

PACS: 66.40.gd, 75.30.sg

В.И. Вальков<sup>1</sup>, А.В. Головчан<sup>1,2</sup>

БАРИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГИГАНТСКОГО  
МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В СИСТЕМАХ  
С СИЛЬНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ МАГНИТНОГО  
И СТРУКТУРНОГО ПАРАМЕТРОВ ПОРЯДКА

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

<sup>2</sup>Донецкий национальный университет

Статья поступила в редакцию 19 сентября 2017 года

*Проведен теоретический анализ магнитокалорических свойств систем, обладающих магнитоупорядоченными переходами 1-го рода парамагнетизм–ферромагнетизм, в которых магнитоупорядоченная и разупорядоченная фазы обладают различными типами симметрии кристаллической решетки. Показано, что в зависимости от характера сочетания низкосимметричной ромбической  $R_{\text{nta}}$  и высокосимметричной гексагональной  $R_{\text{b3/tts}}$  фаз с ферромагнитным (FM) порядком взаимодействие между параметрами магнитного и структурного порядка может приводить к усилению или ослаблению магнитокалорических характеристик системы. Гидростатическое давление, которое может стимулировать или подавлять изоструктурный или магнитоупорядоченный переход, становится в этом случае инструментом управления величиной магнитокалорического эффекта (МКЭ).*

**Ключевые слова:** магнитокалорический эффект, пниктиды, полугейслеровы сплавы, магнитные фазовые переходы

### Введение

Изменение температуры  $\Delta T$  системы при ее адиабатическом намагничивании (размагничивании) называют магнитокалорическим эффектом [1]. В основе механизма МКЭ лежит сохранение полной энтропии системы  $S(T, P, B)$  как функции температуры  $T$ , давления  $P$  и индукции магнитного поля  $B$  при изменении магнитного поля в адиабатических условиях. Так, при постоянном внешнем давлении изменение температуры  $\Delta T$  пропорционально изменению магнитоактивной части энтропии  $\Delta S_m(T, P, B)$ :

$$\Delta T \approx \frac{-\Delta S_m(T, P, \Delta B)}{C_{P,B}/T} = \frac{-[-S_m(T, P, 0) + S_m(T, P, B_0)]}{C_{P,B}/T}.$$

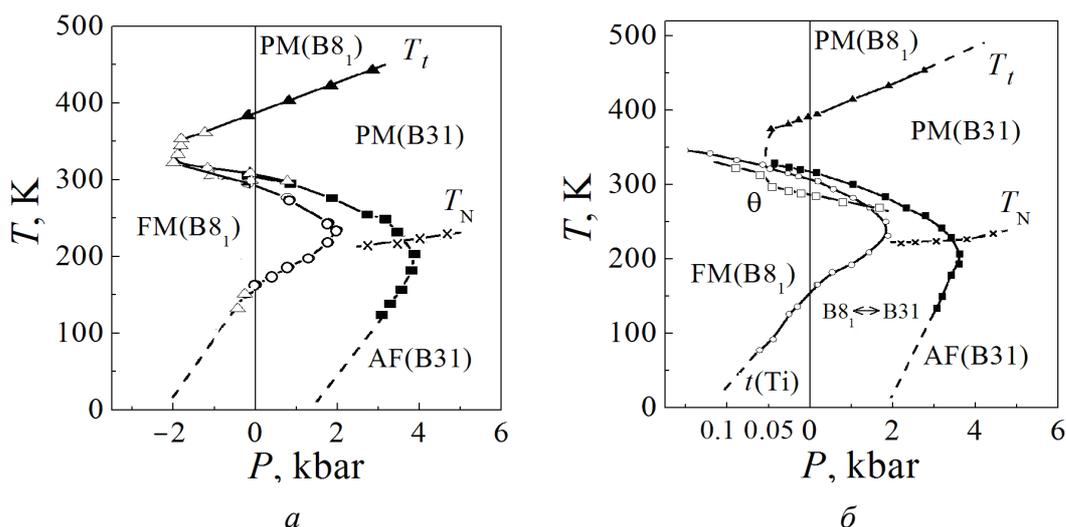
Для магнитоупорядоченных материалов, в частности ферромагнетиков, у которых FM-порядок возникает в результате магнитоструктурного перехода, максимальное значение  $\Delta T$  достигается вблизи температуры перехода за счет включения в  $\Delta S_m(T, P, B)$  дополнительных энтропийных вкладов [2].

Настоящая работа посвящена теоретическому анализу магнитополевых изменений энтропии в системах, в которых температуры магнитных, структурных и магнитоструктурных переходов сильно зависят от внешнего давления.

### Экспериментальные данные

Пниктиды на основе MnAs [3] и полугейслеровы германиды на основе MnNiGe (в частности,  $Mn_{1-x}B_xNiGe$  ( $B = Cr, Fe$ ) [5–7],  $MnCo_xNi_{1-x}Ge$  [8] и др.) относятся к классу материалов, перспективных для использования в качестве рабочих тел магнитных рефрижераторов, действие которых основано на МКЭ, сопровождающем индуцированные магнитным полем фазовые переходы беспорядок–порядок или порядок–порядок. На фоне всех различий химического состава пниктидов и германидов стоит сфокусировать внимание на следующих общих важных особенностях этих систем.

1. При температурах ниже температуры кристаллизации высокотемпературное парамагнитное (PM) состояние реализуется в гексагональной кристаллической решетке типа NiAs( $B8_1$ ) (пниктиды) и  $Ni_2In$  (германиды) с группой симметрии  $P6_3/mmc$ .

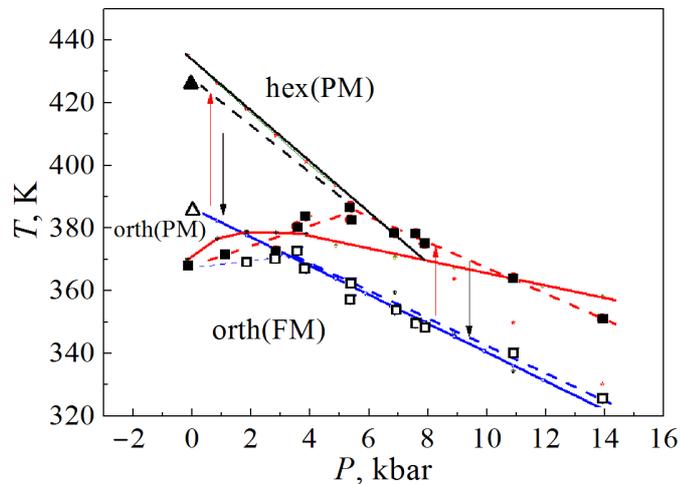


**Рис. 1.** Обобщенная  $P$ – $T$  (*a*) и совмещенные  $x$ – $T$  (*б*) магнитные фазовые диаграммы MnAs [9,10]:  $\circ$ ,  $\blacksquare$  – температуры возникновения (исчезновения) фазы FM( $B8_1$ ) при фазовых переходах 1-го рода FM( $B8_1$ ) $\leftrightarrow$ PM( $B31$ ) ( $T_i > T > T_N$ ), FM( $B8_1$ ) $\leftrightarrow$ AF( $B31$ ) ( $T_N > T$ );  $\blacktriangle$  – температуры  $T_i$  парамагнитного структурного перехода 2-го рода PM( $B8_1$ ) $\leftrightarrow$ PM( $B31$ );  $\triangle$  – температуры возникновения фазы FM( $B8_1$ ), найденные методом экстраполяции критических полей индуцирования переходов PM( $B31$ ) $\leftrightarrow$ FM( $B8_1$ ), AF( $B31$ ) $\leftrightarrow$ FM( $B8_1$ ) к нулевому полю;  $\times$  – температуры Нееля  $T_N$ ;  $\square$  – парамагнитная температура Кюри ( $\theta = \theta_{hex}$ )

2. Последующее понижение температуры вызывает структурные РМ-переходы типа смещения РМ(hex) $\leftrightarrow$ РМ(orth). Эти переходы, приводящие к изменению симметрии решетки от гексагональной к ромбической (группа симметрии  $P_{nma}$ ), реализуются как оптические смещения  $u_i$  ионов  $i$  из положений равновесия в гексагональной структуре [9,10]. Ромбическая структура имеет тип MnP(B31) (пниктиды), TiNiSi (германиды).

3. Переход к РМ-структуре типа MnP(B31) в пниктидах является переходом 2-го рода. При увеличении давления температура этого перехода  $T_t$  возрастает ( $\partial T_t / \partial P \approx +4$  К/kbar) [9] (рис. 1,а,б).

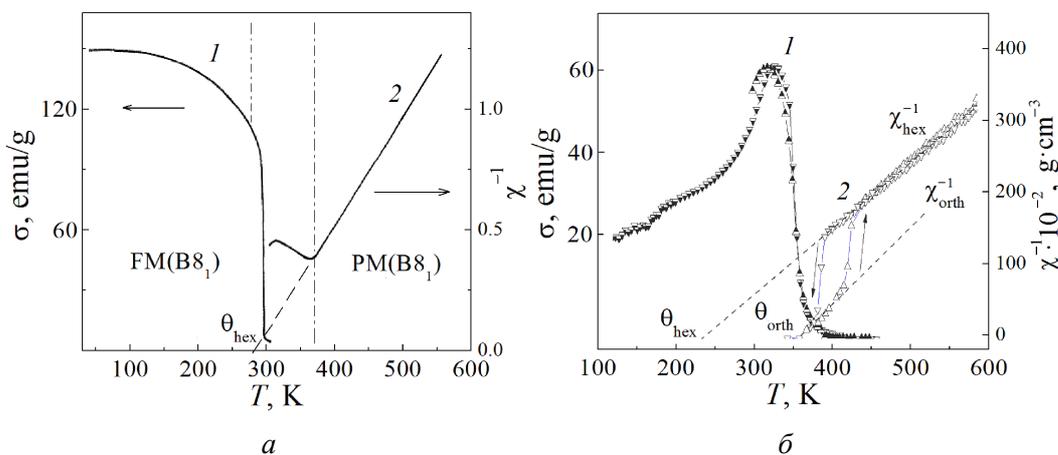
4. Напротив, возникновение ромбической РМ-структуры типа TiNiSi в германидах реализуется как переход 1-го рода и сопровождается гигантской объемной стрижкой  $\sim 4\%$ . Температуры лабильности  $T_{t_1}$ ,  $T_{t_2}$  этих переходов понижаются с ростом давления  $\partial T_{t_1} / \partial P > \partial T_{t_2} / \partial P \approx -23$  К/kbar [8] (рис. 2).



**Рис. 2.** Совмещенные экспериментальная (символы) и теоретическая (линии)  $P$ - $T$ -диаграммы  $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$  [14]:  $\square$  ( $\blacksquare$ ) – температуры возникновения (исчезновения) ромбической фазы FM(TiNiSi);  $\Delta$  ( $\blacktriangle$ ) – температуры  $T_{t_1}$  ( $T_{t_2}$ ) возникновения (исчезновения) парамагнитной ромбической фазы РМ(TiNiSi) при парамагнитном структурном переходе 1-го рода РМ( $Ni_2In$ ) $\leftrightarrow$ РМ(TiNiSi)

5. Коренное различие между германидами и пниктидами проявляется в характере сопряжения FM-порядка с ромбической симметрией. В пниктидах при атмосферном давлении ромбическая структура не совместима с высокоспиновой ( $\mu_h \approx 3.4\mu_B$ ) FM-фазой (рис. 3,а). В германидах возникновение ромбической симметрии в результате РМ-перехода 1-го рода РМ( $P6_3/mmc$ ) $\leftrightarrow$ РМ( $P_{nma}$ ) способствует стабилизации высокоспинового FM-состояния FM( $P_{nma}$ ) (рис. 3,б). Согласно рис. 3,б РМ-температура Кюри ромбической фазы  $\theta_{orth}$ , которая практически совпадает с температурой возникновения FM-порядка, превосходит РМ-температуру Кюри для гексагональ-

ной фазы  $\theta_{\text{hex}}$ . В пниктидах, напротив, поведение обратной магнитной восприимчивости ( $\partial\chi_{\text{orth}}^{-1}/\partial T < 0$ ) при температурах ниже температуры возникновения ромбической фазы  $T_t$  исключает возникновение FM-порядка (рис. 3,а).



**Рис. 3.** Температурные зависимости намагниченности  $\sigma$  (кривая 1) и обратной магнитной восприимчивости  $\chi^{-1}$  (кривая 2) в MnAs (а) [9] и отожженном Mn<sub>0.89</sub>Cr<sub>0.11</sub>NiGe (б) [11], измеренные в магнитных полях  $B = 1$  Т (а) и  $B = 0.86$  Т (б). Незачерненные символы соответствуют нагреву, зачерненные – охлаждению образцов; на рис. 3,а область между штрихпунктирными линиями соответствует парамагнитной ромбической фазе PM(B31); на рис. 3,б  $\chi_{\text{orth}}^{-1}$ ,  $\chi_{\text{hex}}^{-1}$  – соответственно ромбическая (TiNiSi) и гексагональная (Ni<sub>2</sub>In) ветви обратной восприимчивости  $\chi^{-1}$ ;  $\theta_{\text{hex}}$ ,  $\theta_{\text{orth}}$  – парамагнитные значения температуры Кюри соответственно для гексагональной и ромбической фаз

### Анализ магнитокалорических свойств пниктидов и германидов

Практический интерес к системам на основе MnAs и MnNiGe, сосредоточенный на прикладном использовании МКЭ, сопряжен с принципиальными вопросами взаимосвязи магнитокалорических свойств и структурных РМ-переходов в таких системах. Данная взаимосвязь обусловлена одинаковой основой, на которой базируются представления о МКЭ и структурном переходе. Действительно, оба эти физические явления связаны с изменением энтропии системы как следствие изменения симметрии магнитной и кристаллической подсистем. Из самых общих соображений только на основе «граничных» условий можно показать, в каких случаях величина МКЭ усиливается или ослабляется за счет совмещения магнитного и структурного переходов. При этом если объемные деформации по-разному влияют на стабилизацию параметров магнитного и структурного порядков, то внешнее давление становится инструментом формирования оптимальных магнитокалорических характеристик системы.

Рассмотрим этот вопрос подробнее. Для изобарического процесса полное изменение энтропии  $dS(B, T, P)$  описывается выражением

$$dS = \left[ \frac{\partial S(B, T, P)}{\partial T} \right]_{B, P} dT + \left[ \frac{\partial S(B, T, P)}{\partial B} \right]_{T, P} dB. \quad (1)$$

Из условия адиабатичности  $dS(B, T, P) = 0$  находим

$$-\left[ \frac{\partial S(B, T, P)}{\partial B} \right]_{T, P} dB = \left[ \frac{\partial S(B, T, P)}{\partial T} \right]_{B, P} dT = (C_{P, B}/T) dT.$$

Тогда при слабой зависимости изобарической теплоемкости от магнитного поля  $C_{P, B}(B) \approx C_{P, B}(0)$  изменение температуры системы определяется изменением магнитоактивной части энтропии  $dS_m = \left[ \frac{\partial S(B, T, P)}{\partial B} \right]_{T, P} dB$ :

$$dT = \frac{-dS_m(T, P, B)}{\left[ \frac{\partial S(B, T, P)}{\partial T} \right]_{B, P}} = \frac{-dS_m(T, P, B)}{C_{P, B}/T}. \quad (2)$$

Отсюда

$$\Delta T = \int_0^{B_0} \frac{-\left[ \frac{\partial S(B, T, P)}{\partial B} \right]_{T, P} dB}{C_{P, B}/T_{B, P}} \approx \frac{-\Delta S_m(T, P, \Delta B)}{C_{P, B}/T} = \frac{-[-S_m(T, P, 0) + S_m(T, P, B_0)]}{C_{P, B}/T}. \quad (3)$$

Выражение для магнитоактивной части  $S_m(T, P, B)$  в системе, испытывающей магнитоструктурные переходы, имеет вид

$$S_m(T, P, B) = -(\partial G_m / \partial T)_{B, P} \equiv -[\partial G_m(y, \varphi, \omega, T, B) / \partial T]_{B, P}, \quad (4)$$

где  $G_m$  – термодинамический потенциал системы без учета фонового вклада, который формирует первый член в выражении (1);  $y(T, P, B)$  и  $\varphi(T, P, B)$  – параметры магнитного и структурного порядков;  $\omega(P, T, B)$  – относительное изменение объема.

Изменения параметров магнитного и структурного порядков, сопровождающие магнитоструктурные переходы, описывают изменение магнитной и кристаллической симметрии системы и напрямую ответственны за изменение магнитоактивной части энтропии. Для понимания роли каждого из явлений, сопровождающих процессы намагничивания исследуемых систем, удобно аддитивную функцию  $S_m(T, P, B)$  представить в виде суммы трех характерных слагаемых:

$$S_m(T, P, B) = S_y(T, P, B) + S_\varphi(T, P, B) + S_\omega(T, P, B). \quad (5)$$

Будем отсчитывать энтропию от наиболее симметричной гексагональной фазы. Тогда в самом общем случае каждое из слагаемых в (5) можно представить в виде разложения в степенной ряд по параметрам порядка и объемной деформации

$$\begin{aligned}
 S_y(T, P, B) &= S_0(T, P, B) - \sum_n a_n y^{2n}, \quad a_n > 0, \\
 S_\varphi(T, P, B) &= S_0(T, P, B) - \sum_{nm} b_n \varphi^{2m}, \\
 S_\omega(T, P, B) &= \frac{\alpha}{\kappa} \omega, \quad \alpha > 0, \quad \kappa > 0.
 \end{aligned}
 \tag{6}$$

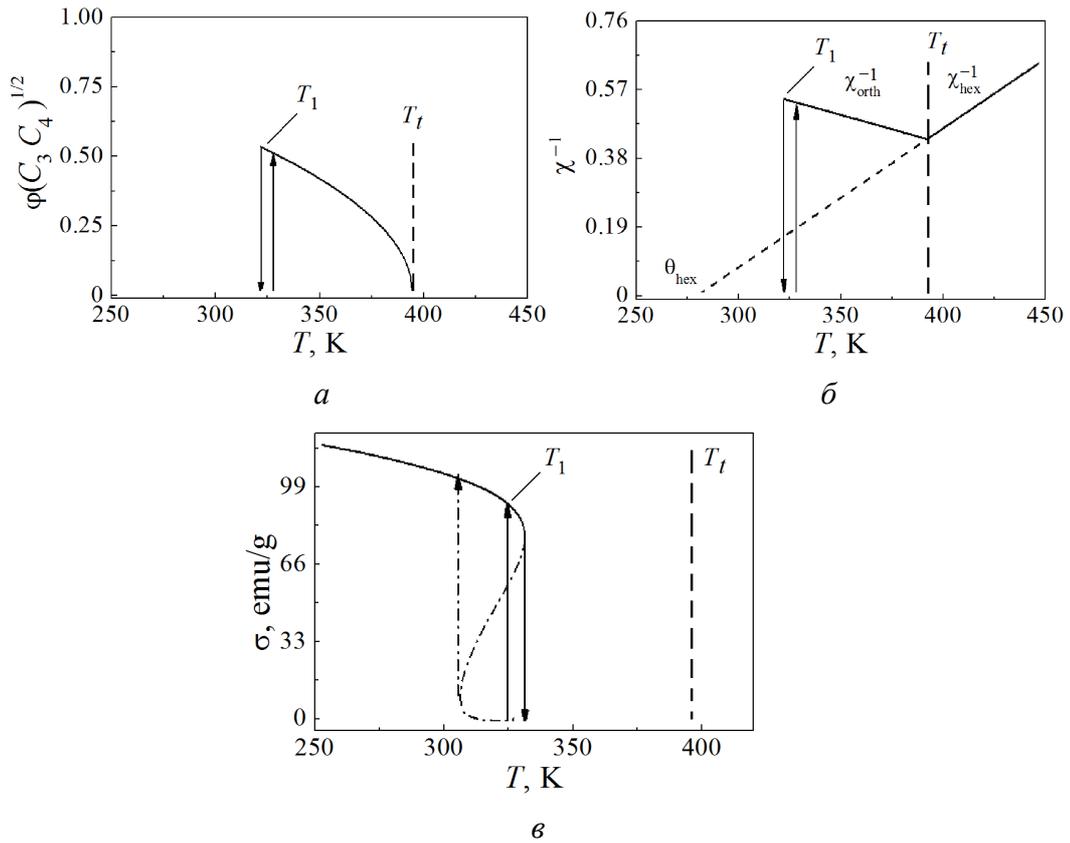
В формулах (6) учитывается понижение симметрии системы при возникновении магнитного  $y$  и структурного  $\varphi$  параметров порядка и, как следствие, уменьшение энтропии. Рост относительного объема  $\omega$  при положительных коэффициентах объемного расширения  $\alpha$  и сжимаемости  $\kappa$ , напротив, увеличивает энтропию.

Изменение энтропии будем определять следующим образом:  $\Delta S_m(T, P, \Delta B) = S_m(B = 0) - S_m(B = B_0)$ , где  $S_m(B = 0)$  соответствует РМ-фазе  $y = 0$  и температура больше температуры исчезновения (лабильности) FM-фазы ( $T > T_2$ );  $S_m(B = B_0)$  соответствует индуцированному магнитным полем состоянию, когда максимальное значение поля  $B_0$  превышает величину критического поля индуцированного перехода РМ $\leftrightarrow$ FM ( $B_0 > B_{1k}$ ). При этом результаты могут оказаться различными для пниктидов и германидов.

Вначале рассмотрим случай для пниктидов. Например, в MnAs при атмосферном давлении ( $P = 0$ ) в диапазоне температур, ограниченном температурами лабильности FM-фазы  $T_2$  и температурой лабильности ромбической фазы  $T_t = 394$  К, исходное для нашего случая РМ-состояние соответствует ромбической структуре, описываемой конечным значением параметра  $\varphi(y = 0, T \geq T_2) \neq 0$ . В поле с индукцией  $B = B_0 \geq B_{k1}$  происходит индуцированный магнитным полем магнитоструктурный переход РМ(orth)  $\rightarrow$   $\rightarrow$  FM(hex), который в терминах параметров порядка соответствует переходу РМ( $y = 0, \varphi(T) > 0$ )  $\rightarrow$  FM( $y = y(T, B_{k1}), \varphi(T) = 0$ ) (рис. 4). При этом не только исчезает ромбическая фаза  $\varphi = 0$ , возникает намагниченность  $y = y(T, B_0)$ , но и увеличивается удельный объем  $\omega = \omega_{FM} > \omega_{PM}$ . Тогда температурная зависимость изменения энтропии  $\Delta S_m(T, P, \Delta B) = S_m(B = 0) - S_m(B = B_0)$  при нарастании магнитного поля от  $B = 0$  до  $B = B_0$  определяется выражением

$$\Delta S_m(T, P, \Delta B) = \sum_n a_n y(B_0, T)^{2n} - \sum_{nm} b_n \varphi(T)^{2m} - \frac{\alpha}{\kappa} [\omega_{FM}(y, T) - \omega_{PM}(0, T, \varphi)]. \tag{7}$$

Как видно из (7), правая часть является суммой разнознаковых слагаемых. И если вклад от изменения спиновой конфигурации (первое слагаемое) работает на увеличение  $\Delta S_m(T, P, \Delta B)$ , то магнитоструктурный (второе слагаемое) и магнитострикционный (третье слагаемое) вклады уменьшают значение  $\Delta S_m(T, P, \Delta B)$  и соответственно МКЭ.



**Рис. 4.** Теоретические расчетные температурные зависимости параметра структурного порядка  $\varphi$  (а), обратной восприимчивости  $\chi^{-1}$  (б) и намагниченности  $\sigma$  (в) для MnAs в магнитных полях  $B = 0.01$  Т. Величины  $\chi^{-1}(T)$ ,  $\varphi(T)$  приведены в безразмерных единицах; штрихпунктирные линии соответствуют изоструктурному магнитному фазовому переходу  $\text{PM}(\varphi = 0) \leftrightarrow \text{FM}(\varphi = 0)$ . Стрелочки вверх (вниз) определяют температуры возникновения  $T_1$  (исчезновения  $T_2$ ) гексагональной фазы  $\text{FM}(\varphi = 0)$  при магнитоструктурных переходах 1-го рода  $\text{PM}(\varphi \neq 0) \leftrightarrow \text{FM}(\varphi = 0)$

Совершенно иная ситуация наблюдается в германидах, в которых ромбическая структура и FM-порядок взаимообусловлены и поддерживают друг друга (см. рис. 3). Поэтому для магнитоструктурных переходов  $\text{PM}(\text{hex}) \rightarrow \text{FM}(\text{orth})$  уменьшение структурной ( $\text{hex} \rightarrow \text{orth}$ ) и магнитной ( $\text{PM} \rightarrow \text{FM}$ ) симметрий должно приводить к одинаковым знакам для вкладов  $\Delta S_y(T, P, \Delta B)$  и  $\Delta S_\varphi(T, P, B)$ . В этом случае для  $\Delta S_m(T, P, \Delta B)$  получим

$$\Delta S_m(T, P, \Delta B) = \sum_n a_n y(B_0, T)^{2n} + \sum_{nm} b_n \varphi(B_0, T)^{2m} - \frac{\alpha}{\kappa} [\omega_{\text{FM}}(B_0, T) - \omega_{\text{PM}}(0, T)]. \quad (8a)$$

Например, для  $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$  ярко выраженные магнитоструктурные переходы 1-го рода  $\text{PM}(\text{hex}) \rightarrow \text{FM}(\text{orth})$  наблюдаются только под давле-

нием  $P \geq 6$  кбар или при атмосферном давлении, но после специальной термообработки. При  $P \leq 6$  кбар в отожженных сплавах реализуются изоструктурные переходы 1-го и 2-го рода  $PM(\text{orth}) \rightarrow FM(\text{orth})$ . В этом случае для изоструктурных процессов намагничивания получим

$$\Delta S_m(T, P, \Delta B) = \sum_n a_n y (B_0, T)^{2n} + \sum_{nm} b_n \left( \varphi(B_0, T)^{2m} - \varphi(0, T)^{2m} \right) - \frac{\alpha}{\kappa} \left[ \omega_{FM}(B_0, T, \varphi) - \omega_{PM}(0, T, \varphi) \right]. \quad (8б)$$

Выражения (7) и (8) отличаются знаками вкладов изменения энтропии структурной конфигурации  $\Delta S_\varphi(T, P, B)$ .

Эти результаты, полученные только на основе сведений о симметрии исходного (парамагнитного) и конечного (ферромагнитного) состояний системы, позволяют понять роль различных вкладов в полное изменение магнитоактивной части энтропии системы.

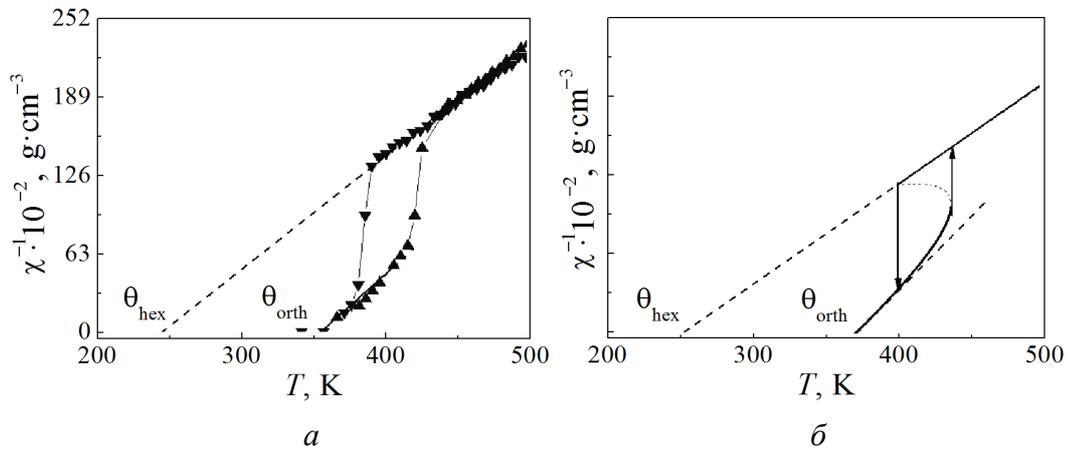
В плане усиления МКЭ в этих материалах имеет смысл проанализировать возможность подавления или стимуляции каким-либо образом влияния магнитоупругого вклада. Оценку удобно провести по температурной зависимости  $\Delta S_m(T, P, \Delta B)$  и других магнитокалорических характеристик, рассчитанных в рамках модели взаимодействующих параметров магнитного  $y$  и структурного  $\varphi$  порядков [11], в которой выражение свободной энергии имеет вид

$$G = -a \left[ 1 + \lambda_0 u_{ll} + \lambda_z u_{zz} - \lambda \varphi^2 - \lambda_1 u_{ll} \varphi^2 - u_{ll} (\lambda_5 \varphi^4 + \Lambda_6 y^2) \right] y^2 - TS(y) - M_0 y H + \left[ \frac{1}{2} u_{ll}^2 k_0 + \frac{1}{2} k_z u_{zz}^2 + \frac{1}{2} k_{0z} u_{zz} u_{ll} + \frac{1}{2} k_1 (u_{xx} - u_{yy})^2 + P u_{ll} - T (v_0 u_{ll} + v_z u_{zz}) \right] + \left[ \frac{1}{2} A (T - T'_i) \varphi^2 + \frac{1}{4} B \varphi^4 + \frac{1}{6} C \varphi^6 \right] + \left[ \varphi^2 (\Lambda_0 + \Lambda_5 \varphi^2) u_{ll} + \varphi^2 \Lambda_z u_{zz} + \varphi^2 \Lambda_1 (u_{xx} - u_{yy}) \right], \quad (9)$$

где  $a = 0.9 N k T_0$ ;  $N$  – число магнитоактивных ионов на единицу объема;  $k$  – постоянная Больцмана;  $y = M / M_0$ ;  $S(y)$  – энтропия спиновой конфигурации для  $s = 3/2$ ;  $M_0$  – намагниченность насыщения;  $H$  – внешнее магнитное поле; в первых квадратных скобках заключены инварианты обменного, магнитоупругого и магнитоупругого взаимодействия; во вторых скобках размещены инвариантные комбинации, описывающие упругую энергию, энергию давления  $P$  и решеточную энтропию для гексагональной решетки; в третьих и четвертых скобках приведены выражения, описывающие структурный переход и взаимодействие параметра структурного порядка  $\varphi = (u_1 - u_2 + u_3 - u_4) / 4 a_{\text{hex}} \sqrt{3}$  с упругими деформациями  $u_{ik}$ ;  $T_0$ ,  $T'_i$  – температуры спонтанных магнитного и структурного переходов при отсутствии всех вышеуказанных взаимодействий. Слагаемое  $\varphi^2 \Lambda_1 (u_{xx} - u_{yy})$  в (9), опи-

сывающее взаимодействие между структурным параметром порядка и ромбическими искажениями ( $u_{xx} - u_{yy}$ ) гексагональной решетки как целого, ответственно за нарушение соотношения  $c_{\text{orth}} - b_{\text{orth}}\sqrt{3} = 0$  при возникновении смещений атомов марганца  $u_1, u_2, u_3, u_4$  из положений равновесия в гексагональной структуре [11].

Уравнения состояния  $\partial G / \partial u_{\parallel} = 0$ ,  $\partial G / \partial (u_{xx} - u_{yy}) = 0$ ,  $\partial G / \partial u_{zz} = 0$ ,  $\partial G / \partial \varphi = 0$ ,  $\partial G / \partial y = 0$  позволяют определить различные типы зависимостей равновесных величин  $u_{\parallel}$ ,  $u_{zz}$ ,  $(u_{xx} - u_{yy})$ ,  $\varphi$ ,  $y$  и из сравнения с экспериментальными данными оценить знаки и величины большей части коэффициентов  $\lambda_i$ ,  $\Lambda_i v_0$ ,  $v_1$ . В качестве примера на рис. 5 приведен ряд характерных экспериментальных и теоретических зависимостей, позволяющих провести адекватную оценку возможностей теории в плане полуколичественного описания исследуемых магнитных и магнитокалорических явлений.



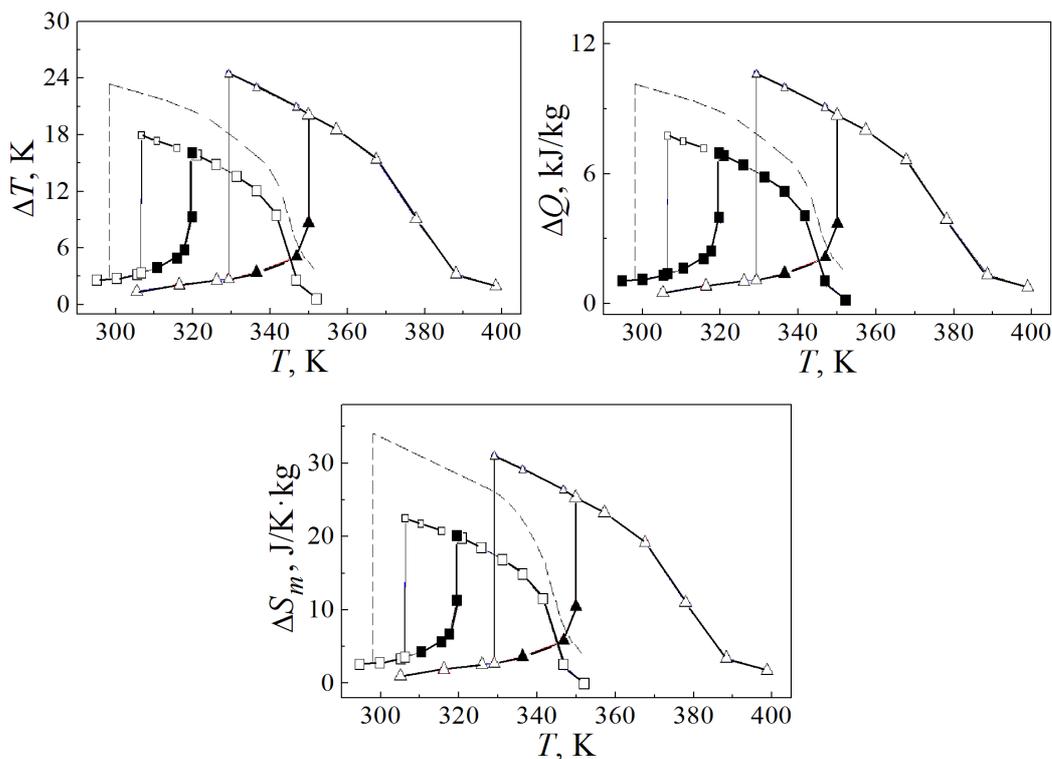
**Рис. 5.** Экспериментальные (а) [11] и теоретические (б) температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости  $\chi^{-1}$ , измеренные при нагреве ( $\blacktriangle$ ) и охлаждении ( $\blacktriangledown$ ) отожженного образца  $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$  в магнитных полях  $B = 0.86$  Т при атмосферном давлении

На рис. 6 представлены рассчитанные в рамках модели изобарические температурные зависимости основных магнитокалорических характеристик  $\Delta S_m(T, P, \Delta B)$ ,  $\Delta Q(T, P, \Delta B) = T\Delta S_m(T)$ ,  $\Delta T(T, P, \Delta B) = \Delta S_m(T, P, \Delta B)/(C_{P,B}/T)$ ,  $\Delta S_m \equiv S_m(T, P, B=0) - S_m(T, P, B=B_0)$ .

Из определения  $S_m \equiv -\partial G / \partial T$  находим выражение для полной магнитоактивной составляющей энтропии системы

$$S(T) \equiv Nk \ln(2S + 1) - S_y(y) - \frac{1}{2} A\varphi(T)^2 + (v_0 u_{\parallel} + v_z u_{zz}) . \quad (10)$$

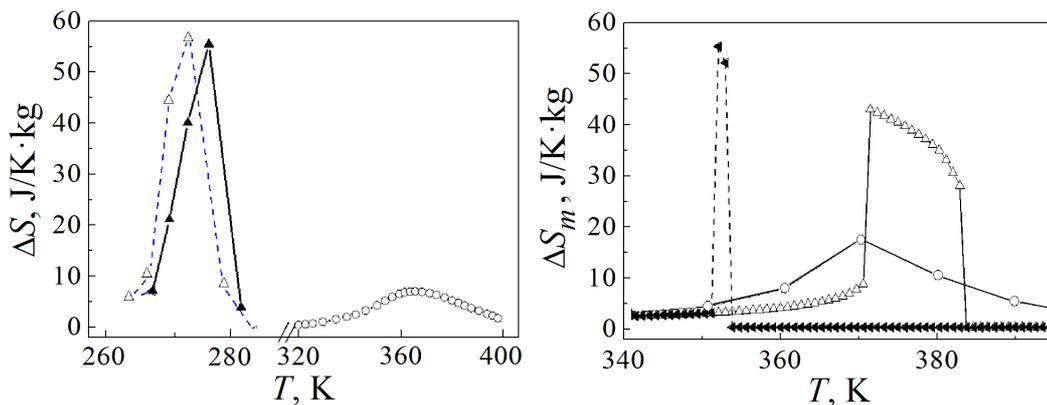
В формуле (10) значения параметров порядка и деформаций соответствуют равновесным значениям для заданных величин температуры, давления и индукции.



**Рис. 6.** Возрастание основных магнитокалорических характеристик в MnAs при барическом подавлении структурного перехода  $PM(\varphi \neq 0) \leftrightarrow PM(\varphi = 0)$ . Зачерненные (незачерненные) символы соответствуют изобарическим изменениям соответствующих характеристик при увеличении (уменьшении) температуры в модели взаимодействующих параметров магнитного и структурного порядков;  $\blacksquare$ ,  $\square$  –  $P = 0$ ;  $\blacktriangle$ ,  $\triangle$  –  $P = -2.8$  kbar; штриховая линия соответствует расчетам в изоструктурной модели ( $\varphi(T) \equiv 0$ ) при атмосферном давлении. Все вычисления проводились при изменениях поля  $\Delta B = 10$  Т

При атмосферном давлении ( $P = 0$ ), когда структурный вклад является магнитоактивным и процессы намагничивания (размагничивания) сопровождаются магнитоструктурными переходами  $PM(\text{orth}) \leftrightarrow FM(\text{hex})$ , модельные зависимости  $\Delta S_m$  близки к экспериментальным  $\Delta S$  [12]. При гидростатическом расширении ( $P = -2.8$  kbar) ромбическая структура становится неустойчивой во всем диапазоне температур ( $\varphi(T) = 0$ ). В этом случае процессы намагничивания (размагничивания) сопровождаются изоструктурными фазовыми переходами 1-го рода  $PM(y = 0, \varphi(T) \equiv 0) \leftrightarrow FM(y > 0, \varphi(T) \equiv 0)$ . Значения магнитокалорических характеристик при этом существенно увеличиваются, а сами зависимости смещаются в область более высоких температур. На практике подобная ситуация может быть достигнута для образцов системы  $Mn_{1-x}Ti_xAs$  (см. рис. 1,б). Из этого рисунка видно, что при  $x = 0.06$  магнитное упорядочение еще реализуется как переход 1-го рода  $PM(\text{hex}) \leftrightarrow FM(\text{hex})$ , но целиком в пределах гексагональной симметрии  $P6_3/mmc$  [13].

Ранее уже отмечалось, что для германидов ситуация с МКЭ должна быть иной. Так, при атмосферном давлении для отожженного образца  $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$  магнитное разупорядочение реализуется как изоструктурный переход  $\text{PM}(\text{orth}) \leftrightarrow \text{FM}(\text{orth})$ . Изменение энтропии  $\Delta S_m(T, P, \Delta B)$ , рассчитанное по соотношению Максвелла для изоструктурного намагничивания, представлено на рис. 7. Здесь же приведена зависимость  $\Delta S(T, P, \Delta B)$  для закаленного образца, в котором МКЭ сопровождается магнитоструктурным переходом 1-го рода  $\text{PM}(\text{hex}) \leftrightarrow \text{FM}(\text{orth})$ . Как видно из графиков, изменение  $\Delta S(T, P, \Delta B)$  при магнитоструктурном намагничивании (размагничивании) существенно превышает аналогичную величину при изоструктурном намагничивании. При теоретическом описании эти два случая реализуются для двух значений давления:  $P = 0$  и 9 kbar (рис. 8).

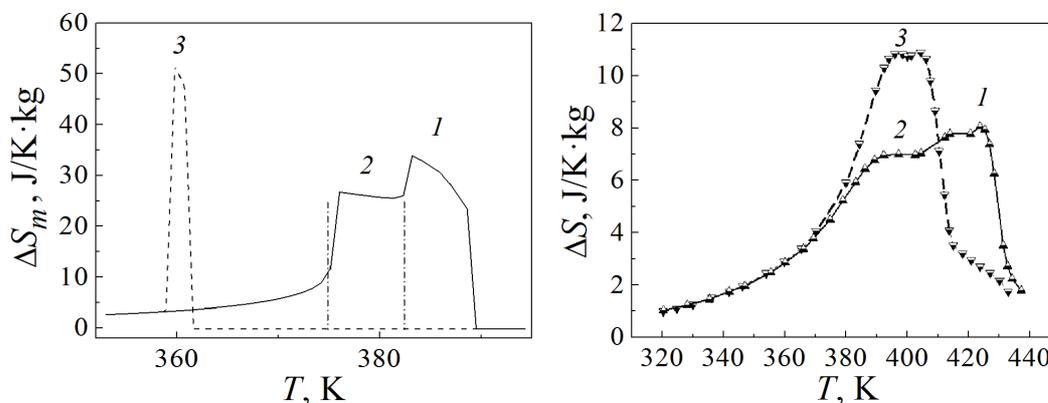


**Рис. 7.** Экспериментальные зависимости  $\Delta S = S(T, B = 0) - S(T, B = 9 \text{ T})$  для  $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ :  $\Delta$ ,  $\blacktriangle$  – закаленный образец, в котором изменение магнитного поля ( $\Delta B = 9 \text{ T}$ ) сопровождается магнитоструктурным переходом 1-го рода  $\text{PM}(\text{hex}, B = 0) \leftrightarrow \text{FM}(\text{orth}, B = 9 \text{ T})$  [14];  $\circ$  – отожженный образец, в котором изменение поля сопровождается переходом 2-го рода без изменения симметрии кристаллической структуры  $\text{PM}(\text{hex}, B = 0) \leftrightarrow \text{FM}(\text{orth}, B = 9 \text{ T})$

**Рис. 8.** Возрастание  $\Delta S_m = \Delta S_m(T, P_0, \Delta B_0)$  при барическом стимулировании магнитоструктурных переходов  $\text{PM}(\text{hex}) \leftrightarrow \text{FM}(\text{orth})$  в  $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ :  $\circ$  – нагрев (охлаждение) при  $P = 0$ ;  $\Delta$  ( $\blacktriangleleft$ ) – нагрев (охлаждение) под давлением  $P = 9 \text{ kbar}$  при изобарическом изменении поля  $\Delta B_0 = 0 - 9 \text{ T}$  (теория)

В условиях промежуточного давления ( $P = 7 \text{ kbar}$ ) теория предсказывает еще более нетривиальное поведение зависимости  $\Delta S_m(T, P, \Delta B)$ . При нагревании в этой зависимости (рис. 9) можно четко выделить две составляющие. Согласно теоретической  $P$ – $T$ -диаграмме на рис. 2 плоская площадка в пределах температурного диапазона 375–383 К соответствует изоструктурному перемангничиванию, которое сопровождается изоструктурным переходом 1-го рода  $\text{PM}(\varphi_{\text{PM}} \neq 0, \text{orth}) \leftrightarrow \text{FM}(\varphi_{\text{FM}} \neq 0, \text{orth})$ . За пределами данного

диапазона температур спонтанное существование ромбического состояния невозможно, поэтому размагничивание сопровождается магнитоструктурным переходом 1-го рода  $FM(\varphi_{FM} \neq 0, orth) \leftrightarrow PM(\varphi_{PM} = 0, hex)$ . Отчетливо видно, что магнитоструктурная составляющая почти на  $10 \text{ J/(K}\cdot\text{kg)}$  больше изоструктурной. Здесь в отличие от первого случая (см. рис. 7, 8) сравнение изоструктурного и магнитоструктурного вкладов является более адекватным, поскольку оба процесса перемагничивания сопровождаются переходом 1-го рода. Эти результаты качественно подтверждаются исследованиями магнитокалорических свойств сплава  $Mn_{0.82}Cr_{0.18}NiGe$ , проведенными в [12] при атмосферном давлении (рис. 10). Можно предположить, что при этом свойства данного сплава в какой-то степени дублируют свойства сплава  $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$  под давлением, поскольку увеличение содержания хрома приводит к сжатию решетки. Легко видеть, что для обоих случаев (рис. 7–10) наблюдается прежде всего качественное согласие между структурными особенностями теоретических  $\Delta S_m(T, P, \Delta B)$  и экспериментальных  $\Delta S(T, P, \Delta B)$  зависимостей. Это свидетельствует об адекватности рассматриваемого теоретического подхода и достоверности последующих выводов.



**Рис. 9.** Возникновение разделения изоструктурного и магнитоструктурного вкладов в  $\Delta S_m = \Delta S_m(T, P_0, \Delta B_0)$  под давлением в условиях нагрева (1, 2) и охлаждения (3); штрихпунктирные линии выделяют изоструктурный вклад (2) в  $\Delta S_m$  при нагревании; расчеты проведены для давления  $P_0 = 7 \text{ kbar}$  при изменении магнитного поля  $\Delta B_0 = 0\text{--}9 \text{ T}$

**Рис. 10.** Разделение изоструктурного и магнитоструктурного вкладов в  $\Delta S(T, \Delta B_0)$  в  $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$  при атмосферном давлении [12]; — — — — нагрев, - - - - - охлаждение при изменении магнитного поля  $\Delta B_0 = 0\text{--}9 \text{ T}$ . Участки 1, 2, 3 соответствуют теоретическим позициям 1, 2, 3 на рис. 9

### Выводы

На основе теоретического анализа систем с сильным взаимодействием параметров магнитного и структурного порядков можно сделать следующие выводы.

1. Для усиления магнитокалорических свойств пниктидов на основе MnAs целесообразно ослабить влияние структурной составляющей в процессах перемагничивания данных материалов. Этому может способствовать легирование Ti, которое моделирует воздействие отрицательного давления на образец и подавляет ромбическую фазу во всем диапазоне температур.

2. Усиление магнитокалорических свойств германидов системы  $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ , напротив, связано с барическим совмещением структурно-симметричного и магнитного переходов. В этом случае сжатие образца путем легирования, закалки или прямого воздействия гидростатического давления приводит к вовлечению гексагональной и ортогональной фаз в формирование максимальной величины магнитоактивной составляющей энтропийного вклада.

1. С.В. Вонсовский, Магнетизм, Наука, Москва (1971).
2. А.С. Андреев, К.П. Белов, С.А. Никитин, А.М. Тишин, УФН **158**, 553 (1989).
3. В.И. Митюк, Н.Ю. Панкратов, Г.А. Говор, С.А. Никитин, А.И. Смаржевская, ФТТ **54**, 1865 (2012).
4. А.П. Сиваченко, В.И. Митюк, В.И. Каменев, А.В. Головчан, В.И. Вальков, И.Ф. Грибанов, ФНТ **39**, 1350 (2013).
5. И.Ф. Грибанов, А.П. Сиваченко, В.И. Каменев, В.И. Митюк, Л.И. Медведева, Е.А. Дворников, Т.С. Сиваченко, ФТВД **23**, № 3, 15 (2013).
6. А.В. Головчан, И.Ф. Грибанов, ФТВД **23**, № 3, 23 (2013).
7. J.S. Niziol, A. Zieba, R. Zach, M. Baj, L. Dmowski, JMMM **38**, 205 (1983).
8. Н.В. Мушников, УФН **182**, 450 (2012).
9. N. Menyuk, J.A. Kafalas, K. Dwight, J.B. Goodenough, Phys. Rev. **177**, 942 (1969).
10. А.А. Галкин, Э.А. Завадский, В.И. Вальков, И.Ф. Грибанов, Б.М. Тодрис, ДАН СССР **246**, 862 (1979).
11. В.И. Вальков, В.И. Каменев, В.И. Митюк, И.Ф. Грибанов, А.В. Головчан, Т.Ю. Деликатная, ФТТ **59**, 266 (2017).
12. A. Szytuła, S. Baran, T. Jaworska-Gołąb, M. Marzec, A. Deptuch, Yu. Tyvanchuk, V. Penc, A. Hoser, A. Sivachenko, V. Val'kov, V. Dyakonov, H. Szymczak, Journal of Alloys and Compounds **726**, 978 (2017).
13. Б.М. Тодрис, Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук, ДонФТИ, Донецк (1978).
14. И.Ф. Грибанов, В.И. Вальков, В.Д. Запорожец, В.И. Каменев, В.И. Митюк, А.П. Сиваченко, В.В. Бурховецкий, в сб. трудов XII Международного семинара «Магнитные фазовые переходы», Махачкала, Россия (2017), с. 73–76.

V.I. Valkov, A.V. Golovchan

## BARIC PECULIARITIES OF GIANT MAGNETOCALORIC EFFECT IN THE SYSTEM CHARACTERIZED BY STRONG INTERACTION OF MAGNETIC AND STRUCTURAL ORDER PARAMETERS

A theoretical analysis of magnetocaloric properties is carried out in the case of the systems characterized by the first-order magnetostructural phase transitions of paramagnetism–ferromagnetism type, where the magnetically ordered phase and the disordered one are associated with different types of the symmetry of the crystal lattice. It is shown that,

depending on the nature of the combination of the low-symmetry orthorhombic  $P_{nma}$  phase and the hexagonal  $P6_3/mmc$  phase of higher symmetry with the ferromagnetic order, the interaction between the magnetic and structural order parameters can result in an increase or a reduction of magnetocaloric characteristics of the system. Being able to stimulate or suppress the isostructural or magnetostructural transition, hydrostatic pressure becomes a tool for controlling the magnitude of the magnetocaloric effect (MCE) in this case.

**Keywords:** magnetocaloric effect, pnictides, half-Heusler alloys, magnetic phase transitions

**Fig. 1.** Generalized  $P$ - $T$  ( $a$ ) and combined  $x$ - $T$  ( $b$ ) phase diagrams of MnAs [9,10]:  $\circ$  ( $\blacksquare$ ) – the temperature of appearance (disappearance) of the FM( $B8_1$ ) phase at the first-order transitions FM( $B8_1$ ) $\leftrightarrow$ PM( $B31$ ) ( $T_t > T > T_N$ ), FM( $B8_1$ )-AF( $B31$ ) ( $T_N > T$ );  $\blacktriangle$  – the temperatures  $T_t$  of the second-order paramagnetic structural transition PM( $B8_1$ ) $\leftrightarrow$ PM( $B31$ );  $\triangle$  – the temperatures of appearance of the FM( $B8_1$ ) phase calculated by extrapolation of the critical fields of induction of the transitions PM( $B31$ ) $\leftrightarrow$ FM( $B8_1$ ), AF( $B31$ ) $\leftrightarrow$ FM( $B8_1$ ) to zero field;  $\times$  – Neel temperatures  $T_N$ ;  $\square$  – paramagnetic Curie temperature ( $\theta = \theta_{\text{hex}}$ )

**Fig. 2.** Combined experimental (symbols) and theoretical (lines)  $P$ - $T$ -diagrams for  $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$  [14]:  $\square$  ( $\blacksquare$ ) – the temperatures of appearance (disappearance) of the rhombic phase of FM( $\text{TiNiSi}$ );  $\triangle$  ( $\blacktriangle$ ) – the temperatures of appearance (disappearance) of the paramagnetic rhombic PM( $\text{TiNiSi}$ ) phase  $T_{t_1}$  ( $T_{t_2}$ ) at the first-order paramagnetic structural transition PM( $\text{Ni}_2\text{In}$ ) $\leftrightarrow$ PM( $\text{TiNiSi}$ ); the lines are the values calculated within the frameworks of the theory of interacting magnetic and structural order parameters

**Fig. 3.** Temperature dependences of magnetization  $\sigma$  (curve 1) and reverse magnetic susceptibility  $\chi^{-1}$  (curve 2) in MnAs ( $a$ ) [9] and in annealed  $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$  ( $b$ ) [11] that were measured in magnetic fields  $B = 1$  T ( $a$ ) and  $B = 0.86$  T ( $b$ ). Open and black symbols are associated with heating and cooling of the samples, respectively; in Fig. 3, $a$ , the area between the dot-and-dash lines is related to the paramagnetic rhombic phase PM( $B31$ ); in Fig. 3, $b$   $\chi_{\text{orth}}^{-1}$ ,  $\chi_{\text{hex}}^{-1}$  are the rhombic ( $\text{TiNiSi}$ ) and hexagonal ( $\text{Ni}_2\text{In}$ ) branches of the reverse susceptibility  $\chi^{-1}$ , respectively;  $\theta_{\text{hex}}$ ,  $\theta_{\text{orth}}$  are the paramagnetic value of Curie temperature in the hexagonal and rhombic phase, respectively

**Fig. 4.** Theoretical calculated temperature dependences of the structural order parameter  $\varphi$  ( $a$ ), reverse susceptibility  $\chi^{-1}$  ( $b$ ) and magnetization  $\sigma$  ( $c$ ) in MnAs in the magnetic field  $B = 0.01$  T. The values of  $\chi^{-1}(T)$ ,  $\varphi(T)$  are in dimensionless units; dot-and dash lines are related to isostructural magnetic phase transition PM( $\varphi = 0$ ) $\leftrightarrow$ FM( $\varphi = 0$ ). The arrows up (down) mark the temperatures of appearance  $T_1$  (disappearance  $T_2$ ) of the hexagonal phase FM( $\varphi = 0$ ) at the first-order magnetic and structural phase transitions PM( $\varphi \neq 0$ ) $\leftrightarrow$ FM( $\varphi = 0$ )

**Fig. 5.** Experimental ( $a$ ) [11] and theoretical ( $b$ ) temperature dependences of the reverse magnetic susceptibility  $\chi^{-1}$  measured in the course of heating ( $\blacktriangle$ ) and cooling ( $\blacktriangledown$ ) of the annealed sample of  $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$  in magnetic field  $B = 0.86$  T at atmospheric pressure

**Fig. 6.** Increase in the basic magnetocaloric characteristics of MnAs under baric suppression of the structural transition PM( $\varphi \neq 0$ ) $\leftrightarrow$ PM( $\varphi = 0$ ). Black (open) symbols correspond to isobaric variations of the related characteristics when the temperature rises (drops down) in the model of interacting magnetic and structural order parameters;  $\blacksquare$ ,  $\square$  –  $P = 0$ ;  $\blacktriangle$ ,  $\triangle$  –  $P = -2.8$  kbar; dashed line marks calculations within the isostructural

model ( $\varphi(T) \equiv 0$ ) at atmospheric pressure. The calculations were carried out with the field increment  $\Delta B = 10$  T

**Fig. 7.** Experimental dependences  $\Delta S = S(T, B = 0) - S(T, B = 9 \text{ T})$  in  $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ :

$\Delta$ ,  $\blacktriangle$  – quenched sample, an increment of the magnetic field ( $\Delta B = 9$  T) is accompanied by the first-order phase transition  $\text{PM}(\text{hex}, B = 0) \leftrightarrow \text{FM}(\text{orth}, B = 9 \text{ T})$  [14];  $\circ$  – annealed sample, the field increment is accompanied by the second-order transition without a change in the symmetry of the crystal structure  $\text{PM}(\text{hex}, B = 0) \leftrightarrow \text{FM}(\text{orth}, B = 9 \text{ T})$

**Fig. 8.** Increase in  $\Delta S_m = \Delta S_m(T, P_0, \Delta B_0)$  under baric stimulation of magneto-structural transitions  $\text{PM}(\text{hex}) \leftrightarrow \text{FM}(\text{orth})$  in  $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ :  $\circ$  – heating (cooling) at  $P = 0$ ;  $\blacktriangle$  ( $\blacktriangleleft$ ) – heating (cooling) under pressure of  $P = 9$  kbar and isobaric increment of the field  $\Delta B_0 = 0-9$  T (theory)

**Fig. 9.** Appearance of separation of the isostructural and magnetostructural contributions to  $\Delta S_m = \Delta S_m(T, P_0, \Delta B_0)$  under pressure in the course of heating (1, 2) and cooling (3); dot-and-dash lines single out the isostructural term (2) in  $\Delta S_m$  under heating; the calculations were carried out at the pressure of  $P_0 = 7$  kbar and the increment of the magnetic field  $\Delta B_0 = 0-9$  T

**Fig. 10.** Experimental separation of the isostructural and magnetostructural contributions to  $\Delta S(T, \Delta B_0)$  in  $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$  at atmospheric pressure [12]; — — — — heating, - - - - - cooling at the increment of the magnetic field  $\Delta B_0 = 0-9$  T. Areas 1, 2, 3 correspond to the theoretical positions 1, 2, 3 in Fig. 9