The effects of alloying element Co on Ni–Mn–Ga ferromagnetic shape memory alloys from first-principles calculations // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. № 16. P. 164103.
18. Zelený M., Sozinov A., Straka L., Björkman T., Niemiinen R.M. First-principles study of Co- and Cu-doped Ni_2MnGa along the tetragonal deformation path // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. № 18. P. 184103.
19. Sokolovskiy V.V., Gruner M.E., Entel P., Acet M., Çakir A., Baigutlin D.R., Buchelnikov V.D. Segregation tendency of Heusler alloys // Phys. Rev. Materials. 2019. V. 3. № 8. P. 084413.
20. Erager K.R., Baigutlin D.R., Sokolovskiy V.V., Buchelnikov V.D. Exchange correlation effects in modulated martensitic structures of the Mn_2NiGa Alloy // Phys. Met. Metal. 2022. V. 123. № 4. P. 375–380.
21. Erager K. R., Sokolovskiy V. V., Buchelnikov V. D. Ab initio study of the phase stability of modulated structures in Co-doped Ni–Mn–In (Sn) Heusler alloys // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2022. V. 1213. № 1. P. 012008.
22. Ерагер К.Р., Соколовский В.В., Бучельников В.Д. Первопринципные исследования тенденции к сегрегации в сплавах Гейслера $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sb}_{1-x}$ с различным атомным упорядочением // Физика твердого тела. 2021. Т. 63. № 11. С. 1732–1738.
23. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 11169.
24. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 1758.
25. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. B. 1996. V. 77. P. 3865.
26. Siewert M. Electronic, magnetic and thermodynamic properties of magnetic shape memory alloys from first principles. Ph.D. Thesis. 2012. University of Duisburg-Essen.
27. Jain A., Ong S.P., Hautier G., Chen W., Richards W.D., Dacek S., Cholia S., Gunter D., Skinner D., Ceder G., Persson K.A. Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation // APL Mater. 2013. V. 1. P. 011002.

28. Mehl M.J., Hicks D., Toher C., Levy O., Hanson R.M., Hart G.L.W., Curtarolo S. The AFLOW Library of Crystallographic Prototypes: Part 1 // *Comp. Mat. Sci.* 2017. V. 13. P. 1–828.
29. Hicks D., Mehl M.J., Gossett E., Toher C., Levy O., Hanson R.M., Hart G.L.W., Curtarolo S. The AFLOW Library of Crystallographic Prototypes: Part 2 // *Comp. Mat. Sci.* 2019. V. 161. P. 1–1011.
30. Hicks D., Mehl M.J., Esters M., Oses C., Levy O., Hart G.L.W., Toher C., Curtarolo S. The AFLOW Library of Crystallographic Prototypes: Part 3 // *Comp. Mat. Sci.* 2021. V. 199. P. 110450.

Phase Stability of Ni–(Co)–Mn–Z (Z = Ga, In, Sb, Sn) Heusler Alloys

K. R. Erager^{1, 2, *}, V. V. Sokolovskiy^{1, 2}, V. D. Buchelnikov¹, A. G. Gamzatov², and A. M. Aliev²

¹ Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, 454001 Russia

² Amirkhanov Institute of Physics DFRC RAS, Makhachkala, Republic of Dagestan, 367003 Russia

*e-mail: eragerk@rambler.ru

Abstract—This work is devoted to the first-principle studies of phase stability and segregation stability of austenitic and martensitic phases of Heusler alloys $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1+y}\text{Z}_{1-y}$ ($x = 0, 0.25, 0.5$ and $y = 0, 0.25, 0.5, 0.75$; $Z = \text{Ga, In, Sb, Sn}$) with different types of magnetic ordering. Among all the considered compounds, only alloys $\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{MnGa}$ and Ni_2MnGa in cubic and tetragonal structures with ferromagnetic ordering, respectively, as well as Ni_2Mn_2 in tetragonal structure with staggered and layer-by-layer antiferromagnetic ordering demonstrate stability. For these compositions, the presence of zero convex hull energy and the absence of reactions with positive decomposition energy are shown. The remaining compounds appear to be metastable both due to the presence of stable reactions with negative decomposition energy and decay reactions with positive decomposition energy. The number of decay reactions increases with increasing chemical disorder, i.e., deviation from stoichiometry.

Keywords: Heusler alloys, ab initio calculations, phase stability, segregation