

PACS: 66.40.gd, 75.30.sg

В.И. Вальков¹, А.В. Головчан¹, В.В. Коледов², В.И. Митюк³,
И.Ф. Грибанов¹, В.Д. Запорожец¹, Б.М. Тодрис¹, Т.С. Сиваченко¹

СТИМУЛИРОВАНИЕ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ И ДАВЛЕНИЕМ
МАГНИТОСТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПЕРВОГО РОДА
БЕСПОРЯДОК–БЕСПОРЯДОК И БЕСПОРЯДОК–ПОРЯДОК
В ГЕЛИМАГНЕТИКАХ СИСТЕМЫ $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

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

³ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь

Статья поступила в редакцию 31 июля 2019 года

Проведен теоретический анализ особенностей магнитоструктурных переходов 1-го рода в гелимагнитной системе $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$. Для описания структурных переходов типа смещения $hex(P_{63}/mmc) \leftrightarrow orth(P_{nma})$ использована модель локальной мягкой моды в приближении смещенного гармонического осциллятора. Показано, что сближение характерных температур для ромбического гелимагнитного НМ(P_{nma}) и гексагонального парамагнитного РМ(P_{63}/mmc) состояний под действием 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 повышения давления до 4 kbar при постоянной индукции магнитного поля периферийные переходы трансформируются в реверсивные магнитоструктурные переходы 1-го рода, а при еще больших (10–14 kbar) давлениях – в полноценные магнитоструктурные переходы 1-го рода со скачками намагниченности, соизмеримыми с максимальным значением. Экспериментальные исследования температурных зависимостей намагниченности в статических магнитных полях с индукцией до 1 Т и давлением до 14 kbar, приведенные в работе, подтверждены теоретическими выводами.

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

Введение

При синхронизации магнитного и кристалло-структурного* переходов взаимообусловленность кристаллической и магнитной симметрий приводит

* В дальнейшем для краткости будем называть его структурным.

иногда к усилению или ослаблению управляемых эффектов, полезных для прикладного использования [1,2]. При этом отдельные характеристики магнитных фазовых переходов под действием магнитного поля или давления проявляют аномальное поведение. К примеру, совершенно очевидно, что возрастание магнитного поля вызывает уположивание магнитных фазовых переходов, поскольку магнитные характеристики до и после точки перехода сближаются и в полях с большой напряженностью становятся почти неразличимыми. Однако это верно только для традиционно тривиального случая систем, в которых магнитные и структурные переходы существенно разнесены по температуре и не совмещаются при экспериментально достижимом возрастании напряженности магнитного поля.

В настоящей работе в рамках модели мягкой моды для структурного перехода типа смещения проведен теоретический анализ появления скачкообразных изменений магнитоструктурных характеристик под действием магнитного поля или давления в системе Mn–Cr–Ni–Ge, в которой структурный парамагнитный (PM) переход 1-го рода типа смещения из гексагонального в ромбическое состояние $PM(P6_3 / mmc) \leftrightarrow PM(P_{nma})$ незначительно отделен по температуре от низкотемпературного изоструктурного магнитного перехода 2-го рода из парамагнитного в геликоидальное состояние $PM(P_{nma}) \leftrightarrow NM(P_{nma})$. Рассматриваемый подход также дал возможность описать экспериментально наблюдаемое расщепление обратной парамагнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ для случая, когда исходное гексагональное и ромбическое магнитоупорядоченные состояния являются неколлинеарными. Кроме того, он позволил дать объяснение изменению рода фазового перехода при реверсивном изменении температуры, которое наблюдается в ряде образцов исследуемой системы под давлением.

1. Гамильтониан и свободная энергия магнитоупругой системы с мягкой модой

Гамильтониан ангармонического кристалла, в котором потенциальная энергия колеблющихся атомов описывается с помощью нормальных колебательных мод $Q(j, q)$, имеет вид

$$H = \frac{1}{2} \sum_{j,q} |P(j, q)|^2 + [\omega_0(j, q)^2] |Q(j, q)|^2 + \frac{1}{4} \sum_{jj',qq',j''j''',q''q'''} \gamma_{jj',j''j'''}(qq',q''q''') Q(j, q) Q(j', q') Q(j'', q'') Q(j''', q'''), \quad (1)$$

где $P(j, q)$ – импульсы, канонически сопряженные с координатами нормальных мод $Q(j, q)$; j – номер моды, пробегает $3s$ значений (s – число атомов в элементарной ячейке); q – волновой вектор j -й моды, пробегает N дискретных значений; $\omega_0(j, q)$ – частота j -й ветви нормальной моды.

Структура j -й моды, связанная с характерными смещениями $u_{n\alpha}^k$ k -х атомов в n -й элементарной ячейке вдоль α -направления от положения равновесия $r(n, k) = a_n + r_n^k$, где r_n^k – радиус-вектор k -го атома внутри n -й ячейки, может быть представлен выражением

$$Q(j, q) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k, \alpha, n} \sqrt{m_k} \xi_{jk\alpha}(q) u_{n\alpha}^k e^{-iq a_n} = - \sum_n \sum_{\alpha} Q_{n, \alpha}(j, q), \quad (2)$$

где $j = 1, 2, \dots, s$; N, m_k – число элементарных ячеек и масса k -х атомов в n -й ячейке; $\xi_{jk\alpha}(q)$ – единичный вектор поляризации фонона (собственный вектор динамической матрицы [4]);

$$u_{n\alpha}^k = \frac{1}{\sqrt{Nm_k}} \sum_{q, j} \xi_{jk\alpha}(q) Q(j, q) e^{iq a_n}. \quad (3)$$

Из выражения (2) видно, что нормальная мода описывает коллективное смещение атомов всего кристалла. Локальная мода $Q_{n\alpha}(j, q) = \sum_k \sqrt{m_k / N} \xi_{jk\alpha}(q) u_{n\alpha}^k e^{-iq a_n}$ описывает смещения k -х атомов вдоль направления $\xi_{jk\alpha}(q)$ в выделенной n -й элементарной ячейке (рис. 1).

Устойчивость кристаллической решетки по отношению к смещениям атомов определяется условием $\omega_0^2(j, q) > 0$. При $\omega_0^2(j, q) > 0$ средние значения $\langle Q(j, q) \rangle = 0$, $\langle u_{n\alpha}^k \rangle = 0$ и смещения атомов кристаллической решетки являются гармоническими колебаниями вблизи положения равновесия $r(n, k) = a_n + r_n^k$. Если для какой-либо из мод $Q(j = j_1, q = q_1)$ при определенной температуре квадрат частоты является отрицательным ($\omega_0^2(j_1, q_1) < 0$), то гармоническая решетка становится неустойчивой по отношению к данной частой нормальной моде. Это приводит к возрастанию величин $|Q(j = j_1, q = q_1)|$ и $u_{n\alpha}^k$ в направлении $\xi_{jk\alpha}(q_1)$ в соответствии с (3). Рост указанных величин ограничивается влиянием ангармонических вкладов. Поэтому если в спектре колебаний кристалла присутствуют мягкие моды, для которых $\omega_0^2(j_1, q_1) < 0$, то при понижении температуры возможен структурный переход типа смещения, характеризующийся замораживанием гармонических смещений атомов элементарной ячейки при конечном среднем значении $\langle u_{n\alpha}^k \rangle \equiv U_{n\alpha}^k \neq 0$ и возникновением для атомов n -й элементарной ячейки новых положений равновесия $a_n + r_n^k + U_{n\alpha}^k$, смещенных на $U_{n\alpha}^k$. При повышении температуры возрастающая роль ангармонических вкладов может привести к размораживанию гармонических смещений $U_{n\alpha}^k = 0$ и вос-

становлению исходного состояния кристалла с прежними положениями равновесия атомов $a_n + r_n^k$.

При этом в теории мягкой моды существуют два подхода [4,5]. В так называемом квазигармоническом приближении учитываются взаимодействия мягкой моды с устойчивыми акустическими и другими немаякими модами. Во втором подходе, напротив, рассматриваются взаимодействия только мягких мод между собой.

В сплавах на основе MnAs структурный переход из гексагональной фазы типа NiAs в ромбическую $PM(P6_3/mmc) \leftrightarrow PM(P_{nma})$ с элементарной ячейкой типа MnP согласно расчетам фононного спектра в [6] определяется размягчением мягкой моды с волновым вектором $q_1 = (0.5, 0, 0)$ и замораживанием локальных оптических колебаний As. В сплавах на основе MnNiGe в элементарной гексагональной ячейке типа Ni₂In (рис. 1) внутренними локальными позициями являются позиции Ni и Ge. Структурный переход $PM(P6_3/mmc) \leftrightarrow PM(P_{nma})$ в ромбическую фазу с элементарной ячейкой типа TiNiSi по аналогии с MnAs можно связать с замораживанием оптических колебаний атомов Ni и размягчением соответствующей локальной моды.

В обоих случаях структурный переход $PM(P6_3/mmc) \leftrightarrow PM(P_{nma})$ понижает гексагональную симметрию и приводит к удвоению периода гексагональной ячейки в базисной плоскости, перпендикулярной гексагональной оси. Поэтому ромбическая элементарная ячейка является удвоенной по сравнению с гексагональной. При этом происходит стабилизация упругих деформаций $e_{\alpha\beta}$, которые вызывают ромбические искажения ромбической ячейки как целого: $e_2 = (e_{xx} - e_{yy})/\sqrt{3} \neq 0$, а в системе Mn–Ni–Ge приводят также к изменению ее объема: $e_1 = (e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}) \neq 0$ и размера ячейки вдоль гексагональной оси: $e_3 = e_{zz} \neq 0$.

Поскольку в элементарной гексагональной ячейке можно выделить локальные смещения атомов, приводящие к структурному переходу в ромбическое состояние, для описания структурных переходов $PM(P6_3/mmc) \leftrightarrow \leftrightarrow PM(P_{nma})$ в MnAs и системе Mn–Cr–Ni–Ge используем приближение локальной моды $Q_{n\alpha}$, в котором учитываются только степени свободы, связанные с этой модой [4,5]. Амплитуду нормированной локальной мягкой моды $Q_n(j, q_1)$ для n -й гексагональной элементарной ячейки (рис. 1) определим согласно (2) через оптические колебательные смещения атомов Ni:

$$Q_n(j, q_1) = \frac{\sqrt{m_{Ni}}}{a_z \sqrt{N}} \sum_{k=1}^2 [-\xi_{jkz}(q_1)] u_{nz}^k = \frac{\sqrt{m_{Ni}}}{\sqrt{N}} \left[(u_{nz}^2 - u_{nz}^1) / a_z \right] = \frac{\sqrt{m_{Ni}}}{\sqrt{N}} Q_n. \quad (4)$$

Здесь a_α – параметр элементарной ячейки вдоль оси $\alpha \parallel z$; $k = 2$ – число атомов Ni в элементарной ячейке. По смыслу выражение (4) описывает кол-

лективные смещения атомов выбранной элементарной ячейки. Например, в сплавах системы Mn–Ni–Ge и сплавах на основе MnAs среднее статистическое значение $\langle Q_n \rangle \equiv Q_0 = \frac{1}{a_z} (U_{nz}^1 - U_{nz}^2)$ определяет неравновесные амплитуды смещений атомов As и Ni, которые в статическом состоянии могут рассматриваться как неравновесные параметры структурного порядка при симметрично-групповом описании переходов $(P6_3 / mmc) \leftrightarrow (Pnma)$ [3].

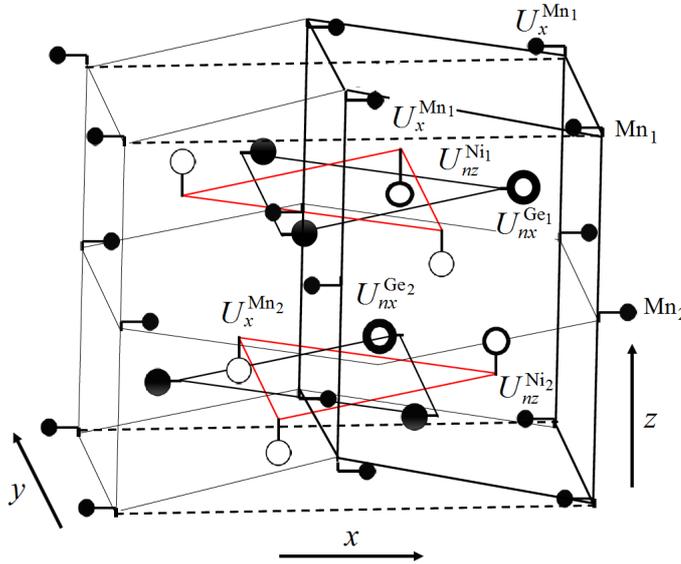


Рис. 1. Локальные оптические смещения $U_{nz}^{Ni_1}$, $U_{nz}^{Ni_2}$ и $U_{nz}^{Ge_1}$, $U_{nz}^{Ge_2}$ атомов соответственно Ni и Ge, относящиеся к n -й гексагональной ячейке (показана жирными линиями) MnNiGe: ● – атомы Mn; ●, ○ – атомы соответственно Ge, Ni, принадлежащие n -й ячейке; ●, ○ – атомы Ge, Ni, которые не принадлежат n -й ячейке; штриховыми линиями выделен базисный участок ромбической ячейки; $U_{nx}^{Mn_1}$ и $U_{nx}^{Mn_2}$ – оптические нелокальные смещения атомов Mn₁ и Mn₂

Эффективный гамильтониан, который включает гармонические и ангармонические слагаемые потенциальной энергии в одной элементарной ячейке, а также парные взаимодействия $v_{nn'}$ между локальными модами в разных элементарных ячейках, может быть выделен из (1) и приведен к виду [4]:

$$H(Q) = \frac{1}{2} \sum_n m \omega_0 Q_n^2 + \frac{1}{4} \gamma \sum_n Q_n^4 + \frac{1}{6} \Gamma \sum_n Q_n^6 - \frac{1}{2} \sum_{nn'} v_{nn'} Q_n Q_{n'}, \quad (5)$$

где m – масса одного из двух атомов Ni, смещения которых $u_{nz}^{1,2}$ формируют структуру локальной моды Q_n . Полный гамильтониан магнитоупругой системы с учетом (5) представим следующим образом:

$$H = H(Q) + H(e_1, e_2, e_3) + H(s), \quad (6)$$

$$H(e_1, e_2, e_3) = \frac{1}{2} e_1^2 k_0 + \frac{1}{2} k_z e_3^2 + \frac{1}{2} k_{0z} e_1 e_3 + \frac{1}{2} k_1 (e_2)^2 + P e_1 - T (v_0 e_1 + v_z e_3), \quad (7)$$

$$H(s) = - \sum_{n,k,n',k'} J_{nn'}^{kk'} s_n^k s_{n'}^{k'} + g \mu_0 H_{0z} \sum_{ni} s_{nz}^k, \quad (8)$$

где $\sum_n = N_0$, $\sum_{n,k} = N$ – число элементарных ячеек и число магнитоактивных

атомов в единице объема; $J_{nn'}^{kk'} \equiv J(\Delta R_{nn'}^{kk'})$ – соответствующие интегралы обменного взаимодействия между магнитоактивными атомами на расстоянии $\Delta R_{nn'}^{kk'} = \Delta a_{nn'} + \Delta r_{nn'}^{kk'} + \Delta U_{nn'}^{kk'}$; s_n^k – оператор спина k -го атома в n -й элементарной гексагональной ячейке; $g = 2$ – форм-фактор; μ_0 – магнетон Бора; H_{0z} – внешнее магнитное поле.

Для качественного описания термодинамических эффектов в системах с магнитоструктурными переходами типа смещения используем приближение молекулярного поля. В этом приближении для структурной подсистемы координатная часть одночастичной матрицы плотности определяется выражением

$$\rho_n(Q_n) = \frac{1}{Z_n} \exp\{-\beta[V(Q_n) - H_n Q_n]\}, \quad \text{где } Z_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\{-\beta[V(Q_n) - H_n Q_n]\} dQ_n,$$

$$V(Q_n) = m \omega_0^2 Q_n^2 / 2 + \frac{1}{4} \gamma Q_n^4 + \frac{1}{6} \Gamma Q_n^6, \quad H_n Q_n = \frac{1}{2} N_0 Q_0 V_0(e_1, e_2) Q_n.$$

Свободная энергия в приближении молекулярного поля как верхний предел истинной свободной энергии определяется выражением $\Omega(Q_0, \sigma) = \langle H(Q) \rangle - TS(\rho)$, где $S(\rho) = -k_B \sum_n \langle \ln \rho_n \rangle$. Однако из-за присут-

ствия ангармонических слагаемых величину $\rho_n(Q_n)$ невозможно вычислить даже в рамках данного приближения. Поэтому $\rho_n(Q_n)$ согласно [4] аппроксимируют пробной плотностью вероятности, отвечающей смещенному гармоническому осциллятору. Это вынужденное приближение, накладываемое на приближение молекулярного поля. Однако, на наш взгляд, при качественном описании магнитоструктурных свойств рассматриваемый метод выигрывает по сравнению с широко используемым методом представления свободной энергии в виде степенного ряда по параметру структурного порядка. Объясняется это тем, что в рассматриваемом случае коэффициенты свободной энергии могут сопоставляться не только с результатами барических и рентгеновских исследований, но и с результатами расчетов фононного спектра.

Адекватность такого описания согласно анализу в [4] предполагает выполнение неравенства $m \omega_0^2 Q_n^2 / 2 > \frac{1}{4} \gamma Q_n^4 > \frac{1}{6} \Gamma Q_n^6$, что, в свою очередь, предполагает относительную малость ангармонических вкладов и вполне допустимо в рамках модели. Достоинство рассматриваемого подхода

заключается также в возможности описания не только структурных переходов типа смещения, при которых $\omega_0^2 > 0$, но и переходов типа порядок–беспорядок при $\omega_0^2 < 0$. В этом случае состояние $Q_0 = 0$ становится внутренне неустойчивым и равновесными являются состояния с двумя минимумами, которым соответствуют два типа смещений: $Q_{1,2} = \pm Q_0$. Состояние, при котором оба смещения отличны от нуля, соответствовало бы состоянию типа структурный беспорядок. В противном случае состояние, когда $Q_1 \gg |Q_2|$ означало бы возникновение структурного порядка. Ниже мы ограничиваемся рассмотрением случая переходов типа смещения $\omega_0^2 > 0$, $\gamma > 0$, $\Gamma > 0$.

В приближении смещенного гармонического осциллятора плотность вероятности $\rho_n(Q_n)$ задается выражением

$$\rho_n(Q_n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left[-\frac{(Q_n - \langle Q_n \rangle)^2}{2\sigma}\right]. \quad (9)$$

Тогда внутренняя энергия $U = \langle H \rangle$ и энтропия $S = -k_B \langle \ln \rho \rangle$, где среднее значение $\langle Q_n \rangle = Q_0 = Sp[\rho_n(Q_n)Q_n] = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_n(Q_n)Q_n dQ_n$, рассматриваемое как параметр структурного порядка, и дисперсия (средняя квадратичная флуктуация параметра порядка) $\sigma = \langle [Q_n - Q_0]^2 \rangle$ используются как независимые переменные и определяются из минимизации свободной энергии $\Omega(Q_0, \sigma) = \langle H(Q) \rangle - TS(\rho)$, которая приводится к виду

$$\Omega(Q_0, \sigma, e) = \frac{1}{2} \sum_n m \omega_0^2 \langle Q_n^2 \rangle + \frac{1}{4} \gamma \sum_n \langle Q_n^4 \rangle + \frac{1}{6} \Gamma \sum_n \langle Q_n^6 \rangle - \frac{1}{2} \sum_{nn'} v_{nn'} \langle Q_n \rangle \langle Q_{n'} \rangle - TS(\rho), \quad (10)$$

где

$$\langle Q_n^2 \rangle = Q_0^2 + \sigma, \quad \langle Q_n^4 \rangle = Q_0^4 + 6Q_0^2\sigma + 3\sigma^2, \quad \langle Q_n^6 \rangle = Q_0^6 + 15Q_0^4\sigma + 45Q_0^2\sigma^2 + 15\sigma^3, \quad (11a)$$

$$S(\rho) = -k_B \sum_n \langle \ln \rho_n \rangle = \frac{k_B}{2} N_0 \ln \sigma, \quad (11b)$$

$$\frac{1}{2} \sum_{nn'} v_{nn'} \langle Q_n \rangle \langle Q_{n'} \rangle = \frac{1}{2} N_0 Q_0^2 \sum_{nn'} v_{nn'} \equiv \frac{1}{2} N_0 Q_0^2 V_0(e_1, e_2) = \frac{1}{2} N_0 Q_0^2 V_0(1 + L_1 e_1 + L_2 e_2). \quad (11b)$$

Зависимость фурье-компоненты парного взаимодействия между мягкими модами различных ячеек $V_0(e_1, e_2)$ от двух типов деформаций: объемных e_1 и ромбических e_2 – учитывает связь фононной подсистемы со статическими деформациями кристалла.

Связь мягкой фононной моды Q_0 со спиновыми степенями свободы в выражении (8) возникает вследствие изменения величин обменных интегралов в результате формирования новой конфигурации атомного расположения магнитоактивных атомов k ($k \in \text{Mn}$), возникающей в результате вынужденных смещений $\Delta U_{nn'}^{kk'}(Q_0) = \lambda_{nn'}^{kk'}(Q_0^2)$ атомов Mn и, как следствие, изменения межатомных расстояний в ромбической фазе $\Delta R_{nn'}^{kk'} = \Delta a_{nn'} + \Delta r_{nn'}^{kk'} + \Delta U_{nn'}^{kk'}(Q_0) \equiv \Delta R_{nn'}^{kk'}(\text{hex}) + \lambda_{nn'}^{kk'}(Q_0^2)$ по сравнению с гексагональной конфигурацией, которой соответствуют межатомные расстояния $\Delta R_{nn'}^{kk'}(\text{hex}) = \Delta R_{nn'}^{kk'}(e_1 - e_3)$. В приближении среднего поля при использовании модельного гамильтониана $H(s)_m$ термодинамический потенциал спиновой подсистемы $\Omega_s(y)$ может быть представлен выражением

$$\Omega_s(y) = \langle H(s) - H(s)_m \rangle_m - \beta^{-1} \ln \text{Tr} \exp(-\beta H(s)_m), \quad (12)$$

где $\beta = 1/k_B T$.

Модельный гамильтониан $H(s)_m$ слоистого магнетика с волновым вектором магнитной структуры $\mathbf{k}(0, 0, k_a)$, образованной магнитными моментами ферромагнитных слоев [7] в магнитном поле $H_{0z} \parallel k_a$, можно записать в виде

$$H(s)_m = - \sum_{ni} 2s_{ni} \left(J(k) \sin^2 \vartheta + J(0) \cos^2 \vartheta \right) \langle s_{ni} \rangle_m - g\mu_0 H_{0z} \sum_{ni} s_{ni} \cos \vartheta. \quad (13)$$

Здесь ϑ – угол между направлениями локальной оси квантования и внешнего поля H_{0z} ;

$$J(k) = J_0(Q_0, e_1 - e_3) + J_1(Q_0, e_1, e_3) \cos \Psi + J_2(Q_0, e_1, e_3) \cos 2\Psi, \quad (14)$$

где $J_0(Q_0, e_1 - e_3)$, $J_1(Q_0, e_1, e_3)$ 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 соответственно; $\Psi = k_a \pi$ и 2Ψ – углы между спинами атомов, расположенных в ближайших ферромагнитных слоях гексагональной ячейки, перпендикулярных гексагональной оси на расстояниях соответственно $c_h/2$ и c_h .

Экстремум функции $J(k)$ определяется из уравнения $\partial J(k) / \partial k = 0$, явное выражение которого имеет вид

$$-\sin \Psi (J_1(Q_0, e_1, e_3) + 4J_2(Q_0, e_1, e_3) \cos \Psi) = 0. \quad (15)$$

Можно показать, что при $J_1(Q_0, e_1, e_3) > 0$ и $J_2(Q_0, e_1, e_3) < 0$ конкурирующими решениями (15) будут только геликоидальное ($\cos \Psi = J_1(Q_0, e_1, e_3) / (4|J_2(Q_0, e_1, e_3)|) = \delta < 1$) с более высоким значением величины $J(k)$

$(J(k) = J_0(Q_0, e_1, e_3) + (2\delta^2 + 1)|J_2(Q, e_1, e_3)|$ и ферромагнитное ($\Psi = 0$) с более низким значением величины $J(0) (J(0) = J_0(Q_0, e_1, e_3) + (4\delta - 1)|J_2(Q, e_1, e_3)|)$, поскольку при $\delta < 1$ выполняется неравенство

$$J(k) - J(0) = 2(\delta - 1)^2 |J_2(Q, e_1, e_3)| > 0. \quad (16)$$

Термодинамический потенциал неколлинеарной спиновой системы $\Omega_s(y)$ в этом случае (внешнее магнитное поле перпендикулярно плоскости геликоиды) легко получить и привести к виду

$$\Omega_s(y) = N \left(J(k) \sin^2 \vartheta + J(0) \cos^2 \vartheta \right) s^2 y^2 - N k_B T \ln Z(X), \quad (17)$$

где s – собственное значение оператора спина, $y = \langle s_k \rangle / s$ – относительное значение магнитного момента k -го атома Mn, соответствующее параметру магнитного порядка в геликоидальном состоянии, которое обнаружено для ряда сплавов системы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ [7]:

$$X(y) = \left[2s^2 y \left[J(k) \sin^2 \vartheta + J(0) \cos^2 \vartheta \right] + g \mu_0 s H_{0z} \cos \vartheta \right] / k_B T, \quad (18a)$$

$$Z(X(y)) = \left[\text{sh} \left(1 + (2s)^{-1} \right) X(y) \right] / \text{sh} \left[(2s)^{-1} X(y) \right]. \quad (18б)$$

При выборе зависимости компонент $J(k)$ от параметра структурного порядка исходим из следующих предпосылок.

Во-первых, выражение для полного термодинамического потенциала не может не быть инвариантным относительно операций группы симметрии наиболее симметричной гексагональной фазы.

Во-вторых, для исследуемого типа слоистых антиферромагнитных структур согласно экспериментальным данным (рис. 2) парамагнитная температура Кюри ромбической фазы $\theta_{\text{orth}} = T_{\text{Corth}} = \frac{2}{3k_B} J(k=0, Q_0 \neq 0) s(s+1) > 0$

должна быть положительной и лишь незначительно уступать температуре Нееля $T_{\text{North}} = \frac{2}{3k_B} J(k=k_a, Q_0 \neq 0) s(s+1) \geq \theta_{\text{orth}}$.

В-третьих, парамагнитная температура Кюри гексагональной фазы $\theta_{\text{hex}} = \frac{2}{3k_B} J(k=0, Q_0=0) s(s+1)$ должна быть значительно ниже аналогичной температуры ромбической фазы $\theta_{\text{hex}} < \theta_{\text{orth}}$ (рис. 2) [2,3].

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

$$J(k) = J_{00} \left(1 + \lambda_{0e} (e_1 - e_3) + Q_0^2 (\lambda_{0Q} + \lambda_{0eQ} (e_1 - e_3)) + \lambda_4 Q_0^4 \right) +$$

$$+ |J_{20}| \left(1 + Q_0^2 (\lambda_{2Q} + \lambda_{2eQ} e_1) + \lambda_{2e} e_1 \right) (2\delta^2 + 1), \quad (19a)$$

$$J(0) = J_{00} \left(1 + \lambda_{0e} (e_1 - e_3) + Q_0^2 (\lambda_{0Q} + \lambda_{0eQ} (e_1 - e_3)) + \lambda_{4Q} Q_0^4 \right) + |J_{20}| \left(1 + Q_0^2 (\lambda_{2Q} + \lambda_{2eQ} e_1) + \lambda_{2e} e_1 \right) (4\delta - 1), \quad (19б)$$

где комбинация деформаций $e_1 - e_3$ пропорциональна изменению размеров площади элементарной ячейки в базисной плоскости; величина $\delta = \cos \Psi = J_{10} \left(1 + Q^2 (\lambda_{1Q} + \lambda_{1eQ} e_1) + \lambda_{1e} e_1 \right) / 4 |J_{20}| \left(1 + Q_0^2 (\lambda_{2Q} + \lambda_{2eQ} e_1) + \lambda_{2e} e_1 \right)$ приближенно определяется как постоянная ($\delta = J_{10} / 4 |J_{20}|$). Во всяком случае согласно нейтронографическим исследованиям в [7] такое допущение приемлемо для изучаемых в настоящей работе образцов с $x = 0.04$ ($\delta \approx 0.81 - 0.85$) и $x = 0.11$ ($\delta \approx 0.87 - 0.93$).

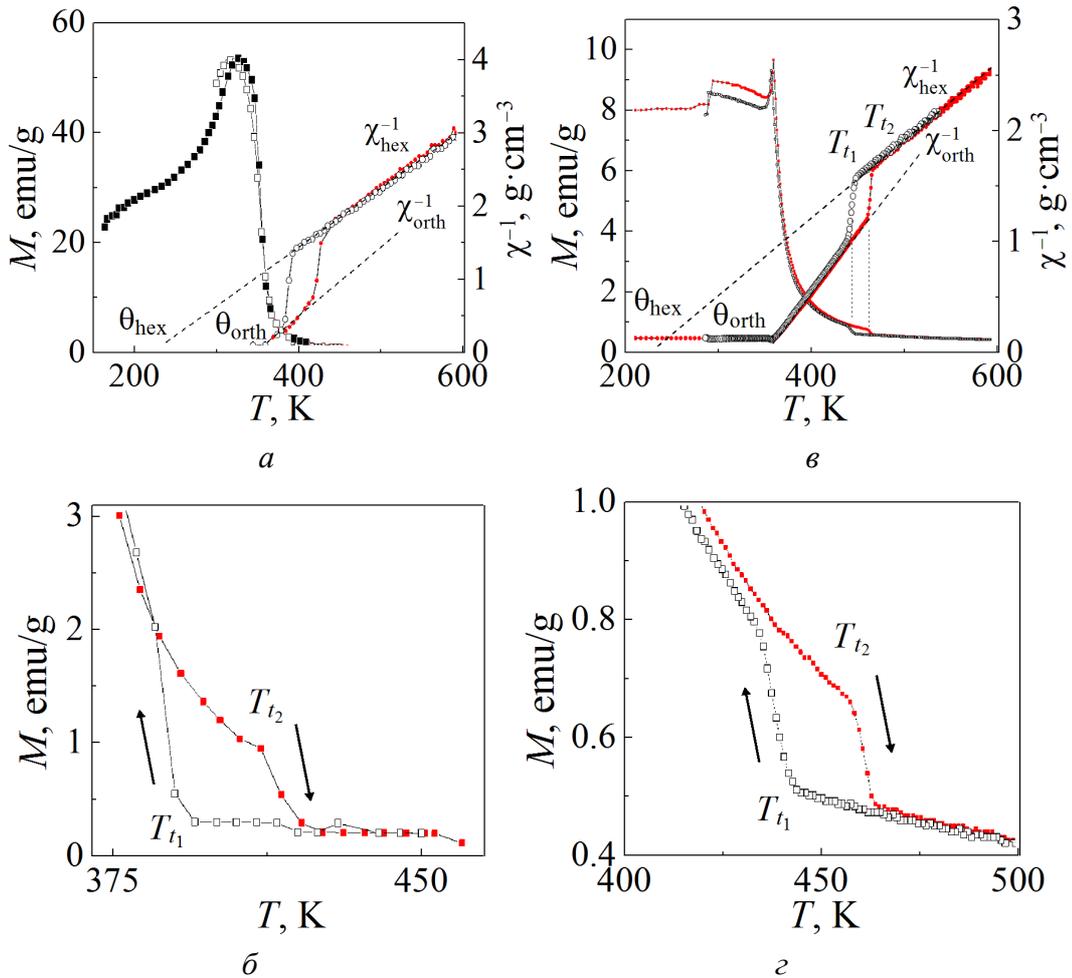


Рис. 2. Экспериментальные температурные зависимости намагниченности M (■ – нагрев, □ – охлаждение) и обратной магнитной восприимчивости χ^{-1} (●, ○) в сплавах системы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ (а, б – $x = 0.11$, в, г – $x = 0.04$) в магнитном поле $H_0 = 0.86$ Т; б, г – фрагменты высокотемпературных участков зависимостей $M(T)$ в области структурного перехода

Уравнения состояния $\partial\Omega/\partial\vartheta=0$, $\partial\Omega/\partial e_1=0$, $\partial\Omega/\partial e_2=0$, $\partial\Omega/\partial e_3=0$, $\partial\Omega/\partial\sigma=0$ имеют решения в аналитической форме. Представление о структуре этих решений можно получить из следующих выражений:

$$\sin \vartheta [h - y(T_N(Q_0, e_1) - \theta_{\text{orth}}(Q_0, e_1)) \cos \vartheta] = 0, \quad (20a)$$

$$e_3(y, Q_0, T) = y^2 D_3(k_0, |k_{0z}|, k_z, Q_0^2) - P\kappa_3 + T\alpha_3 + Q_0^2 L_1 v_0 |k_{0z}| / \Delta, \quad (20б)$$

$$e_1(y, Q_0, T) = y^2 D_1(k_0, |k_{0z}|, k, Q_0^2) - P\kappa_1 + T\alpha_1 + Q_0^2 L_1 v_0 / 2k_0 (1 + |k_{0z}|^2 / \Delta), \quad (20в)$$

$$e_2 = V_0 L_2 Q_0^2 \kappa_2 / 2, \quad (20г)$$

где $h_0 = H_{0z} g \mu_0 (s+1) / 3k_B T_0$, $T_0 = 2s(s+1) J_{00} / 3k_B$, $D_3(k_0, |k_{0z}|, k, Q_0^2)$, $D_1(k_0, |k_{0z}|, k, Q_0^2)$ – функции параметра структурного порядка Q_0^2 и комбинаций упругих модулей, $\kappa_3 = 2(|k_{0z}|) / \Delta$, $\alpha_3 = 2(2k_0 v_z + |k_{0z}| v_0) / \Delta$, $\kappa_1 = 1/k_0 + \kappa_3(|k_{0z}|)_3 / 2k_0$, $\alpha_1 = v_0 / k_0 + \alpha_3 |k_{0z}| / 2k_0$, $\Delta = 4k_0 k_z - |k_{0z}|^2$; первые слагаемые в (20б), (20в) описывают магнитоструктурные вклады в изменения объема элементарной ячейки e_1 и ее размера e_3 вдоль оси Oz .

Уравнение $\partial\Omega/\partial\sigma=0$ является в общем случае кубическим. Его решение выражается в аналитическом виде и представляет собой функцию параметра структурного порядка и температуры. Зависимость $\sigma(T, Q_0)$ является возрастающей функцией температуры. При этом кривая зависимости $\sigma(T, Q_0 = 0)$ всегда выше кривой зависимости $\sigma(T, Q_0 > 0)$ (рис. 3).

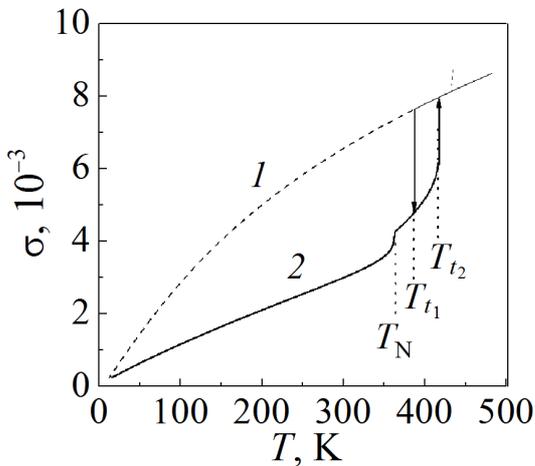


Рис. 3. Температурные зависимости квадратичных флуктуаций параметра порядка $\sigma(T, Q_0(T))$ при $Q_0 = 0$ (кривая 1) и $Q_0 \neq 0$ (кривая 2); $H_{0z} = P = 0$

Следует отметить, что деформация $e_2 = (e_{xx} - e_{yy}) / \sqrt{3} \neq 0$, описывающая ромбические искажения гексагональной решетки как целого, связана с нарушением соотношения $c_{\text{orth}} / b_{\text{orth}} - \sqrt{3} = 0$ и является вторичным параметром порядка. При этом взаимосвязь (20г) позволяет использовать рентгенов-

ские измерения параметров решетки для получения информации о температурной зависимости параметра структурного порядка и оценки значений некоторых коэффициентов термодинамического потенциала.

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

При разнесенных по температуре структурном и магнитном переходах, связанных с изменением симметрий кристаллической решетки и магнитной подсистемы, наблюдается ряд эффектов, которые в слабых магнитных полях позволяют фиксировать магнитометрическими методами парамагнитный структурный переход. Например, теоретический анализ аномального поведения температурной зависимости обратной парамагнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ (см. рис. 2) дает возможность определить сразу несколько характерных параметров структурного и магнитного переходов. Это особенно ценно при измерениях под давлением, когда применение рентгеновских методов затруднительно.

Анализ влияния сильных магнитных полей согласно предлагаемой теории предсказывает другие нетривиальные особенности, связанные с усилением скачкообразных аномалий в процессах магнитного разупорядочения. Эти аномалии можно рассматривать как предпосылку изменения рода магнитно-фазового перехода, стимулированного сильным магнитным полем.

Последующие теоретические вычисления проведены при использовании упрощенного набора характерных деформаций – объемных e_1 и ромбических e_2 при $\lambda_{0e} = \lambda_{1e} = \lambda_{2e} = 0$.

В этом случае выражение для e_2 сохраняется, а выражения для e_1 , $X(y)$ и Ω можно привести к виду

$$e_1(y, Q_0, T) = ay^2 Q_0^2 \left[(\Delta\lambda_1) \cos \vartheta^2 + \lambda_{1AF} \right] \kappa_1 - P\kappa_1 + T\alpha_1 + L_1 Q_0^2 \nu_0 \kappa_1 / 2, \quad (21a)$$

$$X(y) = [h_x y + h_0 \cos \vartheta] \frac{2a}{Ta_3}, \quad (21б)$$

$$\Omega = ah_x y^2 - a_3 T \ln \left\{ \frac{\sinh \left[(1+2s)^{-1} X(y) \right]}{\sinh \left[(2s)^{-1} X(y) \right]} \right\} + \frac{1}{2} e_1^2 k_0 + \frac{1}{2} k_1 (e_2)^2 + P e_1 - T \alpha e_1 k_0 + \Omega(Q_0, \sigma, e). \quad (21в)$$

Здесь $a = \frac{3sa_3 T_0}{2(s+1)}$, $a_3 = Nk_B$, $T_0 = \frac{2}{3k_B} J_{00} s(s+1)$,

$$h_x = rAF + Q_0^2 (\lambda_{AF} + \lambda_{1AF} e_1) + \lambda_4 Q_0^4 + \cos \vartheta^2 \left(\Delta r + Q_0^2 (\Delta\lambda + \Delta\lambda_1) \right), \quad rAF = 1 + z(2\delta^2 + 1), \quad \Delta r = rF - rAF = -2z(1-\delta)^2, \quad \Delta\lambda = \lambda_F - \lambda_{AF} = -2\lambda_{20} z(1-\delta)^2,$$

$$\Delta\lambda_1(\delta) = \lambda_{1F} - \lambda_{1AF} = -2\lambda_{21}z(1-\delta)^2, \quad \lambda_{AF} = \lambda_{00} + z(2\delta^2 + 1)\lambda_{20}, \quad \lambda_F = \lambda_{00} + z(4\delta - 1)\lambda_{20}, \quad z = J_{20} / J_{00}.$$

Система уравнений состояния $\partial\Omega/\partial y = 0$ и $\partial\Omega/\partial Q_0 = 0$ для параметров магнитного y и структурного Q_0 порядков, приведенных в (22а), (22б), может быть решена только численно:

$$\begin{aligned} & -2ay^2 \left\{ [(\Delta\lambda) + (\Delta\lambda_1)e_1(y, Q, T)]x^2(y, Q_0) + [\lambda_{AF} + \lambda_{1AF}e_1(y, Q_0, T)]\lambda_{1AF} + 2\lambda_4 Q_0^2 \right\} - \\ & - \omega_0 + \gamma \left[Q_0^2 + \sigma(Q_0, T) \right] + \Gamma \left[Q_0^4 + 10Q_0^2\sigma(Q_0, T) + 15\sigma(Q_0, T)^2 \right] - \\ & - V_0 \left[1 + L_1 e_1(y, Q_0, T) + L_2(Q_0) \right] = 0, \end{aligned} \quad (22a)$$

$$y - B_s(X(y, Q_0, T)) = 0, \quad (22b)$$

где $x(y, Q_0) = \cos \vartheta(y, Q_0)$, $B_s(X(y))$ – функция Бриллюэна:

$$B_s(X(y)) = \left(\frac{1}{2s+1} \right) \coth \frac{1}{2s+1} X(y) - \left(\frac{1}{2s} \right) \coth \frac{1}{2s} X(y). \quad (23)$$

Следует отметить, что теоретический анализ существенно аномального поведения температурных зависимостей обратной парамагнитной восприимчивости χ^{-1} (см. рис. 2) в температурном диапазоне, который включает температуры более высокие, чем температуры структурного перехода T_t , проводится на основе уравнений (20), (22) при $X \ll 1$, $T \gg T_N$. В этом случае теоретическая безразмерная зависимость $\chi^{-1}(T, Q_0)$, определяемая выражением $\chi^{-1}(T, Q_0) = h_0 / y \cos \vartheta$, вычисляется из уравнения (22б) при $h_0 \rightarrow 0$. Уравнения (20а) и (22б) при условиях $X < 1$, $T > T_N$, $h_0 \rightarrow 0$ можно привести к виду

$$\left[T - T_N(Q, e_1) \right] \sin \vartheta = 0, \quad (24a)$$

$$y = \frac{(s+1)}{3s} X(y). \quad (24b)$$

Из уравнения (24а) следует, что $\vartheta = 0$. Этот результат вполне ожидаем, поскольку при температурах, более высоких, чем температура магнитного разупорядочения (в данном случае T_N), локальные магнитные моменты магнитоактивных центров вне зависимости от низкотемпературного магнитного порядка ориентируются преимущественно вдоль внешнего магнитного поля. Тогда для безразмерной восприимчивости $\chi^{-1}(T, Q_0)$ можно получить выражение

$$\chi^{-1}(T, Q_0) = \frac{T}{T_0} - \left[rF(\delta) + Q_0^2 \left[\lambda_F + \left(\alpha T - P\kappa + \frac{v_0 L_1 Q_0^2 \kappa}{2} \right) \lambda_{1F} \right] + \lambda_4 Q_0^4 \right], \quad (25)$$

где $Q_0 = Q_0(T, P)$ определяется из решений уравнения состояния (22а) при $y = 0$. Решения уравнений (22а), (22б) показывают, что при $m\omega_0^2 < V_0 < 2m\omega_0^2$ и слабом взаимодействии мягкой моды с однородными деформациями плавные температурные зависимости $Q_0(T, P)$ описывают переход 2-го рода и температура исчезновения T_t параметра структурного порядка Q_0 соответствует равенству термодинамических потенциалов для высокосимметричной ($Q_0(T, P) = 0$) и низкосимметричной ($Q_0(T, P) \neq 0$) фаз. Переход 1-го рода, описывающий скачкообразное возникновение параметра структурного порядка при $T = T_{t1}(P)$ и исчезновение его при $T = T_{t2}(P) > T_{t1}(P)$, реализуется при возрастании значений величин L_1, L_2 до критических значений $V_0^2(L_{1k}^2 \kappa_1) \geq \eta_{1k}$, $V_0^2 L_{2k}^2 \kappa_2 \geq \eta_{2k}$. При этом температура равенства термодинамических потенциалов высоко- и низкосимметричной фаз находится внутри диапазона $\Delta T(P) = T_{t2}(P) - T_{t1}(P)$, который определяет максимально допустимую величину температурного гистерезиса парамагнитного структурного перехода 1-го рода $PM(P_{b3}/mmc) \leftrightarrow PM(P_{nma})$. Следует отметить, что при возрастании давления величина $\Delta T(P)$ и скачки параметра структурного порядка $\Delta(Q_0(T, P))$ уменьшаются и в соответствии с экспериментом [8] наблюдается тенденция к трансформации парамагнитных переходов 1-го рода к переходам 2-го рода.

Из выражения (25) видно, что при $rFT_0 < T_{t1}$ в районе температур структурного перехода T_{t1}, T_{t2} к традиционной зависимости $\chi^{-1}(T) = T - \theta_{\text{hex}}$ ($rFT_0 = \theta_{\text{hex}} < rAF T_0 \leq T_{t1}$) примешивается температурный вклад, обусловленный структурными параметрами порядка Q_0 и объемными деформациями e_1 . В зависимости от знаков коэффициентов $\lambda_{i,j}$ и рода структурного перехода при T_t можно наблюдать различные аномальные особенности поведения теоретической зависимости $\chi^{-1}(T, Q_0)$, отражающие кардинально противоположную роль высокотемпературного парамагнитного структурного перехода в формировании низкотемпературного магнитного порядка и гигантского магнитокалорического эффекта [3].

Для описания магнитоструктурных свойств рассматриваемых германидов системы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ исходим из условий

$$L_1 \geq L_{1k} > 0, L_2 \geq L_{2k} > 0, \lambda_F > 0, \lambda_{AF} > 0, \lambda_{1F} < 0, \\ \lambda_{1AF} < 0, \delta \leq 0.925. \quad (26)$$

В этом случае можем констатировать следующее.

1. Парамагнитный структурный переход из гексагональной ячейки $\text{hex}(P6_3/mmc)$ типа Ni_2In в ромбическую $\text{orth}(Pnma)$ типа TiNiSi , который ассоциируется в настоящей работе с возникновением параметра структурного порядка Q_0 , является переходом 1-го рода и описывается скачкообразной температурной зависимостью этого параметра (рис. 4,б,з). Характерной особенностью зависимости $Q_0(T)$ является наличие температурного гистерезиса $\Delta T_t = T_{t2} - T_{t1}$, внутри которого эта зависимость соответствует метастабильному состоянию, соответствующему максимуму термодинамического потенциала, и разделяет стабильные ромбическое $Q_0(T \leq T_{t1}) \neq 0$ и гексагональное $Q_0(T \geq T_{t2}) = 0$ состояния.

2. Из рис. 4,а видно, что температуры скачкообразного расщепления зависимости $\chi^{-1}(T, Q_0)$ на две ветви совпадают с температурами лабильности парамагнитных ромбической T_{t2} и гексагональной T_{t1} фаз: $Q_0 \neq 0 (Q_0 = 0)$. При этом в полном согласии с экспериментальными данными (см. рис. 2) теоретические значения парамагнитных температур соответствуют условию $\theta_{\text{hex}} < \theta_{\text{orth}} < T_N$. Данный результат теоретически обосновывает интуитивный вывод о том, что магнитоупорядоченные состояния в германидах системы $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ являются структурно-индуцированными.

3. 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 2-го рода в геликоидальную фазу $\text{PM}(\text{orth}) \leftrightarrow \text{HM}(\text{orth})$, степень отклонения которой от ферромагнитной фазы согласно уравнению (18) нарастает с уменьшением параметра δ . Уменьшение δ также коррелирует с понижением содержания Cr.

4. В относительно слабых магнитных полях ($H_{0z} \leq 1$ Т) температурная зависимость относительной намагниченности m , которая связана с температурно-зависимым параметром геликоидального порядка y соотношением $m(T) = y(T) \cos \vartheta(T)$, имеет характерный пик (рис. 4) и качественно совпадает с экспериментальными зависимостями $M(T)$ (см. рис. 2). 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 .

Это отчетливо просматривается из сравнения рис. 4,а,б и рис. 4,в,з, на которых температурные зависимости магнитоструктурных характеристик, вычисленные для $\delta = 0.925$ и 0.83 в относительно слабых магнитных полях, моделируют поведение образцов системы $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ с $x = 0.11$ и 0.04 соответственно. Значение $T_p(H_{0z})$ можно сопоставить с предельной низкотемпературной границей устойчивости коллинеарного ферромагнитного со-

стояния в поле. При $T \leq T_p(H_{0z})$ к магнитному моменту системы примешивается гелимагнитный вклад. Очевидно, что при возрастании магнитного поля область коллинеарного ферромагнитного состояния должна расширяться за счет подавления гелимагнитного вклада при низких температурах. Данный процесс должен сопровождаться увеличением максимума намагниченности при $T = T_p(H_{0z})$ и смещением его к низким температурам (уменьшением температуры $T_p(H_{0z})$). Это отчетливо видно из рис. 5, на котором сравниваются теоретические и экспериментальные зависимости намагниченности от температуры применительно к образцу с $x = 0.11$.

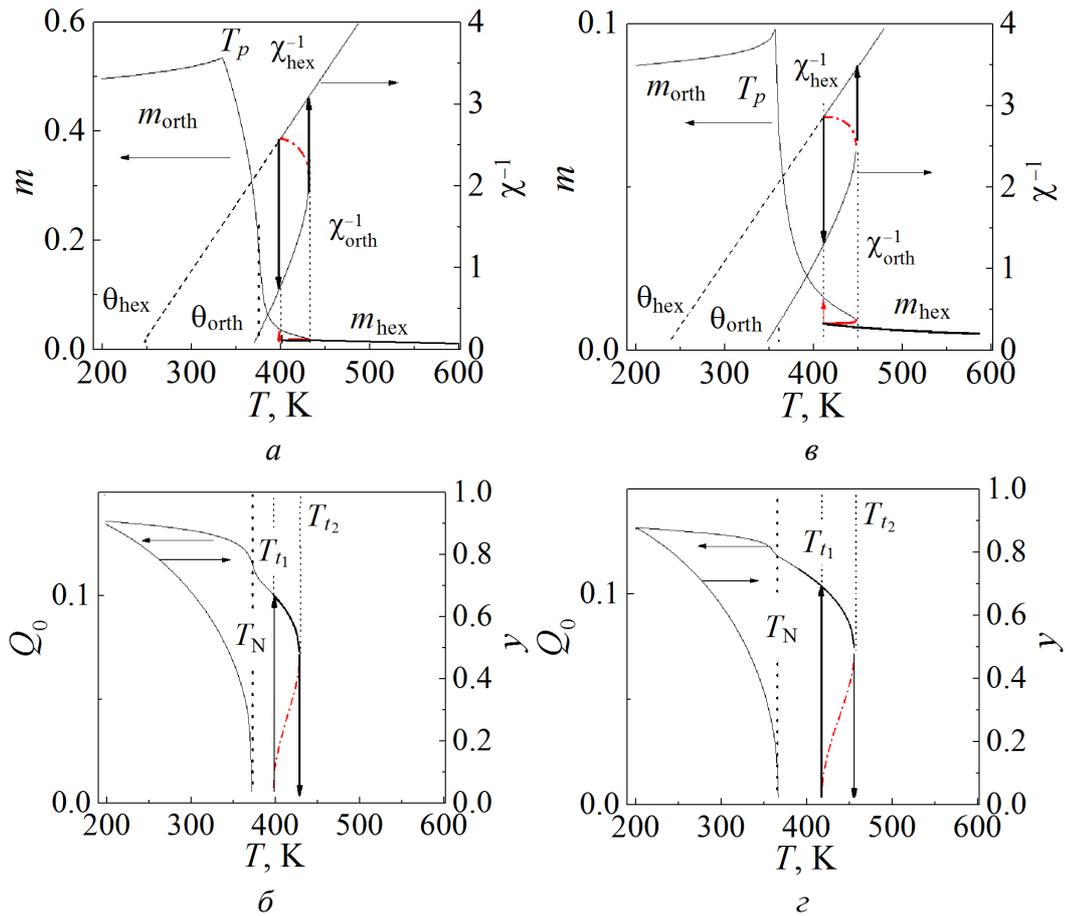


Рис. 4. Теоретические зависимости магнитных m , χ^{-1} , y и структурных Q_0 характеристик, моделирующие сплавы $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$: $a, б - \delta = 0.095$ ($x = 0.11$); $в, г - \delta = 0.83$ ($x = 0.04$). Безразмерные величины m и Q_0 рассчитаны в поле $H_{0z} = 0.86$ Т, y и χ^{-1} – в поле $H_{0z} = 0$

Эволюция теоретических зависимостей $m(T)$ при возрастании напряженности относительно слабого магнитного поля прослеживается из рис. 5,а.

Сравнение рисунков 2 и 4, 5,а и 5,б показывает хорошее качественное согласие теории и эксперимента. Поэтому можно полагаться на адекватность результатов, полученных на основе последующих теоретических расчетов.

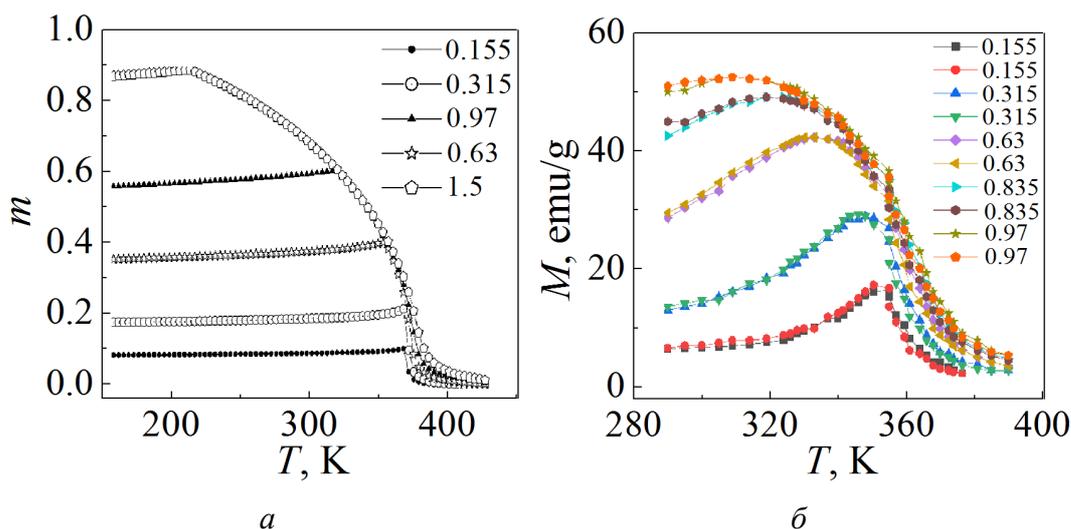


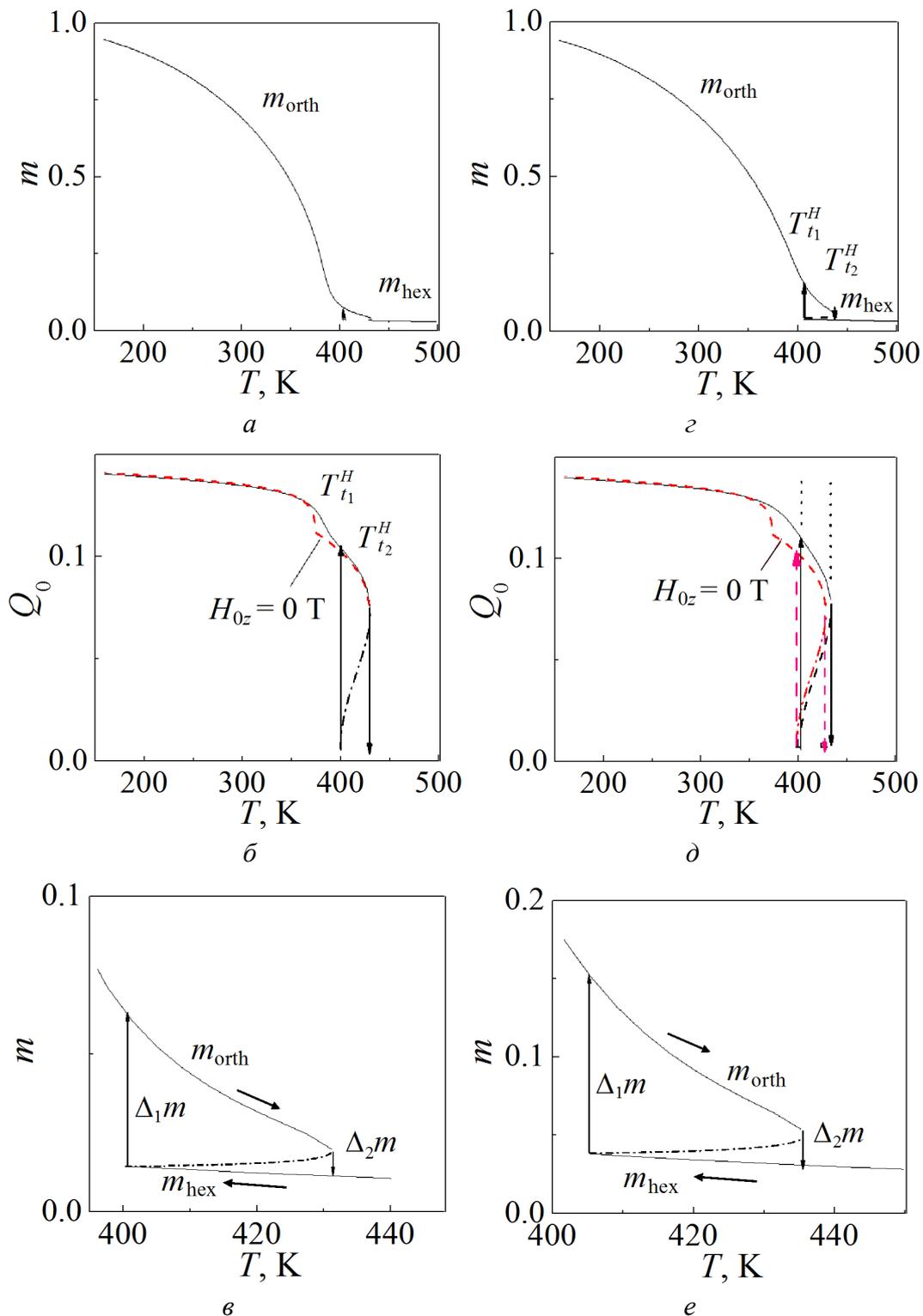
Рис. 5. Эволюция температурных зависимостей намагниченности при возрастании внешнего магнитного поля: *a* – теория ($\delta = 0.925$), *б* – эксперимент для образца с $x = 0.11$

Поясним сказанное на примере анализа теоретических зависимостей $m(T)$, $Q_0(T)$ в сильных магнитных полях. На рис. 6 эти зависимости рассчитаны для $\delta = 0.925$ при трех значениях напряженности магнитного поля. Здесь можно выделить две основные особенности: 1) полное подавление гелимагнитного состояния уже в поле $H_{0z} = 2$ Т; 2) появление скачкообразных процессов на высокотемпературных участках зависимостей $m(T)$ (фрагменты высокотемпературных участков зависимостей $m(T)$ на рис. 6, *в, е, и*).

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

Вторая особенность, связанная с началом (завершением) процессов магнитного упорядочения (разупорядочения), обусловлена существенным смещением температур лабильности гексагонального T_{i1}^H и ромбического T_{21}^H состояний в поле за пределы температур лабильности T_{i1}^0 , T_{21}^0 этих состояний в отсутствие поля. Скачки намагниченности $\Delta_1 m < \Delta_2 m$ в данном случае связаны с различием величин $m_{\text{orth}}(T)$ и $m_{\text{hex}}(T)$ в ромбической и гексагональной фазах при одной и той же температуре за пределами температур лабильности T_{i1}^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 более явно проявляются в сильных магнитных полях, поскольку, как видно из рис. 6, скачки намагниченности увеличиваются при возрастании поля. Однако и в слабом магнитном поле эти переходы обнаружены и обеспечивают аномалию обратной РМ-восприимчивости (см. рис. 2,а,б).



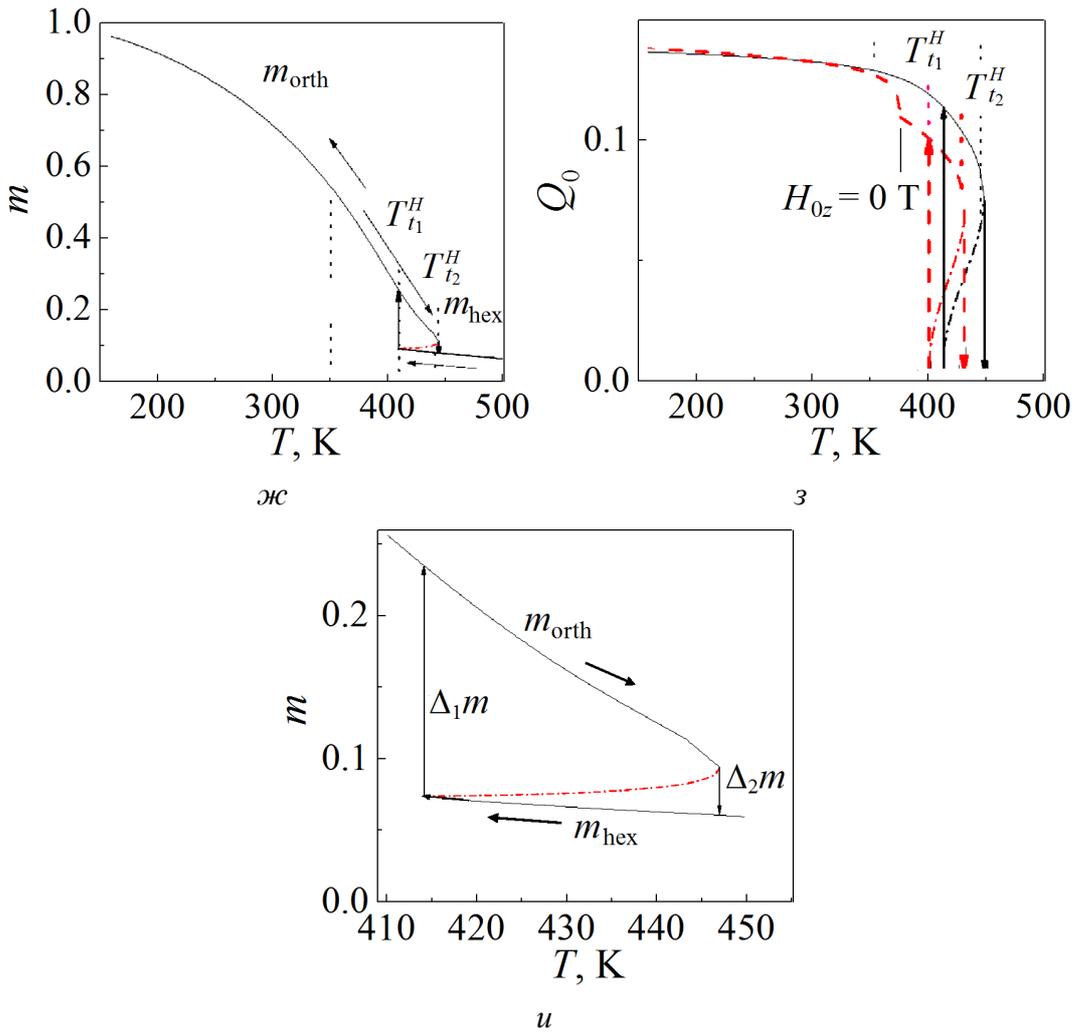


Рис. 6. Магнитные фазовые переходы 1-го рода беспорядок–беспорядок, стимулированные магнитным полем с разной величиной напряженности H , T : $a, б, в$ – 2, $г, д, е$ – 5, $ж, з, и$ – 10: --- – спонтанные ($H_{0z} = 0$) зависимости параметра структурного порядка; -.-.- – метастабильные состояния зависимостей $Q_0(T)$, $m(T)$; температура пересечения этих линий и линий $m_{\text{hex}}(T)$ определяет температуру лабильности гексагонального состояния $T_{t1}^H \geq T_{t1}$ 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); $в, е, и$ – фрагменты периферийных высокотемпературных участков зависимостей $m(T)$

Более существенного эффекта в этом плане можно ожидать от спонтанного совмещения магнитного и структурного переходов. Тогда даже в слабых магнитных полях при выполнении условий (26) могут возникнуть не только смещение периферийных участков зависимости $m(T)$ к границам лабильности структурных переходов, но и полное слияние магнитного FM–PM, NM – PM (типа порядок–беспорядок) и структурного (orth) \leftrightarrow (hex) (типа порядок–порядок) переходов. В этом случае магнитоструктурные переходы

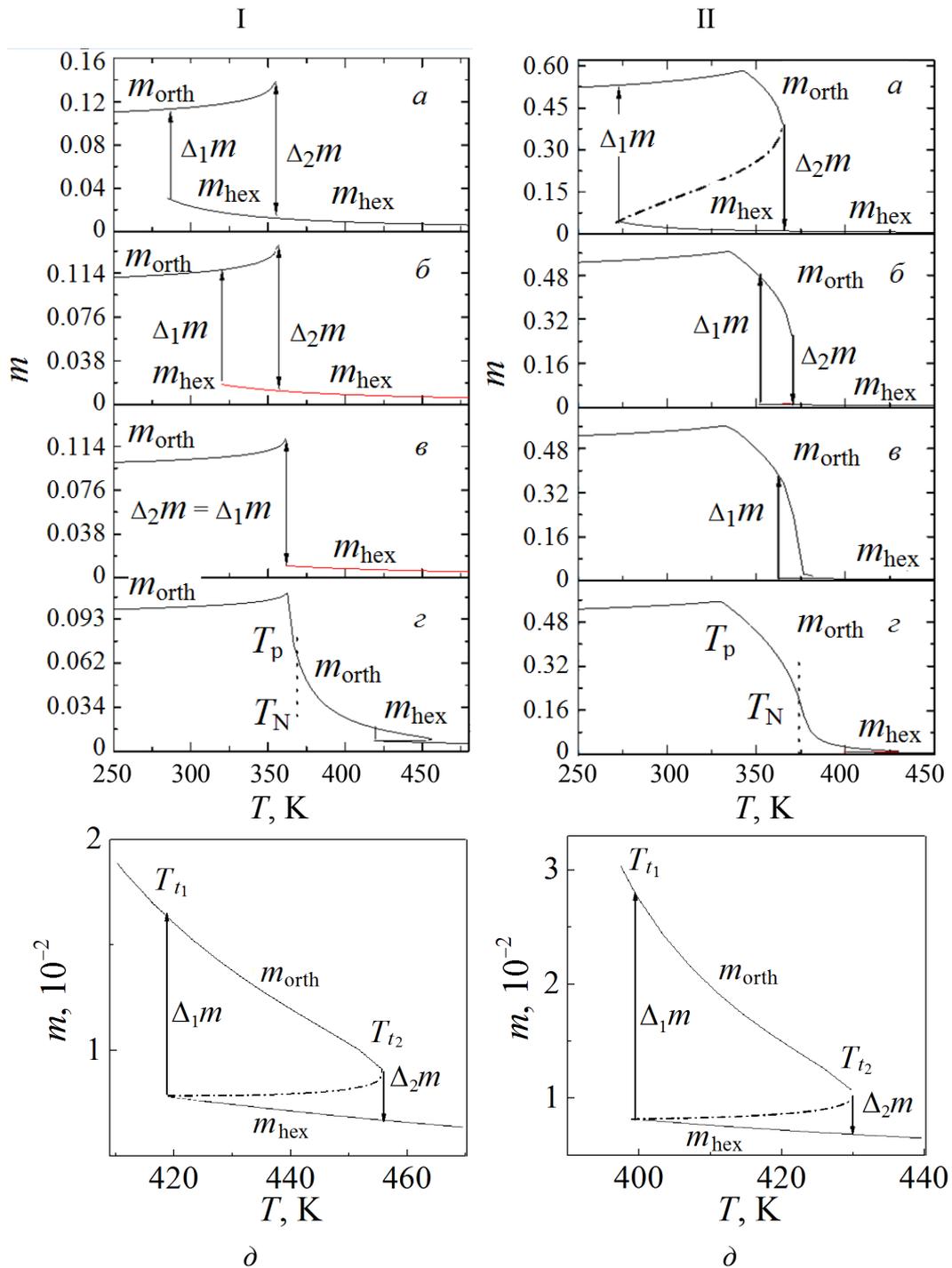


Рис. 7. Теоретические зависимости $m(T)$, моделирующие барические особенности образцов $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ при различных давлениях P , kbar: $a - 14$, $б - 10$, $в - 4$, $z - 0$; I – $\delta = 0.83$ ($x = 0.04$), II – $\delta = 0.095$ ($x = 0.11$); $d - e$ – фрагменты высокотемпературных участков $m(T)$ в области структурного перехода при $P = 0$

FM(orth) \leftrightarrow PM(hex) при конечном значении величины магнитного поля и переходы NM(orth) \leftrightarrow PM(hex) при $H_{0z} = 0$, приводящие к магнитному бес-

порядку, будут переходами 1-го рода. На практике подобное спонтанное совмещение может быть реализовано при изменении содержания Cr , путем высокотемпературной закалки образцов [2] или при воздействии гидростатического давления [3]. Для адекватного описания барических эффектов (рис. 7) в исследуемых германидах структурно-упругий коэффициент должен быть положительным ($L_1 > 0$). Это приводит к понижению температур лабильности гексагонального T_{i1} и ромбического T_{i2} состояний и, как следствие, возникновению при конечном значении магнитного поля ($H_{0z} = 0.97$ Т) ряда эффектов, которые напрямую обусловлены реакцией структурной подсистемы на магнитное состояние спиновой подсистемы. Как видно из рис. 7, при $P \leq 2$ kbar при «низких» температурах ($T_p \leq T_N < T < T_{i1}$) изменение намагниченности формируется как плавная безгистерезисная функция $m(T)$. В высокотемпературной области ($T_{i1}(P) < T < T_{i2}(P)$) наблюдается слабая аномалия зависимости $m(T)$ (рис. 7, б, в). 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 (см. рис. 2 и 4).

При высоких давлениях $P \geq 10$ kbar зависимости $m(T)$ демонстрируют ярко выраженный переход 1-го рода, сопровождающийся скачкообразными изменениями намагниченности $\Delta_1 m$, $\Delta_2 m$ и температурным гистерезисом $\Delta(T)$, который определяется характеристиками структурного перехода (hex) \leftrightarrow (orth) и совпадает с гистерезисом зависимостей $Q_0(T)$: $\Delta(T) = T_{i2}(P) - T_{i1}(P)$. Таким образом, теория предсказывает эволюцию изоструктурных переходов 2-го рода FM(orth) \leftrightarrow PM(orth) ($H_{0z} = 0.97$ Т) или NM(orth) \leftrightarrow PM(orth) ($H_{0z} = 0$) к магнитоструктурным переходам 1-го рода FM, NM(orth) \leftrightarrow PM(hex) в процессе возрастания давления. Этот результат подтверждается экспериментальными исследованиями температурных зависимостей $M(T)$ в магнитном поле $H_0 = 0.97$ Т (рис. 8).

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. 7, б при понижении температуры наблюдается скачкообразное возрастание намагниченности, как при переходах 1-го рода. Скачок намагниченности $\Delta_1 m$ 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. Такие переходы будем называть реверсивными.

Экспериментальное обнаружение реверсивных переходов в сплавах с $x = 0.04$ при $P = 10$ kbar и в сплавах с $x = 0.11$ при $P = 4$ kbar (рис. 8) делает

актуальным вопрос о механизме их возникновения. Разрешение этого вопроса может быть получено из анализа совмещенных температурных зависимостей параметров магнитного и структурного порядков для двух характерных давлений (рис. 9). Анализ зависимостей на рис. 9 при $P = 4$ kbar показывает, что реверсивные переходы 1-го рода в относительно слабом магнитном поле возникают, если условная температура Кюри T_C (при которой снижение намагниченности достигает порядка 90%) удовлетворяет неравенству $T_{t1}^0(P) < T_C(P) < T_{t2}^0(P)$. В этом случае понижение температуры до $T = T_{t1}$ приводит к магнитоструктурному переходу 1-го рода $PM(hex) \rightarrow FM(orth)$, сопровождающемуся существенным скачком намагниченности $\Delta_1 m$, вполне сопоставимым с ее максимальным значением.

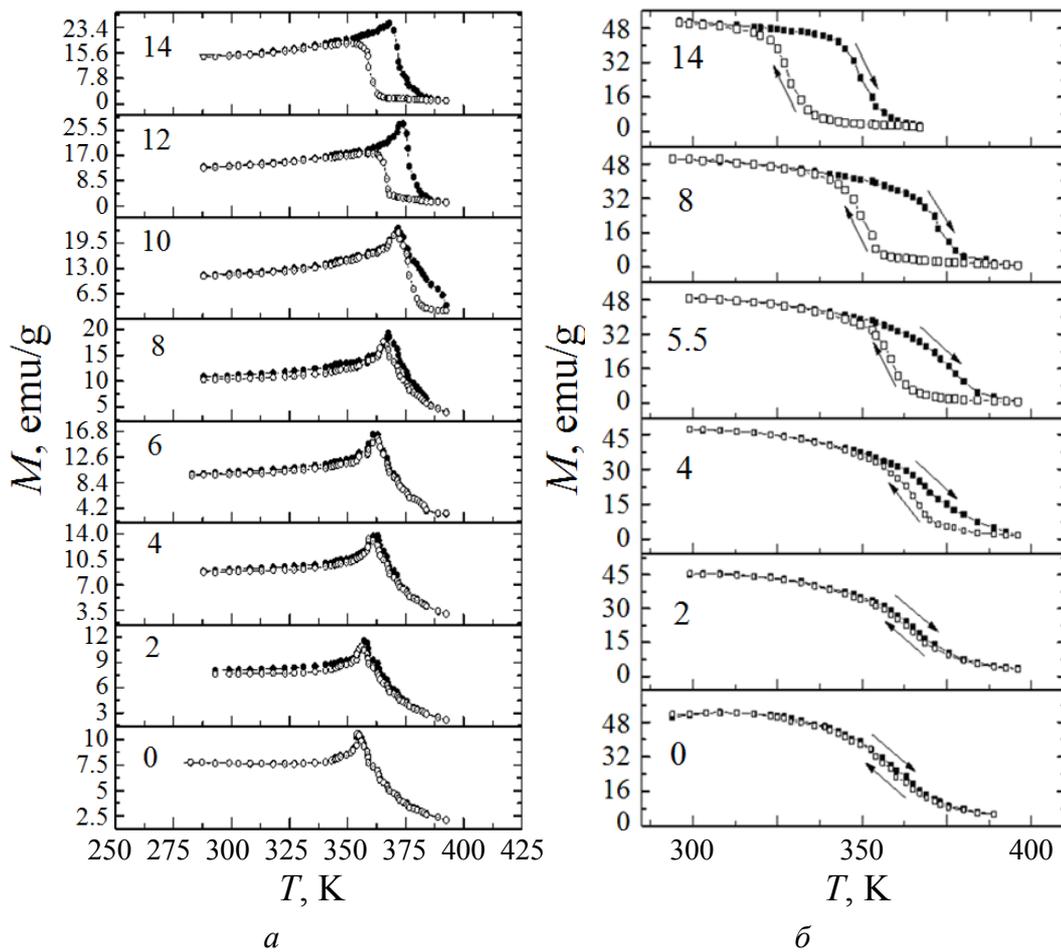


Рис. 8. Экспериментальные изобарические температурные зависимости намагниченности для образцов с $x = 0.04$ ($\delta = 0.83$) (a) и $x = 0.11$ ($\delta = 0.925$) (б). Числа вблизи зависимостей – величины давления P , kbar

Обратное повышение температуры приводит к плавному изоструктурному снижению намагниченности в пределах ромбического состояния. Это можно интерпретировать как частичную трансформацию периферийного магнито-

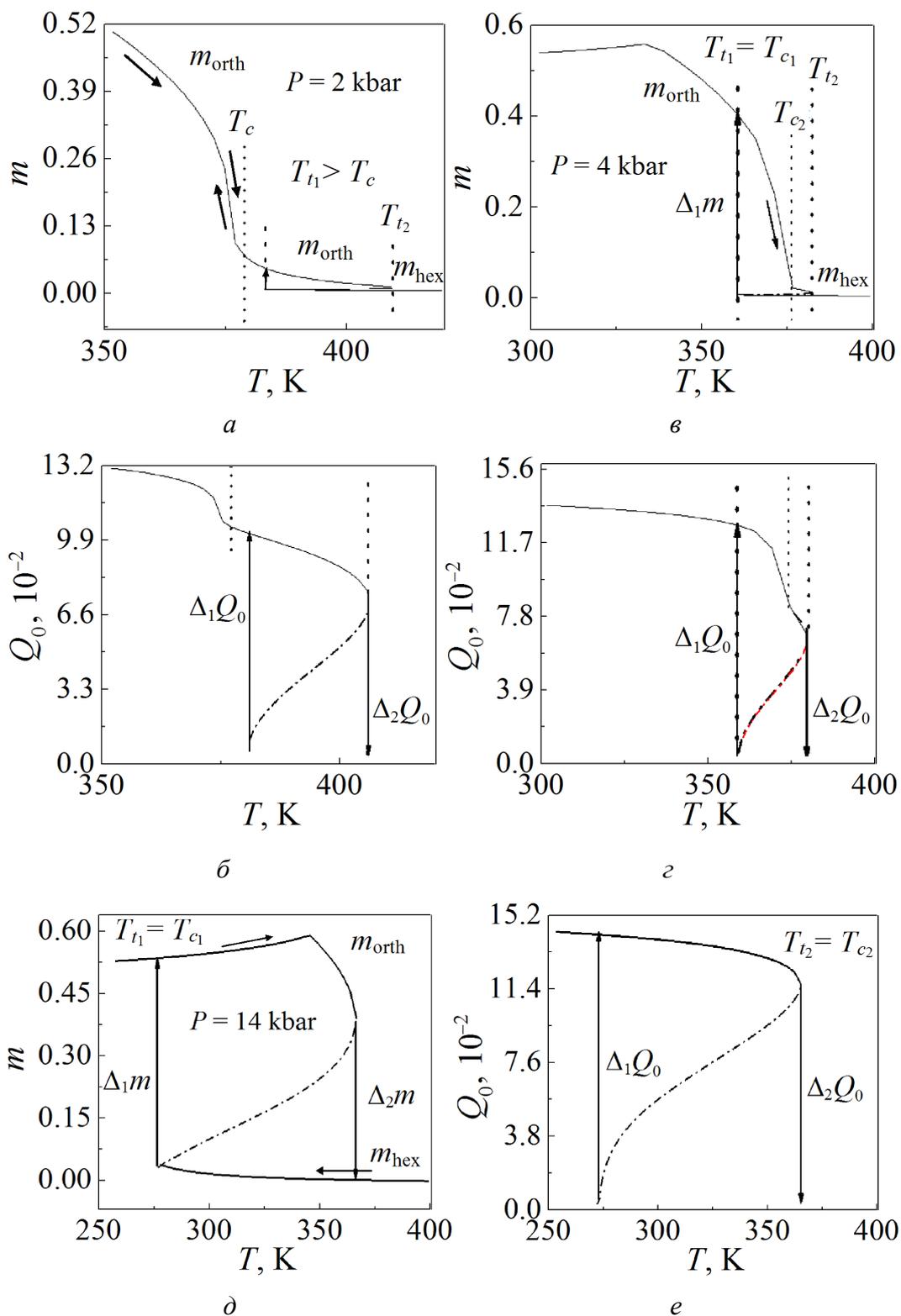


Рис. 9. Теоретические зависимости $m(T)$ и $Q_0(T)$, демонстрирующие стимулированную давлением эволюцию магнитоструктурных переходов 1-го рода: *a, б* – периферийных ($P = 2$ kbar); *в, з* – реверсивных ($P = 4$ kbar); *д, е* – полноценных ($P = 14$ kbar); $\delta = 0.925, H_{0z} = 0.97$ Т

структурного перехода 1-го рода подмагниченный беспорядок (hex)–беспорядок (orth) в реверсивный магнитоструктурный переход 1-го рода $PM(hex) \leftrightarrow FM(orth)$. При более высоких давлениях, например 14 kbar (рис. 7), происходит полная трансформация периферийного магнитоструктурного перехода 1-го рода беспорядок (hex)–беспорядок (orth) в обычный магнитоструктурный переход 1-го рода $PM(hex) \leftrightarrow FM(orth)$, когда оба скачка намагниченности $\Delta_1 m$, $\Delta_2 m$ 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 $PM(orth) \leftrightarrow FM(orth)$. На рис. 9, в, г приведены зависимости $m(T)$, $Q_0(T)$, рассчитанные при $P = 2$ kbar, иллюстрирующие сказанное. Здесь скачки $\Delta_1 m(T_{t1}) \ll m(T_p)$, $\Delta_2 m(T_{t2}) \ll \Delta_1 m(T_{t2}) \ll m(T_p)$, сопровождающие магнитоструктурные периферийные переходы 1-го рода магнитный беспорядок–беспорядок, существенно ниже максимального значения намагниченности $m(T_p)$. В этом случае для их фиксации в эксперименте требуются особо чувствительные методы.

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 гексагонального $PM(P6_3/mmc)$ и ромбического $NM(P_{nma})$ состояний, обусловленное воздействием магнитного поля и гидростатического давления, приводит к появлению ранее не исследованных периферийных магнитоструктурных переходов 1-го рода с незначительными скачками намагниченности.

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 ее максимальным значением.

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

1. *J.S. Niziol, A. Zieba, R. Zach, M. Baj, L. Dmowski*, JMMM **38**, 205 (1983).
2. *В.И. Вальков, В.И. Каменев, В.И. Митюк, И.Ф. Грибанов, А.В. Головчан, Т.Ю. Деликатная*, ФТТ **59**, 266 (2017).
3. *В.И. Вальков, И.Ф. Грибанов, Б.М. Тодрис, А.В. Головчан, В.И. Митюк*, ФТТ **60**, 1113 (2018).
4. *Р. Блины, Б. Жеки*, Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки, Мир, Москва (1975).
5. *Б.А. Струков, А.П. Леванюк*, Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах, Наука, Москва (1983).
6. *J. Łażewski, P. Piekarczyk, K. Parlinski*, Phys. Rev. **B83**, 054108 (2011).
7. *B. Penc, A. Hoser, S. Baran, A. Szytuła*, Phase Transit. **91**, 118 (2018).
8. *R. Duraj, A. Szytuła, T. Jaworska-Gołąb, A. Deptuch, Yu. Tyvanchuk, A. Sivachenko, V. Val'kov, V. Dyakonov*, Journal of Alloys and Compounds **741**, 449 (2018).

V.I. Val'kov, A.V. Golovchan, V.V. Koledov,

V.I. Mityuk, I.F. Griбанov, V.D. Zaporozhets, B.M. Todris, T.S. Sivachenko

MAGNETIC FIELD AND PRESSURE REINFORCEMENT OF THE FIRST-ORDER MAGNETOSTRUCTURAL PHASE TRANSITIONS OF DISORDER–DISORDER AND DISORDER–ORDER TYPE IN THE $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ HELIMAGNETS

Theoretical analysis of the specific features of the first-order magnetostructural transitions in the helimagnet system of $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ has been carried out. To describe the structural transitions of the displacement type $hex(P6_3/mmc) \leftrightarrow orth(Pnma)$, the model of local soft mode in the approximation of a displaced harmonic oscillator was applied. It is shown that convergence of the characteristic temperatures of the helimagnetic state $HM(Pnma)$ and the hexagonal paramagnetic one $PM(P6_3/mmc)$ under magnetic field results in emergence of the first-order peripheral magnetostructural transitions with insignificant jumps of magnetization that have not been studied before. The jumps are increased when the magnetic field rises. At the same time, when the pressure is increased up to 4 kbar under constant magnetic field density, the peripheral transitions are transformed into the first-order reversible magnetostructural transitions. Under higher pressure (10–14 kbar), they become the fully-featured first-order magnetostructural transitions with the magnetization jumps comparable to the maximum value. The reported experimental studied of the temperature dependences of magnetization in static magnetic field up to 1 T under pressure to 14 kbar are confirmed by theoretical conclusions.

Keywords: magnetostructural transition, soft mode, helimagnetism, peripheral transitions, the first-order reversible transitions, magnetoelastic properties, displaced harmonic oscillator

Fig. 1. Local optical displacements $U_{nz}^{Ni_1}$, $U_{nz}^{Ni_2}$ and $U_{nz}^{Ge_1}$, $U_{nz}^{Ge_2}$ of the Ni and Ge atoms related to the n -th hexagonal cell of $MnNiGe$ (bold lines): \bullet – Mn, \bigcirc , \bigcirc – atoms of Ge, Ni, respectively, belonging to the n -th cell; \bullet , \bigcirc – Ge, Ni atoms that do not belong to the n -th cell; dashed lines mark the basic segment of the rhombic cell; $U_{nx}^{Mn_1}$ and $U_{nx}^{Mn_2}$ are optical non-local displacements of the Mn_1 and Mn_2 atoms

Fig. 2. Experimental temperature dependences of magnetization M (\blacksquare – heating, \square – cooling) and inverse magnetic susceptibility χ^{-1} (\bullet , \circ) in the $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ alloys (a , b – $x = 0.11$,

$\vartheta, \varepsilon - x = 0.04$ in magnetic field $H_0 = 0.86$ T; δ, ε – fragments of high-temperature segments of $M(T)$ in the area of the structural transition

Fig. 3. Temperature dependences of quadratic fluctuations of the order parameter $\sigma(T, Q_0(T))$ at $Q_0 = 0$ (curve 1) and $Q_0 \neq 0$ (curve 2); $H_{0z} = P = 0$

Fig. 4. Theoretical dependences of magnetic m, χ^{-1}, y and structural Q_0 characteristics that model the $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ alloys: $a, \delta - \delta = 0.095$ ($x = 0.11$); $\vartheta, \varepsilon - \delta = 0.83$ ($x = 0.04$). Dimensionless quantities m and Q_0 are calculated in the field $H_{0z} = 0.86$ T, y and χ^{-1} are calculated at $H_{0z} = 0$

Fig. 5. Evolution of the temperature dependences of magnetization under increasing external magnetic field: a – theory ($\delta = 0.925$), δ – experiment for the sample with $x = 0.11$

Fig. 6. First-order magnetic phase transitions of disorder-disorder type reinforced by magnetic field at varied intensity H, T : $a, \delta, \vartheta - 2, \varepsilon, \delta, e - 5, \kappa, \varepsilon, u - 10$: --- – spontaneous ($H_{0z} = 0$) dependences of the structural order parameter; -·-·- – metastable states of $Q_0(T), m(T)$; the temperature of intersection with the curves $m_{\text{hex}}(T)$ determines the temperature of lability of the hexagonal state $T_{t1}^H \geq T_{t1}$ in the magnetic field; solid (dashed) vertical arrows up and down mark the temperatures of lability at the final field $H = H_{0z}$ (field $H_{0z} = 0$) T_{t1}^H and T_{t2}^H (T_{t1}^0 and T_{t2}^0); e, ϑ, u – fragments of peripheral high-temperature segments of $m(T)$

Fig. 7. Theoretical dependences $m(T)$ that model baric specific features of the $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ samples under varied pressure P, kbar : $a - 14, \delta - 10, \vartheta - 4, \varepsilon - 0$; I – $\delta = 0.83$ ($x = 0.04$), II – $\delta = 0.095$ ($x = 0.11$); δ – fragments of high-temperature segments of $m(T)$ in the area of the structural transition at $P = 0$

Fig. 8. Experimental isobaric temperature dependences of magnetization of the samples with $x = 0.04$ ($\delta = 0.83$) (a) and $x = 0.11$ ($\delta = 0.925$) (δ). The numbers near the curves are the pressure values P, kbar

Fig. 9. Theoretical $m(T)$ and $Q_0(T)$ that demonstrate pressure-reinforced evolution of the first-order magnetostructural transitions; a, δ – peripheral ($P = 2$ kbar); ϑ, ε – reversible ($P = 2$ kbar); δ, e – fully-featured ($P = 14$ kbar); $\delta = 0.925, H_{0z} = 0.97$ T