Физика твердого тела, 2024, том 66, вып. 6

05,11

Магнитокалорические особенности системы $NiMn_{1-x}Cr_xGe$, обусловленные размытым характером структурных переходов 1-го рода $P6_3/mmc \leftrightarrow Pnma$

© *В.И. Вальков* [1], *А.В. Головчан* [1], *И.Ф. Грибанов* [1], *О.Е. Ковалев* [1], *В.И. Митюк* [2]

[1] Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина,
Донецк, Россия
[2] Научно-производственный центр НАН Беларуси по материаловедению,
Минск, Беларусь

E-mail: valkov09@gmail.com

Поступила в Редакцию 18 марта 2024 г.
В окончательной редакции 13 мая 2024 г.
Приинята к публикации 21 мая 2024 г.

Предложен подход для описания магнитоструктурных особенностей системы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ в рамках концепции размытых фазовых переходов 1-го рода. В основе подхода лежит объединение двух моделей описания структурных переходов 1-го рода $\mathrm{hex}(P6_3/mmc) \leftrightarrow \mathrm{orth}(Pnma)$. Микроскопическая модель точечных переходов 1-го рода используется для описания фазового состояния гомогенной среды зародыша ромбической фазы. Термодинамическая модель перераспределения зародышей обеих фаз гетерогенной среды образца под действием энтропии смешения используется для описания макроскопического фазового состояния. В рамках используемой модели дано объяснение трех типов фазовых переходов, наблюдаемых в системах со структурной неустойчивостью. Показано, что реверсивные и магнитоструктурные переходы 1-го рода, наблюдаемые в образцах $x = 0.18$, $x = 0.25$ соответственно могут реализоваться в образце $x = 0.11$ с изоструктурным магнитным переходом 2-го рода при воздействии на образец гидростатического давления.

Ключевые слова: размытые структурные фазовые переходы, размытые магнитоструктурные переходы 1-го рода, гетерогенная среда, гелимагнетизм.

DOI: 10.61011/FTT.2024.06.58256.68

1. Введение

Структурные переходы из гексагонального $\mathrm{hex}(P6_3/mmc)$ в ромбическое $\mathrm{orth}(Pnma)$ состояние в парамагнитной (PM) области температур $\mathrm{PMhex}(P6_3/mmc) \leftrightarrow \mathrm{PMorth}(Pnma)$ системы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ обладают рядом характеристик, которые позволяют отнести их к структурным фазовым переходам 1-го рода. К таким характеристикам относятся значительное изменение удельного объема, спонтанное выделение (поглощение) тепла и большой температурный гистерезис [1]. Однако поскольку эти характеристики реализуются не скачкообразно (что, согласно Эренфесту является необходимым условием [2]), то эти переходы можно отнести к категории размытых фазовых переходов 1-го рода [3–6]. Одним из показателей размытости структурного перехода $\mathrm{PMhex}(P6_3/mmc) \leftrightarrow \mathrm{PMorth}(Pnma)$ является плавное изменение содержания ромбической фазы $Pnma$ в образце $\text{X-Int}_{\mathrm{orth}}(T)$ в пределах конечного интервала характерных температур перехода. Температурная зависимость $\text{X-Int}_{\mathrm{orth}}(T)$, рис. 1, *b*, определялась методом рентгенофазового анализа по изменению интенсивностей дифракционных максимумов сменяющихся фаз. При нагреве или охлаждении образца в определенных температурных интервалах наблюдается монотонное изменение $\text{X-Int}_{\mathrm{orth}}(T)$. Предполагается, что эти температурные интервалы определяют степень размытости структурного перехода 1-го рода $\mathrm{PMhex}(P6_3/mmc) \leftrightarrow \mathrm{PMorth}(Pnma)$.

На рис. 1 экспериментальная зависимость $\text{X-Int}_{\mathrm{orth}}(T)$ для образца с $x = 0.11$ показывает размытие перехода в пределах $\Delta_h = 56\,\mathrm{K}$ при нагреве и порядка $\Delta_c = 65\,\mathrm{K}$ при охлаждении. Для модели точечных переходов 1-го рода эти величины должны приближаться к нулю и зависимости $\text{X-Int}_{\mathrm{orth}}(T)$ будут описываться ступенчатыми функциями $L_{1c}(T) = \Phi(T_{t1}-T)$, $L_{1h}(T) = \Phi(T_{t2}-T)$, рис. 2, *b*. Модельные зависимости $\chi^{-1}(T)$ и параметра структурного порядка также демонстрируют ступенчатые характеристики вблизи температур лабильности (абсолютной неустойчивости) однородных парамагнитных структурных состояний: гексагонального $\mathrm{PMhex}(P6_3/mmc)-T_{t1}$ и ромбического $\mathrm{PMhex}(P6_3/mmc)-T_{t2}$. Применительно к образцам системы $NiMn_{1-x}Cr_xGe$ модель точечных переходов в однородной среде [7] (обменно-структурная модель) приведена в Приложении. В настоящей работе теоретический анализ размытых структурных переходов опирается на термодинамическую модель перераспределения однородных частиц — зародышей структурных фаз. При этом состояние зародышей описываются в рамках микроскопической модели точечных переходов для однородной среды [7]. Экспериментальные данные, используемые в работе, получены ранее в предыдущих работах авторов.

2. Основные положения модели размытых магнитоструктурных переходов для твердых растворов системы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$

Исходим из предположения [8–9], что твердые растворы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ в области температур структурного парамагнитного перехода PMhex($P6_3/mmc$) ↔ PMorth($Pnma$) представляют собой гетерогенную систему, состоящую из двух хаотически распределенных областей, каждая из которых является одной из двух гомогенных фаз. Каждая гомогенная область рассматривается как зародыш соответствующей фазы: ромбической фазы 1 с группой симметрии $Pnma$ (далее — orth($Pnma$)) или гексагональной фазы 2 с группой симметрии $P6_3/mmc$ (далее — hex($P6_3/mmc$)). Термодинамический потенциал такой гетерогенной системы, состоящей из

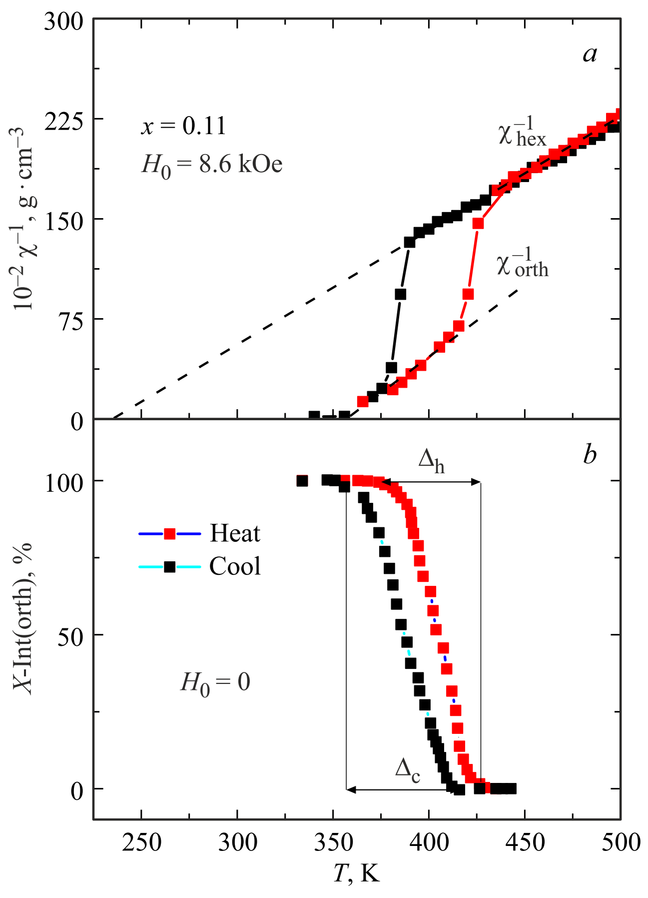

Рис. 1. Экспериментальные температурные зависимости обратной PM восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ и рентгеновской интенсивности X-Int$_{orth}(T)$, измеренные в соответствующих полях [1].

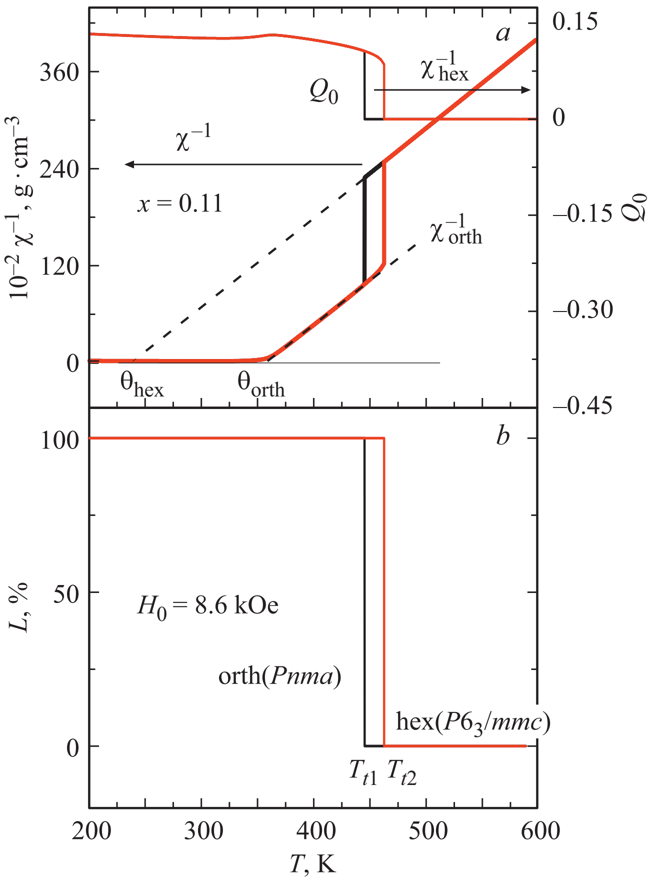

Рис. 2. Теоретические температурные зависимости обратной PM восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ функции фазового состояния $L(T)$ в модели точечных структурных переходов 1-го рода. $Q_0(T)$ — температурная зависимость параметра структурного порядка, описывающего точечный структурный переход hex($P6_3/mmc$) ↔ orth($Pnma$) в однородной среде [7-8].

смеси фаз 1 и 2, можно представить в виде [3–4]:

$$\Omega = L_1U_1 + L_2U_2 + \tilde{U}_{12}L_1L_2 - TS(L_1, L_2), \tag{1a}$$

$$S(L_1, L_2) = -k_B[L_1 \ln L_1 + L_2 \ln L_2], \tag{1b}$$

где переменные величины L_1, L_2 — относительное число частиц; $U_1 \equiv U_1(T)$, $U_2 \equiv U_2(T)$ — их термодинамические потенциалы соответственно в фазах 1 и 2, $S(L_1, L_2)$ — энтропия смешения [4], k_B — постоянная Больцмана. $\tilde{U}_{12}$ — потенциал взаимодействия между частицами.

В предельном случае невзаимодействующих фаз ($\tilde{U}_{12}L_1L_2 \ll 1$), основной движущей силой изменения соотношения между L_1, L_2 остается энтропия смешения, которую при условии $L_1 + L_2 = 1$ можно привести к виду

$$S = -k_B[L_1 \ln L_1 + L_2 \ln L_2]$$
$$\equiv -k_B[L_1 \ln L_1 + (1 - L_1)\ln(1 - L_1)].$$

Тогда выражение (1a) приобретает вид

$$\Omega = \Delta U_{12} L_1 + U_2 + k_\mathrm{B} T [L_1 \ln L_1 + (1 - L_1) \ln(1 - L_1)], \tag{2}$$

где $\Delta U_{12} = U_1 - U_2$.

Для определения функции фазового состояния гетерогенной системы минимизируем термодинамический потенциал по L_1 $(\partial\Omega/\partial L_1 = 0)$ и находим равновесное значение

$$L_1 = \left(1 + e^{\frac{\Delta U_{12}}{k_\mathrm{B} T}}\right)^{-1}. \tag{3}$$

Полагаем, что зависимость X-Int$_{\mathrm{orth}}(T)$, описывающая относительное изменение содержания ромбической фазы, может ассоциироваться с температурной зависимостью относительного количества частиц $L_1(T)$ мартенситной фазы с ромбической структурой в аустенитной среде, образованной частицами $L_2(T) = 1 - L_1(T)$ с гексагональной структурой. В исходной монографии [3] частицы одной фазы определяются как зародыши этой фазы.

Изменение термодинамического потенциала частицы $\Delta U_{12} \equiv U_2 - U_2$ можно представить в виде суперпозиции двух компонент: объемной $(\tilde{\Omega}_1 - \tilde{\Omega}_2) g$, описывающей энергетическое состояние в объеме зародыша и поверхностной $(\tilde{\alpha}_1 - \tilde{\alpha}_2) g^{2/3}$, характеризующей энергетические особенности формы зародышей [3,9]:

$$\Delta U_{12} \equiv U_1 - U_2 = (\tilde{\Omega}_1 - \tilde{\Omega}_2) g_1 + (\tilde{\alpha}_1 - \tilde{\alpha}_2) g_1^{2/3}. \tag{4}$$

Здесь $g_1 \approx 50 - 1000$ — среднее число структурных единиц в частице [4] (в рассматриваемом случае подразумевается число исходных элементарных ячеек в объеме частицы ромбической фазы); $\tilde{\Omega}_1, \tilde{\Omega}_2$ — термодинамические потенциалы объемной части зародыша соответствующих фаз; $\tilde{\alpha}_1, \tilde{\alpha}_2$ — термодинамические потенциалы, связанные с образованием формы поверхности зародыша. Тут и далее считаем термодинамические потенциалы в расчете на объем элементарной ячейки исходной гексагональной структуры.

Выражение (4) по структуре не нарушает исходного условия сохранения относительного числа частиц $L_2 = 1 - L_1$, если g_1 является одинаковым для зародышей обеих фаз: $g_1 = g_2 = g$. Действительно, левая часть по определению должна иметь вид

$$L_2 = \left(1 + e^{\frac{\Delta U_{21}}{k_\mathrm{B} T}}\right)^{-1},$$

где

$$\Delta U_{21} \equiv U_2 - U_1 = (\tilde{\Omega}_2 - \tilde{\Omega}_1) g_2 + (\tilde{\alpha}_2 - \tilde{\alpha}_1) g_2^{2/3}.$$

Легко показать, что правая часть равенства $L_2 = 1 - L_1$ при $g_1 = g_2 = g$ имеет вид

$$1 - L_1 = 1 - \left(1 + e^{\frac{\Delta U_{12}}{k_\mathrm{B} T}}\right)^{-1} = \left(1 + e^{\frac{-(\tilde{\Omega}_1 - \tilde{\Omega}_2) g_1 - (\tilde{\alpha}_1 - \tilde{\alpha}_2) g_1^{2/3}}{k_\mathrm{B} T}}\right)^{-1}$$
$$\equiv \left(1 + e^{\frac{\Delta U_{21}}{k_\mathrm{B} T}}\right)^{-1}.$$

В основополагающих работах по размытым переходам 1-го рода в сплавах с памятью формы и сегнетоэлектриках [3,5,6,9,10] микроскопический механизм формирования мартенситной структуры в зародыше не рассматривается. Например, в [4], где основное внимание уделяется описанию механизма гигантской макроскопической деформации рабочих тел, испытывающих мартенситный переход, величина ΔU_{12} в (3) аппроксимировалась выражением $\Delta U_{12} = B(T - T_C) k_\mathrm{B}$. Тогда

$$L_1(T) = \left(1 + e^{\frac{B(T - T_C) k_\mathrm{B}}{T}}\right)^{-1}, \tag{5}$$

где согласно [4] B — параметр, определяющий размытие перехода по температуре, T_C — температура перехода в мартенситное состояние.

При таком подходе известные феноменологические модели точечных мартенситных переходов в сплавах Гейслера (см., напр., [10–14]) остаются вне поля зрения. При этом понятия параметра порядка и температуры переходов T_C не совпадают в смысловом значении. Так, при описании размытых переходов [4] в качестве параметра порядка η рассматривается величина $\eta = L_1 - L_2 = 2L - 1$, которая изменяется от -1 до 1. При этом T_C определяется условием $L(T_C) = 1/2$.

С другой стороны, при рассмотрении мартенситных переходов часто ограничиваются рассмотрением точечных переходов 1-го рода, которые характерны для гомогенных систем и протекают одновременно во всем объеме образца. Для их описания используется неравновесный термодинамический потенциал в виде разложения по комбинациям упругих деформаций [10–14]. Две комбинации из данных деформаций e_2, e_3 при переходе 1-го рода из тетрагональной структуры (аустенит, $e_2 \neq 0$, $e_1 \neq 0$) в кубическую (мартенсит, $e_2 = e_3 = 0$) исчезают, поэтому применяются как вторичный параметр порядка. Температура перехода T_C в таком случае соответствует температуре размягчения упругого модуля $a = c_{11} - c_{12} = a_0(T - T_C)$, который определяет 1-й член разложения неравновесного термодинамического потенциала по параметрам порядка: $\frac{1}{2} a_0 (T - T_C)(e_2^2 + e_3^2)$ [10–14]. В этом случае зародыши подразумеваются, но рассматриваются отдельно при учете уже модельной гетерогенности системы.

В настоящей работе, следуя [8], учитываются оба подхода к описанию мартенситных превращений в системе $\mathrm{Mn}_{1-x}\mathrm{Cr}_x\mathrm{NiGe}$. Предполагается, что появление зародыша мартенсита (ортофазы) с пока не известной формой в кристаллической решетке, происходит при стабилизации соответствующего перехода. Точечного структурного PMhex($P6_3/mmc$) $\leftrightarrow$ PMorth($Pnma$) или точечного магнитоструктурного PMhex($P6_3/mmc$) $\leftrightarrow$ HMorth($Pnma$) перехода с гелимагнтной (HM) орторомбической фазой HMorth($Pnma$) в качестве фазы 1. Поэтому в (4) в качестве $\tilde{\Omega}_1, \tilde{\Omega}_2$ используются равновесные выражения термодинамических потенциалов, вычисленные в той или иной модели точечных структурных переходов. В частности, при использовании обменно-структурной модели взаимодействующих параметров магнитного и структурного порядков [7–8], описывающей точечные переходы 1-го рода PMhex($P6_3/mmc$) $\leftrightarrow$ HM,PMorth($Pnma$) в идеальной однородной системе из $N_0 \gg g$ элементарных

$$\tilde{\Omega}_1 = \Omega(\mathrm{orth})/N_0 \equiv \Omega(Q_0, y, e_1, T, P, H)/N_0, \quad (6a)$$

$$\tilde{\Omega}_2 = \Omega(\mathrm{hex})/N_0 \equiv \Omega(Q_0 = 0, y, e_1, T, P, H)/N_0, \quad (6b)$$

где Q_0, y — значения равновесных параметров соответственно структурного и магнитного порядков; $e_1 \equiv e_1(Q_0, y, P, T)$ — объемная деформация; $\Omega(Q_0, y, e_1, T, P, H) \equiv \Omega_1$ — равновесный термодинамический потенциал, вычисленный для ромбического магнитоупорядоченного $y \neq 0$ (парамагнитного $y = 0$) состояния; аналогично $\Omega(Q_0 = 0, y, e_1, T, P, H) \equiv \Omega_2$ — равновесный термодинамический потенциал, вычисленный для гексагонального магнитоупорядоченного $y \neq 0$ (парамагнитного $y = 0$) состояния (П4).

Величина $(\tilde{\alpha}_1 - \tilde{\alpha}_2)g^{2/3}$, описывающая влияние формы поверхности зародышей — пока не известная функция температуры и давления. Предполагаем, что это слагаемое в (4) позволяет определять начальные условия зависимости $L_1(T)$ при охлаждении и нагреве гетерогенной системы. Разумно также предположить, что, как и 1-е слагаемое в (4), величина $(\tilde{\alpha}_1 - \tilde{\alpha}_2)g^{2/3}$ должна „отрабатывать“ изменение внешних условий: давления, температуры, магнитного поля. В простейшем варианте $(\tilde{\alpha}_1 - \tilde{\alpha}_2)g^{2/3}$ аппроксимируется выражениями

$$(\tilde{\alpha}_1 - \tilde{\alpha}_2)g^{2/3} = g^{2/3}\Delta\alpha_{12}(\Omega_1, \Omega_2) \equiv g^{2/3}(n_1^{c,h}\Omega_1 - n_2^{c,h}\Omega_2), \quad (7)$$

где числа $|n_{1,2}^{c,h}| \ll 1$ — параметры модели, определяющие подстройку зависимости $L_1(T) \equiv L_{1_c}(T)$ при охлаждении ($n_{1,2}^c$) и $L_1(T) \equiv L_{1_h}(T)$ при нагреве ($n_{1,2}^h$) гетерогенной системы. При этом значения однажды выбранных чисел $n_{1,2}^{c,h}$ и g полагаем не зависящими от давления и магнитного поля.

Конечные выражения для температурных зависимостей $L_{1c,h}(T)$ при фиксированных давлении P и магнитного поля H, согласно (6) имеют вид

$$L_{1c}(T) = \left(1 + e^{\frac{[\Omega_1 - \Omega_2]g + [n_1^c\Omega_1 - n_2^c\Omega_2]g^{2/3}}{a_2 T}}\right)^{-1} \equiv L_{1c}(T, P, H), \quad (8a)$$

$$L_{1h}(T) = \left(1 + e^{\frac{[\Omega_1 - \Omega_2]g + [n_1^h\Omega_1 - n_2^h\Omega_2]g^{2/3}}{a_2 T}}\right)^{-1} \equiv L_{1h}(T, P, H), \quad (8b)$$

где $a_2 = k_B N_0$, N_0 — число элементарных ячеек на единицу объема (cm^3) (см. Приложение).

Магнитный

$$y = \langle \mathbf{U}_n^k \hat{\mathbf{s}}_n^k \rangle / s \equiv \langle \hat{m} \rangle / s = Sp\hat{m}\, e^{\beta h \hat{m}} / sSp e^{\beta h \hat{m}}$$

и структурный

$$Q_0 = \langle Q_n \rangle_\rho \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{dso} Q_n dQ_n$$

параметры порядка для описания точечных переходов определяются в приближении среднего поля $h\mathbf{U}_n^k$ для спиновой подсистемы и приближении смещенного гармонического осциллятора для структурной подсистемы

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

(см. Приложение). В модели размытых переходов их равновесные значения, вычисленные из уравнений состояния (П2) преобразуются к y^*, Q_0^* (9)

$$y_{c,h}^*(T) = y(T) L_{1c,h}(T), \quad (9a)$$

$$Q_{0c,h}^*(T) = Q_0(T) L_{1c,h}(T). \quad (9b)$$

Соответственно термодинамические функции от переменных y и Q_0 переходят в функции от y^* и Q_0^*. Например, температурная зависимость $S(T, H, P) \equiv S[Q_0(T), y(T, H), T, H, P]$ энтропии в точечном описании (П2) переходит в зависимость $S[Q_0^*(T), y^*(T, H), T, H, P]$. Температурные зависимости обратной PM-восприимчивости в области температур парамагнитного структурного перехода PMhex($P6_3/mmc$) $\leftrightarrow$ PMorth($Pnma$) [7] трансформируется по схеме

$$\chi_{c,h}^{-1}(T) \equiv \chi_{c,h}^{-1}[Q_{0c,h}(T), T] \to (\chi_{c,h}^*)^{-1}[Q_{0c,h}^*(T), T]$$

при $H = y = 0$ и

$$\chi_{c,h}^{-1}(T) \equiv \chi_{c,h}^{-1}[y_{c,h}(T, H)] = \frac{H_0}{M[y_{c,h}(T, H)]} \to \frac{H_0}{M[y_{c,h}^*(T, H)]}$$

при $H = H_0$. Здесь и далее нижние индексы c и h — соответствуют охлаждению и нагреву, $M[y_{c,h}(T, H)]$ соответствуют теоретическим значениям удельной намагниченности при охлаждении, нагреве образца.

3. Интерпретация особенностей магнитоструктурных и магнитокалорических свойств образцов системы Mn$_{1-x}$Cr$_x$NiGe с $0.11 \leq x \leq 0.25$ в модели размытых переходов

В системе Mn$_{1-x}$Cr$_x$NiGe можно выделить три типа характерных особенностей магнитоструктурных свойств. Свойства образца с $x = 0.11$ (рис. 3, *a, b, c*) типичны для твердых растворов с концентрацией Cr в пределах $0 \leq x < 0.18$. Аномальное поведение

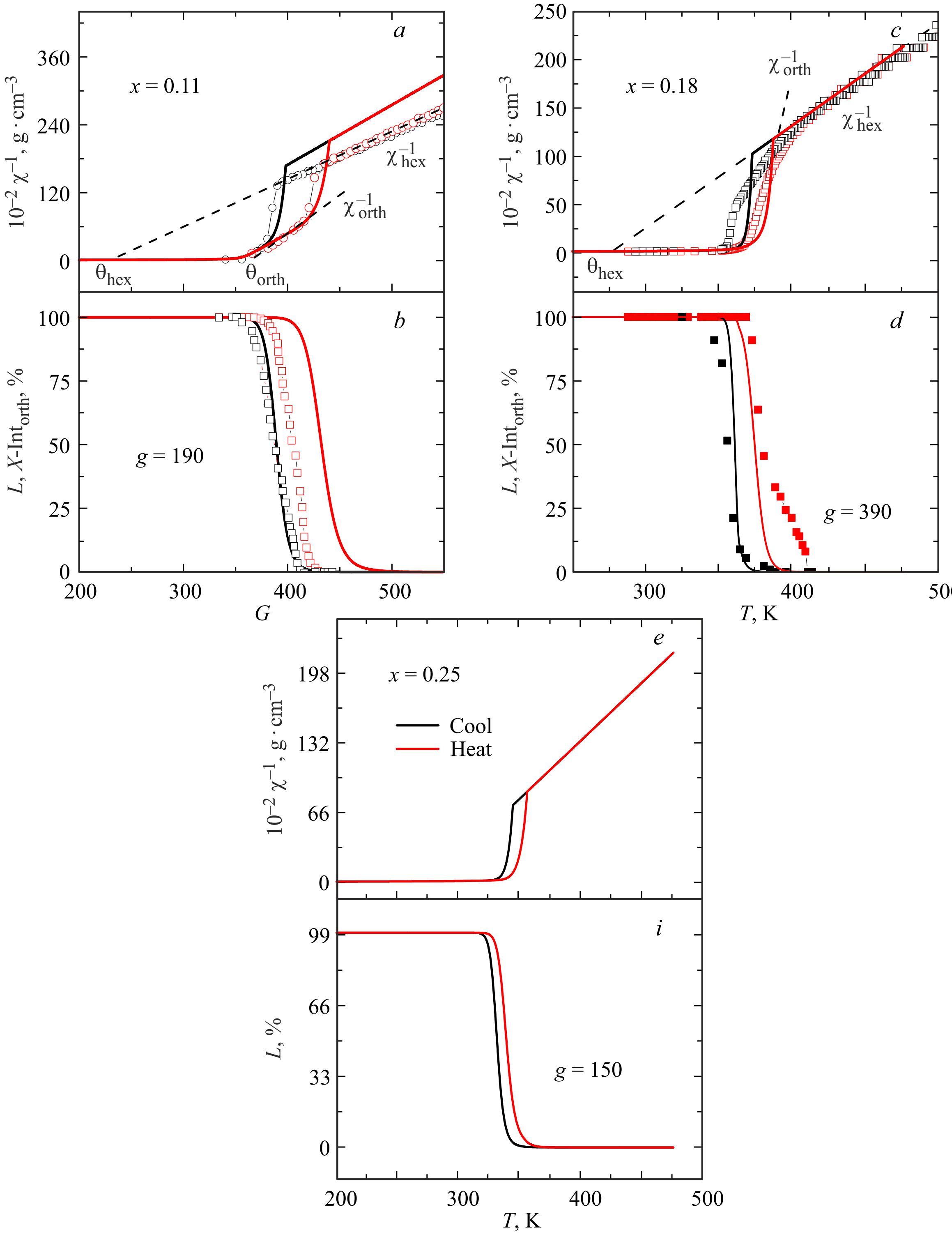

Рис. 3. Совмещенные экспериментальные (символы) и теоретические (линии) температурные зависимости магнитоструктурных характероистик ряда сплавов системы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ при атмосферном давлении. g-число структурных единиц в ромбическом зародыше; экспериментальные зависимости взяты из [1].

обратной парамагнитной восприимчивости и изменение фазового состояния заканчивающееся ниже парамагнитной температуры Кюри θ_{orth} (рис. 3, a, b) характерно для размытого структурного перехода 1-го рода hex($P6_3/mmc$) $\leftrightarrow$ orth($Pnma$), предшествующего магнитному упорядочению, рис. 3, c. Последнее реализуется как изоструктурный переход 2-рода, PMorth($Pnma$)–HMorth($Pnma$) и стабилизирует про-

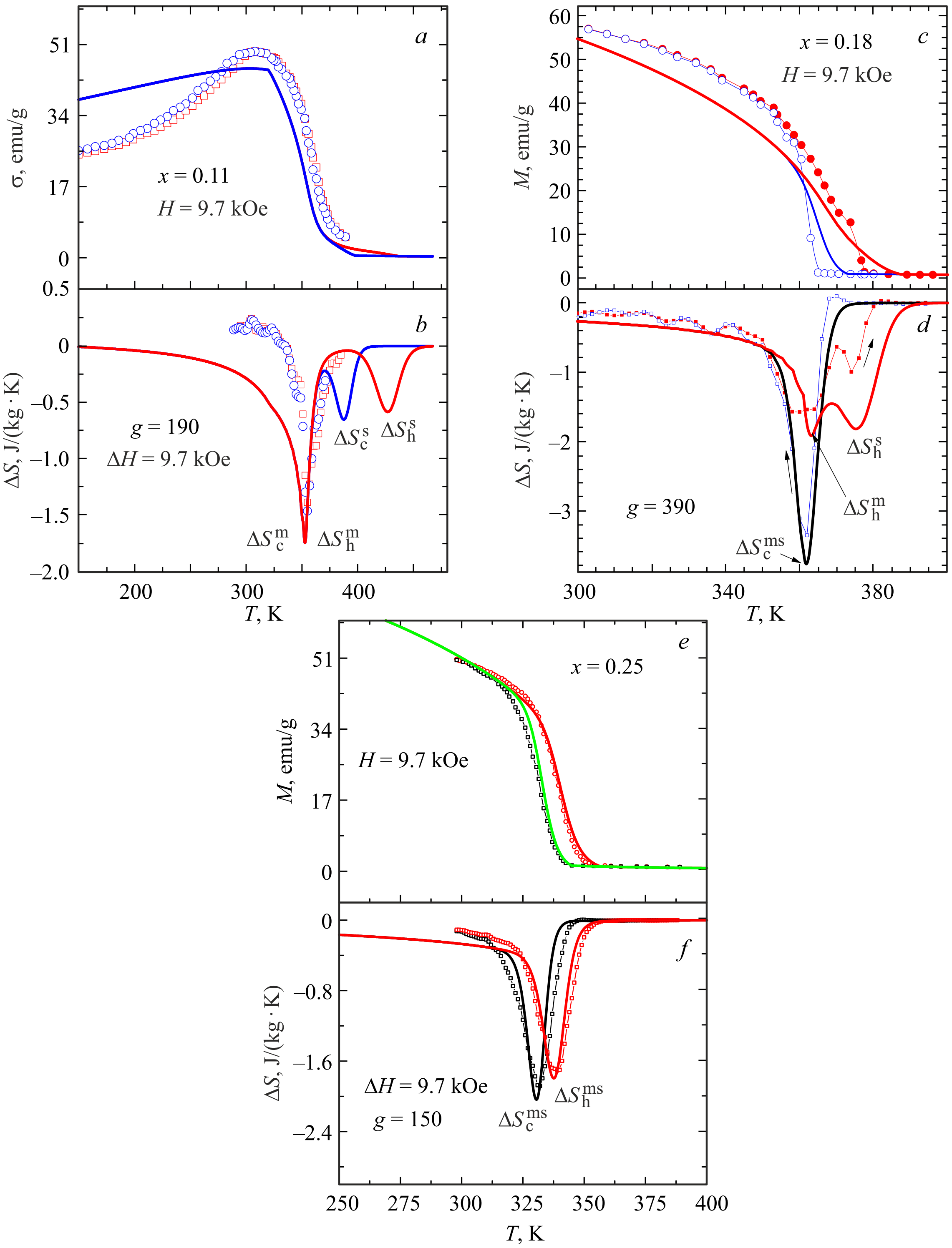

Рис. 4. Сопоставление температурных зависимостей магнитных $M(T)$ и магнитокалорических $\Delta S(T)$ характеристик.для ряда образцов системы системы $Mn_{1-x}Cr_x$NiGe. Символы — экспериментальные данные из [19,16,19] соответственно; линии — модель.

стую гелимагнитную фазу (HM) с волновым вектором $\mathbf{q} = [0, 0, q_a]$ [15]. Этот переход не является размытым, так как происходит в температурной области стабильности ромбической фазы для всего кристалла ($L_{1c,h}(T) \equiv 1$). Свойства образца с $x = 0.18$ определяют, так называемые, реверсивные переходы [16], которые сопровождаются температурным гистерезисом и обладают различной крутизной намагниченности при первоначальном понижении и последующем повышении температуры (рис. 4, c). Здесь резкий спад обратной восприимчивости χ_c^{-1} (рис. 3, c) и намагниченности (рис. 4, c) совпадает с возрастанием содержания ромбической фазы $L_{1c}(T)$, X-Int (T) (рис. 3, d). Подобное поведение, согласно [16], можно истолковать как возникновение при первоначальном понижении температуры магнитоструктурного перехода 1-го рода PMhex$(P6_3/mmc) \leftrightarrow$ FMorth$(Pnma)$. Этот переход будет размытым, так как находится в области наибольшего изменения $L_{1c}(T)$, X-Int$_{\text{orth}}(T)$ (рис. 3, d). При обратном повышении температуры в пределах ромбической фазы наблюдается не размытый изоструктурный переход 2-го рода FMorth$(Pnma)$–PMorth$(Pnma)$ (его начало и конец по температуре ниже основного изменения функции $L_{1h}(T)$, X-Int$_{\text{oth}}(T)$ рис. 3, d). Здесь и ниже верхний индекс „*" использованный в (9) для обозначения параметров размытых переходов не употребляется. Поэтому характеристики точечных переходов выделяются текстом. В образце с $x = 0.25$ ферромагнитное упорядочение (разупорядочение) реализуется как переход 1-го рода как при повышении, так и при понижении температуры [18–19]. Этот переход сопровождается температурным гистерезисом и относительно резким изменением намагниченности, с последующим практически безгистерезисным и плавным ее нарастанием при низких температурах (рис. 4, e).

Экспериментальные изотермические зависимости энтропии $\Delta S(T)$, рассчитанные на основе соотношения Максвелла в диапазоне изменения магнитного поля $\Delta H = 9.7$ kOe дополняют магнитоструктурные особенности исследуемых образцов. На рис. 4 сопоставляются экспериментальные и теоретические зависимости удельных $M(T)$, и $\Delta S(T)$, которые дают представление о взаимосвязи магнитных и магнитокалорических особенностей системы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ при атмосферном давлении. Теоретические зависимости $\Delta S(T)$ рассчитывались по схеме

$$\Delta S(T) = S[Q_0(T), y(T,H), T, H, P] - S[Q_0(T), y(T,0), T, 0, P]. \qquad (10)$$

Как видно из рис. 4, a, b, для сплавов с разнесенными структурным и магнитным переходами характерна четырехпиковая структура зависимости $\Delta S(T)$ (2 пика при охлаждении: структурный $\Delta S_c^s(T)$ и магнитный $\Delta S_c^m(T)$; 2 пика при нагреве: $\Delta S_h^s(T)$ и $\Delta S_h^m(T)$ структурный и магнитный соответственно). Согласно модели первые два совмещенных низкотемпературных пика $\Delta S_h^m(T)$ и $\Delta S_c^m(T)$ соответствуют магнитокалорическому вкладу от изоструктурного магнитного фазового перехода PMorth$(Pnma)$–HMorth$(Pnma)$ в пределах ромбической фазы. Возникновение (исчезновение) этой фазы в результате размытого структурного перехода 1-го рода PMhex$(P6_3/mmc) \leftrightarrow$ PMorth$(Pnma)$ может быть причиной двух высокотемпературных пиков $\Delta S(T)$, соответствующих охлаждению $\Delta S_c^s(T)$ и нагреву $\Delta S_h^s(T)$. Эти „Структурные" пики значительно меньше по абсолютной величине изоструктурных „магнитных" пиков $\Delta S_h^m(T)$, $\Delta S_c^m(T)$. Экспериментальные точки для зависимостей $\Delta S_h^s(T)$, $\Delta S_c^s(T)$ на рис. 4, b отсутствуют. Однако их существование косвенно подтверждается ДТА анализом в работе [17].

Несколько другая особенность наблюдается для центрального образца $x = 0.18$. Здесь трехпиковая структура отражает несимметричное совмещение структурных и магнитных переходов. Резкий низкотемпературный пик большого размера является суперпозицией магнитного и структурного вкладов. Этот пик $\Delta S_c^{ms}(T)$ характеризует размытый магнитоструктурный переход 1-го рода PMhex$(P6_3/mmc) \leftrightarrow$ FMorth$(Pnma)$, реализующийся при охлаждении образца. При нагреве образца реализуется последовательность двух фазовых переходов. Первому изоструктурному переходу 2-го рода FMorth$(Pnma) \rightarrow$ PMorth$(Pnma)$ соответствует магнитный пик $\Delta S_h^m(T)$. Второму размытому структурному переходу 1-го рода. PMorth$(Pnma) \rightarrow$ PMhex$(P6_3/mmc)$ соответствует структурный пик $\Delta S_h^s(T)$. Для $x = 0.25$ как при охлаждении, так и при нагреве структурный и магнитный переходы совмещаются. Реализуется двухпиковая структура $\Delta S(T)$. Каждый пик которой относится к охлаждению $\Delta S_c^{ms}(T)$ и нагреву $\Delta S_h^{ms}(T)$ образца, испытывающего при охлаждении, нагревании размытые магнитоструктурные (ms) переходы 1-го рода PMhex$(P6_3/mmc) \rightarrow$ FMorth$(Pnma)$, FMorth$(Pnma) \rightarrow$ PMhex$(P6_3/mmc)$ соответственно. Т.е. каждый пик соответствует суперпозиции размытых магнитного и структурного переходов 1-го рода. Эти выводы подтверждаются совмещением теоретических магнитных, калорических и структурных характеристик, приведенных на рис. 5.

На рис. 5 к структурным характеристикам относятся безразмерные параметры локального структурного порядка Q_0, (см. Приложение). Как видно из рис. 5, a, b температурная область изменения параметра магнитного порядка $y_{c,h}^0 \equiv y_{\text{cooling,heating}}^{H=0}$ находится в области стабильности ромбической фазы, которая лежит за пределами высокотемпературного изменения параметра структурного порядка Q_0. Поэтому низкотемпературные пики $\Delta S_h^m(T)$, $\Delta S_c^m(T)$ соответствуют только магнитному вкладу усиленному изоструктурным переходом 2-го рода PMorth$(Pnma) \leftrightarrow$ HMorth$(Pnma)$ в уже устойчивой ромбической фазе $(Q_0/Q_{0\,\max} \approx 1)$. Высокотемпературные пики находятся именно в области температурных изменений параметра структурного порядка выше температуры Нееля T_N т. е. за пределами основного изменения и параметра магнитного порядка $y(H = 0)$ и намагниченности $M(H) = M_0 y(H)$. Для случая $x = 0.18$ (рис. 5, c, d) совмещение структурного и магнитного переходов происходит при понижении температуры (кривые Q_{0c} и M_c^H возрастают в одном интервале температур). Это приводит к реализации магнитоструктурного перехода

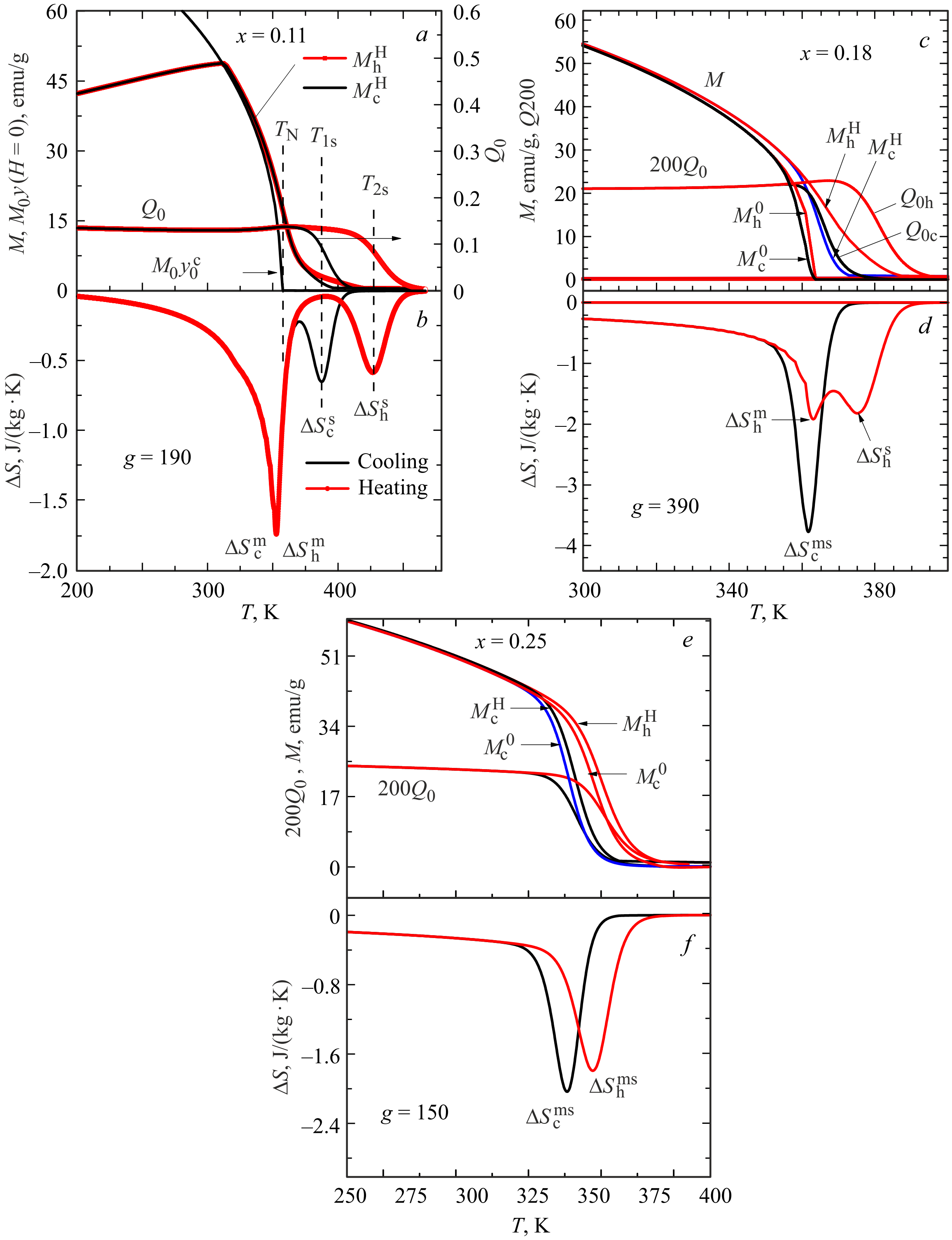

Рис. 5. Взаимосвязь пиковой структуры $\Delta S(T)$ с магнитокалорическими и магнитоструктурными характеристиками (теория). Расчетные зависимости проведены при использовании максимального магнитного поля $H = 9.7$ kOe. Температуры T_N — температура Нееля; T_{1s}, T_{2s} — температуры, ассоциируемые с температурами возникновения, исчезновения параметра структурного порядка Q_0 как результата размытого парамагнитного структурного перехода 1-го рода PMhex$(P6_3/mmc)$ $\leftrightarrow$ PMorth$(Pnma)$.

PMhex$(P6_3/mmc)$ $\leftrightarrow$ FMorth$(Pnma)$ и появлению единого максимального по величине пика в результате позитивного совмещения в $\Delta S(T)$ структурного и магнитного вкладов. Размытость структурного перехода накладывает свои особенности на магнитокалорические и магнитоструктурные свойства, но не изменяет основной причи-

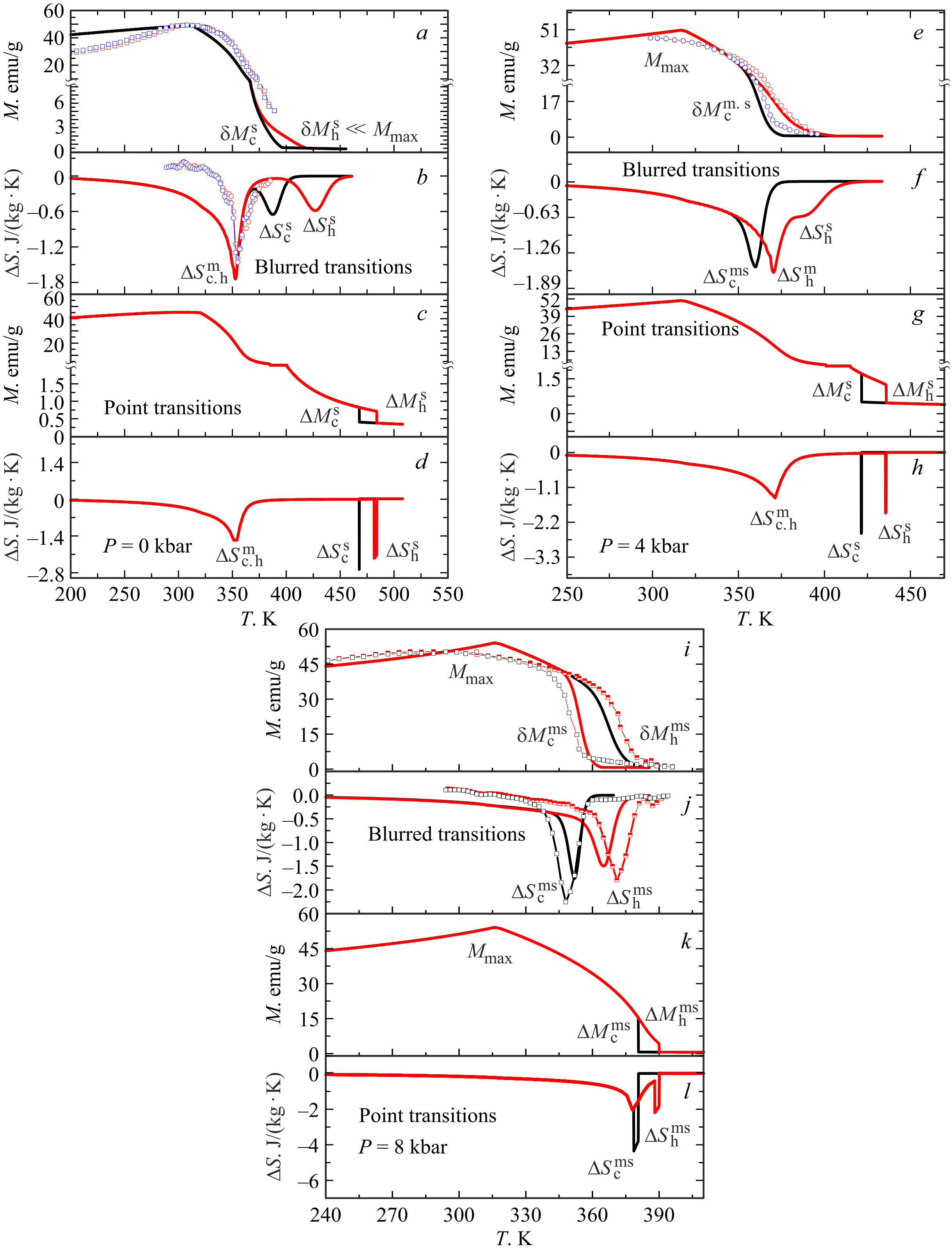

Рис. 6. Особенности барической трансформации магнитоструктурных состояний в модели размытых и точечных переходов 1-го рода для образца с $x = 0.11$. Символы — эксперимент, линии — теория.

ны позитивности структурного и магнитного вкладов — понижения структурной и магнитной симметрий при сильной взаимосвязи параметров магнитного и структурного порядков (см. Приложение). При повышении температуры температурные интервалы изменения параметров структурного и магнитного порядков в магнитном поле (кривые Q_{0h} и M_h^H) не совпадают. Поэтому, как и в случае $x = 0.11$, наблюдается последовательность двух переходов изоструктурного магнитного фазового перехода 2-го рода FMorth($Pnma$)$-$PMorth($Pnma$) и размытого парамагнитного структурного перехода 1-го рода PMorth($Pnma$) $\rightarrow$ PMhex($P6_3/mmc$). Магнитный и структурный пики разнесены и значительно уступают по абсолютной величине единому магнитоструруруному пику.

Для $x = 0.25$ исходные параметры полумикроскопических гамильтонианов (см. Приложение) подбираются таким образом, чтобы в используемой модели размытых переходов при понижении и повышении температуры реализовался магнитоструктурный переход 1-го рода PMhex($P6_3/mmc$) $\leftrightarrow$ FMorth($Pnma$). Следует отметить, что при этом результаты точечной модели и модели размытых переходов могут иметь в этом случае существенные качественные различия и не только в отсутствии ступенчатых магнитоструктурных характеристик.

Как видно из рис. 5, *e,f*, двухпиковую структуру $\Delta S(T)$ здесь вполне обосновано можно связать с совпадением температурных интервалов изменений магнитных и структурных параметров порядка. Отметим, что в отличие от предыдущих случаев линии в парах M_c^H, M_c^0 и M_h^H, M_h^0 показывают смещение всего перехода. Это означает, что размытые магнитоструктурные переходы 1-го рода как и точечные могут описывать индуцированные магнитным полем переходы 1-го рода.

Еще одной особенностью свойств системы является барическая трансформация магнитоструктурных свойств. На примере образца с $x = 0.11$ в рамках модели размытых переходов рассмотрим ряд этапов повышения давления до 8 kbar. Из рис. 6 видно, что при $p = 4$ kbar возникает состояние с реверсивным переходом 1-го рода и трехпиковой структурой $\Delta S(T)$. Это магнитокалорическое состояние гелимагнитной фазы аналогично магнитокалорическому ферромагнитному состоянию в образце с $x = 0.18$ при атмосферном давлении.

При $p = 8$ kbar воспроизводится магнитоструктурное состояние характерное для образца с $x = 0.25$ при $p = 0$: при понижении (повышении) температуры реализуется размытый магнитоструктурный переход 1-го рода PMhex($P6_3/mmc$) $\leftrightarrow$ FMorth($Pnma$), двухпиковой структурой $\Delta S(T)$. При этом относительно резкие (но не скачкообразные) изменения намагниченностив $\delta M_{c,h}^{ms}$ области температур размытого магнитоструктурного перехода 1-го рода PMhex($P6_3/mmc$) $\leftrightarrow$ FMorth($Pnma$) одного порядка с ее максимальным значением $M_{\max}$.

Следует отметить, что для образца с $x = 0.11$ гелимагнитная фаза HMorth($Pnma$) является слабоустойчивой к воздействию внешнего магнитного поля. В магнитном поле зависимость обладает максимумом и признаки гелимагнитного состояния начинают появляться только ниже температуры максимума намагниченности. Поэтому в магнитном поле порядка 1T для ряда гелимагнитных образцов можно говорить о магнитоструктурных PMhex($P6_3/mmc$) $\leftrightarrow$ FMorth($Pnma$), или изоструктурных PMorth($Pnma$)$-$FMorth($Pnma$) переходах из подмагниченного парамагнитного в ферромагнитное состояние. Эти теоретические результаты подтверждаются барическими экспериментальными исследованиями в [7,16–18].

Представляет интерес сравнение результатов модели размытых и точечных переходов (рис. 6). Как видно из рис. 6, *d, h, l*, наряду с количественным расхождением величин $|\Delta S(T)|$ возникает и качественное несоответствие в типе переходов. В точечной модели при $p = 4$ kbar сохраняется как и при $p = 0$ четырехпиковая структура $\Delta S(T)$, характерная для разделенных по температуре структурных переходов 1-го рода PMhex($P6_3/mmc$) $\leftrightarrow$ PMorth($Pnma$) и магнитных изоструктурных переходов 2-го рода PMorth($Pnma$)$-$HMorth($Pnma$) (рис. 6, *h*). В модели размытых переходов при этом давлении (рис. 6,*f*) при понижении температуры реализуется магнитоструктурный переход 1-го рода PMhex($P6_3/mmc$) $\leftrightarrow$ HMorth($Pnma$) с которым сопряжен один магнитоструктурный пик ΔS_c^{ms}. При последующем нагревании реализуется цепочка переходов 2-го и 1-го родов HMorth($Pnma$) $\rightarrow$ PMorth($Pnma$) $\rightarrow$ PMhex($P6_3/mmc$). Эти переходы сопряжены с 2-мя пиками ΔS_h^m и ΔS_h^s. В совокупности возникает трехпиковая структура (рис. 6,*f*), характерная для реверсивных магнитоструктурных переходов 1-го рода.

4. Заключение

Анализ полученных результатов позволяет констатировать следующее.

1. В предлагаемом подходе переход от точечных структурных переходов 1-го рода к размытым осуществляется трансформацией от ступенчатой функции фазового состояния к размытой функции $L(T)$ относительного числа зародышей ромбической фазы и последующим преобразованием параметров порядка по очевидной схеме.

2. Температурный интервал размытости термодинамических функций определяется числом структурных единиц g в зародыше ромбической фазы 1 и соотношением между температурами лабильности параметров порядка и температурой равенства термодинамических потенциалов ромбической (Ω_1) и гексагональной (Ω_2) фаз в точечном приближении.

3. Гистерезисные явления при охлаждении (c) и нагреве (h) определяются соотношением между энергиями объемной части зародыша $(\Omega_1-\Omega_2)g$, пропорцио-

нальной величине g, и поверхностной части зародыша пропорциональной $(\Omega_1 n_2^{c,h} - \Omega_2 n_2^{c,h}) g^{2/3}$ при $|n_{1,2}^{c,h}| \ll 1$.

4. Увеличение степени размытости (уменьшение параметра g) приводит к снижению максимального значения показателей магнитокалорического эффекта (величин $|\Delta S(T)|$).

5. Размытие функций фазового состояния $L(T)$ приводит к перекрытию разделенных при точечном описании P–T областей магнитоструктурной устойчивости и возможности появления под действием давления и магнитного поля качественно новых состояний и размытых магнитоструктурных переходов.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, бюджетная тема „Фундаментальные и прикладные аспекты развития физики магнитных явлений в коррелированных системах, FREZ-2023-0002“ (В.И.В., А.В.Г., И.Ф.Г., О.Е.К.). Задание 1.2.1 „Синтез новых магнитных материалов, перспективных для разработки технических устройств нового поколения“ подпрограммы „Физика конденсированного состояния и создание новых функциональных материалов и технологий их получения“ (В.И.М.).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Приложение

Последующее изложение опирается на работы [7,8] в которых спиновая (s) и структурная (Q) и упругая (e) подсистемы описываются соответствующими микроскопическими гамильтонианами. Гамильтонианом Гейзенберга для спиновой подсистемы, состоящей из $N(1-x)$ магнитоактивных атомов Mn, и гамильтонианом независимых ангармонических мягких мод для структурной подсистемы из $N_0 = N/2$ элементарных гексагональных ячеек. Общий термодинамический потенциал такой системы Ω в присутствии внешнего магнитного поля $\mathbf{H} = [0, 0, H]$ рассчитывается в приближении пространственно-периодического среднего поля $\mathbf{h} = h\mathbf{U}_n^k$ (U_k^n — единичный вектор) для спиновой подсистемы и в приближении смещенного гармонического осциллятора (dso) для структурноупругой подсистемы. Независимыми варьируемыми переменными в этом случае являются параметры магнитного

$$ys = \langle \mathbf{U}_n^k \hat{\mathbf{s}}_n^k \rangle \equiv \langle \hat{m} \rangle = Sp\hat{m}e^{\beta h\hat{m}} / Spe^{\beta h\hat{m}}$$

и структурного

$$Q_0 \equiv \langle Q_n \rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{dso} Q_n dQ$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left[-\frac{(Q_n - Q_0)^2}{2\sigma}\right] Q_n dQ_n$$

порядков, дисперсия

$$\sigma = \langle [Q_n - Q_0]^2 \rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{dso} [Q_n - Q_0]^2 dQ_n,$$

объемная e_1 и ромбическая e_2 деформации.

Равновесные значения этих независимых переменных как функции температуры находятся из системы уравнений состояния

$$(\partial\Omega/\partial Q_0) = 0, \quad (\partial\Omega/\partial y) = 0, \quad (\partial\Omega/\partial\sigma) = 0,$$
$$(\partial\Omega/\partial e_1) = 0, \quad (\partial\Omega/\partial e_{21}) = 0. \qquad (\text{П1})$$

Последние три уравнения имеют решения в аналитическом виде. Первые два приводятся к виду (П2) и решаются численно.

$$(\partial\Omega/\partial Q_0) = 0, \qquad (\text{П2a})$$

$$y = B_x(X), \qquad (\text{П2b})$$

где

$$B_s(X) = \left[\left(\frac{1}{2s+1}\right) \coth \frac{1}{2s+1} X - \left(\frac{1}{2s}\right) \coth \frac{1}{2s} X\right]$$

— функция Бриллюэна

$$z(X) = Spe^{\beta h\hat{m}} \equiv \sum_{m_s=-s}^{s} e^{\beta h m_s}, \ X = hs/k_\mathrm{B}T, \ \hat{m}_n^k = \mathbf{U}_n^k \hat{\mathbf{s}}_n^k = \hat{m},$$

m_s — собственное значение оператора проекции спинового оператора $\hat{\mathbf{s}}_n^k$ на направление среднего пространственно-неоднородного поля $\mathbf{h} = h\mathbf{U}_n^k$ k-го атома в n-той элементарной ячейке (структурной единице) исходной гексагональной решетки. Зависимость модуля пространственно-неоднородного поля h от параметров структурного порядка приводит к взаимосвязи между спиновой и структурной подсистемами. Поэтому

$$X = \equiv X[T, H, P, Q_0(T), y(T)], \ h \equiv h[T, H, P, Q_0(T), y(T)],$$

а их явные выражения приводятся в [7]. Выражение для равновесной энтропии $S = -(\partial\Omega/\partial T)$ и термодинамического потенциала Ω как функции температуры T, давления P, магнитного поля H системы из N_0 структурных единиц в единице объема имеют вид

$$S(T, P, H) = Nk_\mathrm{B}[\ln z(X) - yX] + \frac{\alpha}{\kappa} e_1 + \frac{N_0 k_\mathrm{B}}{2} \ln(\sigma), \qquad (\text{П3})$$

$$\Omega(T, P, H) = N(h - 2\mu_0 \mathbf{H}\mathbf{U}_n^k) ys/2 - k_B NT \ln z(X)$$

$$+ U(Q_0, \sigma) - T \frac{k_B}{2} N_0 \ln \sigma + \Omega_e(e_1, e_2, T, P) \qquad (П4)$$

$\mathbf{U}_n^k \equiv \mathbf{U}_n^k(\mathbf{q}) = \left[\cos(\mathbf{q}\mathbf{R}_n^k)\sin(\vartheta), \sin(\mathbf{q}\mathbf{R}_n^k)\sin(\vartheta), \cos(\vartheta)\right]$ — единичный вектор, определяющий направление среднего поля для атомного спина в позиции $\mathbf{R}_n^k$ в присутствии магнитного поля $\mathbf{H} = [0, 0, H]$

$$U(Q_0, \sigma) = \frac{\omega^2}{2}(Q_0^2 + \sigma) + \frac{\gamma}{4}(Q_0^4 + 6Q_0^2\sigma + 3\sigma^2)$$

$$+ \frac{\Gamma}{6}(Q_0^6 + 15Q_0^4\sigma + 45Q_0^2\sigma^2 + 15\sigma^3)$$

$$- \frac{1}{2}\nu_0(1 + L_2e_1 + L_3e_2)Q_0^2, \qquad (П5)$$

где равновесные переменные

$$y \equiv y(T), \quad Q_0 \equiv Q_0(T),$$

$$e_1 \equiv e_1[T, P, Q_0(T), y(T)], \quad e_2 \equiv e_2[Q_0(T)],$$

$$\sigma \equiv \sigma[T, Q_0(T)]$$

являются решениями уравнений состояния (П1) при заданных значениях давления и магнитного поля.

Где $\omega^2 = N_0\tilde{\omega}^2$, $\gamma = N_0\tilde{\gamma}$, $\Gamma = N_0\tilde{\Gamma}$,

$$N_0V_0 = N_0 \sum_{n'} V_{nn'} \equiv N_0V_0(e_1, e_2) = \nu_0(1 + L_2e_1 + L_3e_2).$$

Выражение термодинамических потенциалов в ромбической Ω_1 и гексагональной Ω_2 фазах определяются из (П4) как

$$\Omega_1 \equiv \Omega\big(Q_0(T), y(T), T, H, P\big)$$

и

$$\Omega_2 \equiv \Omega\big(0, y(T), T, H, P\big).$$

Список литературы

[1] В.И. Вальков, В.И. Каменев, В.И. Митюк, И.Ф. Грибанов, А.В. Головчан, Т.Ю. Деликатная. ФТТ **59**, 266 (2017).
[2] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1971). 1032 с.
[3] Б.Н. Ролов, В.Э. Юркевич. Физика размытых фазовых переходов. Изд-во Ростовск. ун-та, Р/на-Дону. (1983). 320 с.
[4] А. Малыгин. УФН **71**, *1*, 187 (2001).
[5] A.A. Bokov. Ferroelectrics **183**, 65 (1996).
[6] А.А. Боков. ЖЭТФ **111**, *5*, 1817 (1997).
[7] В.И. Вальков, И.Ф. Грибанов, Е.П. Андрейченко, О.Е. Ковалев, В.И. Митюк. ФТТ **65**, *10*, 1758 (2023).
[8] В.И. Вальков, А.В. Головчан, О.Е. Ковалев, Н.Ю. Нырков. ФТВД **33**, *4*, 36 (2023).
[9] Я.И. Френкель. Статистическая физика. Изд-во АН СССР, М.-Л. (1948). 760 с.
[10] Л.С. Метлов, В.В. Коледов, В.Г. Шавров. ФТВД **28**, *1*, 46 (2018).
[11] Л.С. Метлов, В.Д. Пойманов. ФТВД **28**, *1*, 62 (2018).
[12] Л.С. Метлов. ФТВД **29**, *1*, 28 (2019).
[13] Л.С. Метлов, А.Г. Петренко. ФТВД **28**, *3*, 46 (2018).
[14] Л.С. Метлов, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, Ю.Д. Заворотнев, Ю.В. Техтелев. ФТВД **30**, *2*, 56 (2020).
[15] B. Penca, A. Hoserb, S. Barana, A. Szytutaa. Phase Transit. **91**, *2*, 118 (2018).
[16] В.И. Вальков, В.И. Каменев, А.В. Головчан, И.Ф. Грибанов, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, В.И. Митюк, П. Дуда. ФТТ *63*, *5*, 628 (2021).
[17] A. Szytuta, S. Baran, T. Jaworska-Gota, M. Marzec, A. Deptuch, Yu. Tyvanchuk, B. Penc, A. Hoser, A. Sivachenko, V. Val'kov, V. Dyakonov, H. Szymczak. J. Alloys Comp. **726**, 978 (2017).
[18] В.И. Вальков, А.В. Головчан, И.Ф. Грибанов, Е.П. Андрейченко, О.Е. Ковалев, В.И. Митюк, А.В. Маширов. ФММ **124**, *11*, 1044 (2023).
[19] И.Ф. Грибанов, В.В. Бурховецкий, В.И. Вальков, А.В. Головчан, В.Д. Запорожец, В.И. Каменев, Т.С. Сиваченко. ФТВД **30**, *1*, 83 (2020).

Редактор Т.Н. Василевская