

PACS: 75.30.Kz, 75.30.Sg

И.Ф. Грибанов¹, В.В. Бурховецкий¹, В.И. Вальков¹,
А.В. Головчан¹, В.Д. Запорожец^{1,2}, В.И. Каменев¹, Т.С. Сиваченко¹

НЕТРИВИАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МАГНИТОСТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИХ СПЛАВАХ СИСТЕМЫ $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ ($0 < x < 0.25$)

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

²Донецкий национальный университет

Статья поступила в редакцию 9 декабря 2019 года

Измерены температурные зависимости намагниченности для медленно и быстро охлажденных сплавов системы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ ($0 < x < 0.25$) в магнитном поле до 1 Т под давлением до 14 kbar. Установлено, что при соответствующих внешних условиях (давлении, напряженности магнитного поля), зависящих от концентрации хрома и термической предыстории, в исследуемых сплавах происходят нетривиальные магнитные фазовые превращения типа беспорядок–порядок, термомагнитные ветви которых имеют разный характер при охлаждении и нагреве образцов. Дано теоретическое объяснение наблюдаемым явлениям в рамках модели, учитывающей взаимодействие магнитной и структурной подсистем кристаллов. В быстро охлажденном сплаве $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$ обнаружено резкое уменьшение величины температурного гистерезиса при магнитоструктурном фазовом переходе между парамагнитным (PM) и ферромагнитным (FM) состояниями после первого цикла охлаждения-нагрева образца (virgin-эффект). Предложено качественное объяснение этого феномена в рамках существующих представлений о процессах зародышеобразования при фазовых переходах 1-го рода между фазами, различающимися симметрией и/или объемом кристаллической решетки.

Ключевые слова: магнитный, структурный и магнитоструктурный фазовые переходы, магнитокалорический эффект, virgin-эффект

Введение

Сплавы системы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ в настоящее время позиционируются как «зеленые» магнитокалорические материалы, перспективные для использования в магнитных рефрижераторах. Как известно, $MnNiGe$ характеризуется мартенситным фазовым переходом из низкотемпературной орторомбической структуры типа $TiNiSi$ в высокотемпературную гексагональную структуру типа Ni_2In , температура которого при нагревании $T_{st} \sim 528$ К [1]. Магнитное упорядочение в основном состоянии – двойная спираль, которая при $T > 260$ К превращается в простую спираль с точкой Нееля $T_N = 346$ К. Переход в PM-со-

стояние является типичным изоструктурным магнитным фазовым переходом 2-го рода [1].

Магнитное поведение MnNiGe подвержено радикальному изменению при внешних воздействиях (легировании, специальной термообработке, наложении давления и др.). В частности, замещение атомов Mn атомами Cr вызывает сжатие решетки, понижение T_{st} и возникновение FM-состояния на месте гелимагнитной (HM) фазы. Уменьшение параметров кристаллической решетки в конце концов приводит к совмещению магнитного и структурного переходов, изменяя при этом характер магнитного превращения PM–FM от изоструктурного перехода 2-го рода до магнитоструктурного перехода 1-го рода, обуславливающего гигантский магнитокалорический эффект (МКЭ) [2].

Настоящая работа посвящена исследованию нетривиальных особенностей указанных превращений, проявляющихся при сближении и совмещении магнитного и структурного фазовых переходов, а также связанных с механизмами зародышеобразования в процессе магнитоструктурных переходов 1-го рода.

1. Материалы и методика эксперимента

Образцы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ ($0 < x < 0.25$) были приготовлены путем плавления исходных элементов Mn, Cr, Ni, Ge, взятых в соответствующих пропорциях, в индукционной печи в атмосфере аргона. Полученные слитки помещали в откачанные кварцевые ампулы, проводили гомогенизирующий отжиг при температуре $850^\circ C$ в течение 100 h и медленно охлаждали с печью. Гомогенизированные слитки делили на две части, одну из которых снова помещали в откачанные кварцевые ампулы, нагревали до $850^\circ C$ и после небольшой выдержки закаляли в воду, для чего быстро переносили туда ампулы и разрушали их. Пары образцов одного состава с разной термической предысторией использовали для сравнительных исследований, результаты которых частично опубликованы в [3].

Температурные и полевые зависимости намагниченности в магнитных полях до 1 Т при разных давлениях снимали с помощью маятниковых магнитных весов типа Доменикали с подвешенным к концу маятника немагнитным контейнером высокого давления.

Фазовый состав и параметры кристаллической решетки исследуемых образцов определяли методом порошковой дифрактометрии на рентгеновском дифрактометре типа ДРОН-1.5 с использованием CuK_α -излучения.

Химический состав образцов устанавливали методами сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа с помощью прибора JSM-6490LV (Япония) с энергодисперсионной приставкой INCA Penta FETx3 (OXFORD Instruments, Англия).

2. Результаты и обсуждение

Одной из нетривиальных особенностей фазовых превращений в исследуемой системе является возможность реализации различного характера

магнитных переходов порядок–беспорядок при нагревании и охлаждении образцов. Как будет показано ниже, этот феномен при соответствующих условиях наблюдается во всех сплавах системы $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ ($0 < x < 0.25$) в рассматриваемом диапазоне концентраций хрома.

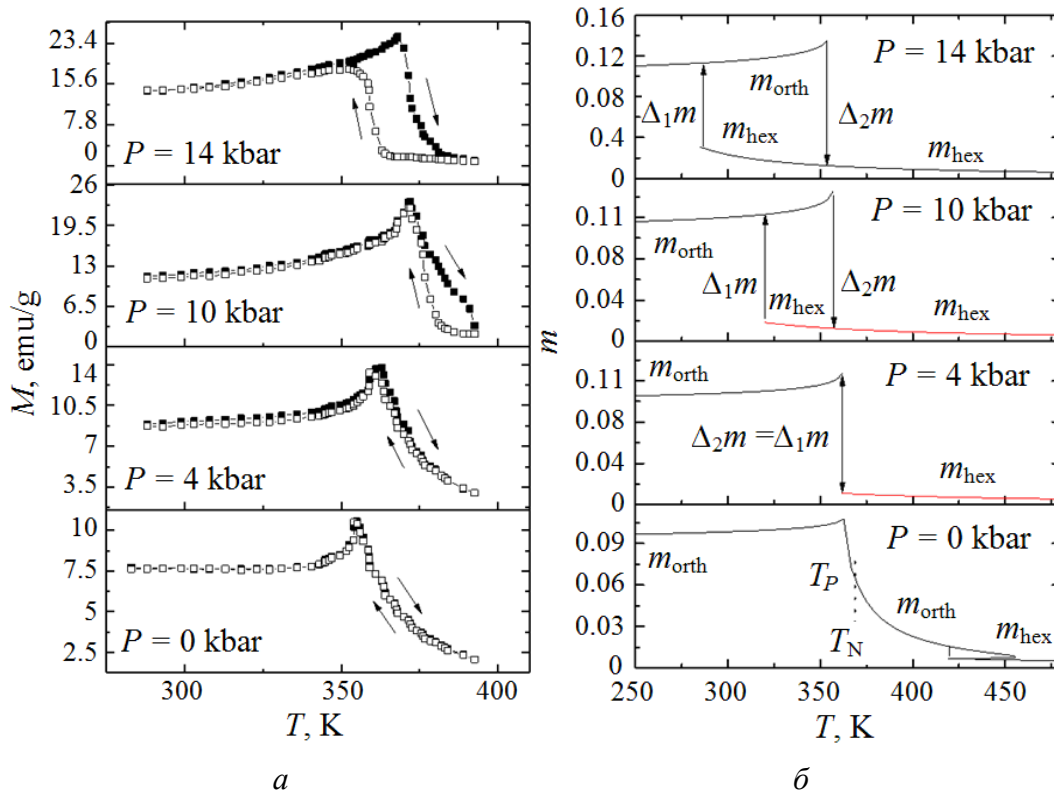


Рис. 1. Сравнение экспериментальных (а) и теоретических (б) температурных зависимостей намагниченности в поле $B = 0.97$ Т для образца $\text{Mn}_{0.96}\text{Cr}_{0.04}\text{NiGe}$ ($m = \langle s \rangle / s$)

Детальное изучение экспериментальных температурных зависимостей намагниченности (рис. 1,а и 2,а) показывает, что эволюция изоструктурного перехода 2-го рода $\text{FM, NM(orth)} \Leftrightarrow \text{PM(orth)}$ к магнитоструктурному переходу 1-го рода $\text{FM, NM(orth)} \Leftrightarrow \text{PM(hex)}$ в процессе возрастания гидростатического давления происходит с некоторой особенностью. Например, для выбранных нами демонстрационных образцов с $x = 0.04$ при $P = 10$ kbar и $x = 0.11$ при $P = 4$ kbar с понижением температуры наблюдается скачкообразное возрастание намагниченности, как при переходах 1-го рода. С другой стороны, при нагреве уменьшение намагниченности на величину около 90% происходит плавно, как при переходах 2-го рода. При этом температуры скачкообразного возникновения и плавного исчезновения намагниченности разделены температурным гистерезисом.

Для объяснения особенностей изо- и магнитоструктурных переходов в гелимагнитных сплавах системы $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ исходим из модели магнито-структурных переходов, подробно рассмотренной в работе [4]. Здесь для опи-

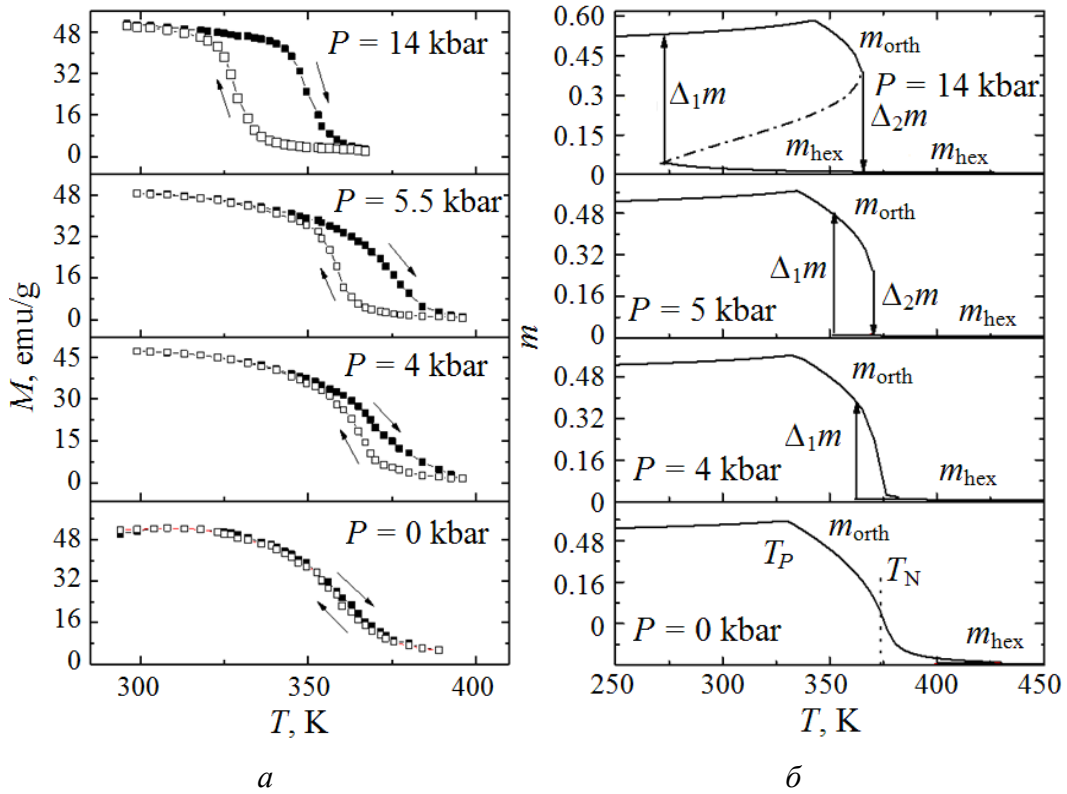


Рис. 2. Сравнение экспериментальных (а) и теоретических (б) температурных зависимостей намагниченности в поле $B = 0.97$ Т для образца $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$

сания наблюдаемых структурных переходов типа смещения между гексагональной и орторомбической фазами $\text{hex}(P6_3/mmc) \leftrightarrow \text{orth}(Pnma)$ использовали модель локальной мягкой моды, амплитуда которой $Q_n = Q_{n,z}$ пропорциональна локальному неприводимому вектору оптических смещений $u_{nz}^{\text{Ni1}} - u_{nz}^{\text{Ni2}}$ атомов Ni внутри гексагональной элементарной ячейки. Возникновение гелимагнитного порядка как структурно-индуцированного перехода 2-го рода $\text{FM, NM}(\text{orth}) \leftrightarrow \text{PM}(\text{orth})$ описывали в рамках модели Гейзенберга при учете зависимости обменных интегралов от параметров структурного порядка $\langle Q_n \rangle = Q_0$ и упругих деформаций $e_{\alpha\alpha}$. Параметром гелимагнитного состояния являлась величина $\delta(x) = \cos \Psi$, где $\Psi = k_a \pi$ и 2Ψ – углы между спинами атомов, расположенных в ближайших ферромагнитных слоях гексагональной ячейки, перпендикулярных гексагональной оси $C_h \parallel Oz \parallel c_h$ и расположенных на расстояниях соответственно $c_h/2$ и c_h . Искажение гелимагнитной структуры под действием магнитного поля $H_{0z} = H_0$ учитывали изменением угла $\vartheta(H_0)$ между направлениями локальной оси квантования и внешнего поля. При использованных приближениях гамильтониан модели имеет вид [4]:

$$H = H(s, \vartheta, \delta) + H(Q_n, e_{\alpha\alpha}) + H(e_{\alpha\alpha}, P),$$

где первый член описывает спиновую подсистему в приближении молекулярного поля; второй – структурную подсистему в приближении смещенного гармонического осциллятора; третий – упругую систему. В указанных приближениях вычисляли термодинамический потенциал $\Omega(\langle s \rangle, Q_0, P, T, e_{\alpha\alpha})$ и решали уравнения состояния. Решение этих уравнений в магнитном поле H_0 осуществляли при заданных значениях $\delta(x)$ и температур лабильности спонтанного гексагонального $T_{I1}^0(x)$ и ромбического $T_{I2}^0(x)$ РМ-состояний для атмосферного давления ($P = 0$). Изобарические температурные зависимости магнитного параметра порядка $m(T) = \langle s \rangle / s$ (s – собственное значение оператора спина атомов Mn) в магнитном поле приведены на рис. 1,б и 2,б.

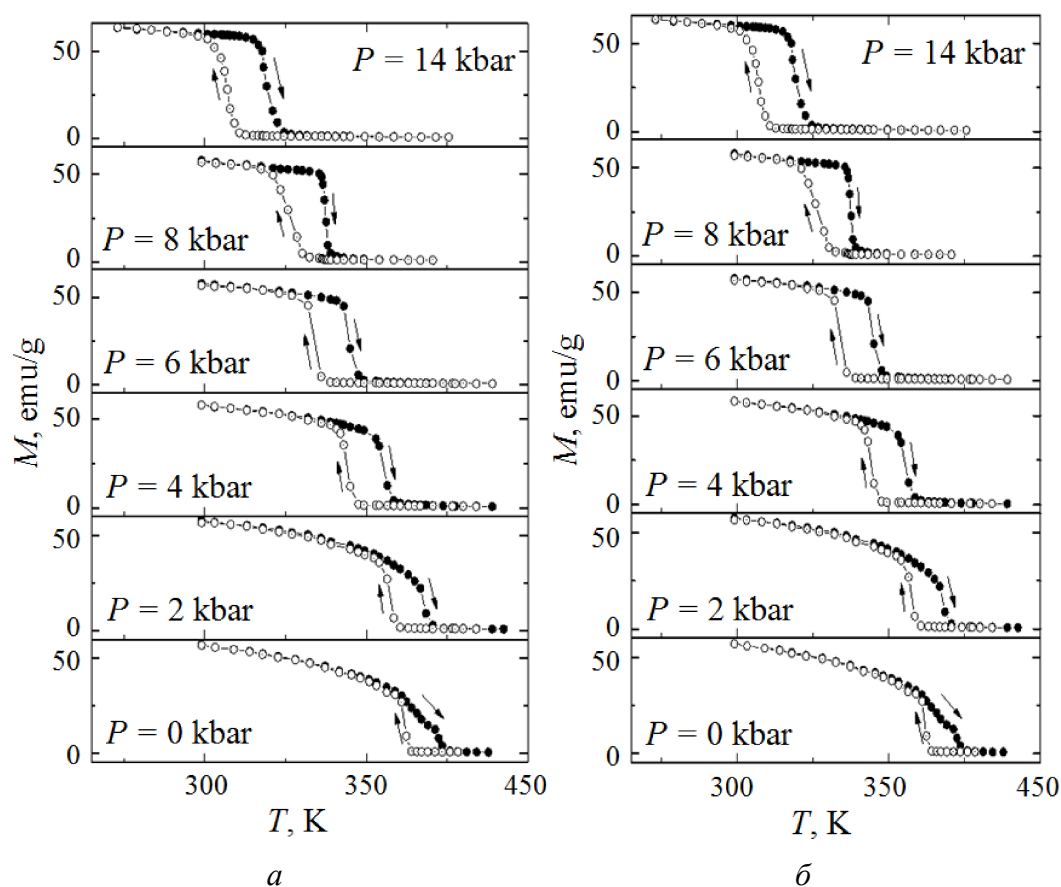


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности медленно охлажденных сплавов системы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ ($a - x = 0.18$, $b - x = 0.25$), снятые в магнитном поле $B = 0.97$ Т при разных давлениях

Как видно из рис. 1,а и 2,а, экспериментальные температурные зависимости намагниченности для сплавов с $x = 0.04$ и 0.11 обнаруживают присутствие антиферромагнитного вклада, усиливающегося по мере понижения температуры, а также демонстрируют тенденцию к изменению характера магнитного разупорядочения по мере увеличения давления. Плавный и без-

гистерезисный при $P = 0$ переход порядок–беспорядок становится относительно резким и сопровождается большим температурным гистерезисом при $P = 14$ kbar. Подобная эволюция включает в себя также некое промежуточное поведение в виде переходов, названных нами реверсивными. Такие переходы наблюдаются под давлением порядка 4–5 kbar для сплавов с $x = 0.04$ и 0.11 и реализуются как скачкообразное возникновение намагниченности в процессе охлаждения образца и сохранение плавного изменения намагниченности при его последующем нагреве. Для сплавов с $x = 0.18$ и 0.25 реверсивные переходы реализуются уже при атмосферном давлении (рис. 3).

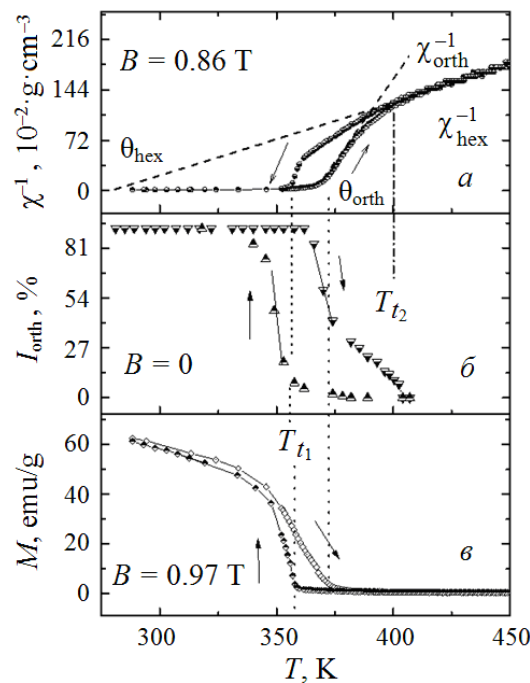


Рис. 4. Экспериментальные температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости (а), относительного содержания орторомбической фазы, оцененное по интенсивности рентгенодифракционного максимума, соответствующего этой фазе, (б) и намагниченности (в) при атмосферном давлении для образца $\text{Mn}_{0.82}\text{Cr}_{0.18}\text{NiGe}$

Теоретический анализ, проведенный в [4,5], показал, что реверсивное поведение обусловлено тем, что для сплавов с $x = 0.04$ и 0.11 при давлениях порядка 4–5 kbar в цикле охлаждения-нагрева образцов магнитоупорядоченное состояние возникает путем магнитоструктурного перехода 1-го рода $\text{PM}(\text{hex}) \rightarrow \text{NM}(\text{orth})$, а исчезает путем изоструктурного перехода 2-го рода $\text{FM}, \text{NM}(\text{orth}) \Leftrightarrow \text{PM}(\text{orth})$. Рентгеновские исследования образца с $x = 0.18$ (рис. 4,б) также подтверждают подобный вывод. На рис. 4,б отчетливо видно, что при охлаждении образца скачкообразное возникновение намагниченности (рис. 4,в) скоррелировано со структурным превращением из гексагональной в орторомбическую фазу. И, напротив, исчезновение намагниченности происходит изоструктурно в пределах орторомбической фазы.

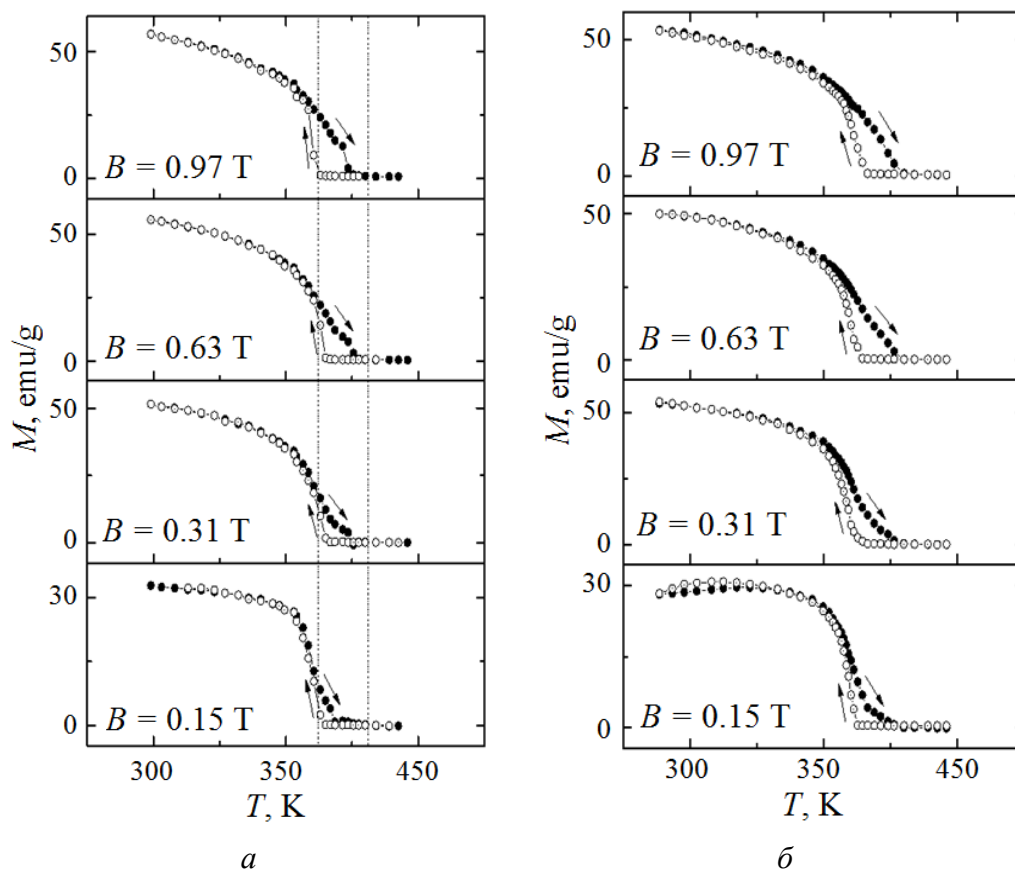


Рис. 5. Температурные зависимости намагниченности медленно охлажденных сплавов системы $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ ($a - x = 0.18$, $b - x = 0.25$) в разных магнитных полях при атмосферном давлении

Не менее интересной особенностью реверсивных переходов является увеличение температурного гистерезиса, сопровождающее возрастание напряженности магнитного поля (рис. 5). Теоретический анализ показывает, что эта особенность магнитного поведения связана с существенно различным смещением двух характеристических температур, формирующих гистерезис реверсивных переходов. Как видно из теоретических температурных зависимостей намагниченности M (рис. 6), смещение температуры скачкообразного возникновения магнитного порядка $-T_{c1}^H$ под действием магнитного поля (линия AB на рис. 6,б) очень незначительно. Напротив, смещение температуры плавного исчезновения намагниченности T_{c2}^H (точка C на рис. 6,б) весьма значительно. Это связано с тем, что T_{c1}^H для реверсивных переходов совпадает с температурой лабильности гексагонального состояния T_{l1}^H и магнитному полю приходится совершать два процесса, а именно: магнитное упорядочение и преодоление симметрийноструктурного сопротивления. В этом отношении температура изоструктурного разупорядочения T_{c2}^H гораздо более подвижна, так как ее смещение не связано с дополнительной затратой энергии для изменения симметрии решетки.

Этапы магнитоструктурных превращений, показанных на рис. 6,б, можно качественно описать следующим образом. Охлаждение до точки *A* сохраняет состояние PM(hex). В точке *A* происходит магнитоструктурный переход 1-го рода в состояние FM(orth). Последующий нагрев до точки *C* приводит к плавному уменьшению намагниченности, которое можно квалифицировать как изоструктурный переход 2-го рода FM(orth)–PM(orth). В точке *D* кристаллическая решетка возвращается к гексагональной симметрии путем магнитоструктурного перехода 1-го рода PM(orth)–PM(hex).

Другой интересной особенностью изучаемых фазовых превращений является наблюдаемый в быстро охлажденном сплаве $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$ virgin-эффект, который заключается в значительном уменьшении величины гистерезиса на температурных зависимостях намагниченности при втором и последующих циклах охлаждения-нагрева образца в сравнении с первым циклом (рис. 7). Подобное явление наблюдается при магнитных фазовых переходах 1-го рода в случае существенно большего объема элементарной ячейки низкотемпературной фазы V_1 в сравнении с объемом высокотемпературной фазы V_h , т.е. при $V_1 > V_h$ (см., напр., [6,8,9]). Второе условие очевидно – температура указанного перехода должна быть ниже комнатной температуры. Как видно из рис. 7,8, сплав $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$ удовлетворяет обоим условиям. Заметим, что в других исследованных нами сплавах системы $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ ($x = 0.00, 0.04, 0.07, 0.18$ и 0.25), как быстро, так и медленно охлажденных, магнитный переход беспорядок–порядок происходит при температурах выше комнатной, т.е. первое охлаждение образцов до температуры ниже точки перехода происходит уже в процессе их приготовления и подготовки к измерениям. Поэтому рассматриваемый эффект в них либо совсем не наблюдается, либо проявляется очень незначительно.

Virgin-эффект подробно исследовался на примере MnAs и сплавов на его основе, в частности $Mn_{0.99}Fe_{0.01}As$ [8,9]. В этих сплавах при температурах немного ниже комнатной реализуется фазовый переход 1-го рода между

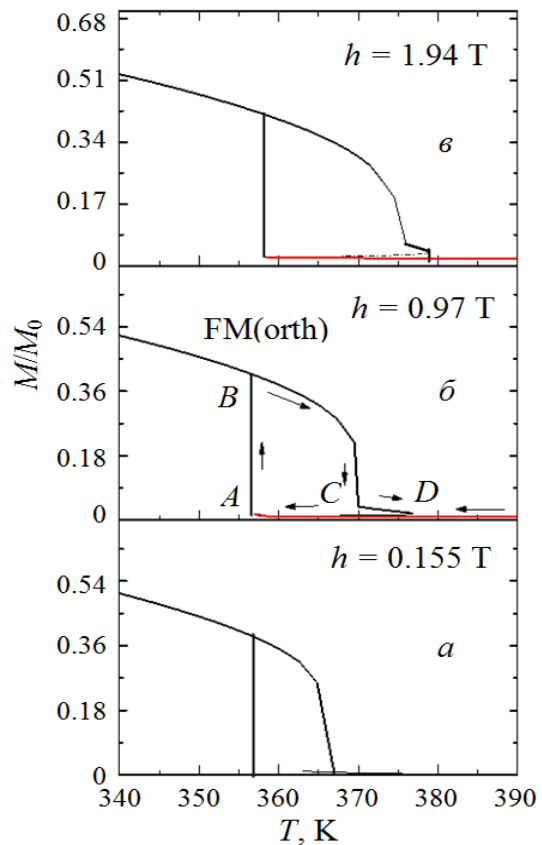


Рис. 6. Теоретические зависимости намагниченности от температуры для сплава с $x = 0.18$ при атмосферном давлении в разных магнитных полях

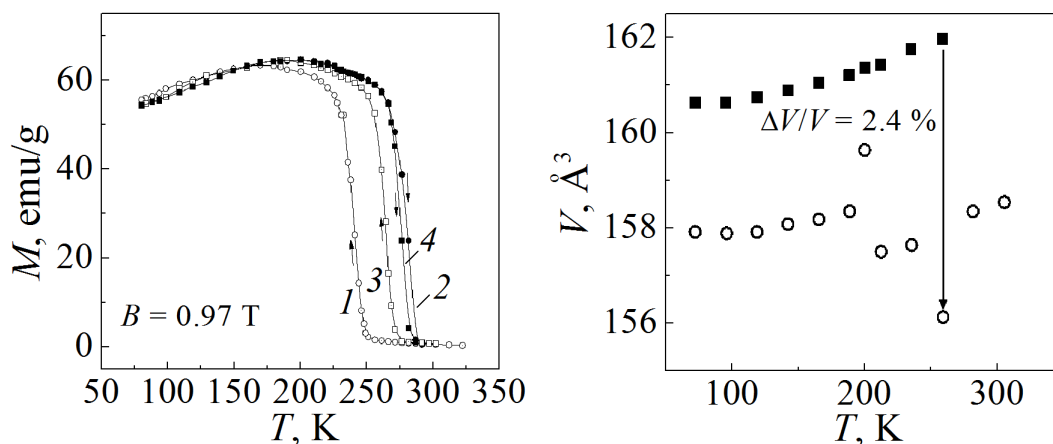


Рис. 7. Virgin-эффект в быстро охлажденном сплаве $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$: кривые 1, 2 – первый цикл охлаждения-нагрева образца, кривые 3, 4 – второй

Рис. 8. Скачок объема элементарной ячейки в быстро охлажденном сплаве $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ при магнитоструктурном переходе PM(hex)–FM(orth) [7]: ■ – орторомбическая фаза, ○ – гексагональная, которая в небольших количествах присутствует и при низких температурах

PM-орторомбической и FM-гексагональной фазами (PM($B31$)–FM($B8_1$)), причем скачок объема при возникновении FM-упорядочения превышает 2%, т.е. эти сплавы удовлетворяют сформулированным выше условиям. Рис. 9,а демонстрирует реализацию virgin-эффекта в $\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{As}$. Как видно, магнитное поведение сплавов $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ и $\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{As}$ в циклах охлаждения-нагрев очень похоже. В работе [8] для сплава $\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{As}$ было дополнительно изучено влияние размеров монокристаллических образцов указанного состава на ширину гистерезиса температурных зависимостей намагниченности при первом цикле охлаждения-нагревания образцов. Результаты представлены на рис. 9,б, откуда следует существование критического диаметра образца $d_{cr} = 0.3$ mm, ниже которого virgin-эффект в сплаве $\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{As}$ не проявляется. Особенности магнитного поведения подобных материалов получили объяснение в рамках модели стрикционной блокировки зародышей с учетом влияния движения дислокаций.

Следуя работе [9], дадим качественное объяснение природы наблюдаемых virgin-эффектов, основанное на анализе взаимодействия зародышей FM-фазы с PM-матрицей: в случае $\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{As}$ – фазы FM($B8_1$) с матрицей PM($B31$), в случае $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ – фазы FM(orth) с матрицей PM(hex). В таком взаимодействии можно выделить следующие факторы, совокупное действие которых и будет определять исход рассматриваемых фазовых превращений.

1. *Стрикционная блокировка зародышей* [10]. При фазовых переходах 1-го рода зародышеобразование сопровождается возникновением неодно-

родных деформаций из-за различия параметров и симметрии кристаллической решетки сменяющихся фаз. Увеличение упругой энергии кристалла приводит к тому, что энергия исходной фазы остается ниже, чем у образца с зародышами энергетически более выгодной фазы. Таким образом, в зависимости от свойств кристалла зародыши новой фазы либо возникнут на существенном удалении от точки энергетического равновесия фаз, либо вообще не возникнут (останутся заблокированными).

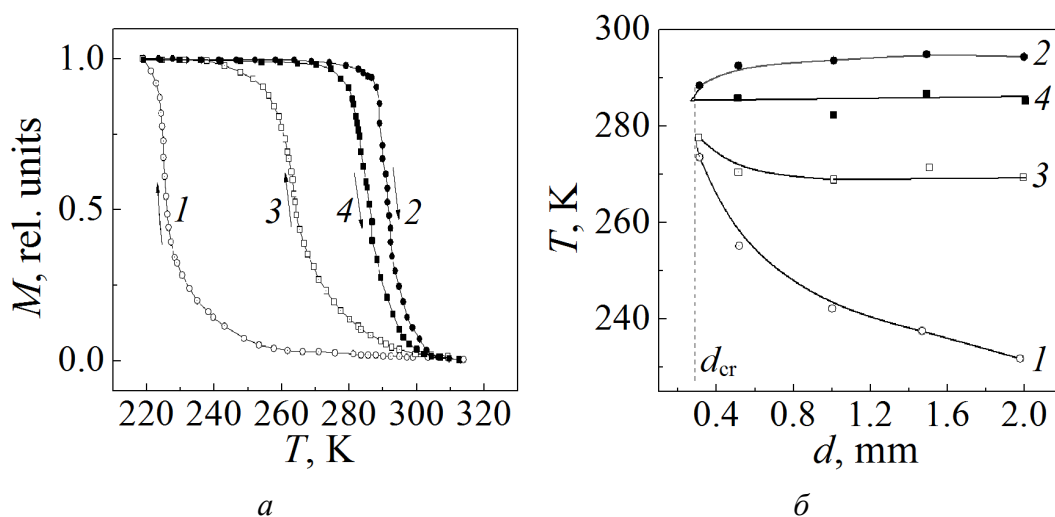


Рис. 9. Virgin-эффект (а) и сопутствующий ему размерный эффект (б) в сплаве $\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{As}$ [8]: 1–4 – то же, что на рис. 7

2. *Дислокационная разблокировка зародышей* [11]. В реальных кристаллах напряжения, возникающие при образовании зародышей, будут частично релаксировать за счет движения дислокаций. Последние снижают упругую энергию гетерофазного состояния, смягчают стрикционные эффекты и тем самым сужают область блокировки зародышей.

3. *Запирание дислокаций*. Движущиеся в результате возникновения зародышей новой фазы дислокации вследствие торможения на неоднородностях кристалла будут скапливаться вокруг зародышей. Их взаимодействие в местах скопления приведет к упрочнению материала (своего рода «самонаклепу»). Вокруг зародышей образуется запирающий слой дислокаций, препятствующий их дальнейшему движению. Логично предположить существование в первом приближении шарового слоя запирающих дислокаций с диаметром d_c . От соотношения величины d_c и линейных размеров образца d зависит степень релаксации напряжения. При $d > d_c$ напряжение вокруг зародыша релаксирует частично, и в таких образцах будет преобладать механизм блокировки зародышей. Если $d < d_c$, то дислокации будут выходить за пределы образца, не образуя запирающего слоя. В частности, исходный размер исследованного образца $\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{As}$ $d \sim 2$ mm [8], вероятно, превышал диаметр слоя запирающих дислокаций, и процесс роста в нем зародышей фазы

FM($B8_1$) при первом цикле исследований был затруднен, что породило широкий температурный гистерезис намагниченности (рис. 9). Если же образец хотя бы однажды охладить до FM($B8_1$)-состояния, то при переходе в такое состояние происходит скачкообразное изменение симметрии и удельного объема кристаллической решетки. Возникающие при этом механические напряжения приводят к разрушению образца на блоки, размеры которых, вероятно, приближаются или становятся меньше характерных размеров слоя запирающих дислокаций. В таких блоках действует фактор дислокационной разблокировки зародышей, поэтому при последующих циклах исследований фактор дислокационной блокировки зародышей FM($B8_1$)-фазы резко ослабляется или исчезает вовсе. Сказанное наглядно демонстрирует рис. 9,б, на котором $d_{cr} = 0.3 \text{ nm}$ соответствует, вероятно, диаметру d_c шарового слоя запирающих дислокаций. Очевидно, что приведенные выше рассуждения о механизмах virgin-эффекта справедливы для сплава $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ (рис. 7,8) и других подобных материалов (см., напр., [6]).

Заключение

Представленные в работе экспериментальные результаты свидетельствуют о возможной реализации в исследованных сплавах системы $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ (при соответствующих условиях) магнитных фазовых превращений, температурные ветви которых имеют разный характер при нагреве и охлаждении образцов. Теоретический анализ, учитывающий взаимодействие между магнитной и структурной подсистемами рассматриваемых сплавов, показал, что такое поведение связано со сближением и совмещением магнитного и структурного фазовых переходов, присущих исходному матричному соединению MnNiGe . Понимание природы наблюдаемых особенностей фазовых превращений и их корректный анализ, очевидно, важны для прогнозирования и оптимизации функциональных характеристик исследуемых сплавов.

Полученные в работе экспериментальные температурные зависимости намагниченности для быстро охлажденного сплава $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ выявили наличие virgin-эффекта при магнитоструктурном фазовом переходе PM(hex)–FM(orth). С учетом результатов рентгендифракционного анализа параметров решетки, сменяющихся при переходе фаз, этот феномен получил качественное объяснение в рамках развитых ранее представлений о процессах зародышеобразования при фазовых переходах 1-го рода между фазами, существенно различающимися симметрией и/или объемом кристаллической решетки.

1. *H. Fjellvag, A.F. Andresen, J. Magn. Magn. Mater.* **50**, 291 (1985).
2. *И.Ф. Грибанов, А.П. Сиваченко, В.И. Каменев, В.И. Митюк, Л.И. Медведева, Е.А. Дворников, Т.С. Сиваченко, ФТВД* **23**, № 3, 15 (2013).
3. *И.Ф. Грибанов, А.В. Головчан, В.Д. Запорожец, В.И. Каменев, Л.Д. Клищенко, В.В. Коледов, В.И. Митюк, А.П. Сиваченко, ФТВД* **28**, № 3, 13 (2018).

4. В.И. Вальков, А.В. Головчан, В.И. Коледов, В.И. Митюк, И.Ф. Грибанов, В.Д. Запорожец, Б.М. Тодрис, ФТВД **29**, № 3, 5 (2019).
5. В.И. Вальков, А.В. Головчан, В.В. Коледов, Б.М. Тодрис, В.И. Митюк, ФТТ **62**, 710 (2020).
6. D.T. Cam Thanh, E. Brück, O. Tegus, J.C.P. Klaasse, T.J. Gortenmulder, K.H.J. Buschow, J. Appl. Phys. **99**, 08Q107 (2006).
7. T. Jaworska-Gołąb, S. Baran, R. Duraj, M. Marzec, V. Dyakonov, A. Sivachenko, Yu. Tyvanchuk, H. Szymczak, A. Szytuła, J. Magn. Magn. Mater. **385**, 1 (2015).
8. Э.А. Завадский, В.И. Каменев, Е.П. Стефановский, А.Л. Сукстанский, ФТВД **4**, № 1, 5 (1994).
9. С.К. Асадов, Э.А. Завадский, В.И. Каменев, Е.П. Стефановский, А.Л. Сукстанский, Б.М. Тодрис, ФТТ **42**, 1649 (2000).
10. В.Г. Барьяхтар, И.М. Витебский, Д.А. Яблонский, ФТТ **19**, 347 (1977).
11. И.М. Каганова, А.Л. Ройтбурд, ФТТ **31**, № 4, 1 (1989).

I.F. Griбанov, V.V. Burkhovetskii, V.I. Val'kov,

A.V. Golovchan, V.D. Zaporozhets, V.I. Kamenev, T.S. Sivachenko

NON-TRIVIAL FEATURES OF MAGNETOSTRUCTURAL PHASE TRANSFORMATIONS IN MAGNETOCALORIC ALLOYS OF THE $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ ($0 < x < 0.25$) SYSTEM

The thermal dependences of magnetization are measured in slowly and rapidly cooled alloys of the $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ ($0 < x < 0.25$) system in magnetic field up to 1 T under pressure up to 14 kbar. It is found that non-trivial magnetic phase transformations occur in the tested alloys under certain conditions dependent of chromium concentration and thermal pre-history (pressure, magnetic field induction). The phase transformations are of order-disorder type with thermomagnetic branches differing with respect to the heating or the cooling of the branches. A theoretical explanation is presented within the frameworks of the model accounting for the interaction of the structural subsystem of the crystals and the magnetic one. In the rapidly-cooled $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$ alloy, a sharp decrease in the magnitude of thermal hysteresis in the course of magnetostructural phase transition between the paramagnetic state (PM) and ferromagnetic one (FM) after the first cycle of heating and cooling of the sample (virgin-effect) is found. A qualitative explanation of the phenomenon is suggested in the frameworks of the existing concepts of nucleation during the first order phase transitions between the phases differing in symmetry and/or the volume of the lattice.

Keywords: magnetic, structural and magnetostructural phase transitions, magnetocaloric effect, virgin-effect

Fig. 1. Comparison of experimental (a) and theoretical (\bar{b}) temperature dependences of magnetization in the field of $B = 0.97$ T in $Mn_{0.96}Cr_{0.04}NiGe$ ($m = \langle s \rangle / s$)

Fig. 2. Comparison of the experimental (a) and theoretical (\bar{b}) temperature dependences of magnetization in the field of $B = 0.97$ T in $Mn_{0.89}Cr_{0.11}NiGe$

Fig. 3. Temperature dependences of magnetization of slowly-cooled alloys of the $Mn_{1-x}Cr_xNiGe$ ($a - x = 0.18$, $\bar{b} - x = 0.25$) system recorded at the magnetic field of $B = 0.97$ T under varied pressure

Fig. 4. Experimental thermal dependences of the reversal magnetic susceptibility (a), relative content of orthorhombic phase evaluated by the intensity of X-ray diffraction maximum related to the phase (δ), and magnetization (σ) under ambient pressure in $\text{Mn}_{0.82}\text{Cr}_{0.18}\text{NiGe}$

Fig. 5. Temperature dependences of magnetization of slowly-cooled alloys of the $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NiGe}$ ($a - x = 0.18$, $\delta - x = 0.25$) system under varied magnetic field and ambient pressure

Fig. 6. Theoretical temperature dependences of magnetization in an alloy with $x = 0.18$ under ambient pressure and varied magnetic field

Fig. 7. Virgin-effect (a) in rapidly-cooled and theoretical (δ) temperature dependences of magnetization in the field of $B = 0.97$ T in $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$: curves 1, 2 – the first cycle of cooling-heating of the sample, curves 3, 4 – the second cycle

Fig. 8. A jump of the unit cell volume in rapidly-cooled $\text{Mn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{NiGe}$ in the course of magnetostructural transition PM(hex)–FM(orth) [7]: ■ – orthorhombic phase, ○ – hexagonal phase that is present in small amounts even at low temperatures

Fig. 9. Virgin-effect (a) and the related size effect (δ) in $\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{As}$ [8]: 1 – 4 – the same as in Fig. 7