05,11

Скачкообразные процессы магнитного разупорядочения, стимулированные магнитным полем в системах со структурной неустойчивостью

© В.И. Вальков[1], А.В. Головчан[1], В.В. Коледов[2], Б.М. Тодрис[1], В.И. Митюк[3]

[1] Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина,
Донецк, Украина
[2] Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
Москва, Россия
[3] НПЦ НАН Беларуси по материаловедению,
Минск, Беларусь

E-mail: valkov09@gmail.com

Поступила в Редакцию 30 декабря 2019 г.
В окончательной редакции 30 декабря 2019 г.
Принята к публикации 10 января 2020 г.

Проведен теоретический анализ особенностей структурных и магнитоструктурных переходов 1-го рода в магнитокалорических гелимагнитных сплавах системы $\mathrm{Mn}_{1-x}\mathrm{Cr}_x\mathrm{NiGe}$. Для описания наблюдаемых структурных переходов типа смещения $\mathrm{hex}(P6_3/mmc) \leftrightarrow \mathrm{orth}(Pnma)$ использовалась модель локальной мягкой моды в приближении смещенного гармонического осциллятора. В отсутствие магнитного поля возникновение гелимагнитного порядка, как структурно-индуцированного перехода 2-го рода описывалось в рамках модели Гейзенберга при учете зависимости обменных интегралов от параметров структурного порядка и упругих деформаций. В присутствии магнитного поля обнаружено, что сближение характерных температур для гелимагнитного ($\mathrm{HM}(Pnma)$) и температур лабильности гексагонального парамагнитного ($\mathrm{PM}(P6_3/mmc)$) состояний, обусловленное воздействием магнитного поля, приводит к появлению ранее не исследованных периферийных магнитоструктурных переходов 1-го рода с незначительными скачками намагниченности, возрастающими при увеличении индукции магнитного поля. При этом по мере увеличения давления до 4 kbar при постоянной индукции магнитного поля периферийные переходы трансформируются в реверсивные магнитоструктурные переходы 1-го рода, а при еще больших давлениях (10–14 kbar) в полноценные магнитоструктурные переходы 1-го рода со скачками намагниченности, соизмеримыми с максимальным значением намагниченности. Экспериментальные барические исследования температурных зависимостей намагниченности в статических магнитных полях с индукцией до 1 T и давлением до 14 kbar, подтверждают теоретические результаты.

Ключевые слова: магнитоструктурный переход, мягкая мода, гелимагнетизм, периферийные переходы, реверсивные переходы 1-го рода, магнитоупругие, смещенный гармонический осциллятор.

DOI: 10.21883/FTT.2020.05.49234.05M

1. Введение

Экспериментальные исследования воздействия магнитного поля на магнитные фазовые переходы не перестают быть актуальными как с позиции сугубо научного интереса, так и с позиции возможности прикладного использования различных магнитополевых эффектов. К таким эффектам относятся колоссальное магнитосопротивление в манганите лантана [1], обратимое и необратимое индуцирование магнитным полем новых фаз в железомарганцевых арсенидах [2,3] и гигантский магнитокалорический эффект в ряде пниктидов и германидов переходных металлов [4,5]. В большинстве случаев эти эффекты сопровождаются существенным смещением границ магнитных фазовых переходов под действием магнитного поля. При этом ряду особенностей магнитных фазовых переходов в магнитном поле присущи некоторые общие закономерности. Например, возрастание магнитного поля приводит к ослаблению скачкообразных процессов, сопровождающих магнитные фазовые переходы 1-го рода, поскольку магнитные характеристики конкурирующих фаз до и после точки перехода сближаются и в полях с большой индукцией становятся почти неразличимыми. Однако это верно только для традиционно тривиального случая систем, в которых магнитные и кристаллоструктурные (далее структурные) переходы существенно разнесены по температуре и не совмещаются при экспериментально достижимом возрастании индукции магнитного поля.

В настоящей работе в рамках модели мягкой моды для структурного перехода проведен теоретический анализ появления скачкообразных изменений магнитоструктурных характеристик под действием магнитного поля или давления в системе $\mathrm{Mn}_{1-x}\mathrm{Cr}_x\mathrm{NiGe}$, в которой структурный парамагнитный (PM) переход 1-го рода типа смещения из гексагонального в ромбическое состояние $\mathrm{PM}(P6_3/mmc) \leftrightarrow \mathrm{PM}(Pnma)$ несущественно отделен по температуре от изоструктурного магнит-

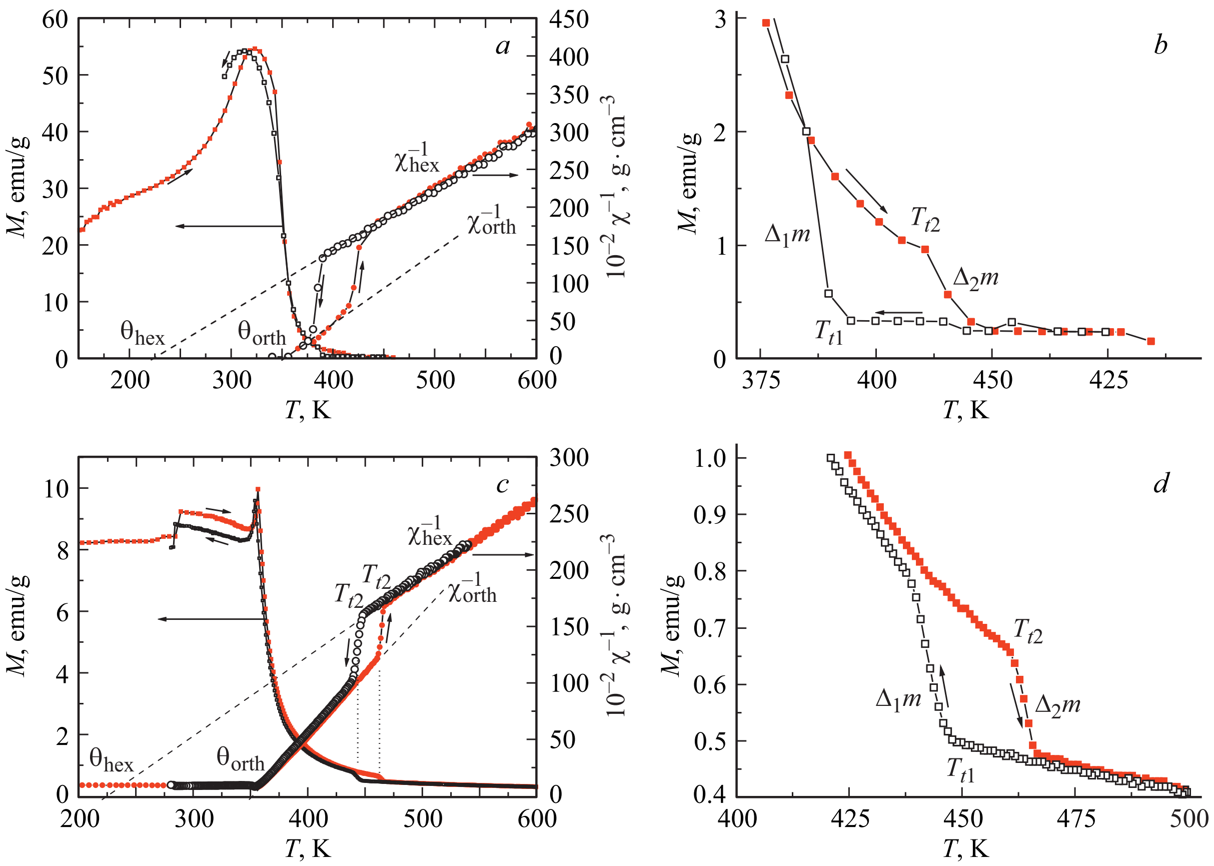

Рис. 1. Экспериментальные температурные зависимости намагниченности M (квадраты) и обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} (кружки) в сплавах системы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ (a, b — $x = 0.11$ [6], c, d — $x = 0.04$) в магнитном поле $H_0 = 0.86$ T; b, d — фрагменты высокотемпературных участков зависимостей $M(T)$; темные символы — нагрев, светлые — охлаждение.

ного перехода 2-го рода парамагнетик-гелимагнетик PM($Pnma$) $\leftrightarrow$ HM($Pnma$). Рассматриваемый подход позволил описать экспериментально наблюдаемое расщепление обратной парамагнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ в области температур структурного перехода для случая, когда гексагональное и ромбическое магнитоупорядоченные состояния являются неколлинеарными. Также дается объяснение изменению рода фазового перехода при реверсивном изменении температуры, которое наблюдается в ряде образцов исследуемой системы при атмосферном давлении ($x = 0.18$) [6] или под давлением ($x = 0.11$) [7].

2. Исходные экспериментальные результаты

Особенности аномального поведения магнитоструктурных характеристик сплавов системы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ отчетливо демонстрируют экспериментальные температурные зависимости намагниченности $M(T)$ и обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$, приведенные на рис. 1. Например, скачкообразное расщепление зависимостей на две ветви при температурах и связано с парамагнитным структурным переходом 1-го рода [6]. Температуры $T_{t2}(x)$ и T_{t1} согласно [6], соответствуют температурам лабильности конкурирующих структурных фаз: ромбической orth($Pnma$) (элементарная ячейка типа TiNiSi) и гексагональной hex($P6_3/mmc$) (элементарная ячейка типа Ni_2In), рис. 2.

Присутствие максимума на зависимости $M(T)$ при низких температурах еще одна особенность, сопровождающая, как правило, стабилизацию различного типа антиферромагнитного упорядочения вблизи температуры Нееля $T = T_N \geq \theta_{orth}$. Таким образом, зависимость $M(T)$ подтверждает результаты нейтронографии этих германидов [8], из которых следует, что магнитный порядок в ромбическом состоянии для $x \leq 0.11$ соответствует геликоидальной структуре с волновым вектором $k = k_z(x)$.

Следующая особенность проявляется на периферийном высокотемпературном участке температурной зависимости намагниченности $M(T)$. Плавная безгистерезисная зависимость $M(T)$, характерная для магнитных фазовых переходов 2-го рода, в магнитном поле на высокотемпературных участках изменяется скачком(скачки намагниченности $\Delta_1 m(T_{t2}) > \Delta_2 m(T_{t1})$ и температурный гистерезис $\Delta T = T_{t2} - T_{t1}$), что характерно для магнитных фазовых переходов 1-го рода. Отличительной особенностью этих периферийных переходов является невозможность их существования в отсутствие магнит-

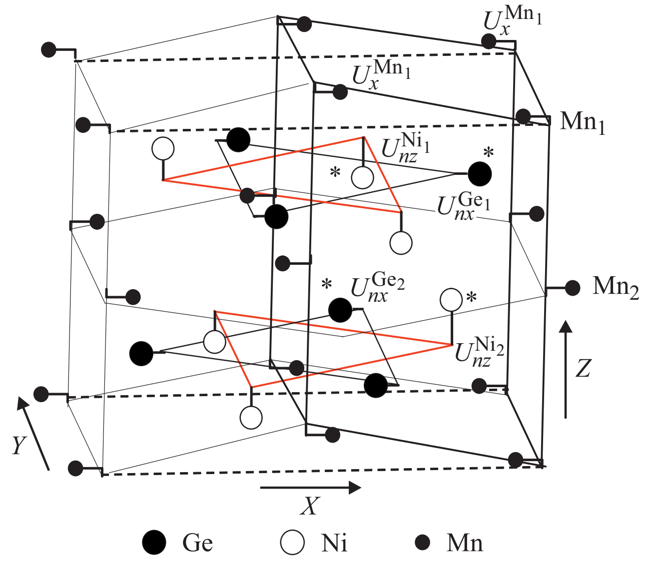

Рис. 2. Локальные оптические смещения $U_{nz}^{\mathrm{Ni}_1}$, $(U_{nz}^{\mathrm{Ni}_2})$, $U_{nx}^{\mathrm{Ge}_1}$, $(U_{nx}^{\mathrm{Ge}_2})$ атомов Ni и Ge соответственно, относящиеся к n-й гексагональной ячейке MnNiGe типа $\mathrm{Ni_2In}$ (показана жирными линиями). Звездочками помечены пары атомов, принадлежащие n-ячейке; штриховыми линиями выделен базисный участок ромбической ячейки типа TiNiSi; $U_{nx}^{\mathrm{Mn}_1}$, $(U_{nx}^{\mathrm{Mn}_2})$ — нелокальные, принадлежащие разным ячейкам, оптические смещения атомов $\mathrm{Mn_1}$ $(\mathrm{Mn_2})$.

ного поля, поскольку для скомпенсированного антиферромагнетика или гелимагнетика отсутствует спонтанная намагниченность, а значит и связанные с ней аномалии.

3. Гамильтониан и свободная энергия магнитоупругой системы с мягкой модой

При всем различии химического состава некоторые пниктиды и германиды Mn обладают рядом одинаковых структурных характеристик. Так, в сплавах на основе MnAs структурный переход $\mathrm{PM}(P6_3/mmc)\leftrightarrow\mathrm{PM}(Pnma)$ из гексагональной фазы в ромбическую определяется, согласно расчетам фононного спектра [9], размягчением мягкой моды с волновым вектором $q_1=(0.5,0,0)$ и замораживанием локальных оптических колебаний атомов мышьяка. В сплавах на основе MnNiGe в элементарной гексагональной ячейке (жирные линии на рис. 1) внутренними локальными позициями являются позиции Ni и Ge. Структурный переход $\mathrm{PM}(P6_3/mmc)\leftrightarrow\mathrm{PM}(Pnma)$ в ромбическую фазу можно, по аналогии с MnAs, связать с замораживанием оптических колебаний атомов Ni и размягчением соответствующей локальной моды. При этом в обоих случаях структурный переход $\mathrm{PM}(P6_3/mmc)\leftrightarrow\mathrm{PM}(Pnma)$ понижает симметрию решетки и приводит к удвоению периода элементарной ячейки в плоскости перпендикулярной гексагональной оси $C_{\mathrm{hex}}\parallel 0z\parallel c_{\mathrm{hex}}=a_{\mathrm{orth}}=q_0$. Поэтому ромбическая элементарная ячейка (штриховые линии на рис. 2) является удвоенной по отношению к гексагональной (жирные линии на рис. 2). При этом происходит такая стабилизация упругих деформаций — $e_{\alpha\beta}$, которая вызывает ромбические искажения — $e_2=(e_{xx}-e_{yy})/\sqrt{3}\neq 0$ ромбической ячейки как целого, а в системе MnNiGe приводит также и к изменению ее объема — $e_1=(e_{xx}+e_{yy}+e_{zz})\neq 0$ и ее размера вдоль гексагональной оси $e_3=e_{zz}=\Delta a_0/a_0\neq 0$.

Поскольку в элементарной гексагональной ячейке можно выделить локальные (внутренние для выделенной ячейки) смещения атомов, приводящие к структурному переходу в ромбическое состояние, то для описания структурных переходов $\mathrm{PM}(P6_3/mmc)\leftrightarrow\mathrm{PM}(Pnma)$ в системе $\mathrm{Mn_{1-x}Cr_xNiGe}$ используем приближение локальной моды $Q_{n\alpha}$, в котором учитываются только степени свободы связанные с этой модой [10]. Амплитуду нормированной локальной мягкой моды $Q_n(j,q_1)$ для n-й гексагональной элементарной ячейки, рис. 2 определим через оптические колебательные смещения атомов Ni выражением

$$Q_n(jq_1)=\frac{a_0\sqrt{m_{\mathrm{Ni}}}}{\sqrt{N}}\left[\left(u_{nz}^2-u_{nz}^1\right)/a_0\right]=\frac{a_0\sqrt{m_{\mathrm{Ni}}}}{\sqrt{N}}Q_n, \quad (1)$$

где N, m_k — число элементарных ячеек и масса k-х $(k=1,\ 2)$ атомов внутри n-й ячейки (в данном случае 2-х атомов Ni); $j=1,\ 2,\dots s$; s — число атомов, приходящихся на исходную элементарную ячейку; $u_{n\alpha}^k$ — смещения k-х атомов внутри n-й элементарной ячейки вдоль $\alpha(x,y,z)$ — направления от положения равновесия $r(n,k)=a_n+r_n^k$ в гексагональной ячейке $\mathrm{Ni_2In}$; a_n — вектор прямой решетки; r_n^k — радиус вектор, определяющий положение k-го атома внутри n-й элементарной ячейки типа $\mathrm{Ni_2In}$.

Из (1) видно, что среднее тепловое значение $\langle Q_n\rangle\equiv Q_0=\left(\langle u_{nz}^3\rangle-\langle u_{nz}^2\rangle\right)/a_0\equiv\left(U^{\mathrm{Ni1}}-U_{nz}^{\mathrm{Ni2}}\right)/a_0$ $=2U_{nz}^{\mathrm{Ni}}/a_0$ соответствует неприводимому вектору смещения атомов Ni в выделенной n-й элементарной ячейке и является параметром структурного порядка, (рис. 2).

Эффективный гамильтониан $H(Q_n)$, который включает гармонические и ангармонические слагаемые потенциальной энергии $V(Q_n)$ в одной элементарной ячейке и парные взаимодействия $v_{nn'}$ между локальными смещениями в разных элементарных ячейках, может быть приведен к виду [10]:

$$H(Q_n)=\sum_n\left[\frac{1}{2m}P_n^2+V(Q_n)\right]-\frac{1}{2}\sum_{nn'}v_{nn}Q_nQ_{n'}, \quad (2a)$$

$$V(Q_n)=\frac{1}{2}m\omega_0^2Q_n^2+\frac{1}{4}\gamma Q_n^4+\frac{1}{6}\Gamma Q_n^6, \quad (2b)$$

где $P_n=m\sum_k(\dot{Q}_n)$; $\omega_0^2>0$, $\gamma>0$, $\Gamma>0$.

Полный гамильтониан магнитоупругой системы с учетом (2) имеет вид

$$H=H(Q_n)+H(e_1,e_2,e_3)+H(s), \quad (3)$$

$$H(e_1, e_2, e_3) = \frac{1}{2}e_1^2k_0 + \frac{1}{2}k_z e_3^2 + \frac{1}{2}k_0 e_1 e_3 + \frac{1}{2}k_1(e_2)^2 + Pe_1 - T(\nu_0 e_1 + \nu_z e_3), \quad (4)$$

$$H(s) = -\sum_{ni,n'i'} J_{nn'^{ii'}} s_n^i s_{n'}^{i'} + g\mu_0 H_{0z}\sum_{ni} s_{nz}^i, \quad (5a)$$

$$J_{nn'}^{ii'} \equiv J(\Delta R_{nn'}^{ii'}), \quad (5b)$$

где s_n^i — оператор спина i-го атома Mn в n-й ячейке Ni_2In в положении $R_n^i = a_n + r_n^i + U_n^i(Q_0) \equiv R_n^i(\text{hex}) + U_n^i(Q_0)$; $J(\Delta R_{nn'}^{ii'})$ — интегралы обменного взаимодействия между магнитоактивными атомами на расстоянии $\Delta R_{nn'}^{ii'} = \Delta a_{nn'} + \Delta r_{nn'}^{ii'} + \Delta U_{nn}^{ii'}(Q_0) \equiv \Delta R_{nn'}^{ii'}(\text{hex}) + \Delta U_{nn}^{ii'}(Q_0)$; $\Delta R_{nn'}^{ii'}(\text{hex}) = \Delta R_{nn'}^{ii'}(e_1, e_3)$; $\sum_n = N_0$ и $\sum_i = N$ — число элементарных ячеек и число атомов Mn в единице объема, H_{0z} — внешнее магнитное поле, μ_0 — магнетон Бора поля; $g = 2$.

Для качественного описания магнитоструктурных переходов типа „смещения“ используем приближение молекулярного поля (ПМП). В ПМП для структурной подсистемы координатная часть одночастичной матрицы плотности определяется выражением

$$\rho_n(Q_n) = \frac{1}{Z_n}\exp\{-\beta[V(Q_n) - H_n Q_n]\},$$

где $Z_n = \int\limits_{-\infty}^{+\infty}\exp\{-\beta[V(Q_n - H_n Q_n)]\}dQ_n$; $H_n = \sum_{n'}\nu_{nn}\langle Q_{n'}\rangle$; $\langle A(Q_n)\rangle = \int\limits_{-\infty}^{+\infty}\rho_n(Q_n)A(Q_n)dQ_n$.

Свободная энергия в ПМП определяется выражением $\Omega(Q_0, \sigma) = \langle H(Q_n)\rangle - TS(\rho)$, где $S(\rho) = -k_B\sum_n\langle\ln\rho_n\rangle$. Однако, из-за присутствия ангармонических слагаемых величину $\rho_n(Q_n)$ невозможно вычислить даже в рамках ПМП. Поэтому $\rho_n(Q_n)$ аппроксимируют пробной плотностью вероятности $\rho_{0n}(Q_n)$, отвечающей смещенному гармоническому осциллятору

$$\rho_{0n}(Q_n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}}\exp\left[\frac{-(Q_n - Q_0)^2}{2\sigma}\right], \quad (6a)$$

$$\sigma = \left\langle [Q_n - Q_0]^2\right\rangle. \quad (6b)$$

При этом среднее значение $Q_0 = \int\limits_{-\infty}^{\infty}\rho_{0n}(Q_n)(Q_n)dQ_n$, отождествляемое с параметром структурного порядка, и дисперсия $\sigma = \langle [Q_n - Q_0]^2\rangle$ рассматриваются как независимые вариационные параметры и определяются из минимизации свободной энергии, которая приводится к виду

$$\Omega(Q_0, \sigma, e) = \frac{1}{2}\sum_n m\omega_0^2\langle Q_n^2\rangle + \frac{1}{4}\gamma\sum_n\langle Q_n^4\rangle + \frac{1}{6}\Gamma\sum_n\langle Q_n^6\rangle - \frac{1}{2}\sum_{nn'}\nu_{nn'}\langle Q_n\rangle\langle Q_{n'}\rangle - TS(\rho), \quad (7)$$

$$S(\rho) = -k_B\sum_n\langle\ln\rho_n\rangle = \frac{k_B}{2}N_0\ln\sigma, \quad (8)$$

$$\langle Q_n^2\rangle = Q_0^2 + \sigma, \qquad \langle Q_n^4\rangle = Q_0^4 + 6Q_0^2\sigma + 3\sigma^2,$$
$$\langle Q_n^6\rangle = Q_0^6 + 15Q_0^4\sigma + 45Q_0^2\sigma^2 + 15\sigma^3, \quad (9a)$$

$$\frac{1}{2}\sum_{nn'}\nu_{nn'}\langle Q_n\rangle\langle Q_{n'}\rangle = \frac{1}{2}N_0Q_0^2\sum_{n'}\nu_{nn'} \equiv \frac{1}{2}N_0Q_0^2V_0(e_1, e_2) = \frac{1}{2}N_0Q_0^2V_0(1 + L_1e_1 + L_2e_2). \quad (9b)$$

В приближении среднего поля термодинамический потенциал слоистого магнетика с волновым вектором магнитной структуры $\mathbf{k}(0, 0, k_a)$, образованной магнитными моментами ферромагнитных слоев [8] в магнитном поле $\mathbf{H}_0(0, 0, H_{0z}) \parallel \mathbf{k}(0, 0, k_a)$, можно представить в виде

$$\Omega_S(y) = N\big(J(k)\sin^2(\vartheta) + J(0)\cos^2(\vartheta)\big)s^2y^2 - Nk_BT\ln Z(X), \quad (10)$$

где s — собственное значение оператора спина s, $y = \langle s_n^i\rangle/s$ — относительное значение магнитного момента i-го атома Mn, соответствующее параметру магнитного порядка в геликоидальном состоянии

$$X(y) = \Big[2s^2y\left[J(k)\sin^2(\vartheta) + J(0)\cos^2(\vartheta)\right] + g\mu_0sH_{0z}\cos\vartheta\Big]\Big/k_BT, \quad (11a)$$

$$Z(X(y)) = \Big[\text{sh}\big(1 + (2s)^{-1}\big)X(y)\Big]\Big/\text{sh}\Big[(2s)^{-1}X(y)\Big], \quad (11b)$$

$$J(k) = J(k_a) = J_0(Q_0, e_1 - e_3) + J_1(Q_0, e_1, e_3)\cos\Psi + J_2(Q_0, e_1, e_3)\cos 2\Psi. \quad (11c)$$

Тут ϑ — угол между направлением локальной оси квантования и направлением внешнего поля H_{0z}; $\Psi = k_a\pi$ и 2Ψ — углы между спинами атомов, расположенных в ближайших ферромагнитных слоях гексагональной ячейки, перпендикулярных гексагональной оси $C_h \parallel 0z \parallel c_h$ и расположенных на расстоянии $c_h/2$ и c_h соответственно; $J_0(Q_0, e_1 - e_3)$, $J_1(Q_0, e_1, e_3)$ и $J_2(Q_0, e_1, e_3)$ межатомные обменные интегралы внутри ферромагнитного слоя и между ближайшими слоями на расстояниях $c_h/2$ и c_h.

Можно показать, что при $J_1(Q_0, e_1, e_3) > 0$, $J_2(Q_0, e_1, e_3) < 0$ конкурирующими состояниями будут только геликоидальное $(\cos\Psi = J_1(Q_0, e_1, e_3)/4 \times |J_2(Q_0, e_1, e_3)| = \delta < 1)$ с более высоким значением величины $J(k)$ $(J(k) = J_0(Q_0, e_1, e_3) + (2\delta^2 + 1) \times |J_2(Q_0, e_1e_3)|)$ и ферромагнитное $(\Psi = 0)$ с более низким значением величины $J(0)$ $(J(0) = J_0(Q_0, e_1, e_3) + (4\delta - 1)|J_2(Q_0, e_1, e_3)|)$, поскольку при $\delta < 1$

$$\Delta J/(k) \equiv J(k) - J(0) = 2(\delta - 1)^2|J_2(Q, e_1e_2)| > 0. \quad (12)$$

Согласно экспериментальным данным (рис. 1), для парамагнитных температур Кюри ромбической $\theta_{[orth]} = T_{C\text{orth}}$ и гексагональной $\theta_{\text{hex}} = T_{C\text{hex}}$ фаз, которые в ПМП совпадают с соответствующими температурами Кюри $T_{C\text{orth}}$, $T_{C\text{thex}}$, должно выполняться неравенство $\theta_{\text{hex}} \ll \theta_{\text{orth}}$. Температура Нееля $T_{N\text{orth}}$, как и другие характерные температуры, определяемые из соответствующих уравнений (13), должна удовлетворять неравенству $T_{t1} > T_{N\text{orth}} \geq \theta_{\text{orth}}$.

$$T_{C\text{orth}} = \frac{2}{3K_B}\Big[J_0(Q_0, e_1e_3) + \big(2(\delta = 1)^2 + 1\big)|J_2(Q_0, e_1, e_3)|\Big]s(s+1), \quad (13a)$$

$$T_{C\text{hex}} = \frac{2}{3K_B}\Big[J_0(Q_0 = 0, e_1, e_3) + \big(4(\delta - 1) - 1\big)|J_2(Q_0 = 0), e_1e_3)|\Big]s(s+1), \quad (13b)$$

$$T_{N\text{orth}} = \frac{2}{3K_B}\Big[J_0(Q_0, e_1, e_3) + \big(2(\delta)^2 + 1\big)|J_2(Q_0, e_1e_3)|\Big]s(s+1). \quad (13c)$$

Равновесные величины $Q_0(T)$, $e_1(T,P)$, $e_3(T,P)$ в (13) определяются из уравнений состояния $\partial\Omega/\partial\vartheta = 0$, $\partial\Omega/\partial Q_0 = 0$, $\partial\Omega/\partial e_1 = 0$, $\partial\Omega/\partial e_2 = 0$, $\partial\Omega/\partial e_3 = 0$, $\partial\Omega/\partial\sigma = 0$ при $y = \vartheta = 0$ и выражение для полного термодинамического потенциала(ПТП) $\Omega = \Omega(Q_0, \sigma, e) + \Omega_S(y) + \Omega(e)$ (тут $\Omega(e)$ совпадает с правой частью $H(e_1, e_2, e_3)$).

Величины $J(k)$, $J(0)$ можно представить в виде разложения по линейным комбинациям деформаций и четным степеням параметров структурного порядка

$$J(k) = J_{00}\Big(1 + \lambda_{0e}(e_1 - e_3) + Q_0^2\big(\lambda_{0Q} + \lambda_{0eQ}(e_1 - e_3)\big) + \lambda_4 Q_0^4\Big) + |J_{20}|\big(1 + Q_0^2(\lambda_{2Q} + \lambda_{2eQ}e_1) + \lambda_{2e}e_1\big)\left(2\delta^2 + 1\right), \quad (14a)$$

$$J(0) = J_{00}\Big(1 + \lambda_{0e}(e_1 - e_3) + Q_0^2\big(\lambda_{0Q} + \lambda_{0eQ}(e_1 - e_3)\big) + \lambda_4 Q_0^4\Big) + |J_{20}|\big(1 + Q_0^2(\lambda_{2Q} + \lambda_{2eQ}e_1) + \lambda_{2e}e_1\big)\left(4\delta - 1\right), \quad (14b)$$

где комбинация деформаций $e_1 - e_3$ пропорциональна изменению размеров площади элементарной ячейки в базисной плоскости; величина

$$\delta = \cos\Psi = J_{10}\big(1 + Q_0^2(\lambda_{1Q} + \lambda_{1eQ}e_1) + \lambda_{1e}e_1\big)/4|J_{20}| \times \big(1 + Q_0^2(\lambda_{2Q} + \lambda_{2eQ}e_1) + \lambda_{2e}e_1\big)$$

приближенно определяется как постоянная ($\delta = J_{10}/4|J_{20}|$). Во всяком случае, такое допущение, согласно нейтронографическим исследованиям в [8], приемлемо для исследуемых в настоящей работе образцов с $x = 0.04$ ($\delta \approx 0.81{-}0.85$) и $x = 0.11$ ($\delta \approx 0.87{-}0.93$).

4. Анализ магнитоструктурных особенностей гелимагнитных сплавов системы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ на основе модели мягкой моды

Численное решение уравнений $\partial\Omega/\partial Q_0 = 0$, $\partial\Omega/\partial y = 0$ наряду с аналитическими решениями остальных уравнений состояния показывает, что при достаточно сильном взаимодействии между фононной подсистемой и упругими деформациями ($L_1 \geq L_{1k} > 0.$, $L_2 \leq L_{2k}$) зависимость $(Q_0(T))$ будет описывать скачкообразную кривую, соответствующую переходу 1-го рода; для температур лабильности при этом выполняются неравенства $\partial T_{t1,2}/\partial P < 0$, $\partial(T_{t2} - T_{t1})/\partial P < 0$. Если к тому же обеспечить выполнение неравенств $T_{t1} > T_{N\text{orth}} \geq \theta_{\text{orth}}$ путем подгонки наборов коэффициентов λ_{je}, λ_{jQ}, λ_{jeQ} ($j = 0, 1, 2$), то можно перейти к анализу нетривиальных особенностей поведения магнитоструктурных характеристик в исследуемой системе. Отметим, что последующие теоретические вычисления проведены при использовании упрощенного набора характерных деформаций: объемных — e_1 и ромбических — e_2при $\lambda_{0e} = \lambda_{1e} = \lambda_{2e}$. Тогда для безразмерной восприимчивости $\chi^{-1}(T, Q_0) = h/y\cos\vartheta$ при $h \to 0$ из уравнения $\partial\Omega/\partial y = 0$ можно получить выражение

$$\chi^{-1}(T, Q_0) = \frac{T}{T_0} - \Bigg[rF(\delta) + Q_0^2 \times \Bigg[\lambda_F + \Bigg(\alpha T - P\kappa + \frac{\nu_0 L_1 Q_0^2 \kappa}{2}\Bigg)\lambda_{1F}\Bigg] + \lambda_4 Q_0^4\Bigg], \quad (15)$$

где $T_0 = \frac{2}{3K_B} J_{00}s(s+1)$; $rF(\delta) = 1 + z(4\delta - 1)$; $z = J_{20}/J_{00}$; $\lambda_F = \lambda_{00} + z(4\delta - 1)\lambda_{20}$.

4.1. Слабые магнитные поля

В исчезающе слабых магнитных полях и полях с индукцией до 1 T теоретические зависимости магнитоструктурных характеристик (рис. 3) легко могут быть сопоставлены с экспериментальными высокотемпературными измерениями при атмосферном давлении (до 700 K), барическими измерениями при температурах до 350 K, а также с результатами нейтронографических исследований [8]. Согласно рис. 3 *b, d* характерной особенностью зависимости $Q_0(T)$, описывающей парамагнитный структурный переход hex($P6_3/mmc$) – orth($Pnma$) является наличие температурного гистерезиса $\Delta T = T_{t2} - T_{t1}$, внутри которого зависимость $Q_0(T)$, обозначенная штрихпунктирной линией, соответствует метастабильному состоянию, которое является максимумом термодинамического потенциала и разделяет стабильные ромбическое $Q_0(T \leq T_{t1}) \neq 0$ и гексагональное $Q_0(T \geq T_{t2}) = 0$ состояния. Отсюда становится ясно, что температуры скачкообразного расщепления зависимости $\chi^{-1}(T, Q_0)$ на две ветви, совпадают с температурами лабильности

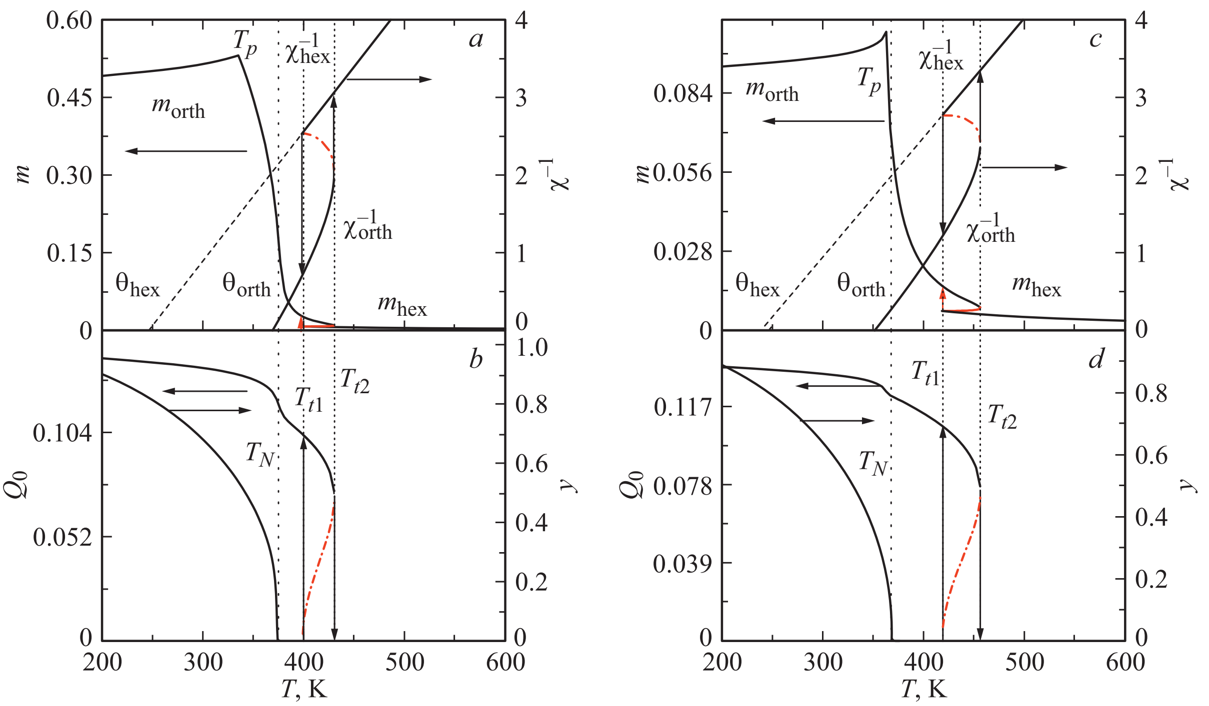

Рис. 3. Теоретические температурные зависимости, моделирующие магнитные χ^{-1} и структурные Q_0 характеристики сплавов $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$: a, b — $\delta = 0.925$ ($x = 0.11$) и $x = 0.04$; c, d — $\delta = 0.83$ ($x = 0.04$). Безразмерные величины m и Q_0 рассчитаны в поле $H_{0z} = 0.86\,\mathrm{T}$; y и χ^{-1} в поле $H_{0z} = 0$.

парамагнитных ромбической T_{t2} ($Q_0 \neq 0$) и гексагональной T_{t1} ($Q_0 = 0$) фаз.

При температурах $T \leq T_N(\delta) < T_{t1}$ появляется отличное от нуля значение параметра магнитного порядка геликоидального состояния — y. Зависимость $y(T)$ при $H_{0z} = 0$ описывает изоструктурный переход второго рода в гелимагнитную (HM) фазу (PM(orth)−HM(orth), степень отклонения которой от ферромагнитной фазы с уменьшением параметра δ нарастает (12). Уменьшение этой величины также коррелирует с понижением содержания Cr. Температурная зависимость относительной намагниченности $m(T)$, которая связана с параметром гелимагнитного порядка $y(T)$ соотношением $m(T) = y(T)\cos\vartheta(T)$ имеет характерный пик (рис. 3) и качественно совпадает с экспериментальными зависимостями $M(T)$, рис. 1. Как показывает анализ, температура спонтанного ($H_{0z} = 0$) магнитного упорядочения $T_N(\delta)$, соответствующая условию $y(T_N) = 0$, тем ближе к температуре пика T_p зависимости $m(T)$, чем меньше значение напряженности магнитного поля. Для выбранного значения напряженности магнитного поля соотношение $T_p \approx T_N$ лучше выполняется для меньших значений δ.

4.2. Сильные магнитные поля

Поясним сказанное на примере анализа теоретических зависимостей $m(T)$, $Q_0(T)$ в сильных магнитных полях. На рис. 4 эти зависимости рассчитаны для $\delta = 0.925$ при трех значениях напряженности магнитного поля. При этом пунктирные линии — спонтанные ($H_{0z} = 0$) зависимости параметра структурного порядка; штрихпунктирные линии соответствуют метастабильным состояниям зависимостей $Q_0(T)$, $m(T)$; температура пересечения этих линий и линий $m_{hex}(T)$ определяет температуру лабильности гексагонального состояния — $T_{t1}^H \geq T_{t2}(T)$ в магнитном поле; сплошные (пунктирные) вертикальные стрелки вверх и вниз отмечают температуры лабильности в конечном поле $H = H_{0z}$ (поле $H_{0z} = 0$) T_{t1}^H и T_{t2}^H (T_{t1}^0 и T_{t2}^0).

Здесь можно выделить две основные особенности. Первая — полное подавление гелимагнитного состояния уже в поле $H_{0z} = 2T$; вторая — появление скачков на высокотемпературных участках зависимостей $m(T)$ (фрагменты на рис. 4, g, h, j).

Первая особенность обусловлена энергетической близостью гелимагнитного и коллинеарного ферромагнитного состояний при величине $\delta = 0.925$. Например, для случая $\delta = 0.83$, который моделирует свойства более устойчивого гелимагнетика $Mn_{0.96}Cr_{0.04}NiGe$ ($x = 0.04$) полное подавление гелимагнитного состояния (смещения $T_p(H_{0z})$ из области положительных значений температур) происходит при $H_{0z} = 10T$).

Вторая особенность, связанная с началом (завершением) процессов магнитного упорядочения (разупорядочения) обусловлена существенным смещением температур лабильности гексагонального — T_{t1}^H, ромбического — T_{21}^H состояний в поле H за пределы температур лабильности T_{t1}^0, T_{21}^0 этих состояний без поля $H = 0$. Скачки намагниченности $\Delta_1 m < \Delta_2 m$ в этом случае связаны с различием величин $m_{orth}(T)$ и $m_{hex}(T)$ в ромбической и

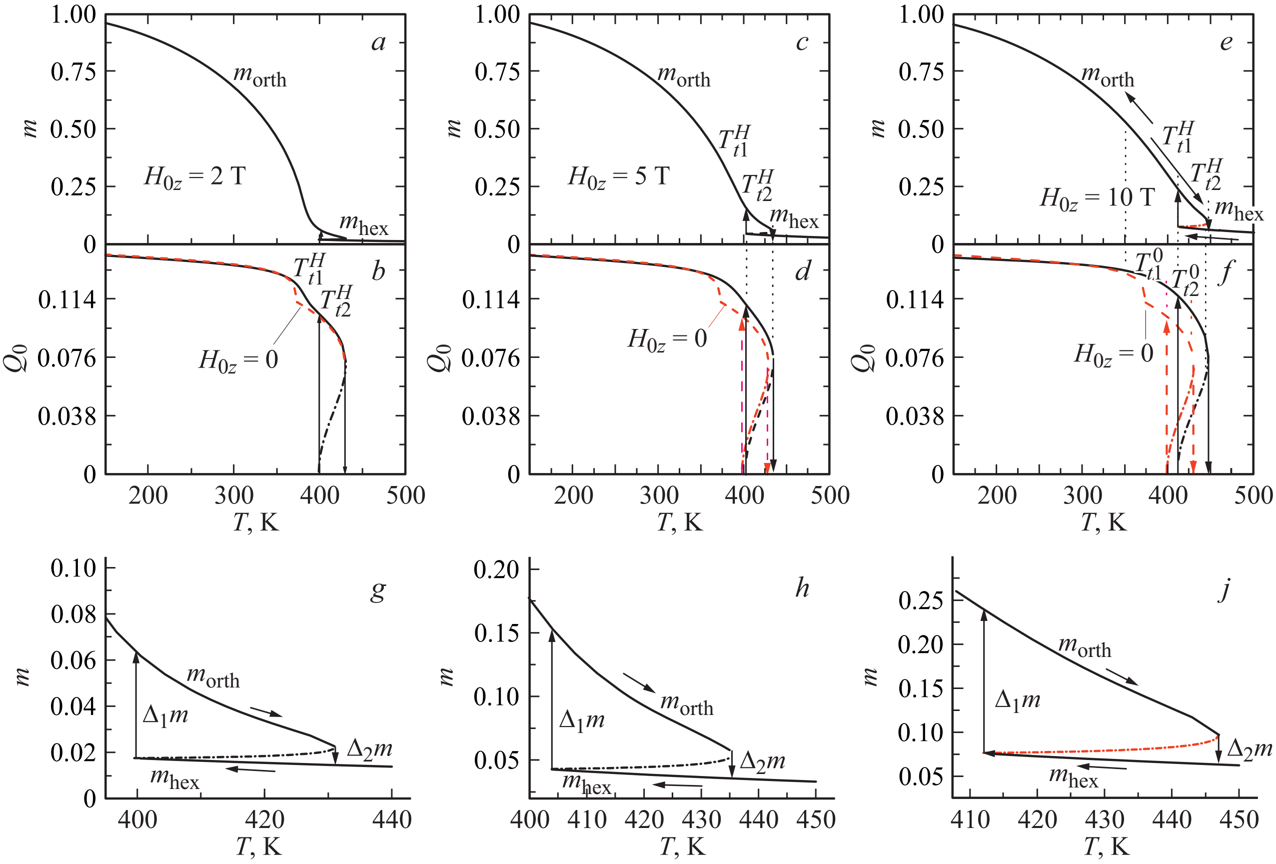

Рис. 4. Стимулированные магнитным полем магнитные фазовые переходы 1-го рода беспорядок–беспорядок. g, h, j — фрагменты периферийных аномалий зависимостей $m(T)$.

гексагональной фазах при одной и той же температуре за пределами температур лабильности T_{t1}^0, T_{21}^0. Поэтому скачкообразная аномалия зависимостей $m(T)$ может рассматриваться как стимулированное сильным магнитным полем совмещение высокотемпературного периферийного участка магнитного разупорядочения (FM) $\Leftrightarrow$ (PM) и структурного перехода порядок–порядок (hex) $\Leftrightarrow$ (orth). Эти переходы сильнее проявляются в сильных магнитных полях, поскольку как видно из рис. 4, g, h, j скачки намагниченности возрастают при возрастании поля. Однако и в слабом магнитном поле эти переходы обнаружены и обеспечивают аномалию обратной PM-восприимчивости (рис. 1, b, d).

4.3. Барическая стимуляция магнитных фазовых переходов 1-го рода

Более существенного эффекта в этом плане можно ожидать от спонтанного совмещения магнитного и структурного переходов. Тогда даже в слабых магнитных можно ожидать смещение не только периферийных участков зависимости $m(T)$ к границам лабильности структурных переходов, но и полное слияние магнитного FM–PM, HM–PM (типа порядок–беспорядок) и структурного (orth) $\leftrightarrow$ (hex) (типа порядок–порядок) переходов. В этом случае, магнитоструктурнгые переходы FM (orth) $\leftrightarrow$ PM (hex) при конечном значении величины магнитного поля и переходы HM (orth) $\leftrightarrow$ PM (hex) при $H_{0z} = 0$, приводящие к магнитному беспорядку будут переходами 1-го рода. На практике подобное спонтанное совмещение может быть реализовано при изменении содержания Cr, путем высокотемпературной закалки образцов [6] или при воздействии гидростатического давления [7]. Как видно из рис. 5, при ($P \geq 2$ kbar) при „низких“ температурах ($T_p \leq T_N < T < T_{t1}$) изменение намагниченности формируется как плавная безгистерезисная функция $m(T)$. В высокотемпературной области ($T_{t1}(P) < T < T_{t2}(P)$) наблюдается слабая аномалия зависимости $m(T)$, рис. 5, b, d. Эта аномалия, порожденная смещением под действием магнитного поля периферийного участка магнитного разупорядочения (FM) $\Leftrightarrow$ (PM) и структурного перехода 1-го рода порядок–порядок (hex) $\Leftrightarrow$ (orth), является причиной расщепления обратной магнитной восприимчивости, рис. 1. При высоких давлениях $P \geq 10$ kbar зависимости $m(T)$ демонстрируют ярко выраженный переход 1-го рода, сопровождающийся скачкообразным изменением намагниченности — $\Delta_1 m$, $\Delta_2 m$ и температурным гистерезисом ΔT, который определяется характеристиками структурного перехода (hex) $\Leftrightarrow$ (orth) и совпадает с гистерезисом зависимостей $Q_0(T)$: $\Delta(T) = T_{t2}(P) - T_{t1}(P)$. Таким образом, теория предсказывает эволюцию изоструктурных перехо-

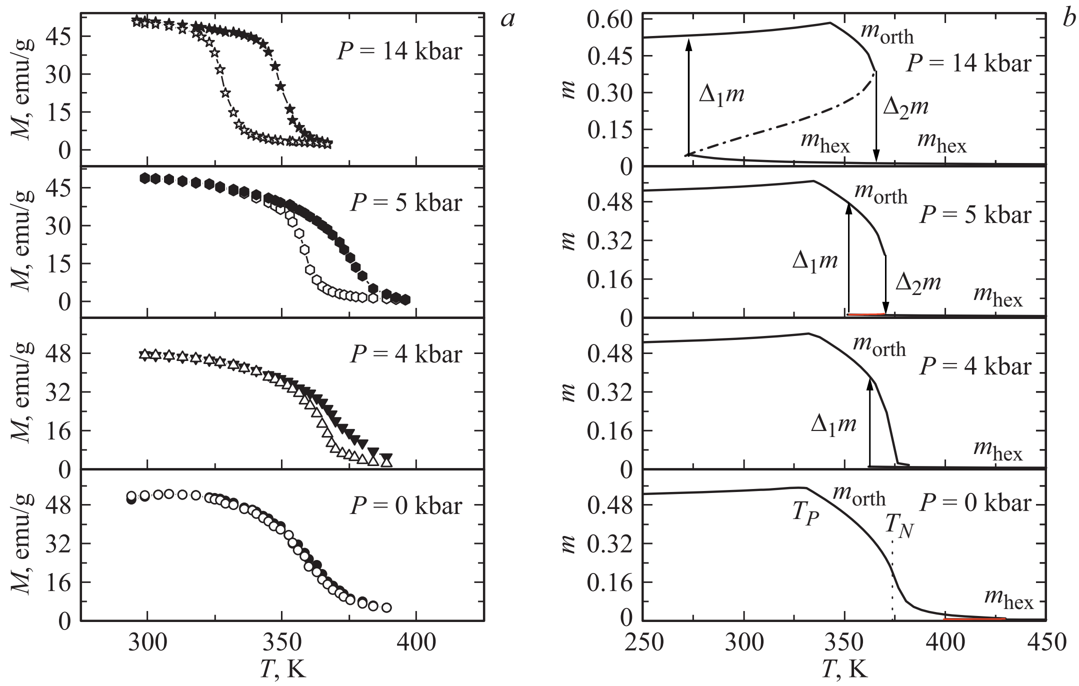

Рис. 5. Экспериментальные (a) и теоретические (b) температурные зависимости намагниченности, демонстрирующие барические особенности гелимагнетиков системы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$. a — $x = 0.11$ [7]; b — $\delta = 0.925$; $H_0 = 0.97$ T; темные символы — нагрев, светлые — охлаждение.

дов 2-го рода FM(orth) $\Leftrightarrow$ PM(orth) ($H_{0z} = 0.97$ T) или HM(orth) $\Leftrightarrow$ PM(orth) ($H_{0z} = 0$ T) к магнитоструктурным переходам 1-го рода FM, HM(orth) $\Leftrightarrow$ PM(hex) в процессе возрастания давления. Этот результат подтверждается экспериментальными исследованиями температурных зависимостей $M(T)$ в магнитном поле $H_0 = 0.97T$ [7]. Об эволюционном характере процесса говорит и тот факт, что при промежуточных величинах давления ($0 < P < 10$ kbar) теория предсказывает фазовые переходы, в которых изменение рода происходит при реверсивном изменении температуры. Например, при $P = 4$ kbar, согласно рис. 5, b при понижении температуры наблюдается скачкообразное возрастание намагниченности, как при переходах 1-го рода. Скачок намагниченности — Δ_{1m} составляет 72% от максимального значения.

При обратном увеличении температуры уменьшение намагниченности на 96% происходит непрерывно как при переходах 2-го рода. При этом температуры скачкообразного возникновения и плавного исчезновения намагниченности разделены температурным гистерезисом. Эти переходы будем называть реверсивными. Экспериментальное обнаружение реверсивных переходов в сплавах с $x = 0.11$ при $P = 4{-}5.5$ kbar [7], делает актуальным вопрос о механизме их возникновения. Разрешение этого вопроса может быть получено из анализа совмещенных температурных зависимостей параметров магнитного и структурного порядков, для трех характерных давлений, рис. 6. Анализ зависимостей на рис. 6 при $P = 4$ kbar показывает, что реверсивные переходы 1-го рода в относительно слабом магнитном поле возникают при условии, когда условная температура Кюри — T_c, (при которой снижение намагниченности достигает порядка 90%) удовлетворяет неравенству $T_{t1}^0 < T_c(P) < T_{t2}^0(P)$. В этом случае понижение температуры до $T = T_{t1}$ приводит к магнитоструктурному переходу 1-го рода PM(hex) $\to$ FM(orth), сопровождающемуся существенным скачком намагниченности $\Delta_1 m$ вполне сопоставимым с ее максимальным значением. Обратное повышение температуры при этом приводит плавному изоструктурному снижению намагниченности в пределах ромбического состояния. Это можно интерпретировать как частичную трансформацию периферийного магнитоструктурного перехода 1-го рода подмагниченный беспорядок–беспорядок в реверсивный магнитоструктурный переходом 1-го рода (PM(hex) $\to$ FM(orth)). При более высоких давлениях, например 14 kbar, рис. 5 происходит полная трансформация периферийного магнитоструктурного перехода 1-го рода беспорядок (hex)–беспорядок (orth) в обычный магнитоструктурный переход mbox1-го рода (PM(hex) $\to$ FM(orth)), когда оба скачка намагниченности Δ_{1m}, Δ_{2m} соизмеримы с максимумом намагниченности. При давлениях менее 4 kbar когда $T_c(P) < T_{t1}^0(P) < T_{t2}^0(P)$ высокотемпературные периферийные переходы 1-го рода беспорядок (hex)–беспорядок (orth) существенно отделены от плавных зависимостей $m_{orth}(T)$, которые можно интерпретировать как подмагниченные изоструктурные переходы 2-го рода (PM(hex) $\to$ FM(orth)). На рис. 6, a приведены зависимости $m(T)$, Q_0T, рассчитанные при $P = 2$ kbar, иллюстрирующие сказанное. Здесь скачки $\Delta_1 m(T_{t1}) \ll m(T_p)$, $\Delta_2 m(T_{t2}) \ll \Delta_1 m(T_{t1}) \ll m(T_p)$ сопро-

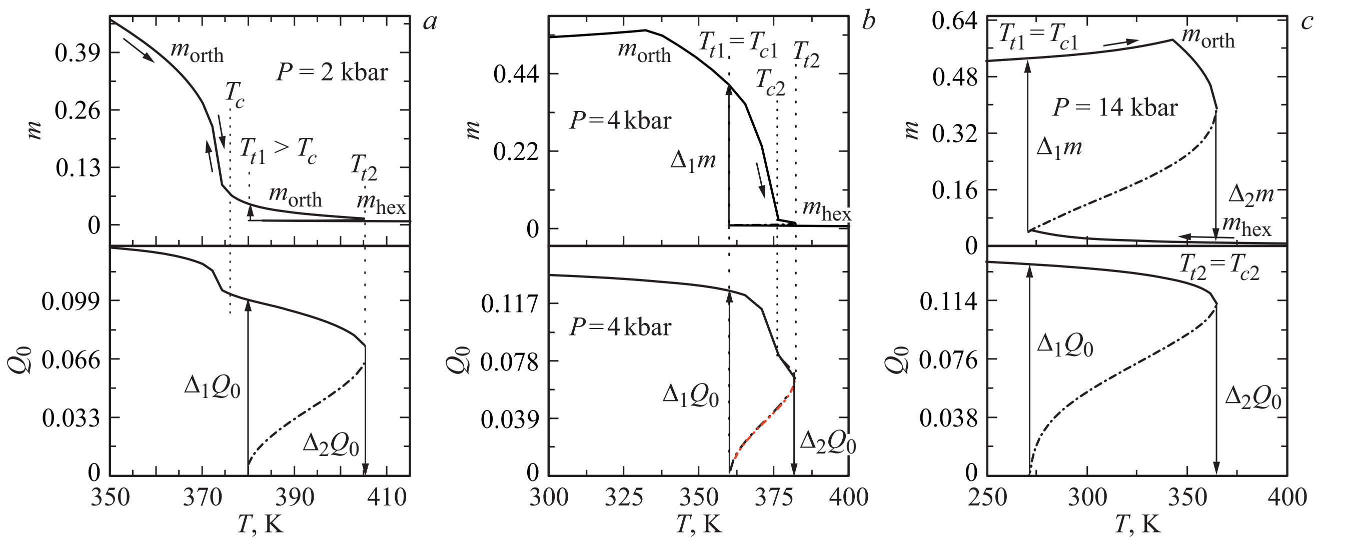

Рис. 6. Теоретические зависимости $m(T)$, $Q_0(t)$, демонстрирующие стимулированную давлением эволюцию магнитоструктурных переходов 1-го рода: *a* — периферийных ($P = 2$ kbar), *b* — реверсивных($P = 4$ kbar) ; *c* — полноценных для($P = 14$ kbar).

вождающие магнитоструктурные периферийные переходы 1-го рода магнитный беспорядок−беспорядок — существенно ниже максимального значения намагниченности — $m(T_p)$. В этом случае для их фиксации на эксперименте требуется особо чувствительные методы.

5. Заключение

Анализ экспериментальных результатов гелимагнитных систем в рамках теории взаимодействующих мягких мод позволил предсказать, обнаружить экспериментально и дать объяснение ряду магнитоструктурных эффектов, наблюдаемых в системе германидов $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$.

Дано объяснение аномальному поведению обратной парамагнитной восприимчивости в области температур структурного парамагнитного перехода.

Показано, что сближение характерных температур для магнитного упорядочения и температур лабильности парамагнитного гексагонального ($PM(P6_3/mmc)$) и гелимагнитного ромбического ($HM(Pnma)$) состояний, обусловленное воздействием магнитного поля и гидростатического давления приводит к появлению ранее не исследованных периферийных магнитоструктурных переходов 1-го рода с незначительными скачками намагниченности. При этом периферийные переходы 1-го рода, сопровождающиеся изменением кристаллической структуры, значительно удалены от температуры спонтанного изоструктурного магнитного разупорядочения и обусловлены затягиванием подмагниченной ромбической фазы в область структурного перехода.

Показано, что по мере увеличения давления периферийные переходы трансформируются в реверсивные магнитоструктурные переходы 1-го рода и при еще больших давлениях в полноценные магнитоструктурные переходы 1-го рода со скачками намагниченности соизмеримыми с максимальным значением намагниченности.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания при частичном финансировании РФФИ, грант № 18-07-01320.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] А.И. Товстолыткин, А.Н. Погорелый, Д.И. Подъяловский, Т.И. Полек, Т.Н. Тарасенко, В.И. Каменев, О.Ф. Демиденко, Г.И. Маковенко, К.И. Анушкевич. Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии **9**, 115 (2011).
[2] В.И. Вальков, Д.В. Варюхин, А.В. Головчан. ФНТ **34**, 536 (2008).
[3] В.И. Вальков, Д.В. Варюхин, А.В. Головчан, И.Ф. Грибанов, А.П. Сиваченко, В.И. Каменев., Б.М. Тодрис. ФНТ **34**, 927 (2008).
[4] И.Ф. Грибанов, А.В. Головчан, Д.В. Варюхин, В.И. Вальков, В.И. Каменев, А.П. Сиваченко, С.Л. Сидоров. ФНТ **35**, 1004 (2009).
[5] В.И. Вальков, И.Ф. Грибанов, Б.М. Тодрис, А.В. Головчан, В.И. Митюк. ФТТ **60**, 1113 (2018).
[6] В.И. Вальков, В.И. Каменев, В.И. Митюк, И.Ф. Грибанов, А.В. Головчан, Т.Ю. Деликатная. ФТТ **59**, 266 (2017).
[7] И.Ф. Грибанов, А.В. Головчан, В.Д. Запорожец, В.И. Каменев, Л.Д. Клищенко, В.В. Коледов, В.И. Митюк, А.П. Сиваченко. ФТВД **28**, 13 (2018).
[8] B. Penc, A. Hoser, S. Baran, A. Szytuła. Phase Transit. **91**, 118 (2018).
[9] J. Łażewski, P. Piekarz, K. Parlinski. Phys. Rev. B **83**, 054108 (2011).
[10] Р. Блинц, Б. Жекш. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки. Мир, М. (1975).

Редактор Ю.Э. Китаев