

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.638.5

### НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНЫХ И МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ $Mn_{1-x}Co_xNiGe$ ( $0.05 \leq x \leq 0.4$ )

© 2022 г. В. И. Митюк<sup>a</sup>, Г. С. Римский<sup>a</sup>, В. И. Вальков<sup>b, \*</sup>, А. В. Головчан<sup>b</sup>,  
А. В. Маширов<sup>c</sup>, В. В. Коледов<sup>c</sup>

<sup>a</sup>ГО “НПЦ НАН Беларуси по материаловедению”, ул. П. Бровки, 19, Беларусь, 220072 Минск

<sup>b</sup>ГУ “Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина”, ул. Р. Люксембург, 72, Донецк, 283072 ДНР

<sup>c</sup>Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,  
ул. Моховая, 11, корп. 7, Москва, 125009 Россия

\*e-mail: valkov09@gmail.com

Поступила в редакцию 28.10.2021 г.

После доработки 12.12.2021 г.

Принята к публикации 22.12.2021 г.

Анализ экспериментальных результатов, полученных при исследовании магнитоупорядоченных и магнитокалорических свойств системы  $Mn_{1-x}Co_xNiGe$  ( $0.05 \leq x \leq 0.80$ ) позволил выделить ряд особенностей, одной из которых является появление необратимых спонтанных и индуцированных магнитным полем низкотемпературных переходов, сопровождающихся относительно резким увеличением намагниченности. Эти переходы наиболее отчетливо наблюдаются в области концентраций  $0.15 \leq x \leq 0.40$  при температурах, значительно более низких чем характерные температуры изоструктурных переходов 2-го рода из парамагнитного гексагонального в ферромагнитное гексагональное состояние. Основной целью настоящей работы является теоретический анализ низкотемпературных особенностей при учете наблюдаемых особенностей всего диапазона концентраций  $0.05 \leq x \leq 0.40$ . Феноменологическое описание экспериментальных результатов проведено на основе концепции мягкой моды для структурных переходов между гексагональной и ромбической кристаллическими структурами при использовании в гамильтониане Гейзенберга внутреннего ортогонального поля, действующего на ортогональную спиновую компоненту. В рамках приближения молекулярного поля для спиновой подсистемы и приближения смещенного гармонического осциллятора для структурной подсистемы получено, что в зависимости от соотношения между ортогональным полем и обменно-структурными вкладами, которые описывают взаимодействие спиновой и структурной подсистем, может реализоваться ряд особенностей сопоставимых с экспериментально наблюдаемыми случаями характерными для  $0.05 \leq x \leq 0.1$  и  $0.1 < x \leq 0.4$ .

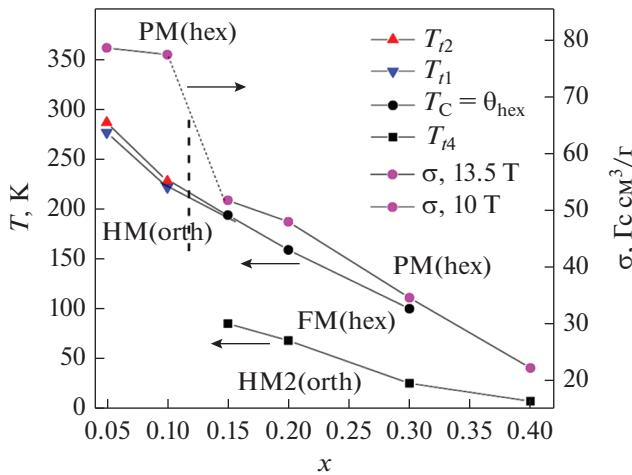
*Ключевые слова:* магнитоупорядоченные фазовые переходы, магнитокалорический эффект

DOI: 10.31857/S0015323022040088

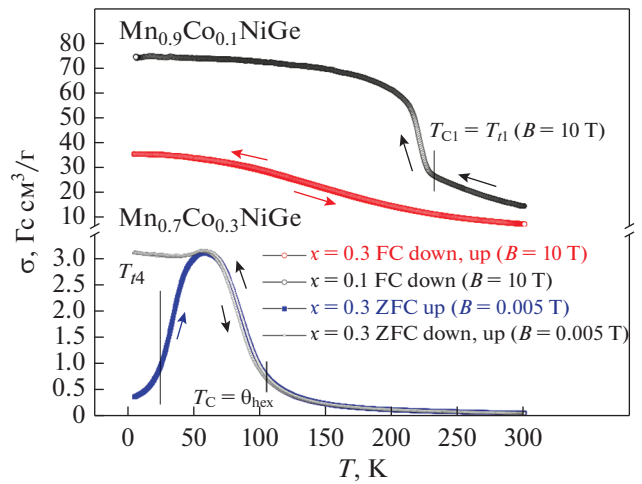
### ВВЕДЕНИЕ

Четырехкомпонентные твердые растворы германидов на основе  $MnNiGe-CrNiGe$  [1],  $MnNiGe-CoNiGe$  [2–4] при различных комбинациях замещений 3d-элементов активно исследуют в рамках поиска оптимальных магнитокалорических функциональных материалов. Это связано с наличием в этих системах структурных и магнитных фазовых переходов, сопровождающихся относительно большим магнитокалорическим эффектом (МКЭ). Структурный вклад возникает вследствие изменения кристаллической симметрии при структурном фазовом переходе 1-го рода из гексагональной (hex) структуры типа  $Ni_2In$  (группа симметрии  $R\bar{6}_3/mmc$ ) в ромбическую (orth) решетку типа  $TiNiSi$  (группа симметрии  $P_{nma}$ ). Магнитный вклад воз-

никает вследствие изменения магнитной симметрии при возникновении магнитного порядка. Как правило, магнитоупорядоченному ферромагнитному (FM) или геликоидальному (HM) состояниям соответствует ромбическая решетка  $TiNiSi$ . Магнитнеупорядоченное парамагнитное (PM) состояние может стабилизироваться как в ромбической  $TiNiSi$ , так и в гексагональной  $Ni_2In$  решетках. В последнем случае магнитное разупорядочение может реализоваться как магнитоупорядоченный переход 1-го рода FM/HM(orth)  $\leftrightarrow$   $\leftrightarrow$  PM(hex) и изменение магнитного поля вблизи температуры перехода приводит к максимальному МКЭ. Это обусловлено тем, что понижение магнитной симметрии при возникновении магнитного порядка сопровождается понижением кристаллографической симметрии и, напротив, повышение



**Рис. 1.**  $T$ - $x$ ,  $\sigma$ - $x$  диаграммы системы  $Mn_{1-x}Co_xNiGe$ .  $T_{11}$ ,  $T_{12}$ ,  $T_{14}$  – температуры лабильности PM(hex), HM1(orth) и HM2(orth) состояний; HM1, HM2 – высокотемпературные, низкотемпературные гелимагнитные структуры с ромбической решеткой; переход при  $T_{14}$  можно наблюдать при нагреве после охлаждения образца в поле  $B = 0$  (режиме ZFCdown).



**Рис. 2.** Температурные зависимости намагниченности, демонстрирующие магнитоструктурные и изоструктурные переходы в системе  $Mn_{1-x}Co_xNiGe$  в сильном и слабом магнитном поле.

магнитной симметрии при исчезновении магнитного порядка происходит на фоне повышения структурной симметрии.

В системе  $Mn_{1-x}Co_xNiGe$  при  $0.05 \leq x \leq 0.1$  магнитное упорядочение является результатом магнитоструктурных переходов 1-го рода HM(orth)  $\leftrightarrow$  PM(hex). Кроме упомянутого выше, к основным особенностям магнитоструктурных свойств исследуемой системы можно отнести следующее

1. Отсутствие самостоятельно существующего высокотемпературного парамагнитного структурного перехода PM(orth)  $\leftrightarrow$  PM(hex) (рис. 1).

2. Изменение характера магнитного разупорядочения от фазовых переходов 1-го рода PM(hex)-HM1(orth), сопровождающихся температурным гистерезисом  $\Delta = T_{12} - T_{11}$  и резким увеличением намагниченности насыщения (рис. 2) до безгистерезисных фазовых переходов 2-го рода PM(hex)-FM(hex) с плавным изменением намагниченности [3] (см. рис. 2) при температуре Кюри  $T_C = \Theta_{hex}$ , которое происходит при увеличении концентрации  $x$  от 0.1 до  $\geq 0.15$ .

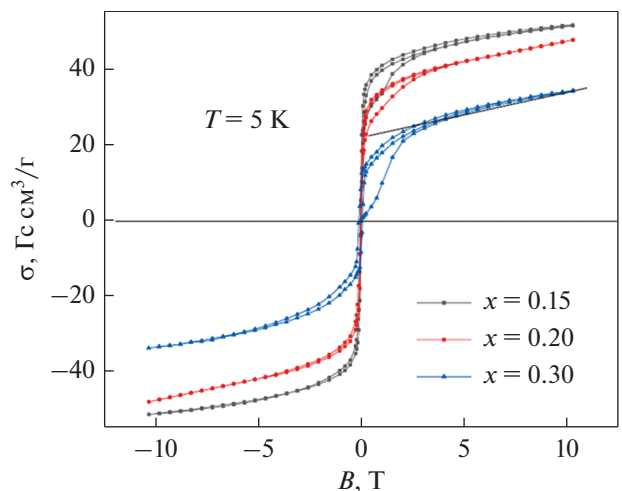
3. Уменьшение намагниченности насыщения спиновой системы в относительно узком диапазоне  $0.1 \leq x \leq 0.15$  концентраций Co и изменение типа и характера стабилизации магнитного порядка (см. рис. 1, 2). Магнитные фазовые переходы, сопровождающие установление ферромагнетизма (FM) при  $T_C$ , становятся плавными безгистерезисными изоструктурными переходами 2-го рода FM(hex)  $\leftrightarrow$  PM(hex) (см. рис. 2).

4. Чувствительность температурных зависимостей намагниченности  $\sigma(T)$  к режимам ZFC, FC

образцов с  $0.15 \leq x \leq 0.8$  в слабых магнитных полях, рис. 2.

5. Существование низкотемпературных ( $T = 5$  K) необратимо индуцированных магнитным полем переходов в сильных магнитных полях ( $0.15 \leq x \leq 0.8$ ), сопровождающихся увеличением намагниченности насыщения (рис. 3).

На рис. 2 зависимости для  $x = 0.1$  FC down ( $B = 10$  Тл) и для  $x = 0.3$  ZFC up ( $B = 0.005$  Тл) соответствуют магнитоструктурным переходам 1-го рода PM(hex)  $\rightarrow$  HM1(orth) и HM2(orth)  $\rightarrow$  FM(hex). Все остальные зависимости соответствуют изоструктурному поведению намагниченности в сильном и слабом магнитных полях. HM1(orth) для  $x = 0.1$  в поле 10 Тл близко к ферромагнитному



**Рис. 3.** Полевые зависимости намагниченности, демонстрирующие необратимые индуцированные магнитным полем переходы [3] в области гелиевых температур.

состоянию FM(orth), поэтому в поле 10 Тл магнито-структурный переход 1-го рода  $PM(hex) \rightarrow NM1(orth)$  трансформируется в переход 1-го рода  $PM(hex) \rightarrow FM(orth)$ .

В настоящей работе предложена модель магнито-структурных переходов, учитывающая основные особенности магнитных и структурных свойств системы  $Mn_{1-x}Co_xNiGe$ .

### АНАЛИЗ МАГНИТОСТРУКТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ В СИСТЕМЕ $Mn_{1-x}Co_xNiGe$

При теоретическом анализе особенностей экспериментальных результатов исходим из следующих предположений:

совмещение магнитного и структурного переходов для образцов с  $x < 0.15$  напрямую связано с характером фазовых переходов порядок–беспорядок;

существенное уменьшение намагниченности насыщения спиновой системы за пределами диапазона  $0.05 \leq x \leq 0.1$  обусловлено не только уменьшением концентрации Mn, но и различием в ее формировании в ромбическом и гексагональном состояниях;

изменения намагниченности при температуре  $T_{i4}$  при нагреве предварительно охлажденных в режиме ZFC образцов, соответствуют магнито-структурным переходам 1-го рода  $NM2(orth) \rightarrow FM(hex)$ . Геликоидальные структуры NM1, NM2 при этом могут совпадать или отличаться.

При описании структурных переходов будем опираться на модель структурных переходов типа смещения, в которой используется концепция замораживания локальных оптических колебаний ионов Ni, соответствующих размягчению  $z$ -компоненты мягкой локальной моды  $Q_{nz}$  для Ni [1, 4]. Согласно [1, 4], термодинамический потенциал (ТП) структурноупругой системы имеет вид:

$$\begin{aligned} \Omega_Q \equiv \Omega(Q_0, \sigma) = & \frac{N_0}{2} V_0 (Q_0^2 + \sigma) + \\ & + \frac{N_0}{4} (\gamma Q_0^4 + 6Q_0^2 \sigma + 3\sigma^2) + \frac{N_0}{6} \Gamma \times \\ & \times (Q_0^6 + 15Q_0^4 \sigma + 45Q_0^2 \sigma^2 + 15\sigma^3) - \frac{1}{2} N_0 Q_0^2 V_0 \times \\ & \times (1 + L_1 e_1 + L_2 e_2) - T \frac{k_B}{2} N_0 \ln \sigma + \frac{1}{2} e_1^2 / \kappa_1 + \\ & + \frac{1}{2} (e_2)^2 / \kappa_2 + P e_1 - T (\alpha e_1 / \kappa_1). \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $Q_0 = \langle Q_n \rangle$  – среднее тепловое значение локальной нормальной координаты мягкой моды  $Q_n$ , вычислено в приближении смещенного гармонического осциллятора [5] и описывает замороженное коллективное смещение ионов  $Ni_1, Ni_2 \langle U_{nz}^{Nil,2} \rangle$  в  $n$ -той элементарной ячейке [1] при струк-

турном переходе  $PM(hex) \leftrightarrow PM(orth)$ . Данный переход сопровождается изменением симметрии  $P6_3/mmc(Q_0 = 0) \leftrightarrow Pnma(Q_0 \neq 0)$ ;  $Q_0$  – является параметром структурного порядка;  $\sigma = \langle [Q_n - \langle Q_n \rangle]^2 \rangle$  – дисперсия;  $N_0$  – число исходных гексагональных элементарных ячеек в единице объема. Зависимость фурье-компоненты парного взаимодействия между мягкими модами различных ячеек  $v_0(e_1, e_2) = \sum_n v_{nn'} = v_0 (1 + L_1 e_1 + L_2 e_2)$  от объемных ( $e_1$ ) и ромбических ( $e_2$ ) деформаций учитывает связь фононной подсистемы со статическими деформациями кристалла.

Для описания спиновой подсистемы, допускающей гелимагнитное упорядочение с волновым вектором магнитной структуры  $\mathbf{q} = [0, 0, q_a]$  и изменение магнитного момента насыщения при постоянном значении спина  $S = 3/2$ , используем модельный гамильтониан [3]:

$$\hat{H}(s) = - \sum_{nk, n'k'} J_{nn'}^{kk'} \hat{s}_n^k \hat{s}_{n'}^{k'} - 2\mu_B \mathbf{H}_0 \sum_{ni} \hat{s}_n^k - \sum_{ni} \mathbf{O}_n^k \hat{s}_n^k, \quad (2)$$

где  $\hat{s}_n^k$  – оператор спина  $k$ -го атома в  $n$ -й элементарной гексагональной ячейке;  $J_{nn'}^{kk'} = J(\Delta \mathbf{R}_{nn'}^{kk'})$  – соответствующие интегралы обменного взаимодействия между магнитоактивными атомами на расстоянии  $\Delta \mathbf{R}_{nn'}^{kk'} = \Delta a_{nn'} + \Delta r_{nn'}^{kk'} + \Delta U_{nn'}^{kk'}(Q_0)$ ;  $\Sigma_n = N_0$ ,  $\Sigma_{n,k} = N$  – число элементарных ячеек и число магнитоактивных атомов (Mn) в единице объема;  $\mathbf{O}_n^k = \mathbf{w}_n^k O$ ,  $\mathbf{H}_0 = [0, 0, H_0]$  – векторы внутреннего пространственно-периодического и внешнего однородного магнитных полей,  $\mu_B$  – магнетон Бора;  $\mathbf{w}_n^k$  – единичный вектор, определяющий направление пространственно-периодического поля  $\mathbf{O}_n^k$  с модулем  $O$ , определяется выражением:

$$\mathbf{w}_n^k = [\sin(\mathbf{qR}_n^k), -\cos(\mathbf{qR}_n^k), 0]. \quad (3)$$

В приближении среднего поля (2) можно привести к виду  $\hat{H}_h(s)$  [3]:

$$\hat{H}_h(s) = - \sum_{nk} \Delta_n^k \hat{s}_n^k; \quad (4a)$$

$$\begin{aligned} \Delta_n^k = \mathbf{h}_n^k + \mathbf{O}_n^k = \Delta \mathbf{V}_n^k & \equiv \left| \left( \mathbf{h}_n^k + \mathbf{O}_n^k \right) \right| \mathbf{V}_n^k \equiv \\ & \equiv \left( \sqrt{h^2 + O^2} \right) \mathbf{V}_n^k; \quad \mathbf{h}_n^k = h \mathbf{u}_n^k. \end{aligned} \quad (4b)$$

При  $\mathbf{O}_n^k \mathbf{h}_n^k = (\mathbf{w}_n^k \mathbf{u}_n^k) O h = 0$ , где  $\mathbf{w}_n^k, \mathbf{u}_n^k$  – единичные векторы;  $O \equiv O(x, Q_0)$ ;  $\mathbf{V}_n^k$  – единичный вектор в направлении двухкомпонентного среднего поля  $\Delta_n^k$ . Согласно [4], для используемых  $\hat{H}(s), \hat{H}_h(s)$ :

$$h = 2 \left[ J(q_a) - \Delta J \cos^2(\vartheta) \right] s y + 2\mu_B H_0 \cos(\theta). \quad (5)$$

Тогда термодинамический потенциал спиновой системы имеет вид:

$$\Omega_s \equiv \Omega_s(y) = Nshy^2 - NK_B T \ln z(X); \quad (6)$$

$$X = \frac{\sqrt{(hs)^2 + s^2 O^2}}{k_B T}; \quad (7)$$

$$z(X) = \left[ sh(1 + (2s)^{-1})X \right] / sh \left[ (2s)^{-1} X \right];$$

$$J(q_a) \approx J_0 + J_1 \cos \Psi + J_2 \cos 2\Psi; \quad (8a)$$

$$J(0) \approx J_0 + J_1 + J_2, \quad \Delta J \equiv J(q_a) - J(0). \quad (8б)$$

Здесь  $y = m/s \leq 1$ ,  $m = \langle \hat{\mathbf{s}}_n^k \mathbf{u}_n^k \rangle \equiv \langle \hat{\mathbf{m}}_n^k \rangle_h$  – среднее значение проекции спина  $\hat{\mathbf{m}}_n^k$  на направление локальной оси квантования  $\mathbf{u}_n^k = [\cos(\mathbf{q}\mathbf{R}_n^k) \sin(\vartheta), \sin(\mathbf{q}\mathbf{R}_n^k) \sin(\vartheta), \cos(\vartheta)]$ , вычисленное в приближении среднего поля  $\Psi = q_a c_{\text{hex}}/2$ ,  $2\Psi = q_a c_{\text{hex}}$  – параметры геликоидальной структуры, описываемой волновым вектором  $q_a$ ; оптимальные значения этих параметров определяются из уравнения  $\partial J(q)/\partial q = 0$ , конкурирующими решениями которого при  $J_1 \equiv J_1(Q_0, e_1) > 0$ ,  $J_2 \equiv J_2(Q_0, e_1) < 0$  будут только геликоидальное (при  $\cos \Psi = J_1(Q_0, e_1)/4|J_2(Q_0, e_1)| = \delta(Q_0, e_1) < 1$ ) с более высоким значением величины  $J(q)$  и ферромагнитное (при  $\Psi = 0$ ) с более низким значением величины  $J(0)$  [3],  $\vartheta$  – угол между направлением локальной оси квантования  $\mathbf{h}_n^k = h\mathbf{u}_n^k$  (обменного поля) и направлением внешнего поля  $\mathbf{H}_0$ ;  $k_B$  – постоянная Больцмана.  $J_0 \equiv J_0(Q_0, e_1)$  – обменные интегралы между атомами Mn внутри слоев, перпендикулярных направлению волнового вектора  $\mathbf{q}$ ;  $J_1 \equiv J_1(Q_0, e_1)$  и  $J_2 \equiv J_2(Q_0, e_1)$  – обменные интегралы между атомами Mn, которые находятся в ближайших и следующих за ближайшими слоями на расстояниях  $c_{\text{hex}}/2$  и  $c_{\text{hex}}$  ( $c_{\text{hex}}$  – параметр гексагональной ячейки вдоль направления волнового вектора  $\mathbf{q}$ ).

Для каждого из сплавов системы  $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{NiGe}$  и набора аналитических выражений для величин  $\cos \Psi$ ,  $\cos \vartheta \equiv \varepsilon, e_1, e_2, \sigma$ , полученных из решения уравнений  $\partial J(q)/\partial q = 0$ ,  $\partial \Omega/\partial \vartheta = 0$ ,  $\partial \Omega/\partial e_1 = 0$ ,  $\partial \Omega/\partial e_2 = 0$ ,  $\partial \Omega/\partial \sigma = 0$  ( $\Omega = \Omega_Q + \Omega_s$ ) для равновесных значений параметров структурного и магнитного порядков  $\partial \Omega/\partial Q_0 = 0$ ,  $\partial(\Omega)/\partial y = 0$ , приводятся к виду соответственно:

$$-y^2 (\partial h_m / \partial Q_0) + (\partial \Omega(Q_0, \sigma) / \partial Q_0) = 0; \quad (9a)$$

$$y - B_s(X) \frac{(2a/a_3)h_m y + 2\mu_0 H_0 \varepsilon}{\sqrt{((2a/a_3)h_m y + 2\mu_0 s H_0 \varepsilon)^2 + s^2 O^2}} = 0. \quad (9б)$$

Здесь  $B_s(X)$  – функция Бриллюэна:

$$B_s(X) = \left( \frac{1}{2s+1} \right) \text{cth} \frac{1}{2s+1} X - \left( \frac{1}{2s} \right) \text{cth} \frac{1}{2s} X; \quad (10)$$

$$X = \left[ \sqrt{((2a/a_3)h_m y + 2\mu_0 s H_0 \varepsilon)^2 + s^2 O^2} \right] / k_B T; \quad (11)$$

$$ah_m = NJ_{00} (J(q)/J_{00} - \Delta J(q_a)\varepsilon^2/J_{00})s^2;$$

$$a = NJ_{00}s^2 = (3/2)s^2 a_3 T_0/s(s+1);$$

$$a_2 = N_0 k_B = 2(1-x)a_3, \quad a_3 = Nk_B, \quad \varepsilon = \cos(\vartheta).$$

Зависимость обменных интегралов от параметров структурного порядка  $Q_0$  и объемных деформаций  $e_1$  определяет связь между спиновой и магнитоупругой решеточной подсистемами:

$$\frac{J(q_a)}{J_{00}} = \left[ r_{AF} + Q_0^2 (\lambda_{AF} + \lambda_{1AF} e_1) 2 + 2\lambda Q_0^4 \right]; \quad (12)$$

$$\frac{\Delta J(q_a)}{J_{00}} = \left[ 1 + 2Q_0^2 (\lambda_{20} + \lambda_{21} e_1) \right] \times 2z (\cos \Psi - 1) \times (2\delta(Q_0) - \cos \Psi - 1); \quad (13)$$

$$r_{AF} = 1 + z \left[ 4\delta(Q_0) \cos \Psi - 2 \cos^2 \Psi + 1 \right]; \quad (14)$$

$$\lambda_{AF} = \lambda_{00} + z\lambda_{20} \left[ 4\delta(Q_0) \cos \Psi - 2 \cos^2 \Psi + 1 \right]; \quad (15)$$

$$\lambda_{1AF} = \lambda_{01} + z\lambda_{21} \left[ 4\delta(Q_0) \cos \Psi - 2 \cos^2 \Psi + 1 \right]; \quad (16)$$

$$J_{00} = J_0(Q_0 = 0, e_1 = 0) = (2/3)T_0 k_B/s(s+1); \quad (17)$$

$$\delta(Q_0) = R - A Q_0^2 + B Q_0^4. \quad (18)$$

Первые два уравнения  $\partial J(q)/\partial q = 0$ ,  $\partial \Omega/\partial \vartheta = 0$  определяют условия существования гелимагнитной структуры вне зависимости от внешнего магнитного поля (19a) и во внешнем магнитном поле  $\mathbf{H}_0 = [0, 0, H_0]$  (19б)

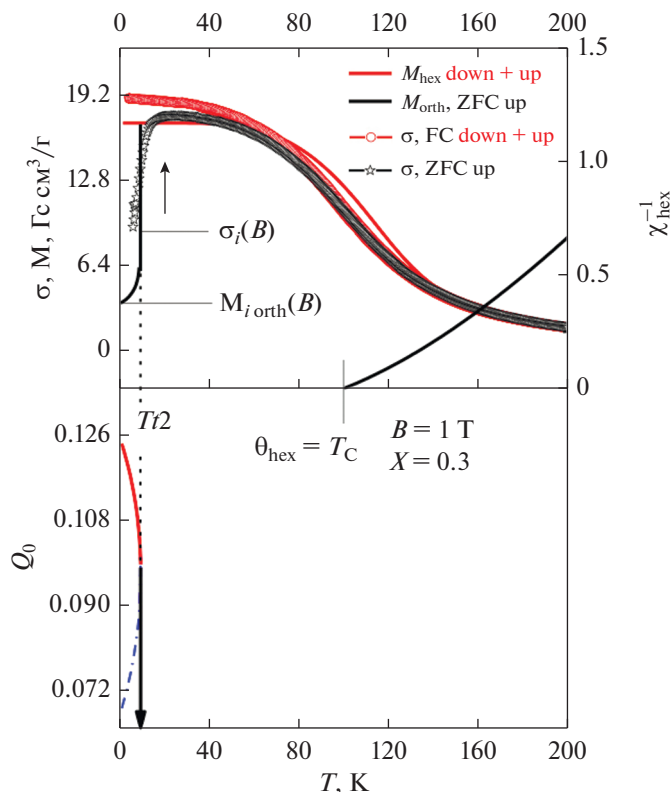
$$\cos \Psi = \begin{cases} \delta(Q_0) & \text{при } |\delta(Q_0)| < 1 \\ 1 & \text{в противном случае} \end{cases}, \quad (19a)$$

$$\cos \vartheta =$$

$$= \begin{cases} \frac{2H_0\mu_0}{(J(q_a) - J(0))y} & \text{при } |\delta(Q_0)| < 1 \\ \frac{2H_0\mu_0}{(J(q_a) - J(0))y} & \text{при } \left| \frac{2H_0\mu_0}{(J(q_a) - J(0))y} \right| < 1. \\ 1 & \text{в противном случае} \end{cases} \quad (19б)$$

### АНАЛИЗ РЕШЕНИЙ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ

Решения уравнений (9) определяют температурные зависимости параметров структурного  $Q_0$  и магнитного  $y$  порядков, которые позволяют



**Рис. 4.** Совмещенные экспериментальные ( $\sigma$ -символы) и теоретические ( $M$ ,  $\chi^{-1}$ ,  $Q_0$ -линии) магнитные характеристики применительно к образцу с  $x = 0.3$ .  $\sigma_i(B)$ ,  $M_{i\text{orth}}(B)$  соответствует намагниченности геликоидального ромбического состояния в магнитном поле  $B$ .

получить экспериментально измеряемые зависимости обратной парамагнитной восприимчивости  $\chi^{-1}(T) \equiv \chi^{-1}(Q_0(T), T)$  [3] и намагниченности  $M(T)$  [3]:

$$M(T) = M_0(x) \varepsilon(y(T), Q_0(T), H_0) y(T), \quad (20)$$

где  $M_0(x)$  – намагниченность насыщения в модели локализованных спинов Мп для образца с заданным числом  $x$  и спином  $s = 3/2$ . Согласно [3], выражение для  $M_0(x)$  имеет вид:

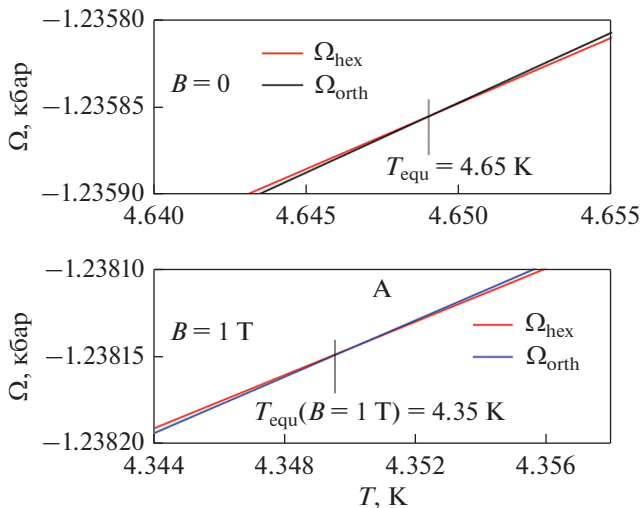
$$\begin{aligned} M_0(x) &= (1-x)2s\mu/A(x) = \\ &= 1.116906s \times 10\,000 \times (1-x)/A. \end{aligned} \quad (21)$$

Здесь  $A$  – атомный вес одной формульной единицы сплава.

Согласно [3], анализ решений (9) показал, что когда парные межъядерные структурные и магнитоструктурные взаимодействия достаточно велики ( $v_0 \geq 43$ ) и ( $\lambda_{AF} \geq 68$ ), а  $Os/k_B \leq 382$ , температурные зависимости параметров структурного и магнитного порядков описывают магнитоструктурные переходы 1-го рода  $\text{PM}(\text{hex}) \leftrightarrow \text{NM}(\text{orth})$ , характерные для  $x < 0.15$ . Скачкообразное появление (исчезновение) намагниченности при этом проис-

ходит при температурах  $T_{i1}(T_{i2})$ , совпадающих с температурами появления (исчезновения) параметра структурного порядка  $Q_0$ . При этом намагниченность насыщения в сильном магнитном поле в ромбическом состоянии приближается к соответствующему максимуму  $M_0$  (см. рис. 1, 2) и значительно превосходит расчетную величину  $M(T=0)$  в гексагональной фазе. Менее исследованными в работе [3] оказались случаи, когда межъядерные структурные и магнитоструктурные взаимодействия уменьшаются ( $v_0 \leq 38$ ) и ( $\lambda_{AF} \leq 5.6$ ), а модуль ортогонального поля увеличивается ( $Os/k_B > 485$ ). Эти случаи характерны для образцов с  $x \geq 0.15$ , в которых упорядочение в ферромагнитное состояние реализуется как изоструктурный переход 2-го рода  $\text{FM}(\text{hex}) \leftrightarrow \text{PM}(\text{hex})$  при температуре Кюри  $T_C$ , совпадающей с парамагнитной температурой  $\theta_{\text{hex}}$  (рис. 4). В рамках рассматриваемого подхода для этого случая удастся объяснить низкотемпературное поведение намагниченности в режимах ZFC, FC на рис. 4 и 5.

Согласно модели, ромбическое состояние при  $T > 0$  является метастабильным, однако при понижении температуры в режиме ZFC до  $T \leq T_{\text{equ}}(B=0)$  энергия ромбического состояния  $\Omega_{\text{orth}}, |Q_0| > 0$  становится ниже энергии гексагонального состо-



**Рис. 5.** Влияние магнитного поля на изменение энергии ромбического ( $Q_0 > 0$ ) и гексагонального ( $Q_0 = 0$ ) состояний при понижении температуры.

яния  $\Omega_{\text{hex}}$ ,  $Q_0 = 0$  (рис. 5) и возможен переход в ромбическую фазу с относительно малой намагниченностью  $M_{\text{orth}} \ll M_{\text{hex}}$ . Повышение температуры до температуры лабильности ромбического состояния  $T_4$  приводит к скачкообразному магнитоструктурному переходу  $\text{NM}(\text{orth}) \rightarrow \text{FM}(\text{hex})$  (рис. 4) в гексагональное высокомагнитное состояние с последующим его исчезновением при температуре  $T_C = \theta_{\text{hex}}$  в результате плавного изоструктурного перехода  $\text{FM}(\text{hex}) \leftrightarrow \text{PM}(\text{hex})$ . При понижении температуры в магнитном поле (в режиме FC) переход в ромбическое состояние может не произойти, поскольку с ростом магнитного поля температура  $T_{\text{equ}}(B)$  может значительно понизиться (см. рис. 5) вплоть до температуры ниже гелиевых. Эта ситуация может лежать в основе понимания механизмов особой чувствительности к эффектам ZFC, FC измерений в слабых полях, наблюдаемых в образцах с  $x < 0.1$ .

В заключение отметим, что предварительный анализ на основе модели позволил объяснить необратимые “скачки” намагниченности (см. рис. 3) при 5 К как необратимые индуцированные магнитным полем магнитоструктурные переходы 1-го рода  $\text{NM}(\text{orth}) \rightarrow \text{FM}(\text{orth}) \rightarrow \text{FM}(\text{hex})$ . Согласно теории, эти переходы сопровождаются увеличением намагниченности насыщения FM фазы от  $M_{\text{orth}}(Q_0, B)$  до  $M_{\text{hex}}(0, B) > M_{\text{orth}}(Q_0, B)$ . Разница между  $M_{\text{orth}}(Q_0, B)$  и  $M_{\text{hex}}(0, B)$  обусловлена присутствием ортогонального поля  $O$ . Из уравнения (9b) легко видеть, что при  $O = 0$  имеем  $T \rightarrow 0$ ,

$u \rightarrow 1$  вне зависимости от величины параметра  $Q_0$  и поэтому, согласно (20), намагниченность насыщения гексагонального и ромбического состояний будет одинакова.

Явление необратимости переходов  $M_{\text{orth}}(Q_0, B) \rightarrow M_{\text{hex}}(0, B)$  (сохранение индуцированного состояния  $M_{\text{hex}}(0, B)$  при уменьшении поля вплоть до перемагничивания) при 5 К можно объяснить отсутствием температуры лабильности  $T_3$  состояния FM (hex). Действительно, согласно рис. 4, при 5 К система находится в области температурного гистерезиса,  $\Delta T(B) = T_{i4}(B) - T_{i3}(B)$  магнитоструктурных переходов  $\text{NM}(\text{orth}) \rightarrow \text{FM}(\text{orth}) \rightarrow \text{FM}(\text{hex})$ . При этом согласно рис. 4 при  $B = 0$  температура  $T_{\text{equ}}(B)$ , сопоставляемая с температурой лабильности  $T_{i1}(B)$  (исчезновения состояния FM(hex)), остается ниже  $5 \text{ K} < T_{i4}(0) < \theta_{\text{hex}}$ . Поэтому при перемагничивании конечное индуцированное магнитное состояние (FM(hex)) сохраняет устойчивость, как в отношении низкотемпературного  $\text{FM}(\text{hex}) \rightarrow \text{NM}(\text{orth})$ , так и высокотемпературного  $\text{FM}(\text{hex}) \rightarrow \text{PM}(\text{hex})$ -переходов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке БРФФИ и РФФИ в рамках научного проекта № T20P-204 и № 20-58-00059 соответственно.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вальков В.И., Головчан А.В., Коледов В.В., Тодрис Б.М., Митюк В.И. Скачкообразные процессы магнитного разупорядочения, стимулированные магнитным полем в системах со структурной неустойчивостью // ФТТ. 2020. Т. 62. С. 710–718.
2. Liu E.K., Zhang H.G., Xu G.Z., Zhang X.M., Ma R.S., Wang W.H., Chen J.L., Zhang H.W., Wu G.H., Feng L., Zhang X.X. Giant magnetocaloric effect in isostructural MnNiGe–CoNiGe system by establishing a Curie-temperature window // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. P. 122405.
3. Митюк В.И., Римский Г.С., Янушкевич К.И., Коледов В.В., Маширов А.В., Вальков В.И., Головчан А.В., Ковалев О.Е. Магнито-структурные особенности фазовых переходов в системе  $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{NiGe}$ . Часть 1. Экспериментальные результаты // ФТТ. 2021. Т. 63. № 12. С. 2073–2081.
4. Митюк В.И., Римский Г.С., Коледов В.В., Маширов А.В., Вальков В.И., Головчан А.В., Ковалев О.Е. Магнитоструктурные особенности фазовых переходов в системе  $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{NiGe}$ . Часть 2. Анализ // ФТТ. 2021. Т. 63. № 12. С. 2082–2095.
5. Близиц Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки. М.: Мир, 1975. 398 с.