

PACS: 75.30.Kz, 75.30.Sg

И.Ф. Грибанов<sup>1</sup>, А.П. Сиваченко<sup>1</sup>, В.И. Каменев<sup>1</sup>, В.И. Митюк<sup>2</sup>,  
Л.И. Медведева<sup>1</sup>, Е.А. Дворников<sup>1</sup>, Т.С. Сиваченко<sup>1</sup>

## ВЛИЯНИЕ СЖАТИЯ РЕШЕТКИ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ MnNiGe. I. ЭКСПЕРИМЕНТ

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

<sup>2</sup>Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению  
ул. П. Бровки, 19, г. Минск, 220072, Беларусь

Статья поступила в редакцию 28 октября 2012 года

*Представлены результаты магнитных и рентгеновских исследований сплавов системы  $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$  ( $0 < x < 0.25$ ), которые позиционируются как новые «зеленые» магнитокалорические материалы, перспективные для использования в магнитных рефрижераторах. Показано, что легирование MnNiGe хромом (наряду с другими факторами, сжимающими решетку) приводит к возникновению и стабилизации ферромагнитного (FM) состояния с точкой Кюри в районе комнатной температуры. С помощью твердофазной закалки от температуры отжига  $T_{ann} \approx 850$  °C удается изменить характер магнитных переходов из парамагнитного (PM) в ферромагнитное состояние от изоструктурных переходов 2-го рода до резких магнитоструктурных переходов 1-го рода, характеризующихся большой крутизной, большими скачками энтропии, гистерезисом и т.д. Величина возникающего при этом гигантского магнитокалорического эффекта, сопровождающего индуцированные магнитным полем фазовые переходы беспорядок–порядок, соответствует уровню лучших известных на сегодня магнитокалорических материалов.*

**Ключевые слова:** ферромагнетики, магнитокалорический эффект, магнитоструктурный переход

*Представлено результати магнітних і рентгенівських досліджень сплавів системи  $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$  ( $0 < x < 0.25$ ), які позиціонуються як нові «зелені» магнитокалоричні матеріали, перспективні для використання в магнітних рефрижераторах. Показано, що легування MnNiGe хромом (поряд з іншими факторами, стискаючими ґратку), призводить до виникнення та стабілізації феромагнітного (FM) стану з точкою Кюрі в районі кімнатної температури. За допомогою твердофазного гартування від температури відпалу  $T_{ann} \approx 850$  °C вдається змінити характер магнітних переходів з парамагнітного (PM) у феромагнітний стан від ізоструктурних переходів 2-го роду до різких магнітоструктурних переходів 1-го роду, які*

характеризуются великою крутизною, великими стрибками ентропії, гістерезисом і т.д. Рівень виникаючого при цьому гігантського магнітокалоричного ефекту, що супроводжує індуковані магнітним полем фазові перетворення безлад–порядок, відповідає рівню кращих відомих на сьогодні магнітокалоричних матеріалів.

**Ключові слова:** ферромагнетики, магнітокалоричний ефект, магнітоструктурний перехід

Полугейслеровые сплавы на основе MnNiGe, в частности  $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ ,  $MnNi_{1-x}Co_xGe$  и др., относятся к классу материалов, перспективных для использования в качестве рабочих тел магнитных рефрижераторов, действие которых основано на магнитокалорическом эффекте, сопровождающем индуцированные магнитным полем фазовые переходы беспорядок–порядок или порядок–порядок. Внимание исследователей, работающих в данном направлении, в настоящее время фокусируется на материалах, в которых указанные переходы являются переходами 1-го рода, поскольку магнитокалорический эффект пропорционален скорости изменения намагниченности в процессе перемагничивания образцов. Именно возможность реализации при определенных условиях такого типа магнитных превращений определяет интерес к системам на основе MnNiGe. В настоящей работе на примере системы  $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$  исследовано влияние сжатия решетки базового соединения MnNiGe при его легировании или под действием давления на реализующиеся спонтанные и индуцированные полем магнитные превращения и сопутствующие им магнитокалорические характеристики.

Исследуемые образцы системы  $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$  ( $0 < x < 0.25$ ) были приготовлены индукционной плавкой исходных элементов Mn, Cr, Ni, Ge, взятых в соответствующих пропорциях. Полученные слитки помещали в откачанные кварцевые ампулы и отжигали при температуре 850°C в течение 6 h. Одну часть образцов закаляли в воду путем разрушения ампул, а вторую – медленно охлаждали вместе с печью.

Температурные и полевые зависимости намагниченности в магнитных полях с индукцией  $B < 1$  Т измеряли с помощью маятниковых магнитных весов типа Доменикали, в полях с  $B < 14$  Т – на вибрационном магнитометре фирмы Cryogenic Limited. Индуцированное магнитным полем изменение энтропии в области перехода из ферро- в парамагнитное состояние оценивали стандартным методом (с использованием соотношений Максвелла), исходя из серии изотерм намагничивания, снятых в этой области при последовательном (с шагом 3–4 К) повышении температуры.

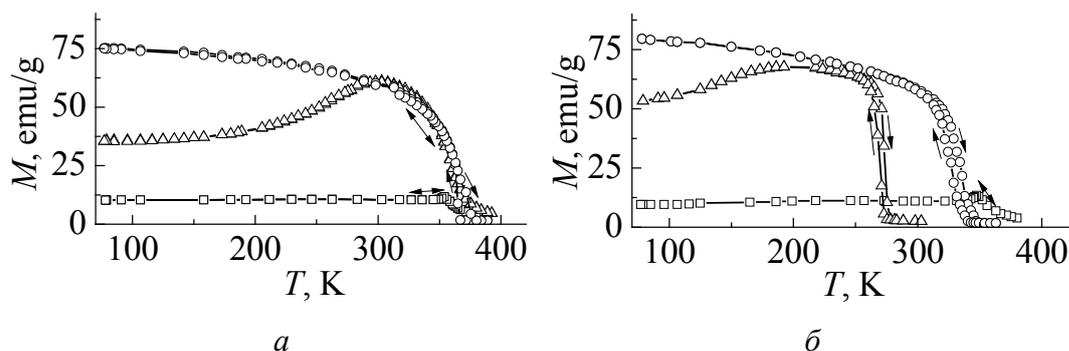
Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 с использованием  $Cu K_{\alpha}$ -излучения и низкотемпературной рентгеновской камеры КРН-190.

Как известно, MnNiGe характеризуется мартенситным фазовым переходом из низкотемпературной орторомбической структуры типа TiNiSi (пространственная группа  $Pnma$ ,  $c > a > b$ ) в высокотемпературную гек-

сагональную структуру типа  $\text{Ni}_2\text{In}$  (пространственная группа  $P6_3/mmc$ ). При нагревании температура этого перехода  $T_{\text{str}} \sim 470$  К [1], однако в литературе отмечается сильная зависимость  $T_{\text{str}}$  от состава (и, возможно, от методики приготовления образцов), что приводит к разбросу ее значений у разных авторов ( $T_{\text{str}} = 493$  К [2]; 528 К [3]). Магнитное упорядочение в основном состоянии – двойная спираль с волновым вектором вдоль  $a$ -оси кристаллической решетки, которая при  $T > 260$  К превращается в простую спираль. Безгистерезисный магнитный фазовый переход в точке Нееля ( $T_N = 346$  К) является типичным изоструктурным переходом 2-го рода, причем  $T_N$  существенно ниже  $T_{\text{str}}$  [3].

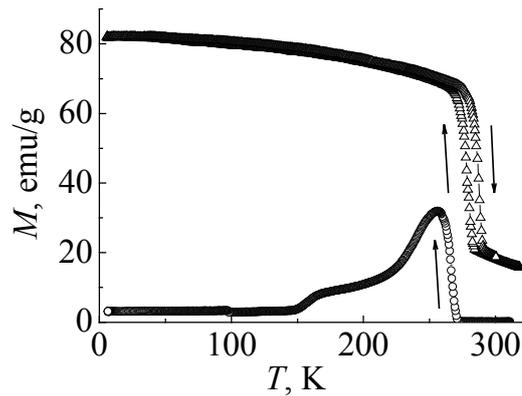
Замещение атомов Mn атомами Cr (а более широко – катионные и анионные замещения, вызывающие сжатие решетки, а также действие давления) приводит к возникновению и стабилизации ФМ-состояния с величиной момента на формульную единицу  $M_{\text{f.u.}} \sim 2.8$   $\mu_B/\text{f.u.}$  (определенной из намагниченности насыщения), что хорошо согласуется с результатами нейтронографических и магнитных измерений нелегированного MnNiGe.

Интересной особенностью исследованных сплавов является возможность изменения характера магнитного фазового перехода РМ–ФМ от изоструктурного превращения 2-го рода (наблюдается у медленно охлажденных образцов, рис. 1,а) до магнитоструктурного фазового превращения 1-го рода (реализуется в образцах, закаленных от 850°C в воду, рис. 1,б, рис. 2). Это связано с понижением температуры  $T_{\text{str}}$  мартенситного перехода в исследуемых сплавах при совместном воздействии легирования хромом и специальной термообработки (твердофазной закалки) вплоть до ее совмещения с температурой магнитного упорядочения.



**Рис. 1.** Температурные зависимости намагниченности сплавов  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ , снятые в магнитном поле с индукцией  $B = 0.97$  Т в случаях медленного охлаждения от температуры отжига  $T_{\text{ann}} = 850^\circ\text{C}$  (а) и закалки в воду от этой температуры (б):  $\square - x = 0.04$ ,  $\triangle - 0.11$ ,  $\circ - 0.18$

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  $\text{Ni}_2\text{In}$ ) частично сохраняется при тем-



**Рис. 2.** Температурные зависимости намагниченности закаленного сплава  $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$  в магнитных полях с индукцией  $B$ ,  $T$ :  $\circ$  – 0.1,  $\Delta$  – 14

пературах ниже температуры мартенситного перехода (аналогичного наблюдаемому в  $MnNiGe$ ), причем соотношение гексагональной и орторомбической фаз зависит от концентрации Cr [4]. При этом магнитный переход РМ–FM, являющийся в не легированном  $MnCoGe$  типичным переходом 2-го рода (точка Кюри  $T_C = 345$  К), с ростом концентрации Cr смещается в сторону низких температур и становится переходом 1-го рода с признаками магнитоструктурного превращения, характеризующегося 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 FM-состояния, во втором – к его подавлению. Причины такого поведения, выявленные с помощью *ab initio* анализа электронной структуры этих сплавов и связанные в основном с изменением параметров кристаллической решетки, обсуждаются в отдельной публикации [5].

Рентгенодифракционные исследования, проведенные в настоящей работе, свидетельствуют о том, что кристаллическая структура сплавов  $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$  ( $0 \leq x \leq 0.25$ ) при медленном охлаждении от  $T = 850^\circ C$  ниже температуры мартенситного перехода  $T_{str}$  остается почти чисто орторомбической. Температуры магнитных переходов беспорядок–порядок ( $T_N, T_C < T_{str}$ ) при этом слабо зависят от концентрации хрома (см. рис. 1,а). В случае твердофазной закалки от  $T = 850^\circ C$  для образцов с  $0.11 \leq x \leq 0.25$  область устойчивости высокотемпературной гексагональной фазы расширяется в сторону низких температур, и магнитное упорядочение теперь сопровождается изменением фазового состава образца от практически однофазного РМ-состояния со структурой типа  $Ni_2In$  к двухфазному FM-состоянию, содержащему в случае  $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$  20% гексагональной и 80% орторомбической фаз (рис. 3, 4). Наблюдаемый магнитоструктурный переход, как и во многих других случаях, известных из литературы, является переходом 1-го рода и характеризуется большой крутизной и температурным гистерезисом (см. рис. 1,б), причем имеет место существенная немонотонная зависимость температуры этого перехода от концентрации Cr.

Оценку магнитокалорических характеристик исследуемых материалов проводили, как упоминалось выше, по данным магнитных измерений с использованием соотношений Максвелла [6]. В качестве тестового образца

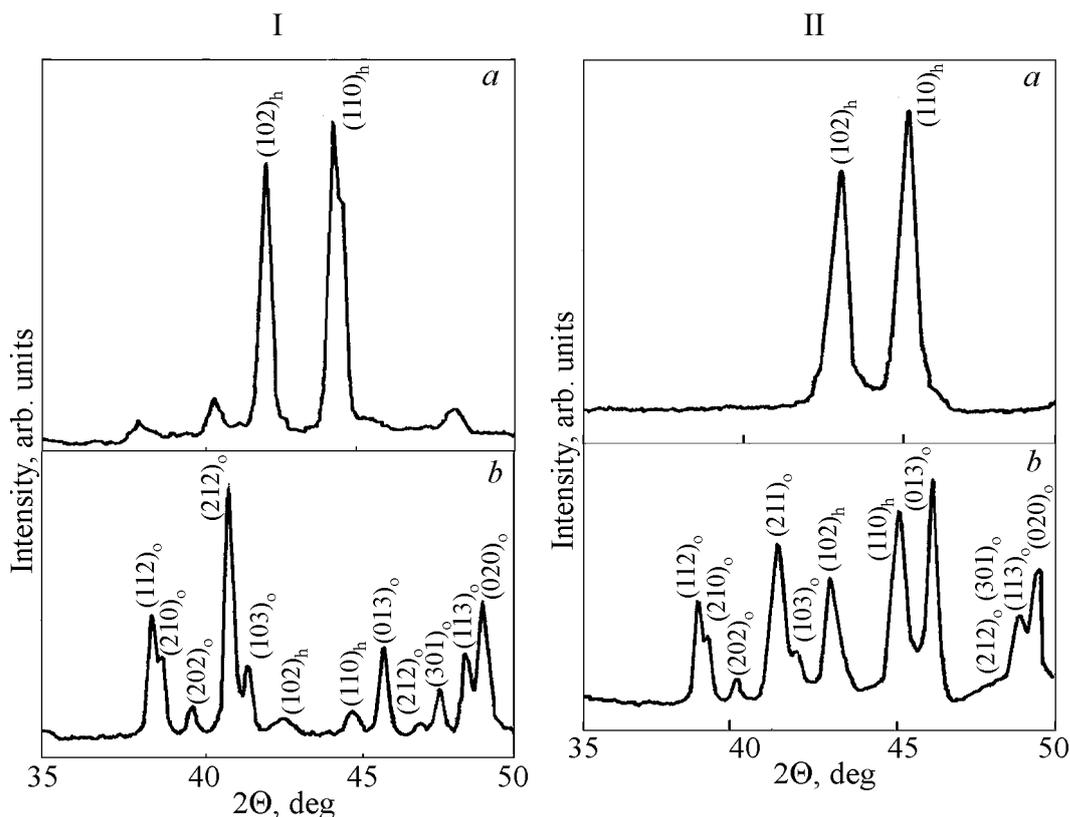


Рис. 3. Участки рентгеновских дифрактограмм закаленного сплава  $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$  (I) и  $Mn_{0.82}Cr_{0.18}NiGe$  (II) в парамагнитном (a) и ферромагнитном (б) состояниях при температурах  $T$ , К: I: a – 280, б – 170; II: a – 380, б – 300

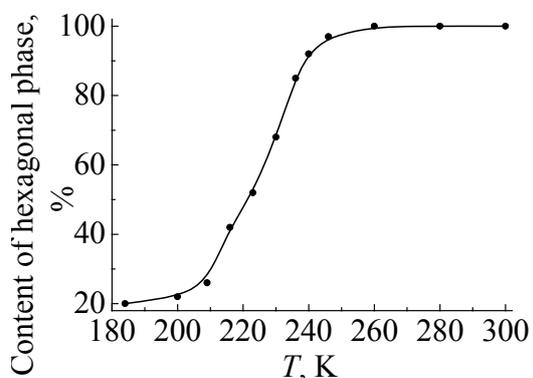
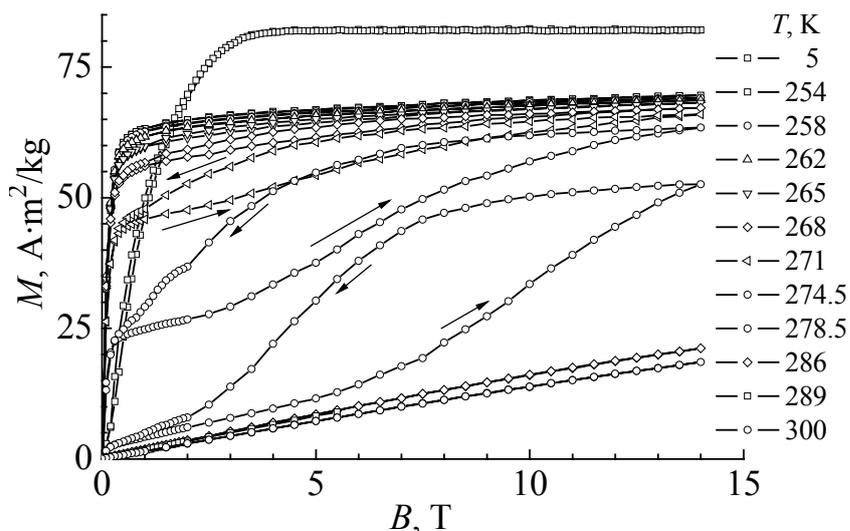


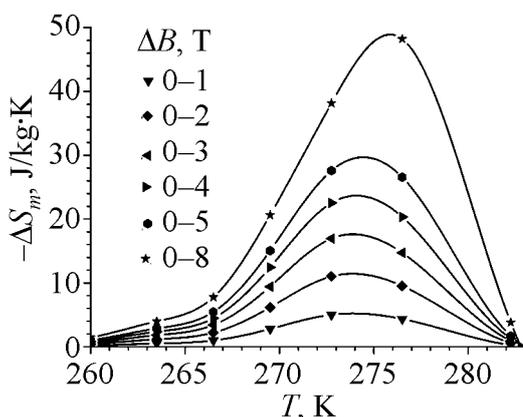
Рис. 4. Изменение содержания гексагональной фазы в  $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$  в процессе магнитоструктурного перехода PM–FM

был выбран закаленный сплав  $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$ , имеющий наиболее резкий спонтанный переход PM–FM вблизи комнатной температуры (рис. 1,б, рис. 2). Серия изотермических кривых намагничивания, снятых для этого образца при пошаговом повышении температуры в области перехода FM–PM, представлена на рис. 5. Из этих данных стандартным методом определены температурные зависимости скачков магнитной энтропии  $\Delta S$  для разных диапазонов изменения величины магнитного поля

при индуцировании им фазового перехода PM–FM. Результаты представлены на рис. 6. Как видно, в исследуемом образце максимальное значение  $\Delta S$  составляет  $-11$ ,  $-28$  и  $-48 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  при изменении индукции магнитного поля от 0 до 2, 5 и 8 Т соответственно, что сравнимо с показателями наиболее перспективных современных магнитокалорических материалов [4,7,8].



**Рис. 5.** Кривые изотермического намагничивания закаленного сплава  $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$  в основном состоянии и в районе температуры магнитоструктурного фазового перехода 1-го рода FM–PM



**Рис. 6.** Температурный ход изотермического скачка энтропии в закаленном сплаве  $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$  при различных пределах изменения магнитного поля в процессе намагничивания образца

Таким образом, главными особенностями исследованных сплавов являются: во-первых, возможность реализации ферромагнитного состояния при замещении атомов Mn атомами Cr и соответствующем сжатии решетки; во-вторых, возможность совмещения с помощью специальной термообработки (твердофазной закалки) температур магнитного (PM–FM) и структурного мартенситного переходов, что меняет род магнитного превращения со второго на первый и сопровождается гигантским магнитокалорическим эффектом. Это позволяет позиционировать полугейслеровые сплавы системы  $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$  как новые «зеленые» материалы, потенциально пригодные для прикладной магнитокалорики.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГФФИ Украины, проект № Ф54.1/003.

1. *W. Bázquez, A. Szytuła, J. Todorović, Z. Tomkiewicz, A. Zieba*, Phys. Status Solidi **A38**, 721 (1976).
2. *S. Nizioł, A. Weselucha, W. Bázquez, A. Szytuła*, Solid State Commun. **39**, 1081 (1981).
3. *H. Fjellvag, A.F. Andresen, J. Magn. Magn. Mater.* **50**, 291 (1985).
4. *N.T. Trung, V. Biharie, L. Zhang, L. Caron, K.H.J. Buschow, E. Bruck*, Appl. Phys. Lett. **96**, 162507 (2010).
5. *А.В. Головчан, И.Ф. Грибанов*, ФТВД (текущий номер).
6. *N.A. de Oliveira, P.J. von Ranke*, Phys. Rev. **B77**, 214439 (2008).
7. *N.H. Dung, Z.Q. Ou, L. Caron, L. Zang, D.T.C. Thanh, G.A. de Wijs, R.A. de Groot, K.H.J. Buschow, E. Bruck*, Adv. Energy Mater. **1**, 1215 (2011).
8. *K. Engelbrecht, K.K. Nielsen, C.R.H. Bahl, C.P. Carroll, D. van Asten*, J. Appl. Phys. **113**, 173510 (2013).

*I.F. Griбанov, A.P. Sivachenko, V.I. Kamenev, V.I. Mitiuk, L.I. Medvedeva, E.A. Dvornikov, T.S. Sivachenko*

## EFFECT OF LATTICE COMPRESSION ON MAGNETIC PROPERTIES OF THE MnNiGe-BASED MAGNETOCALORIC ALLOYS.

### I. EXPERIMENT

The results of magnetic and X-ray studies of the  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$  alloys ( $0 < x < 0.25$ ) are presented. These materials are positioned as new «green» magnetocaloric materials to be used in magnetic refrigerators. It is shown that the substitution of Mn atoms by Cr in the basic metamagnetic MnNiGe compound (together with other factors that compress the lattice) results in emergence and stabilization of the ferromagnetic state with the Curie point near the room temperature. The domain of existence of the ferromagnetic phase depends on the concentration of Cr and can be limited to a lower temperature. In this case, at cooling, the sequence of magnetic phase transitions from paramagnetic to ferromagnetic and further to metamagnetic state is realized. With solid-state quenching from annealing temperature  $T_{\text{ann}} \approx 850^\circ\text{C}$ , the nature of magnetic phase transition from paramagnetic to ferromagnetic state can be changed from the isostructural 2<sup>nd</sup> order phase transition to the magnetostructural abrupt 1<sup>st</sup> order phase transitions, which are characterized by large entropy jumps, hysteresis, etc. This occurs when the value of giant magnetocaloric effect that accompanies magnetic field induced order–disorder phase transitions corresponds to the level of the best-known today magnetocaloric materials.

**Keywords:** ferromagnetics, magnetocaloric effect, magnetostructural transition

**Fig. 1.** Temperature dependences of magnetization of the  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$  alloys in magnetic field with induction  $B = 0.97$  T at slow cooling from the annealing temperature  $T_{\text{ann}} = 850^\circ\text{C}$  (a) and water quenching from the same temperature ( $\delta$ ):  $\square - x = 0.04$ ,  $\Delta - 0.11$ ,  $\circ - 0.18$

**Fig. 2.** Temperature dependences of magnetization of the hardened  $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$  alloy in magnetic field with induction  $B$ , T:  $\circ - 0.1$ ,  $\Delta - 14$

**Fig. 3.** Parts of X-ray diffractograms of the hardened  $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$  (I) and  $\text{Mn}_{0.82}\text{Cr}_{0.18}\text{NiGe}$  (II) alloys in PM (*a*) and FM (*b*) states at the temperature  $T$ , K: I: *a* – 280, *b* – 170; II: *a* – 380, *b* – 300

**Fig. 4.** Evolution of the content of hexagonal phase in  $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$  in the course of magnetostructural PM–FM transition

**Fig. 5.** Curves of isothermal magnetization of the hardened  $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$  alloy in the ground state and near the temperature of the first order FM–PM magnetostructural phase transition

**Fig. 6.** Temperature dependence of isothermal entropy jump in the hardened  $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$  alloy at varied limits of magnetic field changes in the course of magnetization of the sample