

ВЛИЯНИЕ РАЗРУШАЮЩИХ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ ПРИ МАГНИТНЫХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ НА МАГНИТНОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Грибанов И.Ф.¹, Головчан А.В.¹, Коледов В.В.², Каменев В.И.¹, Нырков Н.Ю.¹

¹ГУ “Донецкий физико-технический институт”, Донецк, Украина,

²Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва, Россия

В настоящее время известно большое количество магнитных материалов, в которых имеют место магнитные фазовые переходы (ФП) 1-го рода, обусловленные взаимосвязью магнитной и решеточной подсистем кристалла, и позиционируемые как магнитоструктурные и магнитоупругие превращения. Как известно, в некоторых сплавах при таких превращениях наблюдается т.н. virgin-эффект, т.е. значительное уменьшение величины гистерезиса на температурных зависимостях намагниченности при втором и последующих циклах охлаждения-нагрева образцов в сравнении с первым циклом. Примеры реализации virgin-эффекта в некоторых популярных магнитокалорических сплавах с разными типами магнитных ФП 1-го рода показаны на рис.1.

В настоящей работе сделан шаг к обобщению наших и имеющихся в литературе данных, касающихся проявления virgin-эффекта в представленных на рис.1 сплавах (и в других материалах, примеры которых есть в литературе), формулировке условий и причин возникновения этого эффекта.

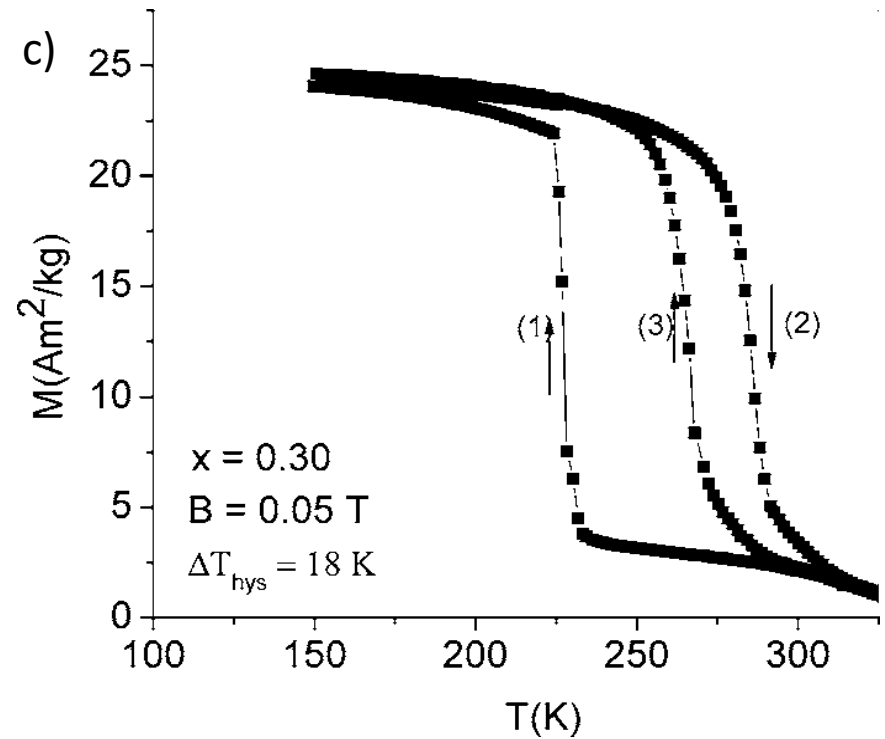
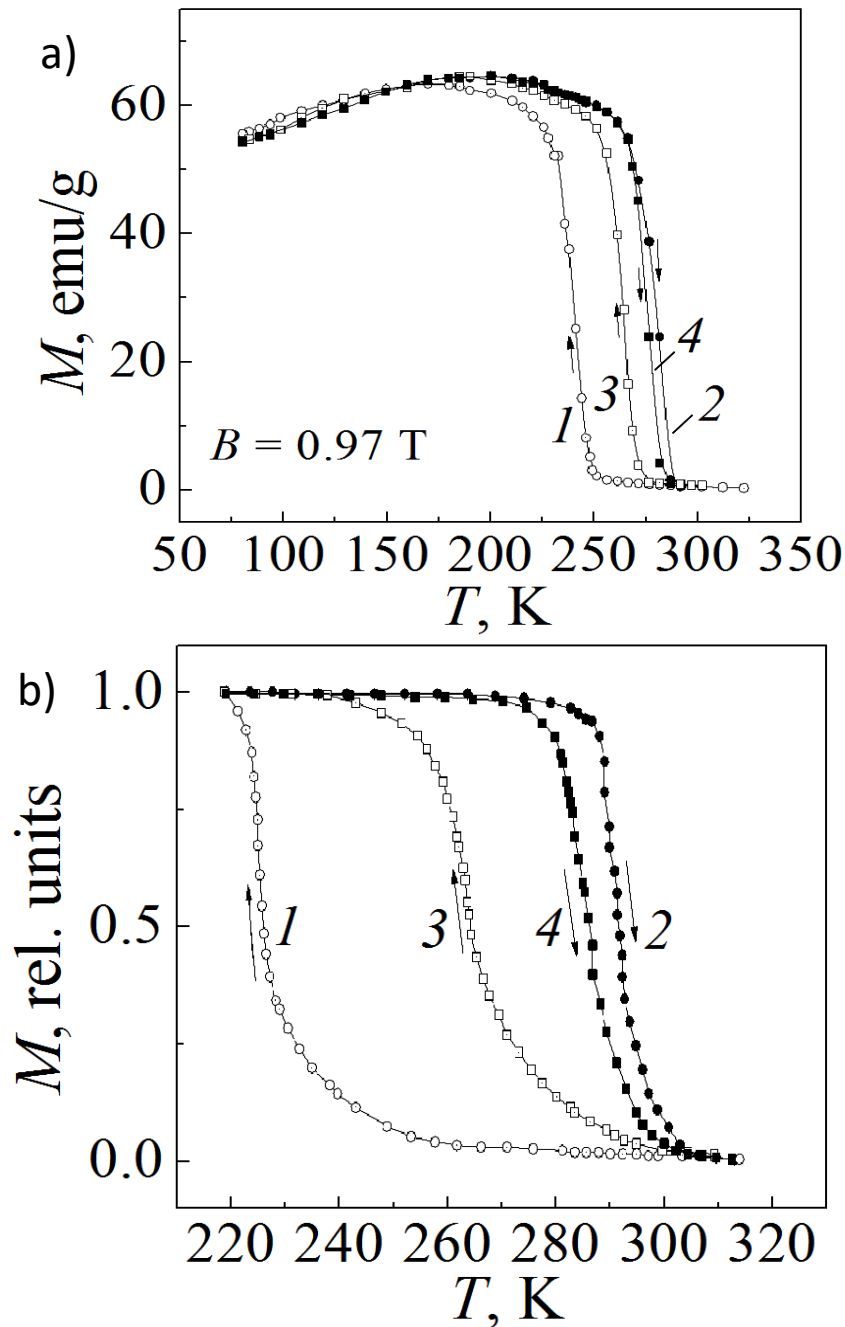


Рисунок 1. Проявление virgin-эффекта при магнитоструктурном (a,b) и магнитоупругом (c) фазовых переходах в сплавах $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ (a), $\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{As}$ (b) и $\text{MnFeP}_{0.59}\text{Si}_{0.30}\text{Ge}_{0.11}$ (c). Кривые 1, 2 – первый цикл охлаждения-нагрева образцов, кривые 3, 4 – второй цикл.

$\text{Mn}_{0,89}\text{Cr}_{0,11}\text{NiGe}$

Образец $\text{Mn}_{0,89}\text{Cr}_{0,11}\text{NiGe}$, синтезированный на основе полугейслерового сплава MnNiGe по принятой для него методике и подвергнутый дополнительно твердофазной закалке в воду от температуры гомогенизирующего отжига 850°C [1], характеризуется магнитоструктурным фазовым переходом 1-го рода из парамагнитной (ПМ) фазы с гексагональной структурой типа Ni_2In в ферромагнитное (ФМ) состояние с орторомбической структурой типа TiNiSi . При этом наблюдаются большие резкие изменения намагниченности и параметров кристаллической решетки, включая объем элементарной ячейки (рис.2 а,b). Последнее, как будет обсуждаться ниже, играет ключевую роль в реализации virgin – эффекта, имеющего место в рассматриваемом сплаве (см.рис.2а).

[1]. Грибанов И.Ф., Бурховецкий В.В. Вальков В.И., Головчан А.В. и др. ФТВД **30**, №1, 83 (2020).

[2]. T.Jaworska-Gołab, S.Baran, R.Duraj, M.Marzec, et al. J. Magn. Magn. Mater. **385**, 1 (2015).

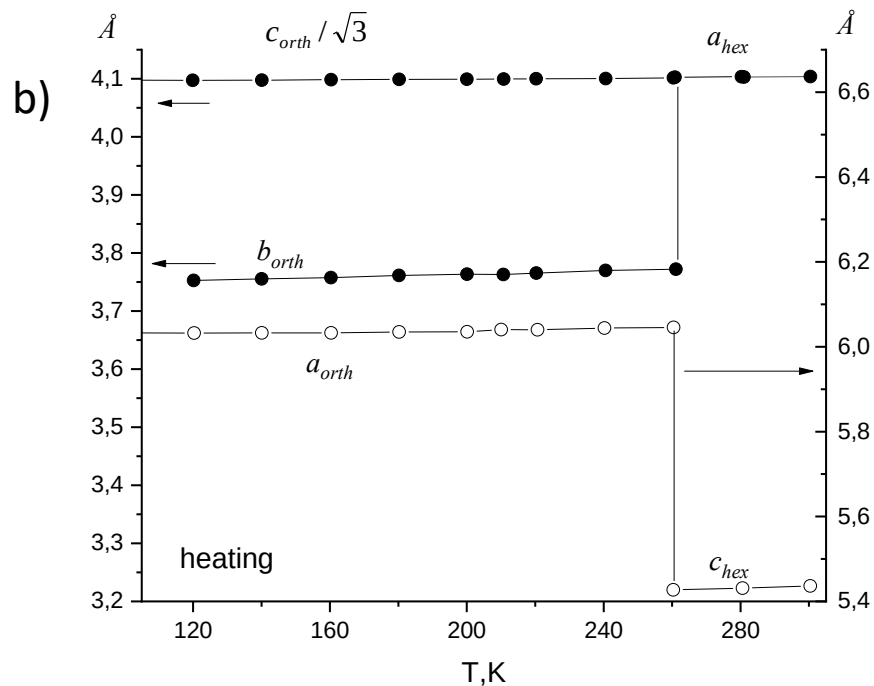
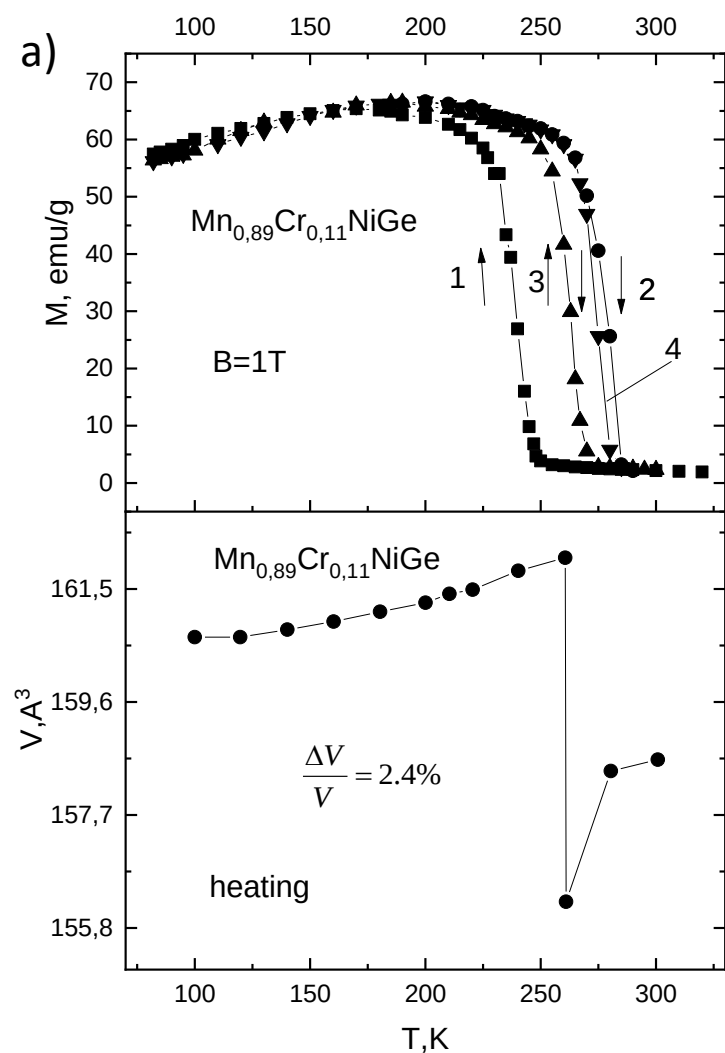


Рис.2. а) Температурные зависимости намагниченности и объема элементарной ячейки быстроохлажденного сплава $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$. Кривые $M(T)$ 1,2 соответствуют первому циклу охлаждения – нагрева образца, кривые 3,4 – второму. б) Температурный ход параметров кристаллической решетки указанного образца. Данные, относящиеся к кристаллической решетке, взяты из работы [2].

[1]. Грибанов И.Ф., Бурховецкий В.В. Вальков В.И., Головчан А.В. и др. ФТВД **30**, №1, 83 (2020).

[2]. T.Jaworska-Gołąb, S.Baran, R.Duraj, M.Marzec, et al. J. Magn. Magn. Mater. **385**, 1 (2015).

$\text{Mn}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{As}$

На примере сплава $\text{Mn}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{As}$ virgin-эффект исследован наиболее подробно. В этом сплаве также имеет место магнитоструктурный переход 1-го рода между высокотемпературной (ВТ) орторомбической ПМ фазой со структурой $B31$ и низкотемпературной (НТ) ФМ фазой со структурой $B8_1$. Исследования магнитных и структурных свойств этого сплава проводились на монокристаллических образцах, выращенных методом Бриджмена. Результаты представлены на рис.3а,б совместно с параметрами кристаллической решетки близкого по характеристикам и хорошо изученного стехиометрического MnAs . Легирование MnAs железом облегчает решение некоторых экспериментальных задач, связанных, в частности, с исследованиями под давлением [3].

[3] Э.А. Завадский, В.И. Каменев, Е.П. Стефановский, А.Л. Сукстанский. ФТВД **4**, №1, 5 (1994)

[4] S.Takanobu, I.Hideaki. J.Phys.Soc.Japan, **51**,N10, 3149 (1982)

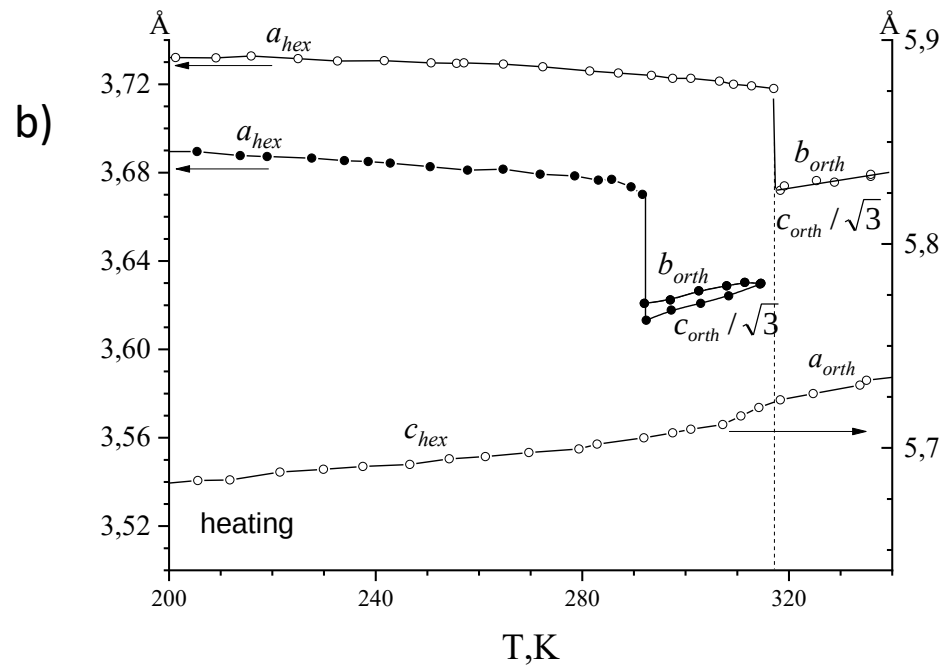
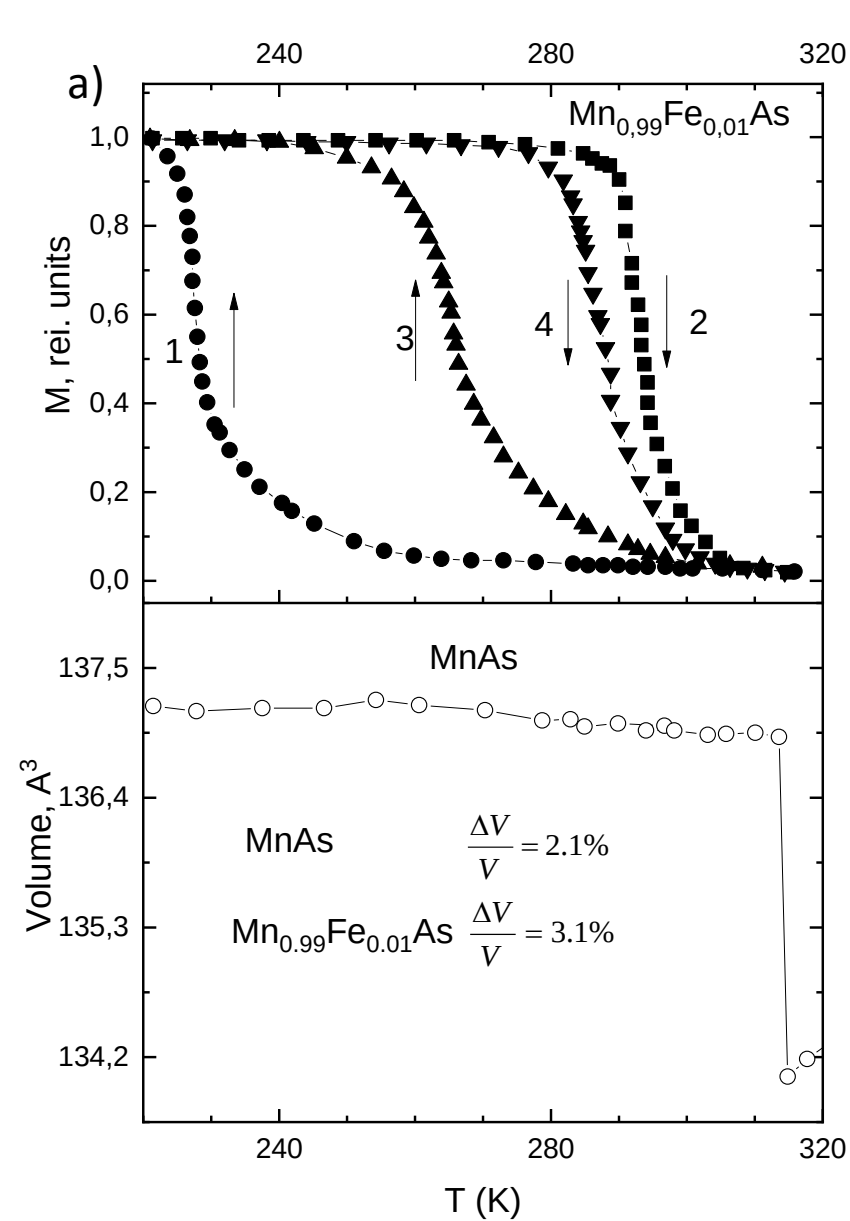


Рис.3. а) Температурные зависимости намагниченности сплава $\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{As}$ и объема элементарной ячейки сплава MnAs . Обозначения для кривых $M(T)$ такие же, как на рис 2.

б) Температурный ход параметров кристаллической решетки сплавов $\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{As}$ [3] и MnAs [4]. Скачок объема элементарной ячейки сплава $\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{As}$ при переходе ФМ($B8_1$) – ПМ($B31$) получен из данных, приведенных на рис.3б, с учетом наблюдаемой непрерывности оси c_{hex} гексагональной фазы кристалла.

[3] Э.А. Завадский, В.И. Каменев, Е.П. Стефановский, А.Л. Сукстанский. ФТВД **4**, №1, 5 (1994)

[4] S.Takanobu, I.Hideaki. J.Phys.Soc.Japan, **51**,N10, 3149 (1982)

$\text{Mn}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{As}$. Размерный эффект

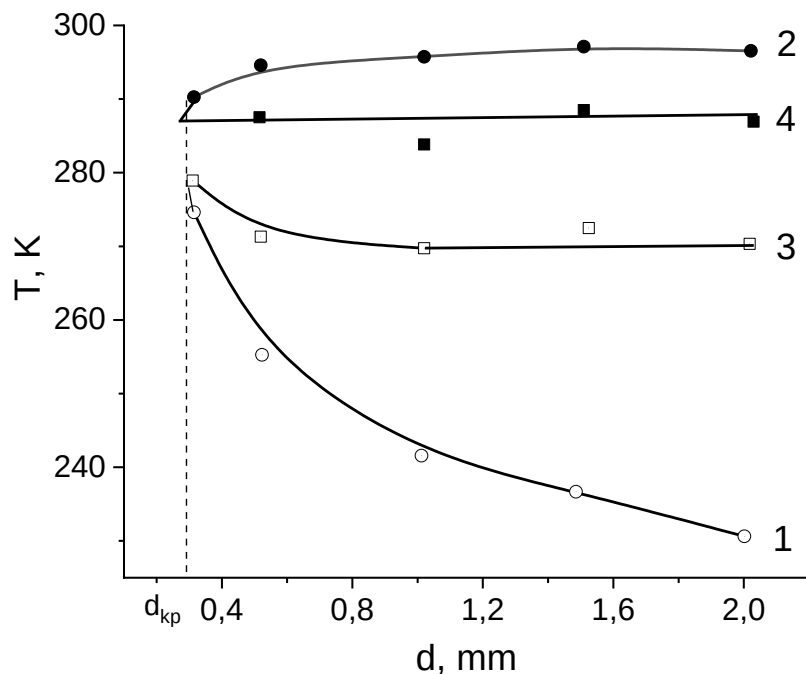


Рис.4. Зависимость температуры фазового перехода ПМ(В31-ФМ(В8₁)) от исходных линейных размеров d образцов исследуемых монокристаллов $\text{Mn}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{As}$. Кривые 1,2 соответствуют первому циклу охлаждения – нагревания образца, кривые 3,4 – второму и последующим циклам.

Рентгеновский контроль на мозаичность монокристаллического образца $\text{Mn}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{As}$ с линейными размерами ~ 2 мм, выбранного для магнитных измерений, показал, что в исходном состоянии он представлял моноблок. Однако после 1-го цикла охлаждения растрескался, образовав 5 малых блоков с углами разориентации $0,3^\circ$. Учитывая этот факт была исследована зависимость температуры фазового перехода ПМ(В31-ФМ(В8₁)) от исходных размеров d образцов [3]. Результаты представлены на рис.4.

Как видно, для образца с исходными размерами 2 мм первоначальный гистерезис по ширине существенно превышает установившийся в последующих циклах гистерезис. По мере уменьшения исходных размеров ширина первоначального гистерезиса уменьшается, в то время как установившийся гистерезис остается практически неизменным. Характерным для зависимостей, изображенных на рис. 4, является размер образца $d_{кр} = 0,3$ мм. При $d < d_{кр}$ ширина первоначального и установившегося гистерезисов совпадает, т.е. virgin-эффект не проявляется. 7

$\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,4}$, $\text{MnFeP}_{0,59}\text{Si}_{0,30}\text{Ge}_{0,11}$

Сплавы $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,4}$ и $\text{MnFeP}_{0,59}\text{Si}_{0,30}\text{Ge}_{0,11}$ кристаллизуются в гексагональную структуру типа Fe_2P , устойчивую вплоть до низких температур [5,6]. Немного ниже комнатной температуры в обоих сплавах наблюдается изоструктурный ФП 1-го рода между ПМ- и ФМ- состояниями, причем в $\text{MnFeP}_{0,59}\text{Si}_{0,30}\text{Ge}_{0,11}$ virgin-эффект имеет место (см.рис.1с), а в $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,4}$ - нет (рис.5) . Сравнивая рисунки 2, 3 и 5 видим, что в $\text{MnFeP}_{0,6}\text{Si}_{0,4}$, в отличие от сплавов, представленных на рис 2 и 3, очень мал скачок объема при ФП из-за взаимно компенсирующего влияния скачков параметров решетки (рис.5b). Это, вероятно, и обеспечивает подавление virgin-эффекта.

Аналогичное поведение демонстрируют сплавы широкого ряда перспективных магнитокалорических материалов на основе системы Mn-Fe-P-Si, представленных в литературе.

Для $\text{MnFeP}_{0,59}\text{Si}_{0,30}\text{Ge}_{0,11}$ данные о температурных зависимостях параметров кристаллической решетки отсутствуют [6]. Поэтому можно только предположить, что замещение указанного количества атомов кремния германием способствует увеличению скачка объема сменяющихся при ФП фаз, что нуждается в проверке.

[5] M.Maschek, X.You, M.F.J.Boeije, et.al. Phys.Rev.**B 98**, 224413 (2018).

[6] D.T.Cam Thanh, E.Bruck, O.Tegus, et al. J,Appl.Phys. **99**, 08Q107 (2006).

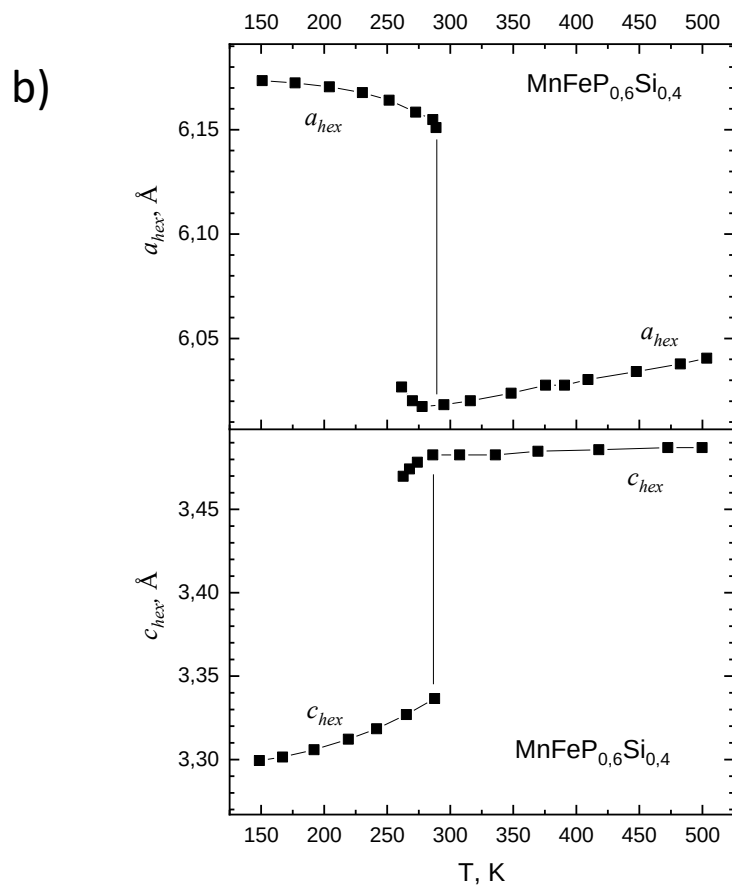
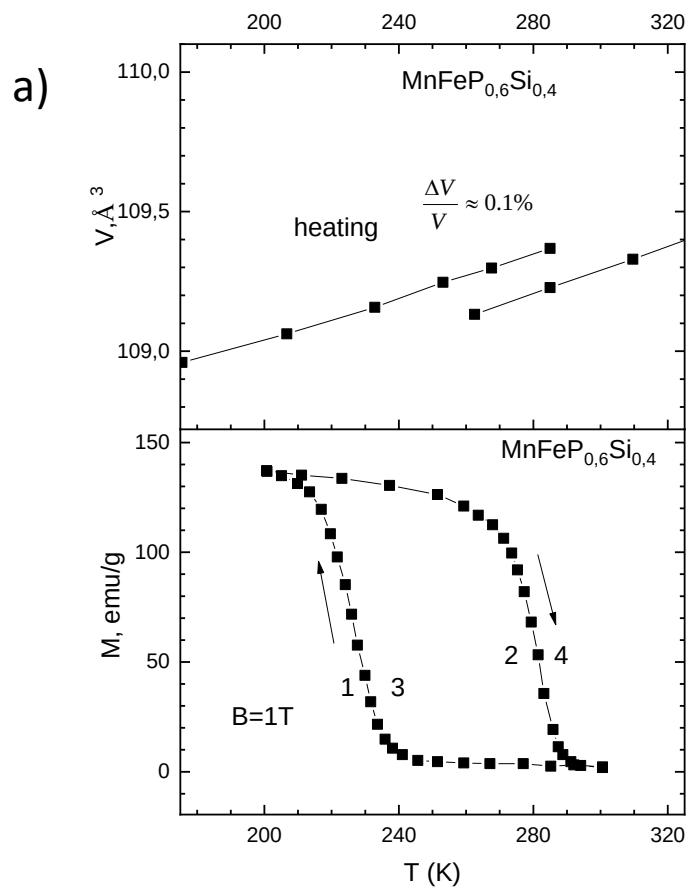


Рис.5. а) Температурные зависимости намагниченности и объема элементарной ячейки сплава $\text{MnFeP}_{0.6}\text{Si}_{0.4}$. Кривые $M(T)$ для 1-го и последующих циклов охлаждения – нагрева образца практически совпадают (обозначения как на рис.1-3), т.е. virgin-эффект отсутствует (в отличие от родственного сплава $\text{MnFeP}_{0.59}\text{Si}_{0.30}\text{Ge}_{0.11}$ [6] – см. рис.1с). б) Температурный ход параметров гексагональной кристаллической решетки сплава $\text{MnFeP}_{0.6}\text{Si}_{0.4}$. Соответствующие данные взяты из работы [5].

[5] M.Maschek, X.You, M.F.J.Boeije, et.al. Phys.Rev.**B 98**, 224413 (2018).

[6] D.T.Cam Thanh, E.Bruck, O.Tegus, et al. J,Appl.Phys. **99**, 08Q107 (2006).

Выводы

Сравнение рассмотренных выше примеров реализации ФП 1-го рода между парамагнитным и ферромагнитным состоянием кристаллов можно сделать вывод о двух необходимых условиях проявления virgin-эффекта:

1) температура ФП, очевидно, должна быть ниже конечной температуры процесса синтеза образцов.

2) ключевую роль играет существенное увеличение при ФП объема НТ-фазы в сравнении с объемом ВТ-фазы.

Случай компенсирующего влияния разных параметров решетки на скачок объема при ФП требует дополнительного изучения.

Особенности ФП с проявлением virgin-эффекта в рассмотренных выше сплавах могут быть обобщены в рамках модели, в основу которой положены три фактора, влияющие на процессы зародышеобразования в кристаллах при ФП 1-го рода [3]:

- фактор стрикционной блокировки зародышей, препятствующий их развитию из-за увеличения энергии упругих деформаций кристалла;
- фактор дислокационной разблокировки зародышей, приводящий к частичной релаксации напряжений за счет движения дислокаций и снижающий упругую энергию гетерофазного состояния кристалла;
- фактор запираания дислокаций, вызывающий упрочнение материала в результате образования вокруг зародыша запирающего слоя скопившихся взаимодействующих дислокаций, препятствующего их дальнейшему движению.

Последний фактор обладает размерным эффектом. В образцах, размеры которых d меньше характерных размеров запирающего слоя $d_{кр}$, дислокации будут выходить за пределы образца, что приведет к резкому увеличению степени релаксации напряжений и деблокировке процесса зарождения новой фазы. Virgin-эффект будет наблюдаться, если начальный размер образца $d > d_{кр}$, но при первом охлаждении он разрушается на блоки размером $d < d_{кр}$ из-за возникающих в процессе ФП напряжений, порождаемых разницей в объемах сменяющихся фаз.