

Магнитострикция и магнитокалорический эффект в $Mn_{0,89}Cr_{0,11}NiGe$

А.П. Сиваченко¹, В.И. Митюк², В.И. Каменев¹, А.В. Головчан^{1,3},
В.И. Вальков¹, И.Ф. Грибанов¹

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: valkov09@gmail.com

²ГО НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, 19, г. Минск, 220072, Беларусь

³Донецкий национальный университет, ул. Университетская, 24, г. Донецк, 83001, Украина

Статья поступила в редакцию 30 мая 2013 г.

Приведены результаты магнитных и рентгеновских исследований сплава $Mn_{0,89}Cr_{0,11}NiGe$. Показано, что совмещение с помощью закалки температуры парамагнитного структурного перехода первого рода из гексагональной в орторомбическую фазу и температуры магнитного упорядочения орторомбической фазы из парамагнитного в ферромагнитное состояние приводит к изменению рода магнитного фазового превращения от изоструктурного перехода второго рода к магнитоструктурному (гексагональный парамагнетик–орторомбический ферромагнетик) переходу первого рода. При этом характер низкотемпературного перехода ферромагнетизм–антиферромагнетизм, который наблюдается в магнитных полях напряженностью ниже 3,5 Тл, существенно не изменяется. Обсуждаются механизмы возникновения гигантских анизотропного магнитострикционного (до 10%) и магнитокалорического (до 28 Дж/(кг·К) при изменении поля от 0 до 5 Тл) эффектов.

Наведено результати магнітних і рентгенівських досліджень сплаву $Mn_{0,89}Cr_{0,11}NiGe$. Показано, що суміщення за допомогою загартування температури парамагнітного структурного переходу першого роду з гексагональної в орторомбічну фазу й температури магнітного впорядкування орторомбічної фази з парамагнітного у феромагнітний стан приводить до зміни роду магнітного фазового перетворення від ізоструктурного переходу другого роду до магнітоструктурного (гексагональний парамагнетик–орторомбічний феромагнетик) переходу першого роду. При цьому характер низькотемпературного переходу феромагнетизм–антиферомагнетизм, який спостерігається в магнітних полях напруженістю нижче 3,5 Тл, суттєво не змінюється. Обговорюються механізми виникнення гігантських анизотропного магнітострикційного (до 10%) і магнітокалоричного (до 28 Дж/(кг·К) при зміні поля от 0 до 5 Тл) ефектів.

PACS: 75.30.Sg Магнитокалорический эффект, магнитное охлаждение;

75.80.+q Магнитомеханический эффект, магнитострикция.

Ключевые слова: ферромагнетики, магнитокалорический эффект, магнитострикция.

Введение

Материалы с магнитоструктурным фазовым переходом, в которых кристаллическая и магнитная структуры изменяются одновременно, привлекают значительное внимание не только из-за их важности для фундаментальной науки, но также широкими возможностями их практического применения. Благодаря сильной взаимосвязи магнитной и решеточной подсистем возможно, с одной стороны, управление магнито-

структурными фазовыми переходами с помощью магнитного поля, температуры или давления, а с другой — наблюдение ряда интересных эффектов: магнитострикции, магнитосопротивления, гигантского магнитокалорического эффекта и индуцированного полем эффекта памяти формы. К таким материалам относится, в частности, широкий класс полугейслеровых сплавов на основе $MnNiGe$, $MnCoGe$, $MnCoSi$ и др., активно исследуемых в последнее время в связи с большим потенциалом их возможного практического применения

в качестве рабочих тел магнитных рефрижераторов, источников спин-поляризованных электронов (в устройствах спинтроники) и т.д.

Как известно из литературы [1], стехиометрический сплав NiMnGe при высоких температурах является парамагнетиком с гексагональной кристаллической структурой типа Ni_2In (группа симметрии $P6_3/mmc$). При понижении температуры происходит бездиффузионный структурный переход мартенситного типа ($T_t = 470 \text{ K}$) от высокотемпературной гексагональной к низкотемпературной орторомбической структуре типа TiNiSi (группа симметрии $Pnma$). При дальнейшем понижении температуры наблюдается изоструктурный магнитный фазовый переход из парамагнитной (PM) фазы в антиферромагнитную (AF) спиральную структуру ($T_N = 346 \text{ K}$). Согласно [2–4], выбором подходящего легирования в MnNiGe , MnCoGe , MnCoSi можно формировать как новое состояние со спонтанной намагниченностью, так и сильное магнитоупругое взаимодействие.

В данном сообщении рассмотрены особенности фазовых переходов в сплавах системы $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ на примере $\text{Mn}_{0,89}\text{Cr}_{0,11}\text{NiGe}$.

1. Методика эксперимента

Исследуемые образцы $\text{Mn}_{0,89}\text{Cr}_{0,11}\text{NiGe}$ были приготовлены индукционной плавкой исходных элементов Mn, Cr, Ni, Ge, взятых в соответствующих пропорциях. Полученные слитки помещались в откачанные кварцевые ампулы и отжигались при температуре $850 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 ч. Одна часть образцов закалялась в воду путем разрушения ампул, вторая — медленно охлаждалась вместе с печью.

Температурные и полевые зависимости намагниченности в магнитных полях с индукцией $B < 1 \text{ Тл}$ измерялись с помощью маятниковых магнитных весов типа Доменикали, в полях $B < 14 \text{ Тл}$ — на вибрационном магнитометре фирмы Cryogenic Limited. Индуцированное магнитным полем изменение энтропии в области перехода из ферромагнитного в парамагнитное состояние оценивалось стандартным методом с использованием соотношений Максвелла [5], исходя из серии изотерм намагничивания, снятых в этой области при последовательном (с шагом 3–4 К) повышении температуры.

Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре ДРОН-3 с использованием $\text{Cu-K}\alpha$ -излучения и низкотемпературной рентгеновской камеры КРН-190.

2. Результаты и их обсуждение

Исследование магнитных и структурных характеристик сплавов системы $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ показало, что замещение атомов Mn атомами Cr приводит к возникновению и стабилизации ферромагнитного состояния, причем существенная особенность этих сплавов — воз-

можность изменения характера магнитного фазового перехода из парамагнитного в ферромагнитное состояние (PM–FM) от изоструктурного превращения II рода (наблюдается у медленно охлажденных образцов) до магнитоструктурного фазового превращения I рода (реализуется в образцах, закаленных от $850 \text{ }^\circ\text{C}$ в воду), рис. 1(а). Это связано с понижением температуры T_t мартенситного перехода в исследуемых сплавах при совместном воздействии легирования хромом и специальной термообработки (твердофазной закалки) вплоть до ее совмещения с температурой магнитного упорядочения. Похожее поведение наблюдается после твердофазной закалки в сплавах системы $\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{CoGe}$ ($0 < y < 0,25$), в которых при $y > 0,04$ высокотемпературная кристаллическая фаза (типа Ni_2In) частично сохраняется ниже температуры мартенситного структурного перехода (аналогичного наблюдаемому в MnNiGe), причем соотношение гексагональной и орторомбической фаз зависит от концентрации Cr [6]. При этом магнитный переход из парамагнитного в ферромагнитное состояние, являющийся в нелегированном MnCoGe типичным переходом II рода (точка Кюри $T_C = 345 \text{ K}$), с ростом концентрации Cr смещается в сторону низких

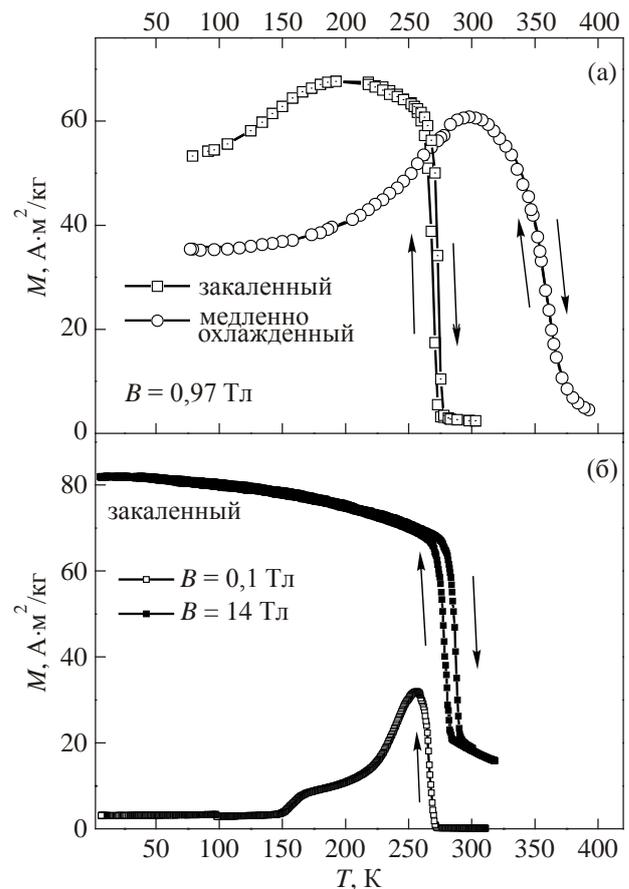


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности: (а) закаленного в воду от $850 \text{ }^\circ\text{C}$ (\square) и медленно охлажденного (\circ) образцов $\text{Mn}_{0,89}\text{Cr}_{0,11}\text{NiGe}$ в магнитном поле $0,97 \text{ Тл}$; (б) закаленного в воду от $850 \text{ }^\circ\text{C}$ образца в магнитных полях $0,1 \text{ Тл}$ (\circ) и 14 Тл (\blacksquare).

температур и становится переходом I рода с признаками магнитоструктурного превращения, характеризуемого большой крутизной и температурным гистерезисом. Однако влияние замещения атомов марганца атомами хрома на магнитоупорядоченные состояния сплавов на основе MnNiGe и MnCoGe противоположно: в первом случае увеличение концентрации Cr приводит к возникновению и стабилизации ферромагнитного состояния, во втором — к его подавлению. Причины такого поведения, выявленные с помощью *ab initio* анализа электронной структуры этих сплавов [7] и связанные, в основном, с изменением параметров кристаллической решетки, будут обсуждаться в отдельной публикации.

В настоящей работе установлено, что большое влияние на границы устойчивости кристаллических и магнитных фаз и характер магнитных фазовых превращений в сплавах $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ оказывает специфика термообработки в процессе приготовления образцов. Кристаллическая структура медленно охлажденных образцов с $0 \leq x \leq 0,25$ ниже температуры T_t мартенситного перехода ($T_t > T_N, T_C$) остается почти чисто орторомбической. Температуры магнитных переходов беспорядок–порядок (T_N, T_C) при этом слабо зависят от концентрации хрома. В закаленных образцах при $0,11 \leq x \leq 0,25$ область устойчивости высокотемпературной гексагональной фазы расширяется в сторону низких температур, и магнитное упорядочение теперь сопровождается изменением фазового состава образца от практически однофазного РМ-состояния с гексагональной структурой к двухфазному FM-состоянию (20% гексагональной и 80% орторомбической фаз для $Mn_{0,89}Cr_{0,11}NiGe$). Наблюдаемый магнитоструктурный переход является переходом I рода и характеризуется большой крутизной, температурным гистерезисом (рис. 1(б)) и большим изменением параметров кристаллической решетки (табл. 1). Согласно данным рентгеноструктурного анализа, изменение размеров элементарной ячейки в $Mn_{0,89}Cr_{0,11}NiGe$ при переходе РМ–FM составляет –12% и 8,9% вдоль осей a_0 и b_0 соответственно (табл. 1), что сходно с результатами, полученными другими авторами для системы $Mn_{1-x}Fe_xNiGe$ [2] и делает данные материалы перспективными для магнитоструктурных приложений.

В отличие от высокотемпературного магнитоструктурного фазового перехода первого рода беспорядок–порядок, низкотемпературный переход типа порядок–порядок (FM–AF) при $T_a \approx 150$ К является плавным и очень неустойчивым к воздействию магнитного поля. Как показывает анализ процесса намагничивания образца в основном состоянии, даже вдали от температуры перехода FM–AF мода антиферромагнитного упорядочения является «мягкой» и полностью подавляется относительно небольшим магнитным полем ($B < 3,5$ Тл при $T = 5$ К, рис. 2).

Таблица 1. Изменение параметров решетки [1,2] при спонтанном магнитном разупорядочении сплавов $Mn_{0,89}Cr_{0,11}NiGe$ и $Mn_{0,84}Fe_{0,16}NiGe$ [2]

$Mn_{0,89}Cr_{0,11}NiGe$				
T, K	$a_0(c_h), \text{Å}$	$b_0(a_h), \text{Å}$	$c_0(a_h\sqrt{3}), \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
280 (PM)	5,406	4,096	7,0945	157,09
170 (FM)	6,055	3,732	7,137	161,28
	$\Delta a/a$	$\Delta b/b$	$\Delta c/c$	$\Delta V/V$
	–12%	8,9%	–0,6%	–2,67%

$Mn_{0,84}Fe_{0,16}NiGe$ [2]				
T, K	$a_0(c_h), \text{Å}$	$b_0(a_h), \text{Å}$	$c_0(a_h\sqrt{3}), \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
225 (PM)	5,355	4,096	7,0945	155,61
225 (FM)	6,012	3,744	7,097	159,75
	$\Delta a/a$	$\Delta b/b$	$\Delta c/c$	$\Delta V/V$
	–12,3%	8,6%	–0,035%	–2,66%

Примечания: 1) параметры решетки даны в ромбической установке; 2) $\Delta V/V = (V_{PM} - V_{FM})/V_{PM}$; 3) при температуре 225 К в образцах $Mn_{0,84}Fe_{0,16}NiGe$ сосуществуют две фазы: гексагональная РМ и орторомбическая FM.

Оценка магнитокалорических характеристик исследуемых материалов проводилась, как упоминалось выше, по данным магнитных измерений с использованием соотношений Максвелла [5]. На рис. 2 представлена серия изотермических кривых намагничивания, снятых для закаленного образца $Mn_{0,89}Cr_{0,11}NiGe$ при пошаговом повышении температуры в области спонтанного фазового перехода FM–PM. Из этих данных стандартным методом определены температурные зависимости скачков магнитной энтропии ΔS для разных диапазонов изменения величины магнитного поля при индуцировании им фазового перехода РМ–FM. Результаты представлены на рис. 3. Как видно, в исследуемом образце максимальное значение ΔS составляет –11, –28 и –48 Дж/(кг·К) при изменении индукции магнитного поля от 0 до 2, 5 и 8 Тл соответственно, что сравнимо с показателями наиболее перспективных современных магнитокалорических материалов. Зная

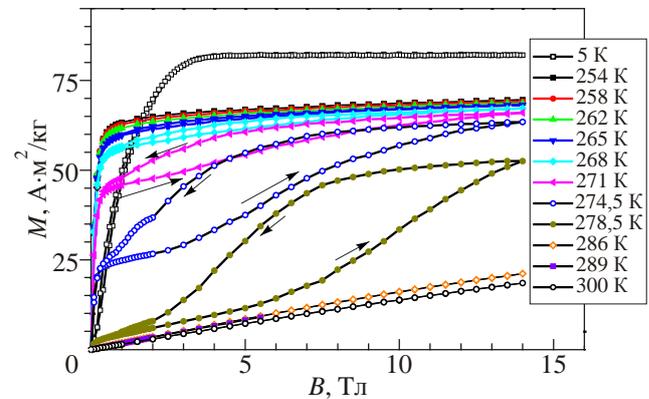


Рис. 2. Кривые изотермического намагничивания закаленного сплава $Mn_{0,89}Cr_{0,11}NiGe$ при разных температурах.

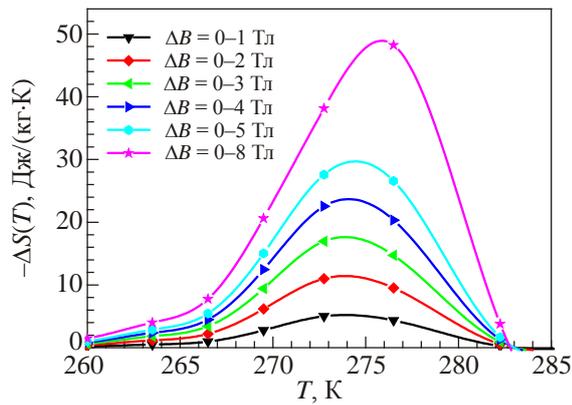


Рис. 3. Изменение магнитной энтропии $-\Delta S(T)$ закаленного сплава $\text{Mn}_{0,89}\text{Cr}_{0,11}\text{NiGe}$ при различных пределах изменения магнитного поля.

температурные зависимости скачков энтропии $\Delta S(T)$, соответствующие различным величинам изменения индукции магнитного поля ΔB , для этих ΔB можно определить хладоёмкость q , являющуюся одним из наиболее важных параметров магнитоохлаждающих систем и характеризующую количество тепла, переносимого между холодным и горячим резервуарами в одном идеальном цикле охлаждения [8]:

$$q = \int_{T_1}^{T_2} \Delta S(T, B) dT,$$

где T_1 и T_2 — нижняя и верхняя температуры, соответствующие уровню половины максимума пика на зависимости $\Delta S(T)$. Величина хладоёмкости для исследуемого сплава составляет -89 , -236 и -375 Дж/кг при изменении индукции магнитного поля от 0 до 2, 5 и 8 Тл соответственно.

Нами исследована также возможность воздействия на функциональные характеристики рассматриваемых материалов путем использования при их приготовлении высокоскоростной закалки из жидкого состояния на вращающееся медное колесо (метод спиннингования). По предварительным данным, спонтанный магнитный переход FM–PM в $\text{Mn}_{0,89}\text{Cr}_{0,11}\text{NiGe}$ непосредственно после такой закалки размывается по температуре, что вызывает уменьшение максимального значения скачка энтропии примерно в 10 раз. В то же время хладоёмкость остается почти неизменной. Кратковременный отжиг при $T = 850$ °C меняет магнитное поведение быстро закаленных сплавов, сближая его с рассмотренным выше поведением приготовленных стандартным образом образцов, однако улучшения магнитокалорических характеристик таким методом получить пока не удалось.

Таким образом, главная особенность исследованного сплава — возможность совмещения с помощью специальной термообработки (твердофазной закалки) тем-

ператур магнитного и структурного переходов, что меняет род магнитного превращения со второго на первый и сопровождается большой анизотропной магнито-стрикцией и гигантским магнитокалорическим эффектом. Это позволяет позиционировать полугейслеровы сплавы системы $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ как новые «зеленые» материалы, потенциально пригодные для прикладной магнитокалорики.

Обнаруженные особенности поведения исследованных образцов $\text{Mn}_{0,89}\text{Cr}_{0,11}\text{NiGe}$ вызывают ряд вопросов. Первый связан с возникновением в образцах магнитоупорядоченных FM и AF состояний. Как видно из табл. 1, переход из PM в FM состояние в закаленном образце сопровождается изменением симметрии кристаллической решетки с существенным изменением ее параметров и уменьшением на 2,67% объема. Однако это не может служить основанием для вывода о решающем вкладе магнитообъемных деформаций в формирование магнитного упорядочения, поскольку в медленно охлажденном образце ферромагнитное упорядочение возникает путем фазового перехода II рода без существенного изменения размеров решетки. Скорее всего, главенствующую роль здесь приобретают тепловые флуктуации спиновой плотности, влияющие на электронную структуру и, как следствие, на стабильность того или иного типа магнитного упорядочения [9].

Не менее важным является вопрос об изменении рода магнитного фазового перехода у закаленного образца. При температуре отжига 850 °C легированные образцы Cr, как и исходный MnNiGe, вероятно, обладают гексагональной симметрией кристаллической решетки. Как уже говорилось, медленно охлажденный образец, аналогично MnNiGe, при понижении температуры испытывает структурный фазовый переход I рода в устойчивое при низких температурах состояние с орторомбической кристаллической структурой. При дальнейшем охлаждении образца в нем возникает FM упорядочение, т.е. температуры структурного и магнитного переходов не совпадают. Закаленный в воду образец сохраняет гексагональную структуру вплоть до температуры магнитного фазового перехода PM–FM, который в этом случае происходит с изменением симметрии решетки, т.е. является магнитоструктурным превращением. Это означает (учитывая поведение медленно охлажденного образца), что непосредственно выше температуры магнитоструктурного перехода фазовое состояние закаленного образца является метастабильным относительно абсолютно устойчивого орторомбического состояния. Поскольку переход обратимый, то при нагревании образец возвращается из устойчивого состояния FM (P_{nma}) в метастабильное PM($P6_3/mmc$), что представляется нетривиальным с точки зрения существующих представлений о метастабильных состояниях в твердом теле. Поэтому вопрос об особенностях

реализации такого состояния в закаленном образце заслуживает особого внимания и дальнейшего изучения наряду с анализом механизмов наблюдаемых структурных и магнитоструктурных превращений и их связи с функциональными характеристиками материалов, что важно для практических приложений.

Работа выполнена в рамках конкурсного проекта ДФФДУ-БРФФД № Ф54.1/003.

1. H. Fjellvag and A.F. Andersen, *J. Magn. Magn. Mater.* **50**, 291 (1985).
2. E. Liu, W. Wang, L. Feng, W. Zhu, G. Li, J. Chen, H. Zhang, G. Wu, C. Jiang, H. Xu, and F. de Boer, *Nature Commun.* **3**:873 doi: 10.1038/ncomms1868 (2012).
3. A. Barcza, Z. Gercsi, H. Michor, K. Suzuki, W. Kockelmann, K.S. Knight, and K.G. Sandeman, *Phys. Rev. B* **87**, 064410 (2013).
4. E.K. Liu, H.G. Zhang, G.Z. Xu, X.M. Zhang, R.S. Ma, W.H. Wang, J.L. Chen, H.W. Zhang, G.H. Wu, L. Feng, and X.X. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 122405 (2013).
5. N.A. de Oliveira and P.J. von Ranke, *Phys. Rev. B* **77**, 214439 (2008).
6. И.Ф. Грибанов, В.И. Вальков, А.П. Сиваченко и др. *Сборник докладов Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела», 18–21 октября 2011 г., Минск, Т. 2, с. 204.*
7. А.В. Головчан, И.Ф. Грибанов, *Тезисы докладов 12-й Международной конференции «Высокие давления–2012. Фундаментальные и прикладные аспекты», Украина, г. Судак, 23–27 сентября, 2012 г., с. 101.*
8. V. Franco, J.S. Blazquez, B. Ingale, and A. Conde, *Annu. Rev. Mater. Res.* **42**, 305 (2012).
9. В.И. Вальков, А.В. Головчан, Д.В. Варюхин, *ФНТ* **38**, 496 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, 386 (2012)].

Magnetostrictive and magnetocaloric effects in $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$

A.P. Sivachenko, V.I. Mitsiuk, V.I. Kamenev, A.V. Golovchan, V.I. Valkov, and I.F. Gribanov

The results of magnetic measurements and x-ray analysis of the $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$ alloy are presented. It is shown that the quenching makes it possible to overlap the temperature of first-order paramagnetic hexagonal–orthorhombic structural transition and the temperature of paramagnetic–ferromagnetic magnetic phase transition. The overlapping results in the change of the order of magnetic phase transformation: the isostructural phase transition of the second order becomes a magnetostructural transition of the first order (hexagonal paramagnet–orthorhombic ferromagnet). In this case the character of the low-temperature ferromagnetism–antiferromagnetism transition observed in magnetic fields of intensity below 3.5 T does not change substantially. The mechanisms of the giant anisotropic magnetostrictive (up to 10%) and magnetocaloric (up to 28 J/(kg·K) at $\Delta B = 0–5$ T) effects are discussed.

PACS: 75.30.Sg Magnetocaloric effect, magnetic cooling;

75.80.+q Magnetomechanical effects, magnetostriction.

Keywords: ferromagnetics, magnetocaloric effect, magnetostriction