

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.638.5

ОБЗОР СОВРЕМЕННЫХ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

© 2022 г. В. В. Соколовский^{а, *}, О. Н. Мирошкина^{а, b}, В. Д. Бучельников^а

^аЧелябинский государственный университет, ул. Бр. Кашириных, 129, Челябинск, 454001 Россия

^bУниверситет Дуйсбурга-Эссена, ул. Лотаритрассе, 1-21, Дуйсбург, 47057 Германия

*e-mail: vsokolovsky84@mail.ru

Поступила в редакцию 28.10.2021 г.

После доработки 13.12.2021 г.

Принята к публикации 22.12.2021 г.

На протяжении четверти века с момента открытия гигантского магнитокалорического эффекта (МКЭ) мировое научное сообщество уделяет большое внимание всесторонним исследованиям магнитоупорядоченных соединений, обладающих магнитоструктурным фазовым превращением I рода. Интерес к исследованиям обусловлен как потенциальной возможностью применения МКЭ в технологии магнитного охлаждения, так и необходимостью обеспечить более глубокое понимание фундаментальных представлений о проблемах и механизмах, лежащих в основе магнитоструктурного перехода. Данный обзор охватывает термодинамические основы МКЭ, сравнительный анализ магнитокалорических материалов с магнитоструктурными фазовыми переходами, а также освещает феноменологические и микроскопические модели предсказания магнитокалорических свойств, разработанные мировым научным сообществом за последние 20 лет.

Ключевые слова: магнитокалорический эффект, магнитоструктурный фазовый переход, феноменологический подход, метод модельных гамильтонианов, метод Монте-Карло

DOI: 10.31857/S0015323022040118

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день большое внимание как научного сообщества, так и индустрии уделяется технологии магнитного охлаждения, в которой в качестве хладагента вместо газа используются твердотельные материалы. Основным требованием к таким материалам является способность продемонстрировать магнитокалорический эффект (МКЭ), заключающийся в изменении температуры магнитного вещества при изменении внешнего магнитного поля, воздействующего на него в адиабатических условиях [1].

Интерес к технологии магнитного охлаждения вызван ее высокой энергетической эффективностью и экологичностью. Компрессорная технология, запатентованная в середине XIX века, стала значительным технологическим прорывом и на протяжении более 100 лет показывала свою надежность. Однако в период ее открытия экологическим вопросам уделяли мало внимания, и проблемы разрушения озонового слоя и глобального потепления не стояли так остро. Сегодня компрессорное охлаждение уже не отвечает требованиям экологии, и развитие технологии магнитного охлаждения выходит на первый план [2]. Новый виток в развитии магнитного охлаждения

связан с открытием в 1997 г. так называемого гигантского МКЭ [3] и задачи, направленные на улучшение эффективности магнитного охлаждения, стали представлять чрезвычайный интерес для научного мирового сообщества. Последовавшее за этим открытие магнитных материалов с МКЭ при комнатных температурах способствовало еще большему усилению внимания и послужило толчком к разработке новых прототипов магнитных охлаждающих устройств [1, 4–21].

Однако такие холодильные установки до сих пор не вышли в массовое производство по ряду серьезных причин. Чтобы устройство магнитного охлаждения было эффективным и способно было отводить требуемое количество теплоты, материал должен демонстрировать большую величину МКЭ. Материалы с фазовым переходом II рода не отвечают этому требованию, т.к. величина МКЭ в таких материалах мала. В отличие от них материалы с фазовым переходом I рода демонстрируют большой МКЭ, достаточный для применения в магнитных холодильниках. Однако в этом случае возникает другое серьезное препятствие – гистерезис [14, 17, 22]. Дело в том, что большой МКЭ наблюдается после одного цикла “нагрев–охлаждение”, тогда как он значительно ослабевает по-

сле нескольких таких циклов [23–27] из-за гистерезиса. В результате, наличие гистерезиса приводит к деградации материала, и он становится непригодным для использования в качестве хладагента. Таким образом, поиск материалов, подходящих для использования в технологии магнитного охлаждения, а также синтез таких материалов является одной из наиболее важных задач современных фундаментальных и прикладных наук.

Наравне с экспериментальными исследованиями магнитных и магнитокалорических свойств, микроскопическое понимание магнетизма, основных свойств и электронной структуры магнитокалорических материалов в рамках фундаментальных исследований также представляет огромную важность для успешного развития технологии магнитного охлаждения. На сегодняшний день в мировой научной печати можно найти огромное количество публикаций, посвященных теоретическим исследованиям сплавов различного состава в рамках макро- и микроскопического подходов (например, см. [10, 28–31]). Разрабатываемые модели позволяют без проведения сложных и дорогостоящих экспериментов предсказать поведение потенциальных хладагентов и исследовать их магнитокалорические характеристики.

Настоящий обзор освещает феноменологические и микроскопические модели для предсказания свойств магнитокалорических материалов, разработанные мировым научным сообществом за последние 20 лет. Среди феноменологических моделей рассматриваются модели Бина–Родбелла, Ландау (в том числе для систем с зонным метамагнетизмом), Малыгина, а также обменно-стрикционная модель. Микроскопические модели обсуждаются на примере моделей Гейзенберга, Поттса–Блюма–Эмери–Гриффитса, Блюма–Капела и Изинга. Рассматриваемые подходы позволяют промоделировать магнитные, структурные и магнитоструктурные переходы в магнитокалорических материалах, наиболее популярные из которых рассмотрены в разделе “Сплавы с большим МКЭ”.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МКЭ

Рассмотрим теоретические аспекты МКЭ. Под МКЭ принято понимать изотермическое изменение магнитной части энтропии ΔS_{mag} (или полной энтропии ΔS) и адиабатическое изменение температуры ΔT_{ad} при изменении напряженности магнитного поля $\mu_0 H$, где μ_0 – магнитная проницаемость вакуума. Величину ΔT_{ad} можно непосредственно измерить прямыми методами с помощью термпары, используя контактный способ измерения, а также оценить теоретически из температурных данных теплоемкости в отсутствие и при наличии магнитного поля. Величину

ΔS_{mag} рассчитывают из полевых зависимостей намагниченности либо температурных зависимостей теплоемкостей в различных магнитных полях.

Как известно, полная энтропия (ΔS) магнитного материала включает в себя три слагаемых, связанных с магнитным упорядочением (S_{mag}), решеточными колебаниями (S_{lat}) и электронной подсистемой (S_{el}):

$$S(T, \mu_0 H) = S_{\text{mag}}(T, \mu_0 H) + S_{\text{lat}}(T, \mu_0 H) + S_{\text{el}}(T, \mu_0 H). \quad (1)$$

Обычно вклад электронной системы S_{el} несколько меньше по сравнению с остальными двумя, и в некоторых случаях им можно пренебречь. Примером могут служить сплавы Гейслера, в которых в зависимости от химического состава преимущественную роль может играть как решеточный [32], так и магнитный вклад [33, 34]. Тем не менее, недавние теоретические исследования сплавов Fe–Rh показали, что вклад S_{el} в изменение полной энтропии в окрестностях метамагнитного перехода сопоставим с магнитным и структурным вкладами [35, 36].

Выражения для магнитной части энтропии можно записать в приближении теории молекулярного поля [30, 37]:

$$S_{\text{mag}}(T, \mu_0 H) = N_{\text{mag}} \frac{R}{\mu_{\text{mol}}} \left[\ln \left(4\pi \frac{\text{sh}(Y)}{Y} \right) - Y \text{cth}(Y) + 1 \right], \quad (2)$$

$$Y = \frac{g\mu_0\mu_B J(\rho\lambda_M M(T) + H)}{k_B T}$$

или

$$S_{\text{mag}}(T, \mu_0 H) = N_{\text{mag}} \frac{R}{\mu_{\text{mol}}} [\ln(Z) - Y B_J(Y)], \quad (3)$$

$$Z = \frac{\text{sh} \left[\left(\frac{2J+1}{2J} \right) Y \right]}{\text{sh} \left[\frac{Y}{2J} \right]}.$$

Здесь N_{mag} – количество магнитных ионов, μ_{mol} – молярная масса, J – полный угловой момент иона, λ_M – постоянная молекулярного поля (для системы с одним магнитным компонентом константа λ_M напрямую связана с параметром обменного взаимодействия J_{ij} [38], который может быть получен из расчетов теории функционала плотности (density functional theory, DFT) [39–41]), g – фактор Ланде, μ_B – магнетон Бора, M – полная намагниченность, T – температура, ρ – плотность материала, R – универсальная газовая постоянная, k_B – постоянная Больцмана, Z – статистическая сумма, Y – аргумент функции Бриллюэна B_J в уравнении для относительной намагниченности $\sigma = B_J(Y)$.

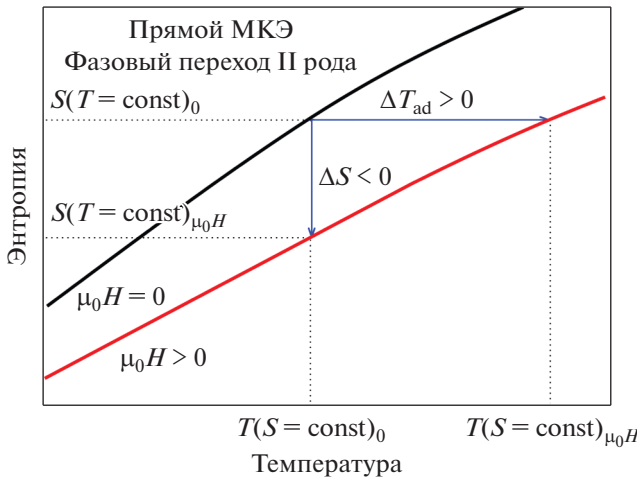


Рис. 1. Схематические температурные зависимости энтропии магнитного материала в окрестностях фазового перехода II рода в отсутствие магнитного поля и его наличии.

Решеточный вклад энтропии может быть записан с помощью приближения Дебая:

$$S_{\text{lat}}(T) = 3\nu \frac{R}{\mu_{\text{mol}}} \left[\frac{4}{3} D\left(\frac{T}{\Theta_D}\right) - \ln\left(1 - e^{-\frac{\Theta_D}{T}}\right) \right], \quad (4)$$

где ν – число атомов в элементарной ячейке, Θ_D – температура Дебая, $D(T/\Theta_D)$ – функция Дебая, имеющая вид:

$$D\left(\frac{T}{\Theta_D}\right) = 3 \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

Электронный вклад энтропии, связанный с вероятностным заполнением электронных состояний, определяется в виде:

$$S_{\text{el}}(T) = \gamma T = \frac{\pi^2}{3} \frac{N_A}{\mu_{\text{mol}}} k_B^2 D(E_F) T. \quad (5)$$

Здесь γ – коэффициент Зоммерфельда, N_A – число Авогадро, $D(E_F)$ – плотность электронных состояний на уровне Ферми.

В представленных уравнениях S_{mag} , S_{lat} и S_{el} имеют размерность Дж/(кг К). Стоит отметить, что энтропийные вклады S_{lat} и S_{el} в (1) неявно зависят от магнитного поля. Например, зависимость $S_{\text{lat}}(\mu_0 H)$ может выражаться посредством зависимости $\Theta_D(\mu_0 H)$, коэффициент γ может слегка изменяться при низких температурах за счет перераспределения плотностей электронных состояний под действием внешнего поля. Однако данные зависимости весьма слабые, что позволяет ими пренебречь: $S_{\text{lat}}(T, \mu_0 H) \approx S_{\text{lat}}(T)$ и $S_{\text{el}}(T, \mu_0 H) \approx S_{\text{el}}(T)$. Таким образом, только магнитная часть энтропии остается зависимой от температуры и магнитного поля.

Поведение функций $S(T, \mu_0 H)$ и $S_{\text{mag}}(T, \mu_0 H)$ существенно зависит от рода фазового магнитного превращения. В случае фазового перехода II рода первые производные термодинамического потенциала по температуре являются непрерывными функциями и фазовый переход протекает без изменения скрытой теплоты соответственно. Характерная температурная зависимость магнитной части энтропии $S_{\text{mag}}(T)$ для материала, демонстрирующего фазовый переход II рода между ферромагнитной (ФМ) и парамагнитной (ПМ) фазой, схематично изображена на рис. 1.

В ПМ состоянии при некоторой температуре T_0 и $\mu_0 H = 0$ все магнитные моменты ориентированы случайным образом. Изотермическое приложение магнитного поля приводит к увеличению намагниченности образца за счет переориентации магнитных моментов вдоль направления поля. В результате происходит уменьшение S_{mag} . Последующее выключение магнитного поля при адиабатических условиях ($S = \text{const}$) приводит к увеличению магнитного беспорядка (S_{mag}) в системе и уменьшению S_{lat} , влекущему за собой понижение температуры. В данном случае изотермическое изменение магнитной энтропии ΔS_{mag} и адиабатическое изменение температуры ΔT_{ad} определяются следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{mag}}(T) &= S_{\text{mag}}(T)_{\mu_0 H} - S_{\text{mag}}(T)_0, \\ \Delta T_{\text{ad}}(T) &= T(S_{\text{mag}})_{\mu_0 H} - T(S_{\text{mag}})_0. \end{aligned} \quad (6)$$

Величина ΔS_{mag} напрямую характеризует охлаждающую способность магнитного материала, называемую хладоемкостью q_{RC} :

$$q_{\text{RC}} = - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_{\text{mag}}(T) dT. \quad (7)$$

Под хладоемкостью понимается количество теплоты, которое может быть передано от холодного к горячему теплообменнику в течение одного термодинамического цикла. Хладоемкость материала можно приблизительно оценить с помощью выражения: $q_{\text{RC}} \approx \Delta S_{\text{mag}} \delta T$, где δT – полуширина максимума ΔS_{mag} . Величина ΔT_{ad} косвенно характеризует как охлаждающую способность, так и разницу температур между холодным и горячим теплообменником.

С другой стороны, температурные зависимости ΔS_{mag} и ΔT_{ad} для материалов с магнитным фазовым переходом II рода можно определить из известных термодинамических соотношений Максвелла:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{mag}}(T) &= -\mu_0 \int_0^{\mu_0 H} \left(\frac{\partial M(T, \mu_0 H)}{\partial T} \right)_H dH, \\ \Delta T_{\text{ad}}(T) &= -\mu_0 \int_0^{\mu_0 H} \left(\frac{T}{C(T, \mu_0 H)} \right)_H \left(\frac{\partial M(T, \mu_0 H)}{\partial T} \right)_H dH, \end{aligned} \quad (8)$$

где $C(T, \mu_0 H) = C_{\text{mag}}(T, \mu_0 H) + C_{\text{lat}} + C_{\text{el}}$ – полная теплоемкость, включающая магнитный, решеточный и электронный вклады. Таким образом, согласно (6) и (8), соединения с ФМ–ПМ переходом будут характеризоваться следующими знаками МКЭ: $\Delta S_{\text{mag}} < 0$ и $\Delta T_{\text{ad}} > 0$. Такой эффект принято называть прямым МКЭ.

В случае фазового перехода I рода первые производные термодинамического потенциала испытывают разрыв, и в связи с этим на кривой энтропии или намагниченности в точке перехода наблюдается скачок ее величины вследствие наличия скрытой теплоты перехода [30]. Такая особенность наблюдается в случае, когда магнитный переход сопровождается структурными фазовыми превращениями или магнитообъемными эффектами. Приложение магнитного поля приводит к смещению температуры магнитоструктурного перехода T_{tr} в область высоких или низких температур в зависимости от природы магнитного материала. Уравнение для энтропии с учетом температурно независимого слагаемого $\Delta E(\mu_0 H)/T_{\text{tr}}(\mu_0 H)$ имеет следующий вид [30]:

$$S(T, \mu_0 H) = \int_0^{T_{\text{tr}}(\mu_0 H)} \frac{C^I(T, \mu_0 H)}{T} dT + \int_{T_{\text{tr}}(\mu_0 H)}^T \frac{C^{II}(T, \mu_0 H)}{T} dT + \frac{\Delta E(\mu_0 H)}{T_{\text{tr}}(\mu_0 H)}. \quad (9)$$

Здесь E – энтальпия фазового перехода I рода, $C_I(T, \mu_0 H)$ и $C_{II}(T, \mu_0 H)$ – теплоемкости двух фаз ниже и выше температуры перехода. Полагая, что теплоемкости двух фаз практически одинаковы ($C_I(T, \mu_0 H) \approx C_{II}(T, \mu_0 H) = C(T, \mu_0 H)$), изменение магнитной или полной энтропии в температурных интервалах $T < T_{\text{tr}}$, $T_{\text{tr}}(\mu_0 H = 0) < T < T_{\text{tr}}(\mu_0 H > 0)$ и $T > T_{\text{tr}}$ можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{mag}}(T) &= \int_0^T \frac{C(T, \mu_0 H) - C(T, 0)}{T} dT, \\ \Delta S_{\text{mag}}(T) &= \int_0^T \frac{C(T, \mu_0 H) - C(T, 0)}{T} dT - \frac{\Delta E}{T_{\text{tr}}}, \\ \Delta S_{\text{mag}}(T) &= \int_0^T \frac{C(T, \mu_0 H) - C(T, 0)}{T} dT + \frac{\Delta E(\mu_0 H)}{T_{\text{tr}}(\mu_0 H)} - \frac{\Delta E}{T_{\text{tr}}}. \end{aligned} \quad (10)$$

Допущение $C(T, \mu_0 H) \approx C(T, 0)$ позволяет сделать вывод о том, что величина ΔS_{mag} при переходе I рода связана с энтальпией фазового превращения и должна принимать наибольшие и примерно постоянные значения в интервале температур $T_{\text{tr}}(\mu_0 H = 0) < T < T_{\text{tr}}(\mu_0 H > 0)$:

$$\Delta S_{\text{mag}}(T) \approx -\frac{\Delta E}{T_{\text{tr}}} \approx -\frac{\Delta E(\mu_0 H)}{T_{\text{tr}}(\mu_0 H)}. \quad (11)$$

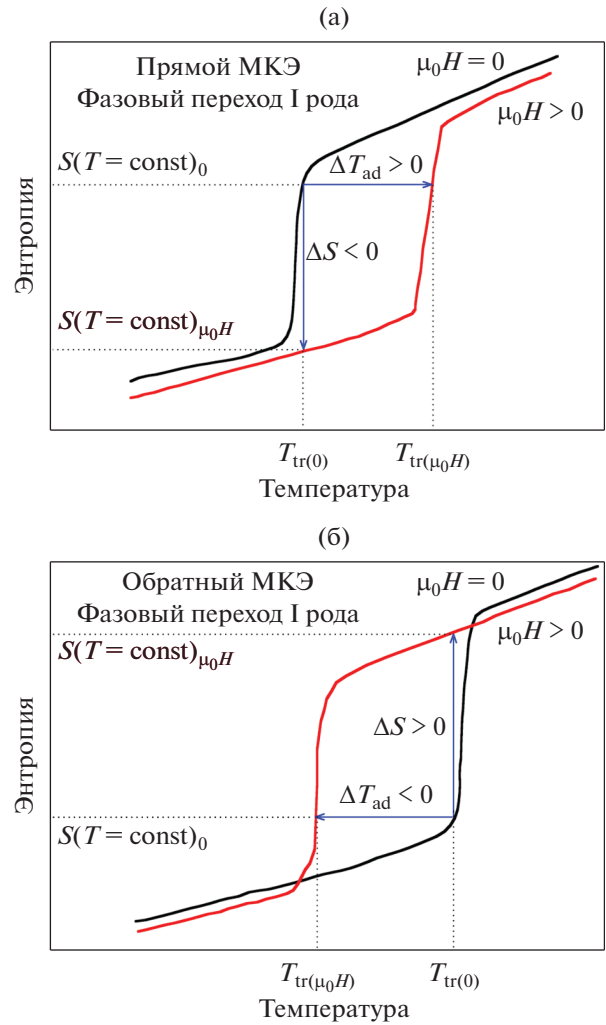


Рис. 2. Схематические температурные зависимости энтропии магнитного материала в окрестностях фазового перехода I рода в отсутствие магнитного поля и при его наличии для случаев (а) прямого и (б) обратного МКЭ. Температурный гистерезис исключен для ясности изображения.

В предположении, что магнитное поле оказывает существенное влияние на температуру перехода T_{tr} , но не влияет на теплоемкость при $T < T_{\text{tr}}$ и $T > T_{\text{tr}}(\mu_0 H)$, величину ΔT_{ad} можно выразить в форме:

$$\begin{aligned} \Delta T_{\text{ad}}(T) &= -\frac{T}{C(T, \mu_0 H)} \Delta S_{\text{mag}}(T) \approx \\ &\approx \frac{T}{C(T, \mu_0 H)} \frac{\Delta E}{T_{\text{tr}}}. \end{aligned} \quad (12)$$

Поскольку отношение $\Delta E/T_{\text{tr}}$ постоянно, температурная зависимость МКЭ определяется поведением $T/C(T, \mu_0 H)$.

На рис. 2а схематически показаны кривые $S_{\text{mag}}(T)$ в окрестностях ФМ–ПМ перехода I рода и

магнитных полях $\mu_0 H = 0$ и $\mu_0 H > 0$. Здесь $T_{tr}(0)$ и $T_{tr}(\mu_0 H)$ — температуры магнитоструктурного перехода в отсутствие магнитного поля и при его наличии соответственно. Можно видеть, что в данном случае включение поля приводит к смещению температуры перехода в область высоких значений. В результате, изотермическое намагничивание магнитного материала при $T_{tr}(\mu_0 H)$ влечет за собой уменьшение энтропии ($\Delta S_{mag} < 0$), тогда как адиабатическое намагничивание при $T_{tr}(0)$ приводит к повышению температуры на величину ΔT_{ad} . Как отмечали ранее, данный эффект принято называть прямым или обычным МКЭ. Примерами соединений, демонстрирующих такой эффект, могут служить сплавы на основе $Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$, $Mn(As_{1-x}Sb_x)$, $MnFe(P_{1-x}As_x)$, $La(Fe_{13-x}Si_x)$ и их гидраты, а также сплавы Гейслера $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ с добавками Cu, Fe и др. [8, 9, 12, 14, 16–18].

На рис. 2б схематически показано поведение кривых $S(T)$ в окрестностях метамагнитного перехода I рода и магнитных полях $\mu_0 H = 0$ и $\mu_0 H > 0$. В данном случае имеет место фазовый переход из антиферромагнитной (АФМ) в ФМ фазу при нагреве. Приложенное магнитное поле смещает температуру фазового перехода в сторону низких температур. Можно видеть, что энтропия материала увеличивается на величину ΔS при изотермическом приложении поля в точке $T_{tr}(0)$, тогда как в случае адиабатического приложения поля в точке $T_{tr}(0)$ будет происходить уменьшение температуры материала на величину ΔT_{ad} . Данный эффект принято называть обратным МКЭ ($\Delta S_{mag} > 0$ и $\Delta T_{ad} < 0$).

Обратный МКЭ характерен для сплавов, обладающих метамагнитным (АФМ–ФМ) переходом (например, Fe–Rh, Mn_3GaC , La–Fe–V и др.) и метамагнитоструктурным переходом (например, сплавы Гейслера с избытком Mn: Ni–(Co)–Mn–Z ($Z = Ga, In, Sn, Sb, Al$) и др. [8, 9, 12, 14, 16–18]). В последнем случае, мартенситный переход из высокотемпературной кубической ФМ фазы (аустенита) в низкосимметричную структурную фазу (мартенсит) может сопровождаться очень резким падением намагниченности в довольно широкой области составов.

СПЛАВЫ С БОЛЬШИМ МКЭ

Одним из ключевых аспектов в оптимизации технологии магнитного охлаждения является подбор оптимального рабочего тела. С момента открытия в 1997 г. [3] гигантского МКЭ ведется непрерывный поиск материала хладагента, который обладал бы наилучшими магнитокалорическими свойствами. Происхождение термина “гигантский МКЭ” можно легко понять из анализа термоди-

намического соотношения Максвелла (см. уравнение (8)), которое предсказывает высокие значения ΔS_{mag} в случае магнитоструктурного фазового перехода I рода, при котором намагниченность изменяется скачкообразно.

В настоящее время магнитокалорические материалы являются предметом интенсивных фундаментальных и прикладных исследований во всем мире. В результате, на сегодняшний день выявлен широкий ряд различных сплавов, зарекомендовавших себя как перспективные магнитокалорические материалы [1, 4–14, 16–19]: $Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$, $MnFe(P_{1-x}As_x)$, $Mn(As_{1-x}Sb_x)$, $La(Fe_{13-x}Si_x)$ и их гидраты, Fe–Rh, а также сплавы Гейслера Ni–(Y)–Mn–Z ($Y = Fe, Cu, Co$ и $Z = Ga, In, Sn$). Характерной особенностью этих соединений является то, что они претерпевают связанный магнитоструктурный фазовый переход I рода, сопровождающийся большим МКЭ при изменении магнитного поля. В текущем параграфе мы коснемся некоторых особенностей фазовых диаграмм, магнитных и магнитокалорических свойств отмеченных соединений.

Фазовая диаграмма сплавов $Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$ в нулевом поле характеризуется тремя областями в зависимости от процентного соотношения Si и Ge [42]. На рис. 3а приведены кристаллические структуры сплавов $Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$. Соединения с высоким содержанием Si ($0.5 < x \leq 1$) обладают орторомбической структурой $O(I)$ и ФМ–ПМ переходом II рода в интервале температур Кюри $300 \lesssim T_C \lesssim 340$ К. В промежуточной области содержания Si ($0.24 \lesssim x \lesssim 0.5$) наблюдается две структуры различной симметрии: низкотемпературная ФМ структура $O(I)$ и высокотемпературная моноклинная ПМ структура M . Интервал температур $150 \lesssim T \lesssim 270$ К характеризуется связанным магнитоструктурным переходом I рода между указанными фазами. Соединения с меньшим содержанием Si ($0 < x < 0.24$) обладают орторомбической структурой $O(II)$, схожей с $O(I)$, небольшое отличие заключается лишь в отношениях параметров решетки [42]. В данном композиционном интервале наблюдаются два фазовых перехода при нагреве: ФМ–АФМ переход при 20 К ($x = 0$) и 120 К ($x = 0.2$), и АФМ–ПМ переход в интервале температур от 125 К ($x = 0$) до 135 К ($x = 0.2$). Наибольший МКЭ наблюдается для соединений $Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$, демонстрирующих магнитоструктурный переход, который может быть вызван изменением температуры, приложенным магнитным полем или давлением [43, 44]. В частности, для сплава $Gd_5Si_2Ge_2$ величины ΔS_{mag} и ΔT_{ad} составляют $\approx -10(-25)$ Дж/(кг К) и ≈ 3.5 (7) К при $T_C \approx 277$ К и $\mu_0 \Delta H = 1$ (2) Тл, соответственно [45]. В данном случае значения ΔT_{ad} были получены косвенным методом из температурных зависимостей теплоемкости в различных полях.

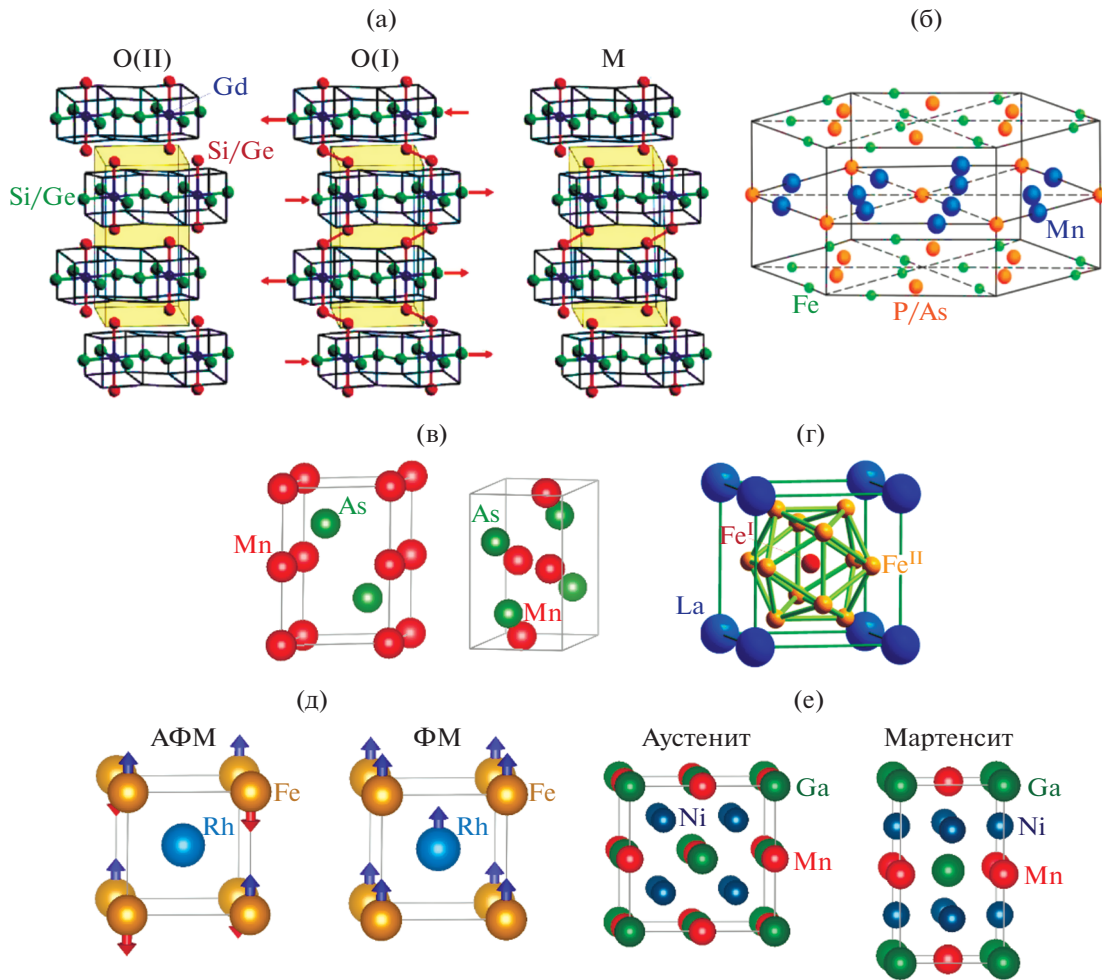


Рис. 3. Кристаллическая структура сплавов (а) $Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$, (б) $MnFeP_{1-x}As_x$, (в) $MnAs$, (г) $La(Fe, Si)_{13}$, (д) $Fe-Rh$ с АФМ и ФМ упорядочением, (е) Гейслера X_2YZ в аустенитной и мартенситной фазе. (а) Орторомбические структуры $O(I)$ и $O(II)$ (прототипы Gd_5Si_4 и Sm_5Ge_4 , группа симметрии $Pnma$ № 62), 2 атома Gd – в позициях $8d$, 1 атом Gd – в позиции $4c$, 2 атома Ge (Si) – в позициях $4c$, 1 атом Ge (Si) – в позиции $8d$ [46, 47]. Моноклинная структура M (прототип $Gd_5Si_2Ge_2$, группа симметрии $P1121/a$, № 14), 5 атомов Gd – в позиции $4e$, 2 атома Ge и Si – равновероятно в позициях $4e$ [47, 48]. (б) Нецентрально-симметричная гексагональная структура типа Fe_2P (прототип $ZrNiAl$, группа симметрии $P-62m$, № 189), атом Mn – в позиции $3g$ ($0.59, 0, 1/2$), атом Fe – в позиции $3f$ ($1/4, 0, 0$), атомы As и P – равновероятно в позициях $1b$ ($0, 0, 1/2$) и $2c$ ($1/3, 2/3, 0$) [49]. (в) Гексагональная структура (прототип $NiAs$, группа симметрии $P63/mmc$, № 194), атомы Mn – в позиции $2a$ ($0,0,0$), атомы As – в позиции $2c$ ($1/3, 2/3, 1/4$) [50]; орторомбическая структура (прототип MnP , группа симметрии $Pnma$, № 62), атомы Mn и As в позициях $4c$ ($0, 1/4, 0.2$) и ($0.2, 1/4, 0.577$) [51]. (г) ГЦК решетка (прототип $NaZn_{13}$, группа симметрии $Fm-3c$, № 226), содержащая 112 атомов в элементарной ячейке: 8 атомов La ($8a$ позиция) и 8 атомов Fe^I ($8b$ позиция) образуют структуру типа $CsCl$, каждый атом Fe^I окружен икосаэдром из 12 атомов Fe^{II} ($96i$ позиция), всего 8 икосаэдров; атомы Si – в позициях Fe^{II} [52]. (д) ОЦК решетка типа $B2$ (прототип $CsCl$, группа симметрии $Pm-3m$, № 221), атомы Fe – в позиции $1a$ ($0, 0, 0$), атомы Rh – в позиции $1b$ ($1/2, 1/2, 1/2$). (е) Аустенит: кубическая решетка типа $L2_1$ (прототип Cu_2MnAl , группа симметрии $Fm-3m$, № 225), атомы X – в эквивалентных позициях $8c$ ($1/4, 1/4, 1/4$) и ($3/4, 3/4, 3/4$), атомы Y и Z – в позициях $4b$ ($1/2, 1/2, 1/2$) и $4a$ ($0, 0, 0$). Мартенсит: тетрагональная решетка типа $L1_0$ (группа симметрии $I4mmm$, № 139), атомы X – в эквивалентных позициях $4d$ ($0, 1/2, 1/4$) и ($1/2, 0, 1/4$), атомы Y и Z – в позициях $2b$ ($0, 0, 1/2$) и $2a$ ($0, 0, 0$) [53].

В основе сплавов $MnFe(P_{1-x}As_x)$ лежит соединение Fe_2P , которое обладает нецентрально-симметричной гексагональной структурой (рис. 3б). Температура Кюри исходной композиции Fe_2P составляет 216 К, ФМ–ПМ фазовый переход

Г рода сопровождается скачкообразным изменением объема ячейки около 0.05% без изменения ее симметрии. При этом ФМ фаза обладает большим объемом. Добавка As , V или Si в подрешетку P приводит к увеличению температуры

Кюри вплоть до комнатных температур для концентраций As или Si 10% или 4% В [54]. Частичная замена Fe на Mn дополнительно увеличивает магнитный момент примерно до 4 μ_B . Соединения $MnFeP_{1-x}As_x$ можно назвать одной из наиболее изученных серий сплавов. Композиционные составы данных сплавов в интервале $0.15 < x < 0.66$ обладают гексагональной структурой. При меньшем и большем содержании As наблюдаются орторомбическая (типа Co_2P) и тетрагональная (типа Fe_2As) структуры, соответственно. В гексагональной фазе при понижении температуры, например, от 350 К, возможны три типа магнитных фазовых переходов, а именно ПМ–АФМ ($0.15 < x < 0.26$), ПМ–АФМ–ФМ ($0.26 < x < 0.28$) и ПМ–ФМ ($0.28 < x < 0.66$). Например, для $MnFeP_{0.47}As_{0.53}$ $\Delta S_{mag} \approx -10$ Дж/(кг К) и $\Delta T_{ad} \approx 2.9$ К при $T_C \approx 300$ К и $\mu_0 \Delta H = 1$ Тл [55]. В данном случае ΔT_{ad} измерено прямым методом.

Сплавы MnAs кристаллизуются в структуры двух типов (рис. 3в). При низких и высоких температурах наблюдается гексагональная структура, а в узком интервале температур 307–393 К – орторомбическая структура. В области температур 305–320 К протекает связанный магнитоструктурный переход I рода между ФМ гексагональной и ПМ орторомбической структурой, сопровождающийся большим тепловым гистерезисом и МКЭ. Величины ΔS_{mag} и ΔT_{ad} составляют ≈ -25 (30) Дж/(кг К) и ≈ 2.5 (5) К при $T_C \approx 317$ К и $\mu_0 \Delta H = 1$ (2) Тл, соответственно [56]. Изменение объема при этом переходе составляет около 2.2%. Частичное замещение As на Sb приводит к снижению T_C магнитоструктурного перехода (например, для $MnAs_{0.7}Sb_{0.3}$ $T_C \approx 220$ К) и уменьшению теплового гистерезиса без значительных потерь в МКЭ [57]. В данном случае значения ΔT_{ad} также были получены косвенным методом из температурных зависимостей энтропии и теплоемкости в различных полях. Для композиций с большим содержанием Sb ($x > 0.3$) магнитоструктурный переход I рода меняется на ФМ–ПМ переход II рода.

Сплавы $LaFe_{13-x}Si_x$ обладают сложной кубической структурой (рис. 3г), область стабильности которой определяется интервалом концентраций Si ($1.4 < x < 2.6$) [58]. Стоит отметить, что бинарный сплав $LaFe_{13-x}$ не может кристаллизоваться, а соединения $LaFe_{13-x}Si_x$ с более высоким содержанием Si ($x > 3.2$) имеют тетрагональную структуру. Сплавы $LaFe_{13-x}Si_x$ ($x < 1.8$) претерпевают магнитный переход I рода между ФМ системой коллективизированных электронов и ПМ состоянием при температуре Кюри T_C [59]. Температура T_C находится в диапазоне от 185 до 250 К в зависимости от содержания Si. Выше T_C метамагнитный переход системы коллективизированных электронов из ПМ в ФМ фазу может быть вызван прило-

жением поля. Данный переход сопровождается магнитообъемным эффектом ($\approx 1.5\%$) с сохранением симметрии кристаллической структуры как под действием теплового, так и полевого воздействия [60]. При этом ФМ фаза характерна для структуры большего объема. В результате скачкообразного изменения объема решетки наблюдаются большие значения МКЭ.

Например, для сплава $La(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}$ величины $\Delta S_{mag} \approx -18$ (–20) Дж/(кг К) и $\Delta T_{ad} \approx 4$ (6.2) К при $\mu_0 \Delta H = 1$ (2) Тл [61, 62]. В данном случае, значение ΔT_{ad} получено из температурных кривых энтропии. С последующим ростом содержания Si ($x > 1.8$) наблюдается ФМ–ПМ переход II рода.

Сплавы FeRh в почти экваторном упорядоченном состоянии (48–55% Rh) претерпевают метамагнитный переход I рода из АФМ в ФМ фазу при температуре около 370 К с ростом температуры. При дальнейшем повышении температуры до 650 К имеет место ФМ–ПМ переход II рода при температурах выше 650 К (например, $T_C \approx 900$ К для $x = 40\%$, $T_C \approx 1000$ К для $x = 20\%$). При большем содержании Rh ($x > 55\%$) наблюдается только ПМ фаза. Температура метамагнитного перехода сильно зависит от концентрации Fe и Rh и может быть сведена к комнатной температуре. Кристаллическая структура АФМ и ФМ фазы представляет собой ОЦК решетку (рис. 3д). Различие заключается лишь в несколько меньшем объеме решетки АФМ фазы по сравнению с ФМ фазой. В связи с этим фазовый переход из АФМ в ФМ фазу сопровождается магнитообъемным эффектом (≈ 1 –2%), температурным гистерезисом, существенным изменением намагниченности, электросопротивления и МКЭ [63]. Следует отметить, что сплавы FeRh обладают самыми высокими значениями обратного МКЭ, обнаруженными в результате прямых измерений. В работе [64] сообщается, что для $Fe_{49}Rh_{51}$ ΔT_{ad} составляет –12.9 К при $\mu_0 \Delta H = 1.93$ Тл. В более поздних работах представлены несколько меньшие значения прямых измерений ΔT_{ad} : ≈ -6 К при $\mu_0 \Delta H = 2$ Тл для $Fe_{49}Rh_{51}$ [18, 65] и –9.5 (–20) К при $\mu_0 \Delta H = 1.8$ (8) Тл, соответственно, для $Fe_{48}Rh_{52}$ [26] в случае одного цикла приложения магнитного поля. Авторы работы [26] показали, что циклическое приложение поля (3000 циклов) приводит к понижению МКЭ от –9.5 до –5 К.

Сплавы Гейслера относят к многофункциональным материалам, демонстрирующим термоиндуцируемый и магнитоиндуцируемый эффект памяти формы, магниторезистивные и магнитокалорические свойства, а также сложную последовательность структурных превращений, протекающих совместно с разнообразными магнитными фазовыми переходами под действием температуры, магнитного поля и давления [8, 9,

12, 22, 66–76]. Сплавы семейств $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ и $Ni_2Mn_{1+x}(Ga, In, Sn, Sb)_{1-x}$ с добавками Co, Fe, Cu являются наиболее популярными и хорошо исследованными составами. В данных сплавах в зависимости от композиции могут наблюдаться различные последовательности фазовых превращений между кубическим аустенитом и модулированным моноклинным 10M или 14M мартенситом или немодулированным тетрагональным мартенситом (рис. 3е). К характерным особенностям сплавов с избытком Ni и Mn можно отнести следующие. Отклонение от стехиометрии приводит к понижению T_C аустенита и мартенсита и повышению температуры мартенситного перехода T_m с последующим возникновением магнитоструктурного перехода. В случае сплавов $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ ($0.18 \leq x \leq 0.27$) данный переход протекает между ФМ мартенситом и ПМ аустенитом [77], сопровождающийся прямым МКЭ при изменении магнитного поля.

Для сплавов $Ni_2Mn_{1+x}(Ga, In, Sn, Sb)_{1-x}$ характерно структурное превращение, сопровождающееся резким уменьшением намагниченности и, как следствие, обратным МКЭ [8, 9, 12]. Причину скачкообразного понижения намагниченности часто связывают с наличием локального АФМ упорядочения, вызванного уменьшением расстояния между парами взаимодействующих атомов Mn [78], что также следует из *ab initio* расчетов [39, 40]. Косвенным доказательством наличия такого упорядочения служит ненасыщающее поведение полевой зависимости намагниченности при $T < T_m$ [79, 80]. Наблюдение эффекта обменного смещения при низких температурах [81], а также обнаружение АФМ корреляций вблизи T_m из экспериментов по нейтронно-поляризационному анализу [82] подкрепляют предположение о присутствии локального АФМ упорядочения в мартенситной фазе. В то время как исследования с использованием метода меэсбаэровской спектроскопии указывают на наличие парамагнитного состояния ниже T_m [83, 84]. Напротив, в аустенитной фазе данные корреляции существенно меньше, и это приводит к большей величине намагниченности. Кроме того, в аустените возможен прямой МКЭ в области ФМ–ПМ перехода II рода. Однако его величина в несколько раз меньше по сравнению со значениями обратного МКЭ.

Добавка четвертого компонента в сплавы Ni–Mn–(Ga, In, Sn, Sb) позволяет управлять температурами T_C и T_m , а также величиной изменения намагниченности ΔM и обратным МКЭ при магнитоструктурном переходе. Например, добавка Co (5%) в сплав $Ni_{50}Mn_{37}In_{13}$ позволила добиться рекордного для сплавов Гейслера значения МКЭ $\Delta T_{ad} \approx -6.2$ К при $\mu_0 \Delta H = 1.9$ Тл (для сравнения $\Delta T_{ad} \approx -3.5$ К при Co 0%) [85]. Более того, тот же коллектив авторов опубликовал в работе [86] не-

сколько большее значение МКЭ ($\Delta T_{ad} \approx -8.1$ К при $\mu_0 \Delta H = 1.95$ Тл) для сплава схожего состава $Ni_{45.7}Co_{4.2}Mn_{36.6}In_{13.5}$. Важно отметить, что большой МКЭ наблюдается только при первом приложении поля и существенно уменьшается при последующих циклах, что обусловлено температурным гистерезисом.

На рис. 4 приведена точечная диаграмма распределения скачкообразного изменения намагниченности (ΔM) в зависимости от температуры магнитокалорического перехода в ряде семейств магнитокалорических материалов. Очевидно, что больший скачок намагниченности влечет за собой больший МКЭ вследствие большей величины производной намагниченности по температуре (см. (8)). Экспериментальные значения ΔM приведены для магнитного поля 2 Тл. Из рисунка следует, что сплавы Fe–Rh обладают наибольшим значением $\Delta M \approx 130$ Ам²/кг. Несколько меньшие значения (≈ 100 – 110 Ам²/кг) получены для сплавов $Gd_5(Ge, Si)_4$, $La(Fe, Co, Si)_{13}$ и Ni–Co–Mn–In. В случае систем $La(Fe, Co, Si)_{13}$ характерный разброс $\Delta M \approx 60$ – 110 Ам²/кг наблюдается в интервале температур от 200 до 330 К. Для тройных сплавов Гейслера Ni–Mn–(Ga, In, Sn, Sb, Al) с избытком Mn можно проследить следующую закономерность: $\Delta M \approx 0$ Ам²/кг для сплавов с Al, $\Delta M \approx 30$ – 35 Ам²/кг для сплавов с Ga и Sn (Sb), $\Delta M \approx 70$ – 80 Ам²/кг для сплавов с In. Добавка Co (около 5–10%) повышает значение ΔM на 20–30 Ам²/кг. Соединения Mn–Fe–P–(As, Si) демонстрируют схожую величину ΔM как в случае La–Fe–Si и Ni–Mn–In.

Магнитокалорические свойства (зависимости ΔT_{ad} (ΔS_{mag}) и q_{RC} (S_{mag})) ряда семейств магнитокалорических материалов при $\mu_0 \Delta H = 2$ Тл представлены в виде точечных диаграмм на рис. 5. В данном случае, значения ΔT_{ad} были измерены прямым методом. Можно видеть, что сплавы Fe–Rh и сплавы Гейслера с избытком Mn характеризуются обратным МКЭ ($\Delta T_{ad} < 0$), тогда как остальные соединения – прямым МКЭ ($\Delta T_{ad} > 0$).

Как отмечали ранее, рекордными значениями МКЭ и хладоемкости обладает сплав Fe–Rh [64], тогда как в недавней работе [18] представлены меньшие значения. Для сплавов Гейслера можно отметить, что составы Ni–Mn–In показывают большую величину ΔT_{ad} , но меньшую величину ΔS_{mag} , отличающиеся примерно в 2 раза от значений для Ni–Mn–Sn, что также сказывается на хладоемкости. Добавка Co позволяет увеличить $|\Delta T_{ad}|$ примерно на 2–3 К. В принципе, рекордная величина ΔT_{ad} для Ni–Co–Mn–In сопоставима по модулю со значениями для сплавов Gd–Ge–Si и семейства La–Fe–Si с различными добавками, демонстрирующих большие значения хладоемкости.

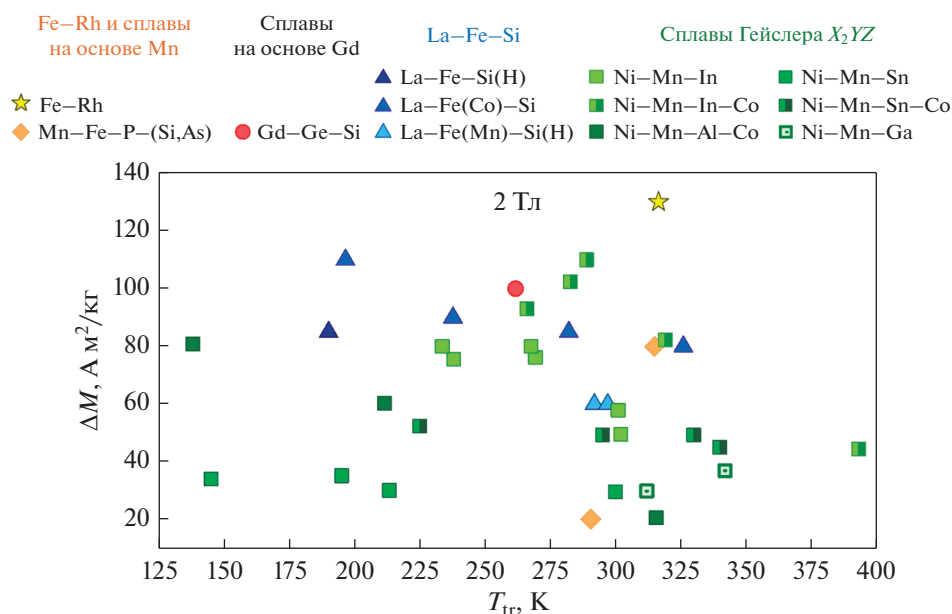


Рис. 4. Зависимость скачкообразного изменения намагниченности ΔM магнитокалорических материалов при температуре магнитоструктурного перехода в магнитном поле 2 Тл. Значения ΔM взяты из следующих работ: Gd, Gd-Y, Gd-Ge-Si [11, 18], Mn-Fe-P-(Si,As) [11, 18], Fe-Rh [11, 18], La-(Fe,Co,Mn)-Si(H) [11, 18, 87], Ni-(Co)-Mn-(Ga,In,Sn,Sb,Al) [18, 88–93].

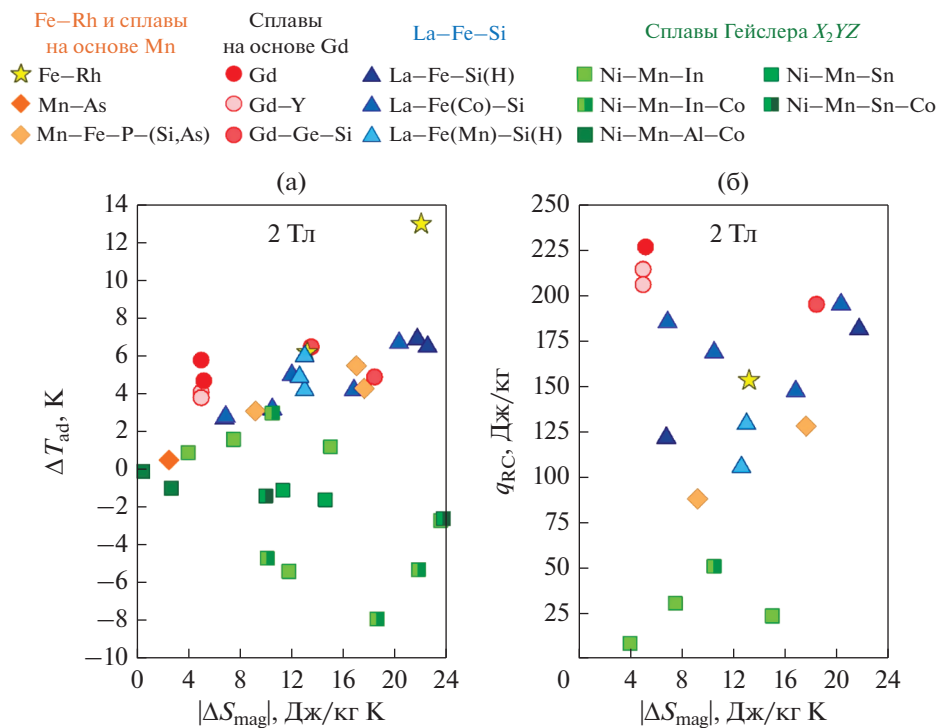


Рис. 5. (а) $\Delta T_{ад}$ и (б) q_{RC} магнитокалорических материалов как функции ΔS_{mag} при $\mu_0 \Delta H = 2$ Тл. Представленные значения взяты из следующих работ: Gd, Gd-Y, Gd-Ge-Si [11, 18], Mn-Fe-P-(Si,As) [11, 18], FeRh [11, 18], La-(Fe,Co,Mn)-Si(H) [11, 18, 87], Ni-(Co)Mn-(Ga,In,Sn,Sb,Al) [18, 85, 90–92].

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ДЛЯ СПЛАВОВ С ГИГАНТСКИМ МКЭ

Несмотря на то, что механизмы управления шириной гистерезиса в сплавах с фазовым переходом

I рода известны, до сих пор не найдено оптимального состава и параметров внешних воздействий, которые позволили бы создать эффективный твердотельный хладагент для магнитных холодильников. Поэтому исследование магнитокалорических

свойств и эффектов, возникающих в сплавах при конечных температурах, на сегодняшний день является актуальной задачей.

*Сплавы Gd–Ge–Si, Mn–As–Sb и Mn–Fe–P–Si.
Модель Бина–Родбелла*

Для исследования магнитных и магнитокалорических свойств сплавов семейств Gd–Ge–Si, Mn–As–Sb и Mn–Fe–P–Si в работах [37, 94, 95] авторы развили модель Бина и Родбелла для описания магнитного фазового перехода I рода, с учетом того, что параметр обменного взаимодействия (или температура Кюри в приближении молекулярного поля) является функцией межатомного расстояния, т.е. $T_C = T_{C0}(1 + \beta\omega)$, где $\omega = (V - V_0)/V$ – деформация элементарной ячейки, β – наклон кривой критической температуры в зависимости от объема, T_{C0} – температура Кюри в отсутствие деформаций. Изначально данная модель была предложена Бином и Родбеллом для объяснения экспериментальных наблюдений фазового перехода I рода в соединении MnAs [96].

Энергия Гиббса ферромагнетика, содержащая слагаемые обменного взаимодействия, энергии Зеемана, искажения, давления и энтропии в приближении молекулярного поля, может быть записана как

$$G = -\frac{3}{2} \left(\frac{J}{J+1} \right) Nk_B T_C \sigma^2 - \mu_0 H g \mu_B J N \sigma + \frac{1}{2K} \omega^2 + P\omega - TS_{\text{mag}}, \quad (13)$$

где N – количество ионов в единице объема, $\sigma = M/g\mu_B J N$ – относительная намагниченность, нормированная на намагниченность при абсолютном нуле температуры, K – сжимаемость, P – давление.

Выполняя процедуру минимизации энергии Гиббса по деформации ω и затем по намагниченности σ , можно получить уравнение состояния в следующем виде:

$$\sigma = B_J(Y) = \frac{2J+1}{2J} \text{cth} \left(\frac{(2J+1)Y}{2J} \right) - \frac{1}{2J} \text{cth} \left(\frac{Y}{2J} \right), \quad (14)$$

$$Y = \frac{1}{T} \left[3T_{C0} \left(\frac{J}{J+1} \right) \sigma + \frac{g\mu_0 \mu_B J}{k_B} H + \frac{9}{5} \left(\frac{(2J+1)^4 - 1}{[2(J+1)]^4} \right) T_{C0} \eta \sigma^3 - 3 \frac{J\beta PK}{J+1} T_{C0} \sigma \right].$$

Здесь параметр η определяет род магнитного фазового перехода ($\eta > 1$ – переход I рода, $\eta < 1$ – переход II рода) и имеет следующий вид:

$$\eta = \frac{5}{2} \frac{4J(J+1)^2}{(2J+1)^4 - 1} Nk_B K T_{C0} \beta^2. \quad (15)$$

Выражение для магнитной части энтропии в приближении молекулярного поля фигурировало выше (см. (3)). Температурное поведение полной энтропии и МКЭ можно получить с помощью уравнения (6).

Работа [37] посвящена исследованию МКЭ в сплавах $Gd_5(Si_x Ge_{1-x})_4$ в рамках описанной модели. На рис. 6 представлена температурная зависимость намагниченности на примере Gd ($g = 2$ и $J = 7/2$) в отсутствие внешнего давления и магнитного поля. Кривые намагниченности построены для значений параметра $\eta = 0$ и 1.2. Как отмечали ранее, в случае выбора $\eta = 0$, что эквивалентно условию $\beta = 0$, намагниченность претерпевает плавное изменение в окрестности температуры $T_C = T_{C0}$, что говорит о фазовом переходе II рода. Схожее поведение можно проследить на нижней вставке рисунка, демонстрирующей плавное изменение свободной энергии от магнитного момента при $T < T_C$. Напротив, условие $\eta > 1$ приводит к скачкообразному изменению намагниченности вблизи T_C ($\Delta M \approx 3 \mu_B$), что является характерной особенностью фазового перехода I рода. Скачкообразное изменение намагниченности также следует из зависимости свободной энергии от магнитного момента (см. верхнюю вставку на рис. 6).

На рис. 7а приведен параметрический анализ влияния внешнего давления на температурные зависимости ΔS_{mag} условной системы, демонстрирующей фазовый переход I рода ($\eta = 1.2$ и $P = 0$) при изменении магнитного поля от 0 до 5 Тл. Давление выражается посредством слагаемого $KP\beta$. Согласно анализу, фазовый переход I рода реализуется при $KP\beta > 1 - \eta$ (т.е. в данном случае, при $KP\beta > -0.2$). Можно видеть, что приложении давления (сжатие решетки) со значениями $KP\beta > 0$ приводит к изменению характера зависимости ΔS_{mag} от температуры: пики ΔS_{mag} увеличиваются и становятся более резкими, что свидетельствует об усилении МКЭ и одновременном уменьшении температурного интервала, в котором он может наблюдаться. При этом форма колокола кривой ΔS_{mag} существенно сужается, что говорит о наличии фазового перехода I рода. Противоположное поведение ΔS_{mag} , характерное для фазового перехода II рода, наблюдается в случае расширения решетки ($KP\beta < -0.2$).

На рис. 7б показаны результаты моделирования ΔS_{mag} для сплавов $Gd_5(Si_x Ge_{1-x})_4$ ($x = 0.43$ и 0.5) при изменении магнитного поля от 0 до 5 Тл в сопоставлении с экспериментальными данными. Для композиций $x = 0.43$ и 0.5 выбраны соответствующие значения параметра η , равные 3.7 и 1.15. Можно видеть, что увеличение значения η приводит к ярко выраженному скачкообразному поведению ΔS_{mag} для $x = 0.43$, что свидетельствует о большем МКЭ по сравнению с композицией $x = 0.5$.

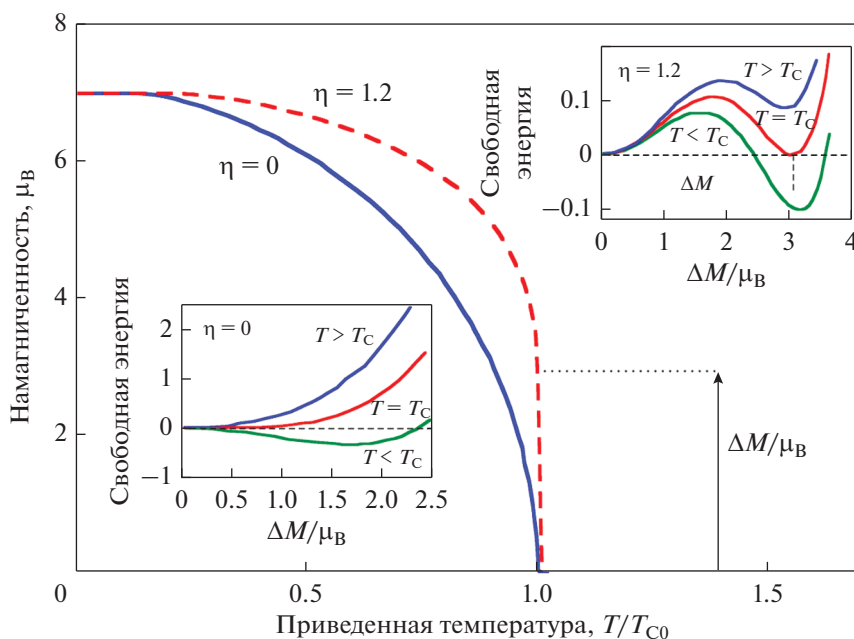


Рис. 6. Температурная зависимость намагниченности, показывающая влияние параметра η на порядок магнитного фазового перехода. На левой и правой вставках показаны особенности магнитных фазовых переходов II и I рода соответственно, в представлении зависимости свободной энергии от намагниченности [37].

В целом, предложенный подход к описанию МКЭ дает хорошее согласие с экспериментальными данными.

Схожие исследования для сплавов $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ представлены в работе [95]. В данном случае авторы выполнили моделирование МКЭ для составов в широком композиционном интервале ($0 \leq x \leq 0.4$), охватывающем соединения с фазовым переходом I рода ($0 \leq x \leq 0.3$) и II рода ($x > 0.3$). На рис. 8 показаны теоретические результаты и экспериментальные данные МКЭ для различной концентрации Sb в сплавах $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ при изменении магнитного поля от 0 до 5 Тл. В расчетах свойств соединений $0 \leq x \leq 0.3$ использованы значения η , лежащие в интервале $1.35 < \eta < 2$ ($\eta = 2$ для композиции $x = 0$), тогда как для состава $x = 0.4$ выбрано меньшее значение ($\eta = 0.8$), приводящее к магнитному фазовому переходу II рода. Из рисунка можно видеть, что чем больше η , тем резче поведение ΔS_{mag} по сравнению с композициями с большим содержанием Sb. Стоит отметить, что в случае композиции $x = 0.4$ также представлены результаты ΔS_{mag} при $\eta = 0$ (отсутствие магнитообъемного эффекта) и $T_C = T_{C0} = 214$ К. Можно сделать вывод о том, что в соединениях с фазовым переходом II рода магнитообъемный эффект, обусловленный соотношением (15), вносит дополнительный вклад в ΔS_{mag} .

Работа [94] посвящена исследованиям МКЭ в сплаве $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$ с помощью рассмотренной выше модели. На рис. 9а изображены теоретиче-

ская и экспериментальная зависимости намагниченности как функции температуры в магнитном поле 1 Тл. Для воспроизведения экспериментально наблюдаемого скачкообразного поведения намагниченности в области T_C и намагниченности насыщения авторы выбрали следующие модельные константы: $\eta = 1.4$, $T_0 = 296$ К и $J = 3/2$, $g = 2.48$ в качестве эффективных значений для атомов Mn. Теоретические и экспериментальные температурные зависимости ΔS_{mag} при изменении магнитного поля от 0 до 2 и 5 Тл показаны на рис. 9б. Небольшое расхождение между результатами моделирования и экспериментом выше T_C можно объяснить тем, что приближение молекулярного поля не учитывает ближний магнитный порядок выше температуры T_C , приводящий к затянутости ΔS_{mag} . Тем не менее, следует отметить хорошее согласие теоретических предсказаний с экспериментальными данными.

Сплавы La–Fe–Si. Модель Ландау для систем с зонным метамагнетизмом и магнитоотрицательная модель

Как отмечали ранее, сплавы семейства $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ являются интерметаллическими соединениями с коллективизированными электронами. При определенном содержании Fe, т.е. при $0.86 \geq x \geq 0.9$, в сплавах возможен метамагнитный фазовый переход I рода, обусловленный изменением энергетических зон $3d$ -коллективизи-

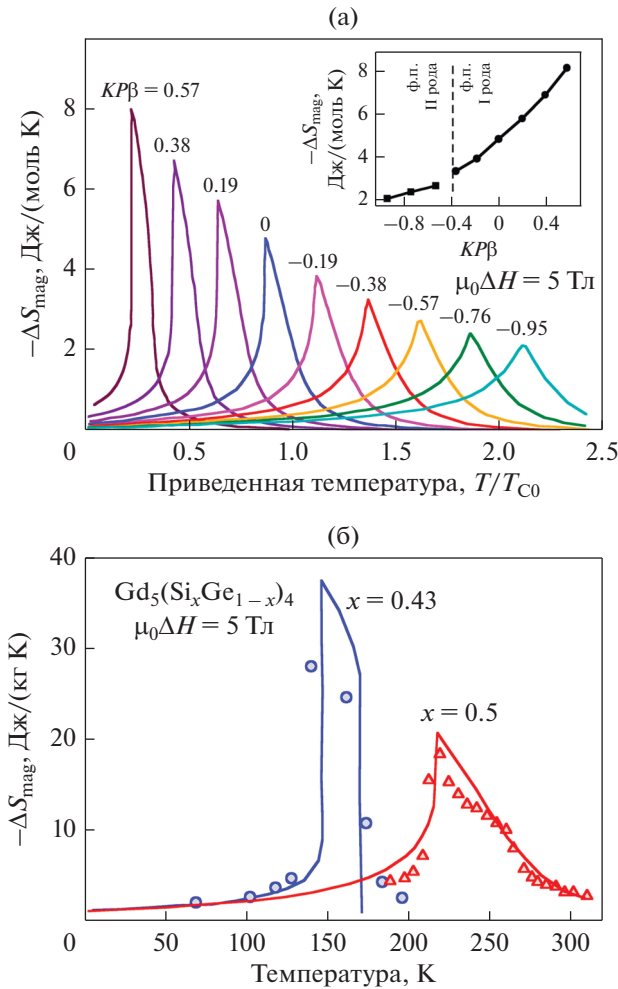


Рис. 7. (а) Температурная зависимость ΔS_{mag} , полученная для изменения магнитного поля от 0 до 5 Тл при $\eta = 1.2$. Числа на кривых показывают значение слагаемого KPB , характеризующего приложенное давление. На вставке показано поведение пиков МКЭ в зависимости от KPB в области фазовых переходов I и II рода. (б) Температурная зависимость ΔS_{mag} для сплавов $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ ($x = 0.43$ и 0.5). Сплошные и штриховые линии – теоретические результаты, символы – экспериментальные данные.

рованных электронов. Данный переход сопровождается магнитообъемным, магнитокалорическим и магнитострикционным эффектами.

Впервые природа метамагнетизма коллективизированных электронов (зонный метамагнетизм парамагнетиков) была теоретически рассмотрена Вольфартом и Рудсом [97]. Авторы показали, что возможна ситуация, когда в магнитном поле (внешнем или эффективном) ПМ система зонных электронов скачком перейдет в ФМ состоянии. В дальнейшем теоретические представления о зонном метамагнетизме были значительно углублены и подробно описаны в обзоре Левитина и Маркосяна [98].

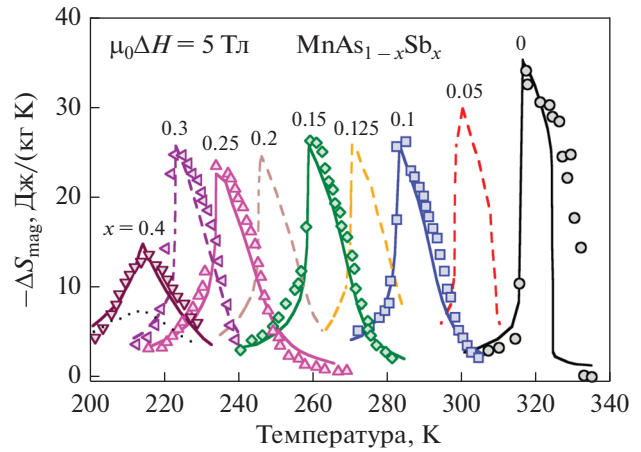


Рис. 8. Температурная зависимость ΔS_{mag} для сплавов $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($0 \leq x \leq 0.4$) при изменении магнитного поля от 0 до 5 Тл. Сплошные и штриховые линии – теоретические результаты, символы – экспериментальные данные [95].

В работах [99–101] представлено обсуждение фазовых диаграмм, температурного и полевого поведения намагниченности и ΔS_{mag} для условных метамагнетиков с коллективизированными электронами в рамках теории зонного метамагнетизма совместно с феноменологической теорией Ландау–Гинзбурга. Температурная зависимость коэффициентами Ландау рассмотрена в модели спиновых флуктуаций как с учетом магнитообъемного эффекта [99], так и без его учета [100, 101]. Авторами было показано, что в зависимости от соотношений между коэффициентами Ландау для ферромагнетика с коллективизированными электронами возможны магнитные фазовые переходы I и II рода. Согласно соотношению Клапейрона–Клаузиуса, ΔS_{mag} зависит как от скачка намагниченности при температуре Кюри T_C , так и от температурной зависимости критического поля метамагнитного перехода. Максимальная величина ΔS_{mag} в малых полях наблюдается в случае, когда $T_C \approx \frac{1}{2} T_{\text{max}}$, где T_{max} – температура, при которой магнитная восприимчивость достигает максимума. Авторы заключили, что гигантский МКЭ в метамагнетиках с коллективизированными электронами ожидается в том случае, когда коэффициент b_0 при σ^4 в разложении энергии Ландау по намагниченности σ отрицателен и велик по модулю.

Предложенный подход [99] к феноменологическому описанию метамагнитного перехода в ферромагнетиках нашел свое последующее развитие в работе [102]. Авторы данной работы рассмотрели модель для описания МКЭ в сплавах

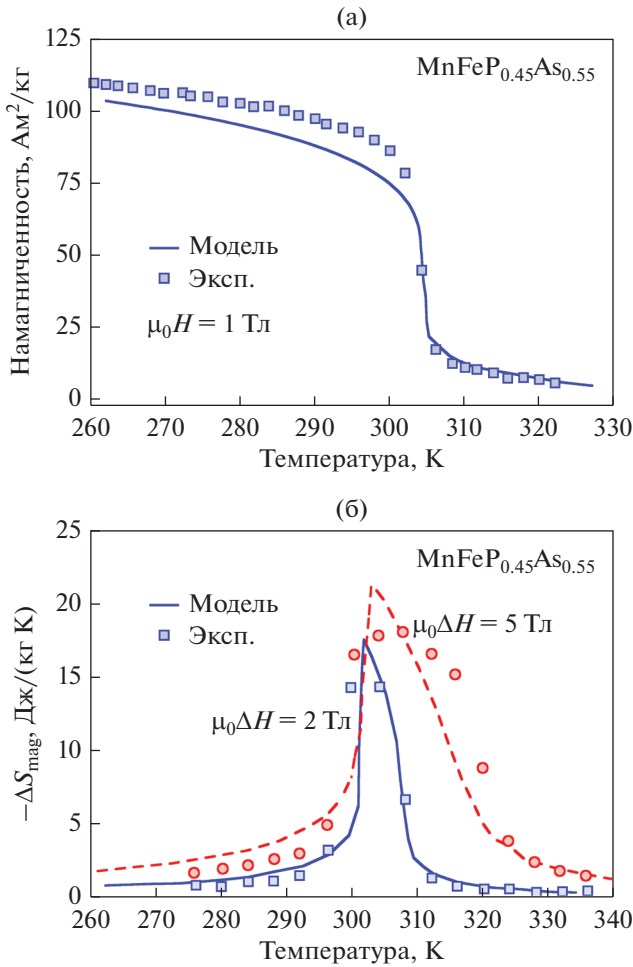


Рис. 9. (а) Температурная зависимость намагниченности для сплава $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$ в магнитном поле 1 Тл. (б) Температурная зависимость ΔS_{mag} для $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$ при изменении магнитного поля от 0 до 2 и 5 Тл. Линии – теоретические результаты, символы – экспериментальные данные [94].

$\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ и $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}\text{H}_y$ на основе теории Ландау–Гинзбурга, теории молекулярного поля и теории зонного метамагнетизма с учетом флуктуаций спиновой плотности и магнитообъемного эффекта. В данном случае плотность свободной энергии будет состоять из четырех слагаемых, а именно энергии магнитной F_{mag} и упругой F_{lat} подсистем, магнитообъемного взаимодействия F_{mv} и энергии внешнего поля F_Z :

$$\begin{aligned}
 F &= F_{\text{mag}} + F_{\text{lat}} + F_{\text{mv}} + F_Z, \\
 F_{\text{mag}} &= \frac{1}{2}a(T)\sigma^2 + \frac{1}{4}b(T)\sigma^4 + \frac{1}{6}c(T)\sigma^6, \\
 F_{\text{mv}} &= -\omega C_{\text{mv}}(\sigma^2 + \chi(T)^2), \quad F_{\text{lat}} = \frac{\omega^2}{2K}, \\
 F_Z &= -\sigma g J \mu_0 \mu_B H.
 \end{aligned} \tag{16}$$

Здесь $a(T)$, $b(T)$ и $c(T)$ – температурные коэффициенты Ландау. В случае $a(T) > 0$, $b(T) < 0$, $c(T) > 0$ и $a(T)c(T)/b(T)^2 < 3/16$, система будет находиться в стабильном ФМ состоянии. Слагаемое $\chi(T)^2$ представляет собой квадрат амплитуды флуктуаций спиновой плотности, которые при увеличении температуры возрастают пропорционально квадрату температуры; C_{mv} – магнитообъемная постоянная.

Коэффициенты Ландау можно представить в виде разложения по четным степеням амплитуды спиновых флуктуаций:

$$\begin{aligned}
 a(T) &= a_0 + \frac{5}{3}b_0\chi(T)^2 + \frac{35}{9}c_0\chi(T)^4, \\
 b(T) &= b_0 + \frac{14}{3}c_0\chi(T)^2, \quad c(T) = c_0.
 \end{aligned}$$

Здесь коэффициенты a_0 , b_0 и c_0 зависят схожим образом от квадрата амплитуды спиновых флуктуаций (χ_0^2) при $T = 0$ [99]. Следует заметить, что термически индуцированный фазовый переход I рода из ФМ в ПМ состояние реализуется при условии $a_0 > 0$, $b_0 < 0$, $c_0 > 0$ и $5/28 < a_0c_0/b_0^2 < 3/16$; магнитный фазовый переход II рода имеет место при условии $a_0c_0/b_0^2 < 5/28$; метамагнитный переход наблюдается при условии $3/16 < a_0c_0/b_0^2 < 9/20$, поскольку в данном случае ФМ фаза оказывается нестабильной.

Выполняя процедуру минимизации свободной энергии по параметрам объемной деформации ω и относительной намагниченности σ , можно получить следующее уравнение состояния:

$$\tilde{a}(T)\sigma + \tilde{b}(T)\sigma^3 + \tilde{c}(T)\sigma^5 - gJ\mu_0\mu_B H = 0, \tag{17}$$

где

$$\begin{aligned}
 \tilde{a}(T) &= a_0 + \left(\frac{5}{3}b_0 - 2KC_{\text{mv}}^2\right)\chi(T)^2 + \frac{35}{9}c_0\chi(T)^4, \\
 \tilde{b}(T) &= b_0 - 2KC_{\text{mv}}^2 + \frac{14}{3}c_0\chi(T)^2, \quad \tilde{c}(T) = c_0, \\
 \chi(T)^2 &= \frac{3|b_0|}{14c_0} \left(1 - \frac{14}{5}\eta\right) \frac{T^2}{T_{\text{max}}^2}, \quad \eta = \frac{2KC_{\text{mv}}^2}{7|b_0|}.
 \end{aligned}$$

В данном случае коэффициент a_0 – обменная постоянная, коэффициент c_0 определяется из подгонки экспериментальных полевых зависимостей намагниченности к уравнению состояния (17), коэффициент b_0 оценивается из уравнения состояния (17) при $T = 0$ К, $\mu_0 H = 0$ Тл, $\sigma = 1$ и $\chi = 0$.

Решая уравнение состояния численными методами относительно переменной σ , можно полу-

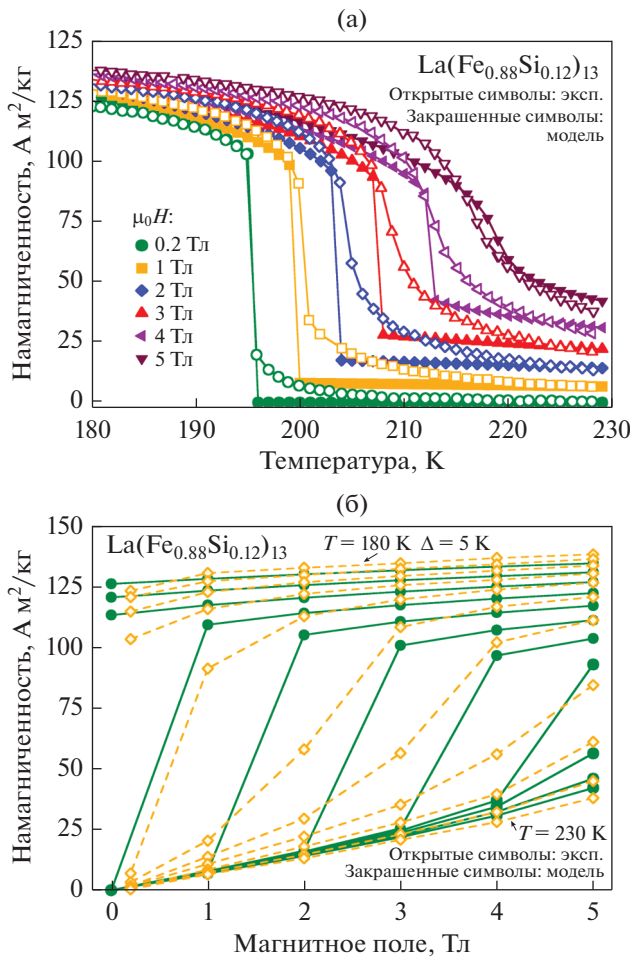


Рис. 10. (а) Температурные и (б) полевые зависимости намагниченности для сплава $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ в различных магнитных полях до 5 Тл и в температурном интервале от 180 до 230 К с шагом 5 К [102]. Линии с закрашенными символами – теоретические результаты, открытые символы – экспериментальные данные [62].

читать температурные и полевые зависимости полной намагниченности в следующей форме:

$$M = N_{\text{mag}} \frac{R}{\mu_{\text{mol}}} gJ \left(\frac{\mu_B}{k_B} \right) \sigma. \quad (18)$$

Для расчетов температурной зависимости S_{mag} можно воспользоваться уравнением (3), принимая во внимание следующее выражение для аргумента функции Бриллюэна:

$$Y = \frac{1}{k_B T} (\tilde{a}(T)\sigma + \tilde{b}(T)\sigma^3 + \tilde{c}(T)\sigma^5 - gJ\mu_0\mu_B H).$$

На рис. 10а представлены теоретические и экспериментальные кривые намагниченности для сплава $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ в различных магнитных полях до 5 Тл. Как видно из рисунка, кривая на-

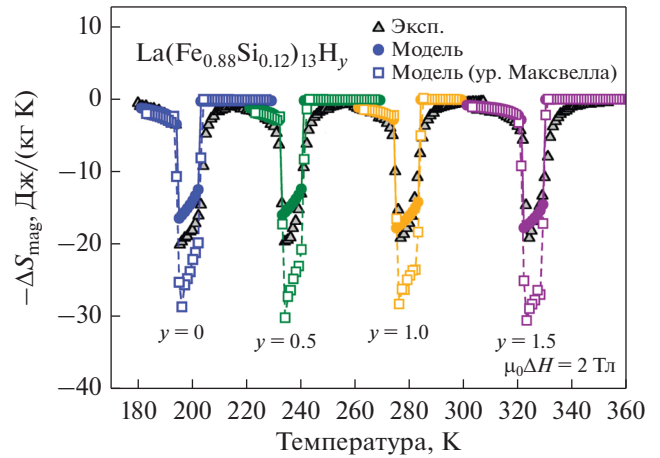


Рис. 11. (а) Теоретические и экспериментальные зависимости ΔS_{mag} от температуры для сплавов $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_y$ ($y = 0, 0.5, 1.0, 1.5$) при изменении магнитного поля от 0 до 2 Тл [102]. Сплошные линии с закрашенными символами – теоретические результаты, полученные с помощью (3), штриховые линии с открытыми символами – расчеты на основе соотношений Максвелла (8), открытые символы – экспериментальные данные [62].

магниченности в магнитном поле 0.2 Тл испытывает существенный разрыв вблизи температуры перехода из ФМ в ПМ-фазу. В данном случае имеет место термически индуцированный фазовый переход I рода. Увеличение магнитного поля приводит к уменьшению разрыва кривой намагниченности и к увеличению температуры магнитного перехода. В поле 5 Тл наблюдается плавное поведение намагниченности с исчезновением разрыва.

На рис. 10б представлены теоретические и экспериментальные полевые изотермы намагниченности в интервале температур от 180 до 230 К. Можно видеть, что ФМ состояние является стабильным лишь в области температур от 180 до 190 К. В интервале $195 \leq T \leq 215$ К наблюдается метамагнитный переход, т.е. ПМ фаза переходит в ФМ лишь при определенных значениях магнитного поля при соответствующих температурах. В случае более высоких температур $215 < T \leq 230$ К увеличение магнитного поля не приводит к переходу в ФМ фазу, что говорит о наличии стабильной ПМ фазы.

На рис. 11 показаны температурные зависимости ΔS_{mag} для сплава $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_y$ ($y = 0, 0.5, 1.0, 1.5$) при изменении магнитного поля от 0 до 2 Тл. Теоретические данные получены из расчетов энтропии в нулевом и магнитном поле и с помощью соотношений Максвелла (см. (8)) путем интегрирования полевых зависимостей намагниченности. Гидратация сплава позволяет сместить температуру метамагнитного перехода в область

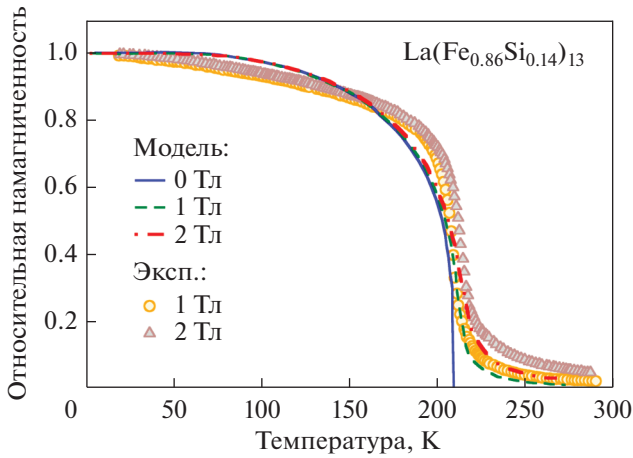


Рис. 12. Температурные зависимости относительной намагниченности в магнитных полях 0, 1 и 2 Тл. Результаты расчетов представлены линиями [103], экспериментальные данные – символами [62].

комнатных температур без существенного изменения величины МКЭ.

Можно видеть некоторое различие между теоретическими кривыми, полученными в рамках теории молекулярного поля, и соотношений Максвелла. Причиной этого является тот факт, что соотношения Максвелла справедливы только для фазовых переходов II рода, тогда как для фазовых переходов I рода намагниченность испытывает скачкообразное изменение, и соотношения Максвелла дают завышенные значения ΔS_{mag} . Поэтому в области фазового перехода соотношение Максвелла может применяться только для качественного описания. С этой точки зрения рассматриваемая модель дает более корректные значения МКЭ, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными.

Валиев и др. [103] разработали феноменологическую модель для вычисления магнитной и решеточной энтропии в сплавах $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$. Данная модель основана на модели [104], согласно которой термодинамический потенциал ферромагнетика включает в себя обменную энергию, магнитный вклад энтропии, энергию однородных деформаций и решеточный вклад дебаевского приближения:

$$F = N_{\text{mag}} \left(J_{ij} J^2 \sigma^2 - k_B T \ln Z(Y) \right) + \frac{1}{2} K \omega^2 - P \omega + N k_B T \left[3 \ln \left(1 - e^{-\frac{\Theta_D}{T}} \right) - D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \right], \quad (19)$$

где аргумент Y определяется выражением (2).

Главная отличительная черта предлагаемой модели заключается в том, что интеграл обменно-

го взаимодействия J_{ij} и температура Дебая Θ_D зависят от объема:

$$J_{ij} = J_0 + \zeta_1 \omega + \frac{\zeta_2 \omega^2}{6}, \quad \Theta_D = \Theta_{D(0)} - \Gamma \omega, \quad (20)$$

где ζ_1 и ζ_2 – константы магнитоупругого взаимодействия, Γ – параметр Грюнайзена, $\Theta_{D(0)}$ – температура Дебая при равновесном объеме.

Учитывая тот факт, что производная термодинамического потенциала F по намагниченности и деформации равна нулю, из выражения (19) можно получить уравнения состояния для магнитной и упругой подсистемы. Эти уравнения учитывают магнитоупругое взаимодействие второго порядка по объемным деформациям и тепловое расширение решетки в приближении Дебая–Грюнайзена.

Дифференцируя первые четыре слагаемые термодинамического потенциала (19) по температуре, можно получить выражение для определения магнитной части энтропии S_{mag} :

$$S_{\text{mag}} = N_{\text{mag}} k_B (\ln Z(Y) - \sigma Y) - 3 N k_B T \left(\frac{T}{\Theta_D} \right) \Gamma D \left(\frac{T}{\Theta_D} \right) \frac{\partial \omega}{\partial T}. \quad (21)$$

Решеточная часть энтропии определяется дифференцированием только последнего слагаемого потенциала (19) и имеет следующий вид:

$$S_{\text{lat}} = -N k_B \left[3 \ln \left(1 - e^{-\frac{\Theta_D}{T}} \right) - 4 D \left(-\frac{\Theta_D}{T} \right) \right] + 3 N k_B \left(-\frac{\Theta_D}{T} \right) \Gamma D \left(-\frac{\Theta_D}{T} \right) \frac{\partial \omega}{\partial T}. \quad (22)$$

В результате, с помощью обобщенной магнито-стрикционной модели в работе [103] получены температурные зависимости намагниченности, изменения энтропии, адиабатического изменения температуры, модуля всестороннего сжатия, а также проведено сравнение с экспериментом.

Сравнение экспериментальных и теоретических кривых температурной зависимости намагниченности представлено на рис. 12. Напомним, что в модели не учитываются вклады спиновых волн и других магнитных флуктуаций, определяющих поведение кривой $\sigma(T)$ при низких температурах и вблизи точки Кюри. Поэтому при низких температурах теоретическая кривая лежит выше экспериментальных значений и вблизи T_C изменяется более плавно по сравнению с экспериментом.

Результаты моделирования МКЭ представлены на рис. 13. Для температурной зависимости $\Delta S(T)$ сплава $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ показано, что учет энтропии решетки приближает результаты моделирования к эксперименту. Тем не менее, все еще присутствуют некоторые количественные рас-

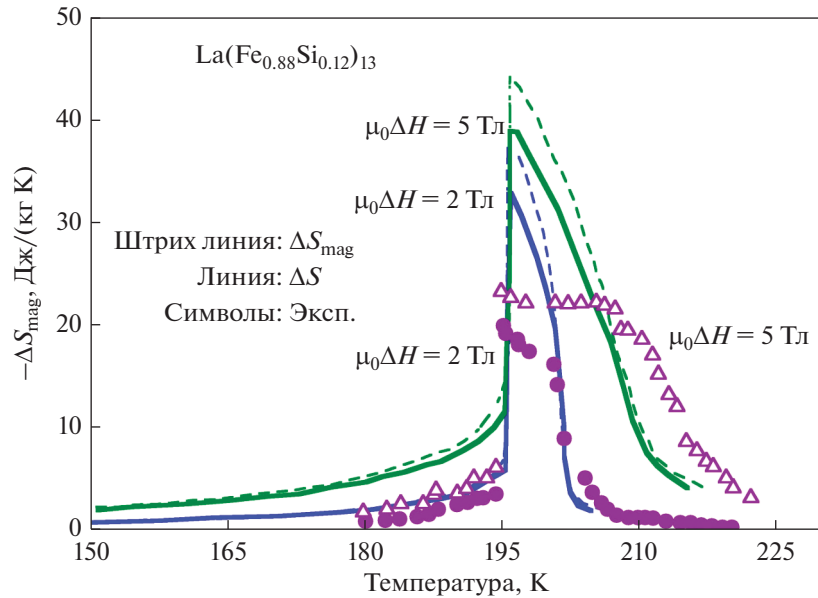


Рис. 13. Теоретические температурные зависимости ΔS и ΔS_{mag} для сплава $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ в сопоставлении с экспериментальными данными при изменении магнитного поля от 0 до 2 и 5 Тл. Результаты модели – сплошные и штриховые линии [103], эксперимент – символы [62].

хождения между теорией и экспериментом, которые могут быть связаны с тем, что смягчение кристаллической решетки рассматриваемого ферромагнетика вблизи магнитного фазового перехода учитывается не полностью.

В целом можно заключить, что предложенная в работе [103] обобщенная магнитострикционная модель дает не только качественное описание термодинамических свойств ферромагнетиков и МКЭ в них, но более чем удовлетворительно обеспечивает количественное согласие с экспериментом.

Сплавы Fe–Rh. Обменно-стрикционная модель

Рассмотрим феноменологический подход к описанию МКЭ в сплавах Fe–Rh. Как отмечалось во введении, сплавы околоэквиатомного состава обладают рекордным по величине МКЭ, что делает данный материал еще более привлекательным с точки зрения применения в технологии магнитного охлаждения.

Валиев и др. в своей работе [105] рассматривают обменно-стрикционную модель для описания магнитокалорических свойств сплавов Fe–Rh. Ввиду того, что соединения Fe–Rh присущи значительный магнитообъемный эффект и сильная зависимость температур Нееля T_N и Кюри T_C от давления, обменно-стрикционная модель разработана с учетом зависимости T_C от объема [28, 105–107]. В основе данной модели лежат идеи, разработанные теми же авторами ранее, в том числе рассмотренная в предыдущем пункте [103].

В работе рассматриваются АФМ и ФМ фазы сплава FeRh, описываемые следующими термодинамическими потенциалами:

$$\begin{aligned}
 F^{\text{AFM}} = & \frac{1}{2} N_{\text{mag}} J^2 (J_{11} \sigma_1^2 + J_{22} s^2 \sigma_2^2 + \\
 & + J_{12} \sigma_1 \sigma_2 (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)) - N_{\text{mag}} k_B T \times \\
 & \times (\ln Z(Y_1) + \ln Z(Y_2)) + \frac{1}{2} K \omega^2 + P \omega + \\
 & + N k_B T \left[3 \ln \left(1 - e^{-\frac{\Theta_D}{T}} \right) - D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \right],
 \end{aligned} \tag{23}$$

$$\begin{aligned}
 F^{\text{FM}} = & \frac{1}{2} N_{\text{mag}} (J_{11}^{\text{FM}} J_{\text{Rh}}^2 \sigma_{\text{Rh}}^2 + J_{22}^{\text{FM}} J_{\text{Fe}}^2 \sigma_{\text{Fe}}^2 + \\
 & + J_{12}^{\text{FM}} J_{\text{Rh}} J_{\text{Fe}} \sigma_{\text{Rh}} \sigma_{\text{Fe}}) - N_{\text{mag}} k_B T \times \\
 & \times (\ln Z(Y_3) + \ln Z(Y_4)) + \frac{1}{2} K \omega^2 + P \omega + \\
 & + N k_B T \left[3 \ln \left(1 - e^{-\frac{\Theta_D}{T}} \right) - D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \right] - \\
 & - N_{\text{mag}} g \mu_0 \mu_B H (J_{\text{Rh}} + J_{\text{Fe}}),
 \end{aligned} \tag{24}$$

где $Y_{1,2}$ – аргументы функции Бриллюэна для случая двух АФМ подрешеток атомов Fe, σ_1 и σ_2 – относительные намагниченности АФМ подрешеток, \mathbf{e} – единичный вектор направления намагниченности АФМ подрешеток, $J_{11(22)} > 0$ и $J_{12} < 0$ – обменные интегралы внутривидового и межвидового взаимодействия АФМ фазы, J_{ij}^{FM} – интегралы обменного взаимодействия между

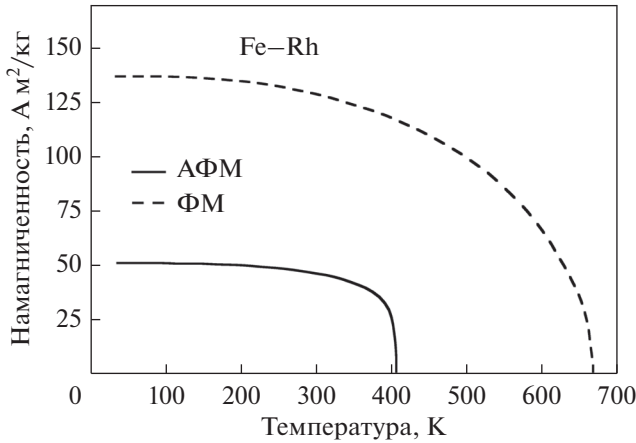


Рис. 14. Температурные зависимости намагниченности для сплава Fe–Rh в АФМ (сплошная линия) и ФМ (штриховая линия) фазах.

атомами типа i и j ($i, j = 1$ соответствует Rh, а $i, j = 2$ соответствует Fe) в ФМ фазе.

Полагается, что обменные интегралы J_{ij}^{FM} и J_{12} линейно возрастают с ростом деформации ω посредством магнитоупругих констант ζ_{ij} и ζ_1 по аналогии с (20). В АФМ фазе $N_{\text{mag}} = N/4$ – число атомов в единице объема для одной подрешетки антиферромагнетика (половина атомов Fe в единице объема сплава FeRh). В ФМ фазе, $N_{\text{mag}} = N_{\text{mag}}^{\text{Fe}} = N_{\text{mag}}^{\text{Rh}} = N/2$ – число атомов Fe и Rh в единице объема соответствующих подрешеток. Температура Дебая (Θ_D) имеет линейную и квадратичную зависимость от ω для ФМ и АФМ фазы соответственно.

Минимизируя термодинамический потенциал для каждой из фаз по деформации и затем по намагниченности, можно получить равновесное уравнение для относительного изменения объема и уравнение состояния магнитной подсистемы. В АФМ состоянии полагаем, что $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2) = -1$, $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$, $Y_1 = Y_2 = Y$ в отсутствие магнитного поля. Таким образом, соответствующие уравнения состояния принимают следующий вид:

$$\omega^{\text{AFM}} = \frac{N}{4K} \left(-J^2 \sigma^2 \zeta_1 + 12 \frac{k_B T}{\Theta_D} \Gamma D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) + \frac{4P}{N} \right), \quad (25)$$

$$\omega^{\text{FM}} = \frac{N}{4K} \left(\zeta_{11} J_{\text{Rh}}^2 \sigma_{\text{Rh}}^2 + \zeta_{22} J_{\text{Fe}}^2 \sigma_{\text{Fe}}^2 + 2 \zeta_{12} \sigma_{\text{Rh}} \sigma_{\text{Fe}} J_{\text{Rh}} J_{\text{Fe}} + 12 \frac{k_B T}{\Theta_D} \Gamma D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) + \frac{4P}{N} \right). \quad (26)$$

и

$$\sigma^{\text{AFM}} = B_J(Y), \quad \sigma_{\text{Rh}}^{\text{FM}} = B_{J_{\text{Rh}}}(Y_3), \quad \sigma_{\text{Fe}}^{\text{FM}} = B_{J_{\text{Fe}}}(Y_4). \quad (27)$$

Здесь функции Y , Y_3 и Y_4 определяются как:

$$Y = \frac{J}{k_B T} [2\mu_0 \mu_B (\mathbf{e}_{1(2)} \cdot \mathbf{H}) + J_{11(22)} J \sigma_{1(2)} + J_{12} (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2) J \sigma_{2(1)}],$$

$$Y_3 = \frac{J_{\text{Fe}}}{k_B T} [\mu_0 \mu_B H + J_{11}^{\text{FM}} J_{\text{Rh}} \sigma_{\text{Rh}} + J_{12}^{\text{FM}} J_{\text{Fe}} \sigma_{\text{Fe}}], \quad (28)$$

$$Y_4 = \frac{J_{\text{Fe}}}{k_B T} [\mu_0 \mu_B H + J_{22}^{\text{FM}} J_{\text{Fe}} \sigma_{\text{Fe}} + J_{21}^{\text{FM}} J_{\text{Rh}} \sigma_{\text{Rh}}].$$

С учетом этих уравнений из равновесного значения термодинамического потенциала можно определить выражения для магнитного вклада энтропии:

$$S_{\text{mag}}^{\text{AFM}} = \frac{1}{2} N k_B [\ln Z(Y) - \sigma^{\text{AFM}} Y], \quad (29)$$

$$S_{\text{mag}}^{\text{FM}} = \frac{1}{2} N k_B [\ln \{Z(Y_3) + Z(Y_4)\} - \sigma_{\text{Rh}} Y_3 - \sigma_{\text{Fe}} Y_4]. \quad (30)$$

На рис. 14 представлены результаты вычисления температурной зависимости подрешеточной и полной намагниченности для АФМ и ФМ фаз сплава FeRh соответственно [105]. Расчет намагниченности выполнен в отсутствие магнитного поля, что соответствует спонтанной намагниченности образца, поскольку в рассматриваемой модели предполагается, что образец является однодоменным, и в нем отсутствует магнитная анизотропия. Поэтому сравнение с экспериментом имеет место лишь в случае, позволяющем исключить влияние доменной структуры и магнитной анизотропии. Наиболее близкие к этим условия могут быть получены в более сильных магнитных полях. Поэтому авторы работы [105] сравнивают результаты вычислений с экспериментальными данными работы [108], полученными в магнитном поле 1.45 Тл. Результаты моделирования демонстрируют хорошее согласие как с точки зрения качественного описания характера зависимости $M(T)$, так и по величине намагниченности.

Расчетные кривые магнитной и полной энтропии АФМ и ФМ фаз FeRh показаны на рис. 15. Разница соответствующих энтропий между ФМ и АФМ фазами при температуре метамгнитного перехода 350 К составляет $S_{\text{mag}}^{\text{FM}} - S_{\text{mag}}^{\text{AFM}} \approx 1.2 \times 10^6$ эрг/см³ К и $S^{\text{FM}} - S^{\text{AFM}} \approx 2 \times 10^6$ эрг/см³ К. Полученная кривая для магнитной части энтропии демонстрирует типичное для АФМ материалов поведение, например, как в монокристалле Dy [109].

Стоит также отметить, что в рамках рассмотренной модели возможно выполнить расчеты зависимостей температур Кюри и Нееля от давления, полагая отрицательную спонтанную объемную магнитострикцию в АФМ фазе и положительную – в ФМ фазе. Данное предположение обеспечивает хо-

рошее согласие теоретических результатов с экспериментальными данными.

Сплавы Гейслера.

Модель размытых фазовых переходов Малыгина, модель Бина–Родбелла, термодинамический подход на основе модели Ландау

В данном разделе рассмотрены феноменологические модели для исследования магнитных, структурных и магнитоструктурных фазовых превращений в сплавах Гейслера, а также их магнитных и термодинамических свойств. Как отмечали ранее, сплавы Гейслера характеризуются мартенситными превращениями между высокосимметричной аустенитной фазой и менее симметричной мартенситной фазой. В настоящее время существует несколько способов моделирования фазовых переходов в сплавах с памятью формы. В данном параграфе мы остановимся на двух подходах, предложенных Бучельниковым и Львовым с соавторами [110–115]. Бучельников с соавторами развили комплексный подход, в основу которого положена теория размытых фазовых переходов Малыгина [116], теория фазовых переходов I рода Бина и Родбелла [96] и теория молекулярного поля.

Размытие фазового перехода, как правило, имеет место при термоупругих мартенситных превращениях в сплавах с эффектом памяти формы, обладающих неоднородной структурой. Причиной такого размытия считается связанный характер перемещения частиц и межфазных границ в твердом теле в процессе фазового перехода, находящийся в непосредственном взаимодействии со структурными дефектами кристалла, препятствующими их подвижности. В результате чего изменение состояния системы происходит не скачкообразно, а наблюдается в некотором диапазоне температур, зависящем от концентрации дефектов в кристалле [116].

Учитывая тот факт, что при размытом переходе элементарный объем новой фазы превышает критический, выражение для изменения свободной энергии будет иметь вид:

$$\Delta F(\xi, T) = \Delta U\xi + k_B T [\xi \ln \xi + (1 - \xi) \ln(1 - \xi)], \quad (31)$$

где ξ – объемная доля одной из фаз, ΔU – изменение объемной внутренней энергии при образовании новой фазы.

Из минимизации плотности свободной энергии по компоненте ξ можно определить условие термодинамического равновесия между мартенситной и аустенитной фазой:

$$\xi(T) = \left(1 + \exp \left\{ \frac{\Delta U}{k_B T} \right\} \right)^{-1}. \quad (32)$$

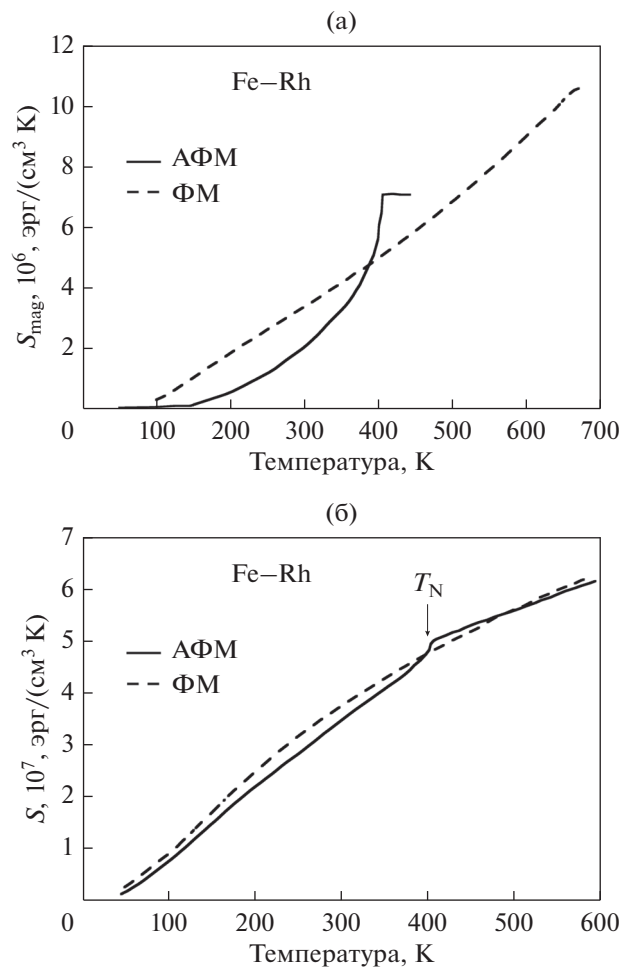


Рис. 15. Температурные зависимости (а) S_{mag} и (б) S для АФМ (сплошная линия) и ФМ (штриховая линия) фазы сплава Fe–Rh. Стрелкой отмечена температура Нееля.

Анализ данного уравнения показывает следующее: $\Delta U = 0$ – объемные доли мартенситного (М) и аустенитного (А) структурных доменов равны ($\xi^M = \xi^A = 1/2$); $\Delta U > 0$ – преобладание мартенситной фазы ($\xi^M > 1/2$); $\Delta U < 0$ – преобладание аустенитной фазы ($\xi^A > 1/2$).

Изменение относительной доли новой фазы происходит порциями объемом ΔV , поэтому изменение внутренней энергии при структурном превращении составляет $\Delta U = \Delta V \Delta u$, где ΔV – величина приращения объема фазы после преодоления межфазной границы одного препятствия, Δu – изменение плотности внутренней энергии сплава при мартенситном переходе. В свою очередь, Δu в окрестности критической температуры фазового перехода I рода может быть аппроксимировано выражением [116] с учетом влияния внешних полей (механических ζ и магнитных $\mu_0 H$):

$$\Delta u = Q \frac{T - T_m \pm \Delta T_m}{T_m} - \epsilon_{B\zeta} - \mu_0 \Delta M H, \quad (33)$$

где Q – скрытая теплота мартенситного перехода, ΔT_m – полуширина гистерезиса мартенситного перехода, T_m – характеристическая температура мартенситного превращения в отсутствие механических напряжений ζ и внешнего магнитного поля $\mu_0 H$, соответствующая условиям $\xi^M(T_m) = \xi^A(T_m) = 1/2$, $\Delta u = 0$ и $\Delta T_m = 0$, ε_B – бейновская спонтанная деформация решетки при ее структурной перестройке. Для случая фазового переход I рода, сопровождающегося гистерезисом вследствие взаимодействия межфазных поверхностей с дефектами в решетке, в (33) перед слагаемым ΔT_m стоит знак “±”: знак “+” соответствует случаю прямого мартенситного перехода, а “–” – обратного.

В представленной модели описания магнитокалорических свойств сплавов Гейслера во внешнем магнитном поле и поле механических напряжений принимается во внимание сосуществование вблизи точки структурного перехода мартенситных и аустенитных структурных доменов [116]. Введем объемную долю структурной фазы α ($\alpha = A$ для аустенитных доменов и $\alpha = M$ для мартенситных доменов):

$$\xi^\alpha = V^\alpha / V, \quad (34)$$

откуда следует, что

$$\sum^\alpha \xi_\alpha = 1, \quad 0 \leq \xi^\alpha \leq 1. \quad (35)$$

Здесь V^α – объем фазы α , V – объем всего кристалла.

Плотность свободной энергии кристалла учитывает аустенитный и мартенситный вклады [112, 113]:

$$F = \xi^M F^M + \xi^A F^A - \varepsilon \zeta. \quad (36)$$

Плотность свободной энергии фазы α содержит слагаемые, ответственные за упругую (lat), магнитную (mag) и магнитоупругую (int) части:

$$F^\alpha = F_{lat}^\alpha + F_{mag}^\alpha + F_{int}^\alpha. \quad (37)$$

Решеточный вклад F_{lat} получен путем интегрирования выражений, связывающих плотность свободной энергии с модулем всестороннего сжатия c , коэффициентом теплового расширения λ и удельной теплоемкостью C [117]. В предположенной модели полагается, что c , λ и C не зависят от температуры и для аустенитной и мартенситной фазы равны друг другу. Магнитный вклад F_{mag} определяется в рамках теории молекулярного поля, а магнитоупругий вклад F_{int} – в рамках теории Бина–Родбелла [96].

Таким образом, слагаемые, входящие в выражение для свободной энергии (36), имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} F_{lat}^M &= \frac{c(\varepsilon + \varepsilon_B)^2}{2} - \lambda c(\varepsilon + \varepsilon_B)(T - T_m) + \\ &+ \rho CT \left(1 - \ln \frac{T}{T_m}\right) - Q \left(1 - \frac{T}{T_m}\right), \\ F_{lat}^A &= \frac{c\varepsilon^2}{2} - \lambda c\varepsilon(T - T_m) + \rho CT \left(1 - \ln \frac{T}{T_m}\right), \\ F_{mag}^\alpha &= - \left(\frac{A^\alpha (\sigma^\alpha)^2}{2} + \mu_0 H M_0^\alpha \sigma^\alpha + T S_{mag}^\alpha \right) \frac{R\rho}{\mu_{mol}}, \\ F_{int}^A &= \frac{B^A (\sigma^A)^2 \varepsilon}{2} \frac{R\rho}{\mu_{mol}}, \\ F_{int}^M &= \frac{B^M (\sigma^M)^2 (\varepsilon + \varepsilon_B)}{2} \frac{R\rho}{\mu_{mol}}. \end{aligned} \quad (38)$$

Здесь ε – деформационный параметр порядка (деформация), A^α – параметр обменного взаимодействия, M_0^α – намагниченность насыщения, B^α – константа магнитострикции, включающая в себя параметр η , определенный в модели Бина и Родбелла [96]:

$$B^\alpha = \sqrt{\frac{18c((2J^\alpha + 1)^4 - 1)}{80(J^\alpha + 1)^4}} T_C^\alpha \eta^\alpha \frac{\mu_{mol}}{R\rho}.$$

Параметр обменного взаимодействия и намагниченность насыщения определяются из выражений:

$$A^\alpha = \frac{3J^\alpha T_C^\alpha}{J^\alpha + 1}, \quad M_0^\alpha = \frac{\mu_B g^\alpha J^\alpha}{k_B}. \quad (39)$$

Для определения деформационного и магнитного параметров порядка необходимо минимизировать выражение для свободной энергии (36) сначала по ε , а затем по σ . В результате, уравнение для относительной намагниченности может быть записано с использованием функции Бриллюэна B_j :

$$\begin{aligned} \sigma^\alpha &= B_j(Y^\alpha), \\ Y^\alpha &= \frac{1}{T} \left[\left(A^\alpha + \lambda B^\alpha (T - T_m) + \frac{\zeta B^\alpha}{c} \right) \sigma^\alpha + \right. \\ &\left. + \frac{R\rho (B^\alpha)^2 (\sigma^\alpha)^3}{M} + M_0^\alpha \mu_0 H \right]. \end{aligned} \quad (40)$$

Полная намагниченность и магнитная часть энтропии имеют следующий вид:

$$M = \frac{R}{\mu_{mol}} \left(M_0^A \xi^A \sigma^A + M_0^M \xi^M \sigma^M \right), \quad (41)$$

$$S_{mag} = S_{mag}^A \xi^A + S_{mag}^M \xi^M. \quad (42)$$

Магнитный вклад энтропии для каждой из фаз и МКЭ определены из уравнений (3) и (6).

С помощью рассмотренной модели в работе [112] выполнено моделирование температурных зависимостей намагниченности и МКЭ для сплавов $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ ($x = 0.16, 0.18$ и 0.3). Данные композиции демонстрируют мартенситный переход в ФМ состоянии ($x = 0.16$), связанный магнитоупругим переходом между ФМ мартенситом и ПМ аустенитом ($x = 0.18$) и мартенситный переход в ПМ состоянии ($x = 0.3$).

На рис. 16 приведены результаты моделирования ΔS_{mag} для указанных композиций в сопоставлении с имеющимися в литературе экспериментальными данными. Из рисунка видно, что усиление магнитного поля от 1.8 до 5 Тл ведет к увеличению МКЭ и уширению пиков ΔS_{mag} , что свидетельствует об увеличении хладоемкости рассматриваемых сплавов. Для композиций $x = 0.16$ и 0.18 МКЭ представляется более ярко выраженным вследствие вклада магнитоупругого взаимодействия в областях структурного и магнитоупругого переходов. Наибольший МКЭ наблюдается для композиции $Ni_{2.18}Mn_{0.82}Ga$. Увеличение магнитного поля приводит к возрастанию ΔS_{mag} примерно на 7 Дж/(кг К). В данном случае МКЭ составляет -20.7 и -21.4 Дж/(кг К) при нагреве и охлаждении, что, соответственно, делает их перспективными для рассмотрения в качестве хладагентов. В отличие от композиций $x = 0.16$ и 0.18 , сплав $Ni_{2.3}Mn_{0.7}Ga$ показывает слабое изменение энтропии с ростом $\mu_0\Delta H$ от 1.8 до 5 Тл. Малая величина МКЭ обусловлена лишь магнитным вкладом в изменение энтропии вследствие ФМ–ПМ перехода II рода в мартенситной фазе.

На рис. 16а также представлено сравнение с результатами вычисления ΔS_{mag} из соотношения Максвелла. Можно видеть, что для $Ni_{2.16}Mn_{0.84}Ga$ модель дает слегка завышенные значения МКЭ по сравнению с соотношением Максвелла и экспериментом [88] вблизи мартенситного перехода ($310 < T_m < 320$ К). Напротив, в случае магнитного перехода в аустените при $T_C \approx 340$ К оба подхода хорошо воспроизводят экспериментальное поведение ΔS_{mag} .

Результаты моделирования МКЭ для $Ni_{2.18}Mn_{0.82}Ga$ с использованием (42), (3) и (6) показывают хорошее согласие с экспериментом [88], тогда как расчеты с помощью соотношений Максвелла дают завышенное значение ΔS_{mag} . Такая особенность обусловлена резким изменением теоретически рассчитанных кривых намагниченности в точке структурного перехода по сравнению с более пологими экспериментальными кривыми. Наконец, для сплава $Ni_{2.3}Mn_{0.7}Ga$ наблюдается хорошее согласие между результатами моделирования и

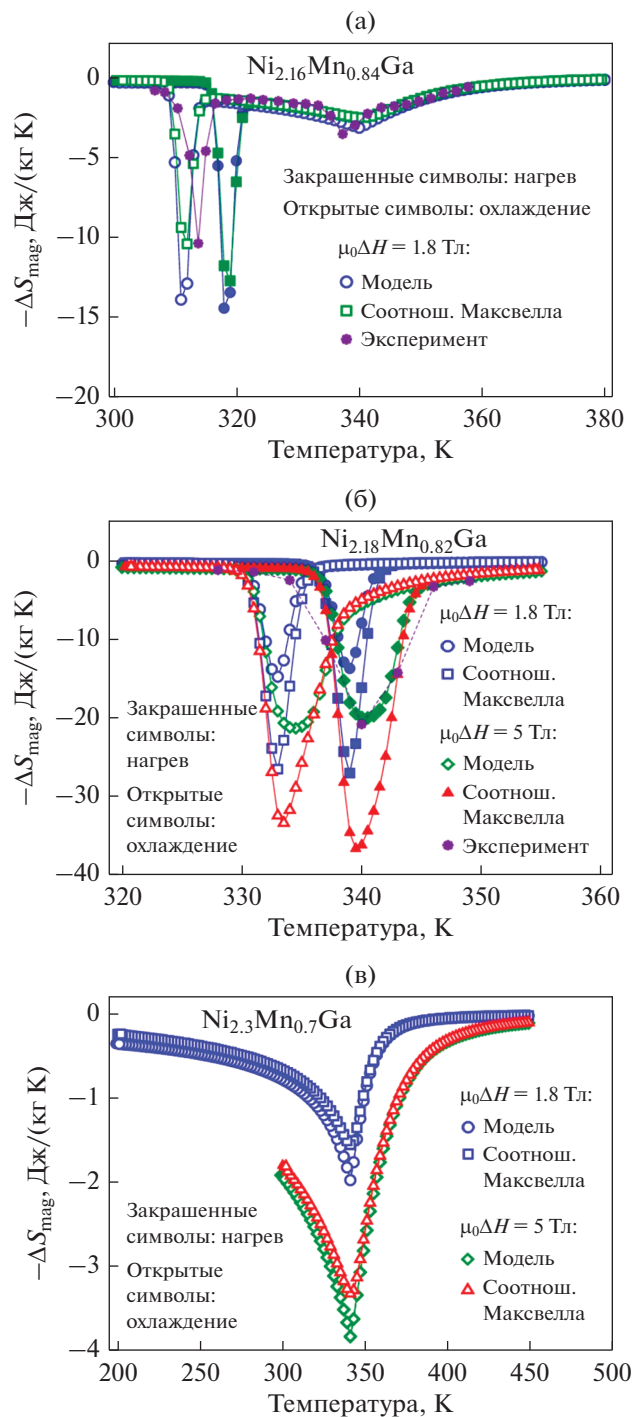


Рис. 16. Температурные зависимости ΔS_{mag} для сплавов (а) $Ni_{2.16}Mn_{0.84}Ga$, (б) $Ni_{2.18}Mn_{0.82}Ga$ и (в) $Ni_{2.3}Mn_{0.7}Ga$ [112] при изменении магнитного поля от 0 до 1.8 и 5 Тл. Экспериментальные данные для композиций $x = 0.16$ и 0.18 взяты из работ [88] и [89].

расчетами из соотношений Максвелла благодаря магнитному переходу II рода в мартенситной фазе.

Рассматриваемая модель позволяет также учитывать влияние внешнего давления на магнитока-

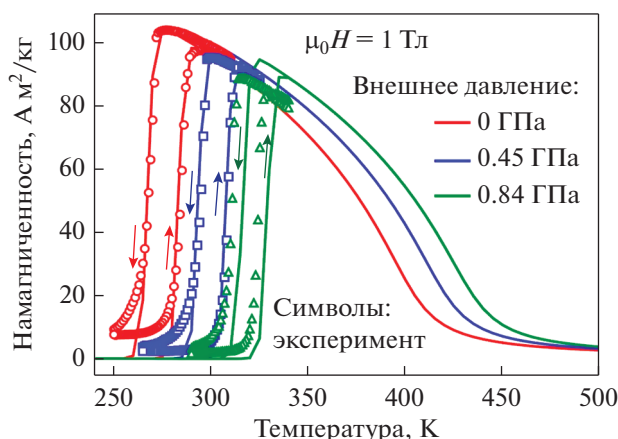


Рис. 17. Температурные зависимости намагниченности сплава $\text{Ni}_{1.83}\text{Mn}_{1.46}\text{In}_{0.54}\text{Co}_{0.17}$ при давлении 0, 0.45 и 0.84 ГПа в магнитном поле 1 Тл [113]. Символы соответствуют экспериментальным данным [25] для нагрева и охлаждения.

лорические свойства материалов. В работе [113] представлены исследования магнитных и магнитокалорических свойств сплава $\text{Ni}_{1.83}\text{Mn}_{1.46}\text{In}_{0.54}\text{Co}_{0.17}$ в рамках рассмотренной модели и с учетом влияния одноосного внешнего давления. Температурные зависимости намагниченности во внешнем магнитном поле 1 Тл, вычисленные при нагреве и охлаждении, представлены на рис. 17.

Видно, что приложение внешнего давления сдвигает температуру структурного перехода в область более высоких значений. Это свидетельствует о том, что мартенситная фаза может существовать в более широком температурном интервале. Температура магнитного перехода в аустенитной фазе также сдвигается в область более высоких значений при приложении внешнего давления, однако этот сдвиг $dT_C/d\zeta$ меньше, чем для температуры мартенситного перехода. Расчетное значение сдвига $dT_m/d\zeta$ не противоречит эксперименту [25]. К сожалению, на данный момент в литературе нет экспериментальных свидетельств о величине $dT_C/d\zeta$ в магнитном поле 1 Тл для сплава Ni–Co–Mn–In. Тем не менее, согласно работе [118], сдвиг температуры Кюри может варьироваться от +0.9 К/кбар для Ni_2MnIn до +4.1 К/кбар для Ni_2MnSb в слабых магнитных полях (50 Э). Полученное с помощью моделирования смещение точки перегиба намагниченности $dT_C/d\zeta = 3.57$ К/кбар в магнитном поле 1 Тл входит в указанный диапазон.

Результаты моделирования обратного МКЭ с учетом приложенного давления для сплава $\text{Ni}_{1.83}\text{Mn}_{1.46}\text{In}_{0.54}\text{Co}_{0.17}$ при $\mu_0\Delta H = 1$ и 2 Тл представлены на рис. 18. В случае обратного МКЭ так-

же приведены экспериментальные данные ΔS_{mag} при давлении 0, 0.45 и 0.84 ГПа [25] (рис. 18а). Из рисунка следует хорошее согласие между теорией и экспериментом за исключением результатов для 0.84 ГПа. В данном случае теоретические пики ΔS_{mag} расположены при несколько больших температурах T_m , что обусловлено большим сдвигом $dT_m/d\zeta$ по сравнению с экспериментом. На рис. 18б изображены теоретические кривые ΔS_{mag} с учетом приложенного давления и $\mu_0\Delta H = 2$ Тл в более широком температурном интервале, охватывающим области обратного и прямого МКЭ. Напомним, что прямой МКЭ в сплавах Гейслера наблюдается при ФМ–ПМ фазовом переходе в аустенитной фазе. Такой переход является переходом II рода и, в отличие от мартенситного перехода, не сопровождается гистерезисом. Как следствие, величина прямого МКЭ значительно меньше, чем обратного, в случае которого играют роль как магнитная, так и структурная подсистемы. Как видно из рисунка, приложение внешнего давления ведет к смещению МКЭ в область высоких температур. Кроме того, величина обратного МКЭ увеличивается с ростом давления, тогда как величина прямого МКЭ меняется незначительно.

Рассмотренный подход для моделирования магнитных и магнитокалорических свойств сплавов Гейслера показал свою работоспособность на примере рассмотренных выше сплавов. Предложенная модель обладает хорошей предсказательной силой и может быть использована для предсказания новых потенциально пригодных для технологии магнитного охлаждения материалов.

В работе Львова с соавторами [114] и Косогор с соавторами [115] развит простой термодинамический подход на основе теории Ландау для количественного описания магнитных и магнитокалорических свойств сплавов Гейслера с метамгнитоструктурным фазовым превращением, сопровождающимся сильной конкуренцией между ФМ и АФМ взаимодействиями. Примерами таких сплавов могут служить соединения с избытком Mn, такие как $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}(\text{In}, \text{Sn}, \text{Ga}, \text{Sb})_{1-x}$. Подход основан на фундаментальной термодинамической связи между функциями магнитной части энтропии и свободной энергией магнитной подсистемы, включающей обменные взаимодействия между двумя магнитными подрешетками M_1 и M_2 . Свободная энергия двухподрешеточного магнитного материала имеет вид:

$$F_{\text{mag}} = J_0 (M_1^2 + M_2^2) + J_1(T) M_1 M_2 + K_{\text{ani}} (M_{1z}^2 + M_{2z}^2) - (M_1 + M_2) H, \quad (43)$$

где J_0 и J_1 – безразмерные параметры, характеризующие спиновый обмен внутри и между подре-

шетками, K_{ani} – константа магнитной анизотропии. Обменный параметр $J_0 > 0$ в ПМ фазе ($T > T_C$), $J_0 < 0$ в ФМ фазе ($T < T_C$) и $J \rightarrow 0$ при $T = T_C$. В теории фазовых переходов Ландау температурная зависимость J_0 выражается функцией $J_0(T) = J_{S0}(T - T_C)/T_C$ (ФМ–ПМ переход). В случае метамагнитного АФМ–ФМ перехода в отсутствие магнитного поля полагается, что температурную зависимость параметра J_1 можно аппроксимировать следующей функцией:

$$J_1(T) = J_S \text{th} \left(\frac{T_{\text{meta}} - T}{\Delta} \right).$$

В данном случае параметр $J_1 < 0$ при $T > T_{\text{meta}}$ и наоборот (T_{meta} – температура метамагнитного перехода). Параметр Δ характеризует температурный интервал АФМ–ФМ перехода. В случае сплавов с памятью формы метамагнитный переход совпадает с мартенситным превращением, сопровождающимся небольшим изменением объема. Изменение объема приводит к перенормировке параметров J_0 и J_1 за счет магнитоупругой связи, однако этот эффект невелик, и им можно пренебречь.

Полагая, что энергия магнитной анизотропии много меньше энергии обменного взаимодействия между магнитными подрешетками, можно получить выражение для намагниченности путем минимизации свободной энергии. Для вывода конечного уравнения Львовым и соавторами [114] были сделаны следующие допущения, основанные на экспериментальных наблюдениях сплавов Гейслера с метамагнитоструктурным переходом:

(i) в мартенсите присутствует смесь АФМ и ФМ фаз (ϕ – объемная доля ФМ фазы, $\phi = \text{const}$ и $\phi = 0$ в низкотемпературной и высокотемпературной фазе);

(ii) ярко выраженный хвост кривой намагниченности в ПМ состоянии может быть описан с помощью статистической модели ФМ кристалла, согласно которой различные домены (d) в неоднородных сплавах могут характеризоваться несколькими различными температурами Кюри $T_C(d)$ за счет различия интенсивности обменного взаимодействия в каждом из доменов; эти температуры подчиняются гауссовскому распределению вероятностей:

$$p_d = \frac{\exp\{[-(T_C(d) - T_C)^2 / 2T_G^2]\}}{\sum_d \exp\{[-(T_C(d) - T_C)^2 / 2T_G^2]\}},$$

где T_C – наиболее вероятная температура Кюри, а T_G характеризует разброс локальных T_C ;

(iii) нелинейная зависимость температуры Кюри в магнитном поле, следующая из смещения

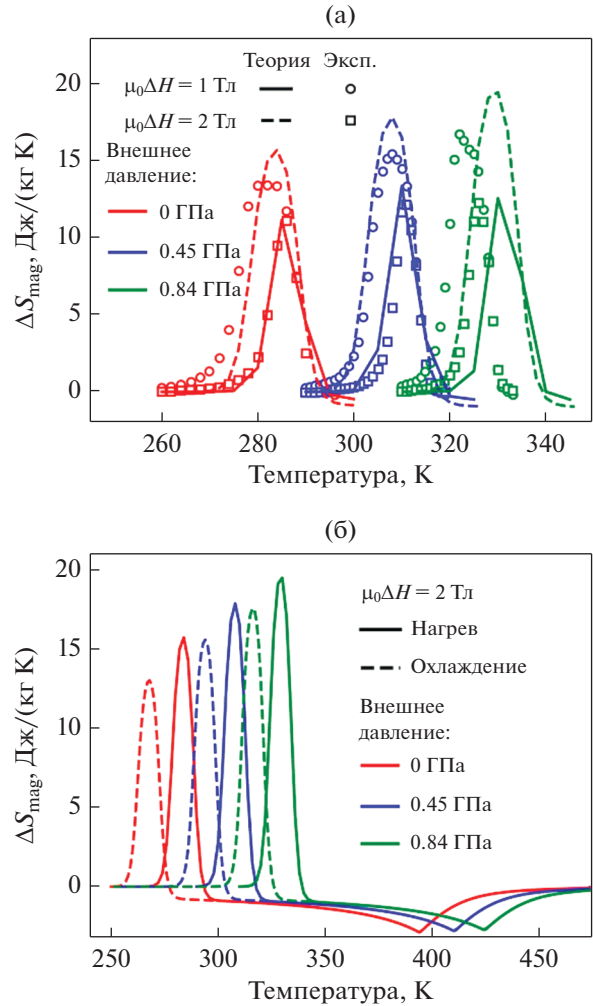


Рис. 18. Температурная зависимость ΔS_{mag} сплава $\text{Ni}_{1.83}\text{Mn}_{1.46}\text{In}_{0.54}\text{Co}_{0.17}$ при давлении 0, 0.45 и 0.84 ГПа [113]. (а) Результаты моделирования обратного МКЭ в сравнении с экспериментальными данными [25] при изменении магнитного поля 1 и 2 Тл для случая охлаждения. (б) Результаты моделирования обратного и прямого МКЭ при изменении магнитного поля 2 Тл для случаев нагрева и охлаждения.

пиков теплоемкости, измеренных в различных магнитных полях, может быть аппроксимирована функцией $T_C(\mu_0 H, d) = T_C(d) + \mu_0 H^{2/3} \Delta T$, где $\Delta T = = 10$ К/Тл, $T_C(d)$ – линейная функция.

Таким образом, полная намагниченность смешанной ФМ–АФМ фазы и ФМ фазы может быть описана следующим соотношением:

$$\bar{M}(T, H) = \begin{cases} \phi[H\bar{M}_S(T, H)/H_S(T)] + \\ (1 - \phi)\bar{M}_S(T, H), & H < H_S(T), \\ \bar{M}_S(T, H), & H > H_S(T). \end{cases}$$

В данном случае, $H_S(T) = J_1(T)M_S(T, 0)$ – поле насыщения, $M_S(T, H)$ – усредненная намагниченность, имеющая вид:

$$\bar{M}(T, H) = \sum_d p_d M_S(T, H, d),$$

$$M_S(T, H) = M_S(0, 0) \text{th} \left[\frac{T_C(H)M_S(T, H)}{TM_S(0, 0)} \right]. \quad (44)$$

Выражая энергии АФМ и ФМ фаз через усредненные значения намагниченности, можно записать уравнение для свободной энергии магнитной подсистемы во всем интервале температур $T < T_C$:

$$F_{\text{mag}} = \begin{cases} \phi F_{\text{mag}}^{\text{AFM}} + (1 - \phi) F_{\text{mag}}^{\text{FM}}, & H < H_S(T), \\ F_{\text{mag}}^{\text{FM}}, & H > H_S(T). \end{cases}$$

Выражение для энтропии как функции температуры в нулевом и конечном магнитном поле можно определить из фундаментального термодинамического соотношения:

$$S_{\text{mag}} = -(\partial F_{\text{mag}} / \partial T)_{\mu_0 H}.$$

На рис. 19а изображены теоретические температурные зависимости намагниченности для условной системы с конкурирующим ФМ–АФМ взаимодействием в магнитных полях 2, 5 и 8 Тл, полученные при различном наборе параметров T_G и Δ . Можно видеть, что при фиксированных параметрах $T_G = 20$ и $\Delta = 50$ поведение намагниченности качественно воспроизводит экспериментальные зависимости для сплавов с избытком Mn, например, для $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ (рис. 19б).

Смешанная АФМ–ФМ фаза наблюдается при температурах ниже 250 К, тогда как при $T > 250$ К возникает ФМ фаза. Увеличение магнитного поля делает стабильной ФМ фазу вблизи температуры метамагнитного перехода T_{meta} , при этом T_{meta} смещается в область меньших температур. Напротив, в области ФМ–ПМ перехода наблюдается затянута намагниченности, смещающаяся вправо. На верхней вставке рис. 19а представлены результаты расчета намагниченности при различных значениях параметра разброса температур Кюри (T_G) в магнитном поле 5 Тл и фиксированном значении Δ . Расчеты показывают, что увеличение параметра T_G приводит к ярко выраженному хвосту намагниченности в ПМ фазе в отличие от случая $T_G = 1$. Влияние параметра Δ на температуру T_{meta} в поле 5 Тл и фиксированном значении T_G показано на нижней вставке рис. 19а. С ростом параметра Δ наблюдается расширение температурного интервала АФМ–ФМ перехода, сопровождающееся понижением T_{meta} .

На рис. 20а показана теоретическая температурная зависимость ΔS_{mag} при различных магнитных полях. Параметры $T_G = 20$ и $\Delta = 50$ обеспечивают качественное согласие с эксперименталь-

ными кривыми (рис. 20б). Исследование влияния параметра T_G на поведение ΔS_{mag} показало изменение формы высокотемпературного пика (прямой МКЭ), тогда как низкотемпературный пик (обратный МКЭ) остается неизменным. Напротив, параметр Δ влияет на оба пика МКЭ, уменьшая их с ростом его значения до 200. Следует отметить, что амплитуда пика ΔS_{mag} коррелирует со скоростью изменения намагниченности в окрестностях температур T_C и T_{meta} (рис. 19).

Единственное расхождение между теорией и экспериментом состоит в том, что теоретические высокотемпературные пики ΔS_{mag} смещены магнитным полем в область больших температур вследствие аппроксимации поведения $T_C(\mu_0 H)$. “Устойчивость” экспериментального пика энтропии к магнитному полю противоречит экспериментальному смещению пика теплоемкости и не может быть объяснена теоретически.

Одной из основных задач, направленных на оптимизацию магнитокалорических свойств сплавов с эффектом памяти формы, является разделение магнитного и немагнитного вкладов в термодинамические параметры, например, в теплоемкость и энтропию. Косогор и др. [115] показали, что рассмотренный выше подход на основе теории Ландау позволяет количественно проанализировать магнитные и немагнитные вклады в полную теплоемкость в окрестностях магнитоструктурного перехода. В данном случае авторы работы [115] рассмотрели свободную энергию двухфазной системы (аустенит–мартенсит) в следующем виде:

$$F = \xi(T) (F_{\text{mag}}^{\text{AFM}} + F_{\text{lat}}) + [1 - \xi(T)] F_{\text{mag}}^{\text{FM}}, \quad (45)$$

где функция $\xi(T)$ представляет собой объемную долю АФМ мартенситной фазы, которая равна единице в АФМ мартенсите и нулю в ФМ аустените; F_{lat} – упругая часть свободной энергии, представленная в виде ряда разложения по степеням тетрагонального искажения ϵ до четвертого порядка. Полагается, что параметр порядка ϵ и F_{lat} равны нулю в кубической фазе. Магнитные вклады свободной энергии ($F_{\text{mag}}^{\text{AFM}}$ и $F_{\text{mag}}^{\text{FM}}$) определяются уравнением:

$$F_{\text{mag}}^{\text{FM(AFM)}} = J^{\text{FM(AFM)}}(T) \frac{M^2(T)}{2},$$

$$J^{\text{FM}}(T) = \frac{J_0(T) + J_1(T)}{2}, \quad (46)$$

$$J^{\text{AFM}}(T) = J^{\text{FM}}(T) - J_1(T).$$

Теплоемкость сплава может быть вычислена с помощью стандартных термодинамических соотношений, полагая, что энергия Гиббса (G)

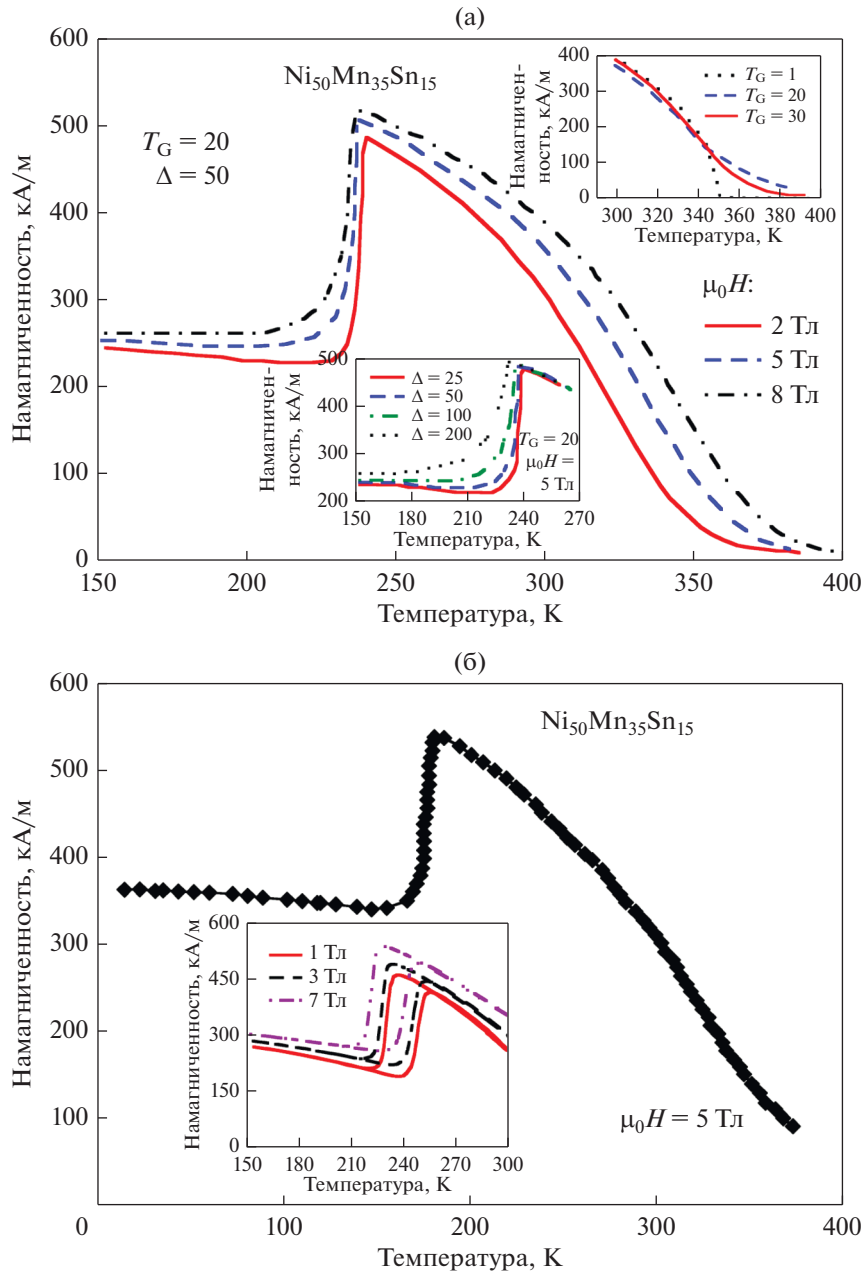


Рис. 19. (а) Теоретические температурные зависимости намагниченности для системы с конкурирующим ФМ–АФМ взаимодействием в различных магнитных полях. Результаты расчетов приведены для различного набора параметров T_G и Δ . На верхней вставке расчеты выполнены для фиксированных значений $\mu_0 H = 5$ Тл и $\Delta = 50$ и меняющихся значений $T_G = 1, 20, 30$. На нижней вставке расчеты выполнены для $\mu_0 H = 5$ Тл, $T_G = 20$ и $\Delta = 25, 50, 100, 200$. (б) Экспериментальное поведение намагниченности для сплава $Ni_{50}Mn_{35}Sn_{15}$ в различных магнитных полях [114].

“ненапряженного” кристалла равна свободной энергии (F):

$$S = -(\partial G / \partial T)_p, \quad C = T(\partial S / \partial T)_p.$$

На рис. 21 представлено теоретическое и экспериментальное поведение полной теплоемкости как функции температуры для сплава $Ni_2Mn_{1.4}Sn_{0.6}$ в отсутствие магнитного поля. Теоретическая зависи-

мость получена с учетом решеточной теплоемкости в приближении Дебая (данный вклад также приведен на графике). Из представленных кривых следует два типа аномалий: высокий резкий пик при 250 К, расположенный в интервале температур мартенситного перехода, и менее выраженный пик при 320 К, связанный с температурой Кюри аустенита. Можно видеть, что предложенная мо-

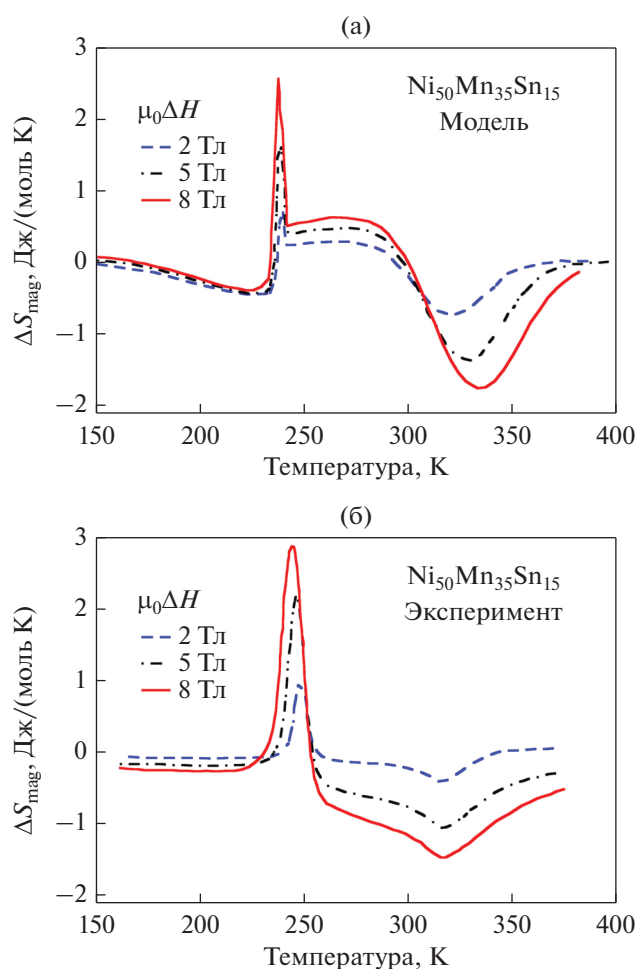


Рис. 20. (а) Теоретические температурные зависимости ΔS_{mag} для системы с конкурирующим ФМ–АФМ взаимодействием при изменении магнитного поля от 0 до 2, 5 и 8 Тл. Результаты расчетов приведены для параметров $T_G = 20$ и $\Delta = 50$. (б) Экспериментальное поведение ΔS_{mag} для сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ при изменении магнитного поля от 0 до 2, 5 и 8 Тл [114].

дель превосходно воспроизводит эксперимент. На вставках изображены вклады в теплоемкость от упругой и магнитной подсистемы, которые весьма близки по величине в области мартенситного перехода. Авторы работы [115] заключили, что теплоемкость в области магнитоструктурного перехода для ФМ сплавов Гейслера определяется тремя составляющими:

(i) колебательной частью, которая свойственна как аустенитной, так и мартенситной фазе сплава и описывается формулой Дебая;

(ii) упругой или деформационной частью, которая возникает из-за деформаций вследствие мартенситного превращения;

(iii) магнитной частью, обусловленной спонтанным (скачкообразным) изменением намагниченности.

МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И МЕТОД МОНТЕ-КАРЛО

*Сплавы Gd–Ge–Si, Gd–Tb–Si и RAl_2 ($R = \text{Dy}, \text{Er}$).
Модель Гейзенберга*

Наряду с феноменологической моделью описания магнитных и термодинамических свойств сплавов на основе редкоземельных элементов в более ранних работах [119–125] был предложен подход в рамках модели Гейзенберга. Обменное спин-спиновое взаимодействие рассматривали в приближении молекулярного поля совместно с кристаллическим полем. С помощью данного подхода был успешно объяснен ряд экспериментальных данных по МКЭ. Тем не менее, приближение молекулярного поля не позволяло объяснить экспериментальное поведение магнитной части теплоемкости вблизи температуры магнитного перехода. Как следует из расчетов, теплоемкость резко обрывается в ноль при температуре Кюри, что расходится с экспериментальными наблюдениями. В последнем случае имеет место плавная затянута кривой теплоемкости, зависящая от величины магнитного поля. Такое расхождение между теорией и экспериментом можно объяснить отсутствием возможности описания короткодействующих взаимодействий между магнитными ионами. В этом плане микроскопический подход с использованием классического метода Монте-Карло (МК) позволяет выйти за рамки приближения молекулярного поля и расширить понимание физических механизмов, вовлеченных в формирование МКЭ в магнитоупорядоченных соединениях.

Авторы работы [126] предложили исследовать МКЭ в соединениях $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ методом МК в рамках модели Гейзенберга. Стоит напомнить, что в композициях с меньшим содержанием Si ($0.4 < x < 0.5$) магнитный переход сопровождается кристаллографическим превращением из орторомбической в моноклинную фазу при повышении температуры [6] и, как следствие, большим МКЭ. Однако моделирование МКЭ в данных композициях представляется затруднительным в связи с необходимостью учета магнитоупругого взаимодействия. Поэтому для простоты исследований рассмотрены композиции с орторомбической структурой ($x > 0.5$). В данном случае реализуется лишь магнитный фазовый переход II рода. Моделирование выполнено с помощью алгоритма Метрополиса на трехмерной решетке с периодическими граничными условиями, состоящей из $5 \times 5 \times 5$ орторомбических ячеек с 8 атомами Gd на ячейку.

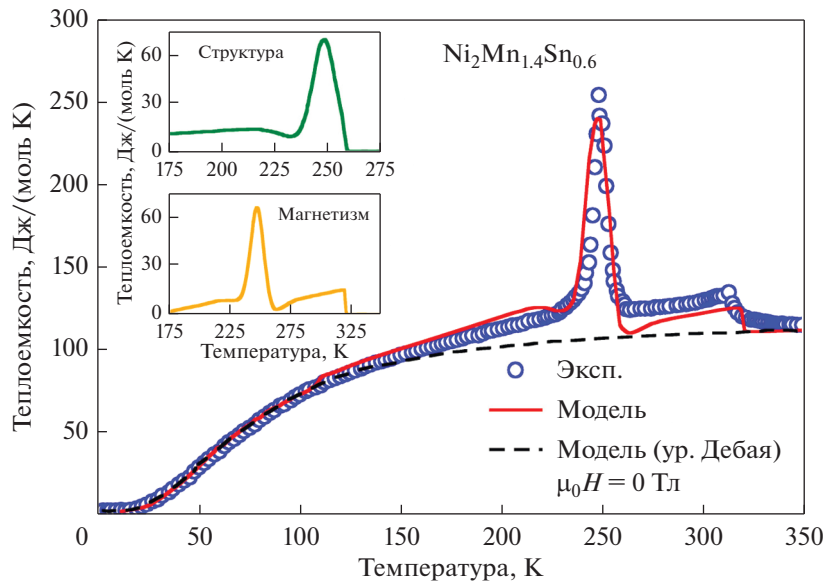


Рис. 21. Температурная зависимость полной теплоемкости для сплава $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.4}\text{Sn}_{0.6}$ в отсутствие магнитного поля [115]. Упругий и магнитный вклады в теплоемкость представлены на вставках. Предложенная модель – сплошная линия, решеточный вклад из уравнения Дебая – штриховая линия, эксперимент – символы.

Гамильтониан системы имеет следующий вид:

$$\mathcal{H} = -\sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \bar{S}_i \bar{S}_j - g\mu_0 \mu_B H \sum_i \bar{S}_i, \quad (47)$$

где J_{ij} – параметр обменного взаимодействия между соседними узлами, S_i – спин ионов Gd ($S = 7/2$). Взаимодействие учтено только между ближайшими соседями. Для заданной концентрации параметры обменного взаимодействия J_{ij} подбирались таким образом, чтобы правильно воспроизводить экспериментальные данные по температуре магнитного упорядочения. Стоит отметить, что моделирование методом МК при использовании гамильтониана Гейзенберга не воспроизводит насыщение магнитной энтропии $S_{\text{mag}} = R \ln(2S + 1)$, поскольку спиновые переменные принимают непрерывный диапазон значений. В связи с этим авторами предложен дискретный выбор спиновой компоненты $-S \leq S^z \leq S$ в духе модели Поттса. Для данного компонента S^z поперечные компоненты S^x и S^y выбирались случайным образом из условия $(S^x)^2 + (S^y)^2 = S^2 - (S^z)^2$.

Так, на каждом шаге температуры можно определить намагниченность M и внутреннюю энергию E в виде $M = g\mu_B \sum_i S_i$ и $E = \sum_i \mathcal{H}_i$, усредненные на число атомов в модельной решетке и количество шагов МК. Опираясь температурными зависимостями энергии в нулевом и магнитном поле, можно рассчитать температурные зависимости магнитного вклада теплоемкости и энтропии,

а также их полные значения ($C = C_{\text{mag}} + C_{\text{lat}} + C_{\text{el}}$ и $S = S_{\text{mag}} + S_{\text{lat}} + S_{\text{el}}$), следующим образом:

$$C_{\text{mag}}(T, \mu_0 H) = \frac{1}{k_B T^2} [\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2], \quad (48)$$

$$S_{\text{mag}}(T, \mu_0 H) = \int_{T_1}^{T_2} dT \frac{C_{\text{mag}}(T, \mu_0 H)}{T}. \quad (49)$$

В данном случае решеточные вклады C_{lat} и S_{lat} берут в рамках модели Дебая (4), тогда как соответствующие электронные вклады в виде $C_{\text{el}} = \gamma T$ и $S_{\text{el}} = \gamma T(5)$. Следует отметить, что авторы работы [126] использовали экспериментальные значения температуры Дебая и коэффициента γ . Наконец, температурные зависимости магнитокалорических характеристик (ΔS_{mag} и ΔT_{ad}) следуют из (6).

На рис. 22 показаны результаты моделирования методом МК кривых магнитной и полной теплоемкости для сплава $\text{Gd}_5(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})_4$ в отсутствие магнитного поля. Для сравнения также приведены результаты, полученные в рамках теории молекулярного поля (сплошные линии). В целом, можно видеть хорошее согласие между двумя методами при температурах $T < T_C$, тогда как при $T \geq T_C$ проявляется различие в поведении теплоемкостей, связанное с несостоятельностью теории молекулярного поля в описании короткодействующих взаимодействий. Видно, что моделирование методом МК дает плавное падение теплоемкости, свойственное экспериментальным наблюдениям. Тем не менее, оба подхода предсказывают схожее поведение полной теплоемкости при вы-

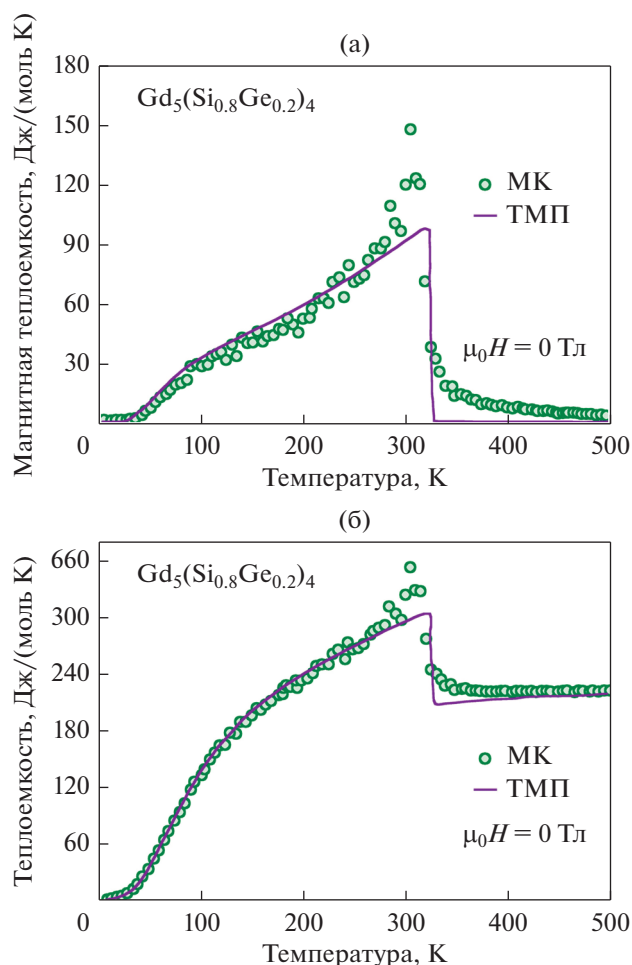


Рис. 22. Температурные зависимости (а) магнитной и (б) полной теплоемкости для сплава $Gd_5(Si_{0.8}Ge_{0.2})_4$ в отсутствие магнитного поля. Символами и сплошной линией представлены расчеты методом МК и теорией молекулярного поля (ТМП), соответственно.

соких температурах, что обусловлено присутствием лишь решеточного вклада в случае теории молекулярного поля. Более того, полученные значения C при высоких температурах хорошо согласуются с законом Дюлонга–Пти.

На рис. 23а представлено температурное поведение магнитной энтропии для соединения $Gd_5(Si_{0.8}Ge_{0.2})_4$ в магнитных полях 0 и 5 Тл. Сплошными линиями также изображены результаты, полученные в рамках теории молекулярного поля. Как и в случае теплоемкости, кривая энтропии, полученная с помощью метода МК в отсутствие магнитного поля, плавно возрастает до насыщения в противоположность ее резкому изменению в случае приближения молекулярного поля. Такое поведение напрямую связано с резким падением C_{mag} при $T = T_C$. Можно заметить, что значение насыщения $S_{mag} \approx 17$ Дж/(моль К) со-

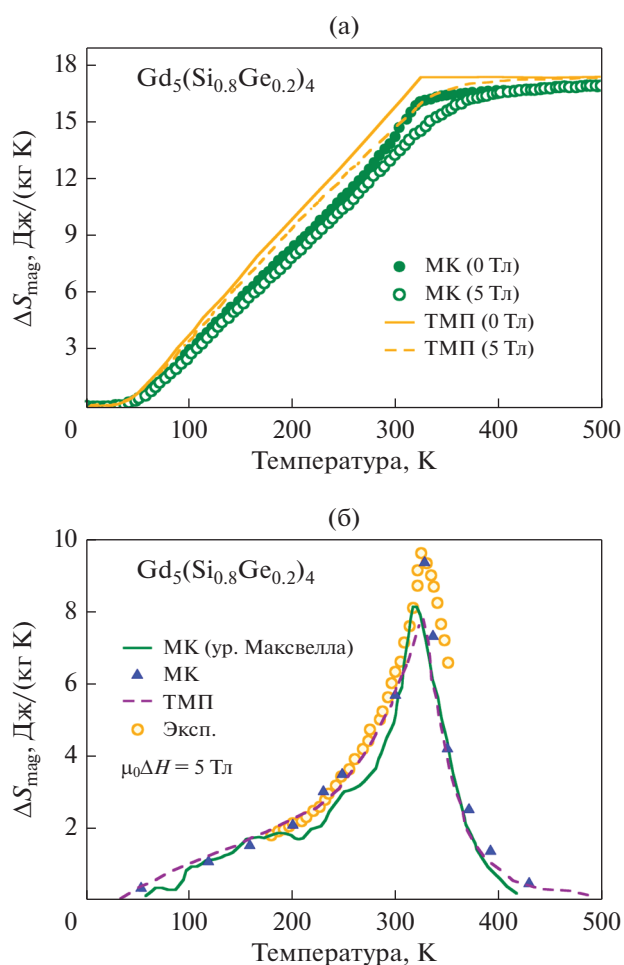


Рис. 23. (а) Температурные зависимости S_{mag} для сплава $Gd_5(Si_{0.8}Ge_{0.2})_4$ в магнитных полях 0 и 5 Тл. Символами и сплошной линией представлены расчеты методом МК и теорией молекулярного поля, соответственно. (б) Температурные зависимости ΔS_{mag} при изменении магнитного поля от 0 до 5 Тл. Сплошная линия и треугольники – расчеты методом МК с использованием полной энтропии и соотношения Максвелла, соответственно, штриховая линия – расчеты ТМП, открытые кружки – экспериментальные данные [126].

гласуется с ожидаемым согласно уравнению $S_{mag} = R \ln(2S + 1)$, где $S = 7/2$. На рис. 23б представлены зависимости $\Delta S_{mag}(T)$ при изменении магнитного поля от 0 до 5 Тл. Для сравнения также приведены результаты, полученные из соотношения Максвелла (8). В целом видно, что результаты моделирования МКЭ методом МК согласуются со значениями, полученными как в рамках теории молекулярного поля и соотношений Максвелла, так и с экспериментальными данными.

В работе [127] представлено моделирование МКЭ в сплавах $Gd(Al_{1-x}Ni_x)_2$, выполненное с помощью модельного гамильтониана (47). Значе-

ния ΔS_{mag} и ΔT_{ad} также получены из расчетов теплоемкости с учетом магнитного, электронного и решеточного вкладов. Псевдобинарное соединение $\text{Gd}(\text{Al}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ обладает кубической структурой с 8 атомами в элементарной ячейке и демонстрирует магнитный фазовый переход II рода.

На рис. 24 представлены результаты моделирования магнитокалорических характеристик ΔS_{mag} и ΔT_{ad} при изменении магнитного поля от 0 до 5 Тл в сопоставлении с экспериментальными данными. Можно видеть, что полное замещение Al на Ni приводит к уменьшению температуры магнитного перехода и к увеличению МКЭ. В целом, прослеживается качественное и количественное согласие между теорией и экспериментом.

В работах [128, 129] обсуждены магнитные и термодинамические свойства, а также МКЭ в легированных соединениях $(\text{Gd}_x\text{Tb}_{1-x})_5\text{Si}_4$, в состав которых входят два типа редкоземельных ионов. Стоит отметить, что структурные, магнитные и термодинамические свойства серии сплавов $(\text{Gd}_x\text{Tb}_{1-x})_5\text{Si}_4$ очень похожи на наблюдаемые в соединениях $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$. В легированных соединениях $(\text{Gd}_x\text{Tb}_{1-x})_5\text{Si}_4$ имеет место орторомбическая фаза, и магнитный фазовый переход II рода происходит во всем диапазоне концентраций Gd.

Для расчета энергии системы авторы работ [128, 129] использовали модель $4f$ взаимодействующих спинов и рассмотрели компоненту z полного углового момента J как квантовую величину, которая может принимать дискретные значения в интервале $-J \leq J^z \leq J$ подобно работам [126, 127]. В данном случае модельный гамильтониан имеет вид:

$$\mathcal{H} = -\sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \overline{J_i^\alpha} \overline{J_j^\delta} + \sum_i K_{\text{ani}} \left(\overline{r_i} \overline{J_i^\alpha} \right)^2 - g\mu_0\mu_B H \sum_i \overline{J_i^\alpha}, \quad (50)$$

где $J_i^\alpha (J_j^\delta)$ ($\alpha, \delta = \text{Gd}$ или Tb) – полный угловой момент редкоземельных ионов. Максимальное значение J для Gd и Tb составляет $7/2$ и 6 , соответственно. Слагаемое $K_{\text{ani}} \left(\overline{r_i} \overline{J_i^\alpha} \right)^2$ характеризует одноионную анизотропию, $\overline{r_i}$ – направление анизотропии. Параметры обменного взаимодействия между ближайшими ионами $J_{\text{Gd-Gd}} > J_{\text{Gd-Tb}} > J_{\text{Tb-Tb}}$ подобраны таким образом, чтобы воспроизвести экспериментальные температуры T_C в зависимости от концентрации Gd. На рис. 25а представлена полная теплоемкость для сплавов $(\text{Gd}_x\text{Tb}_{1-x})_5\text{Si}_4$ ($x = 0, 0.7, 1$), рассчитанная методом МК в отсутствие магнитного поля.

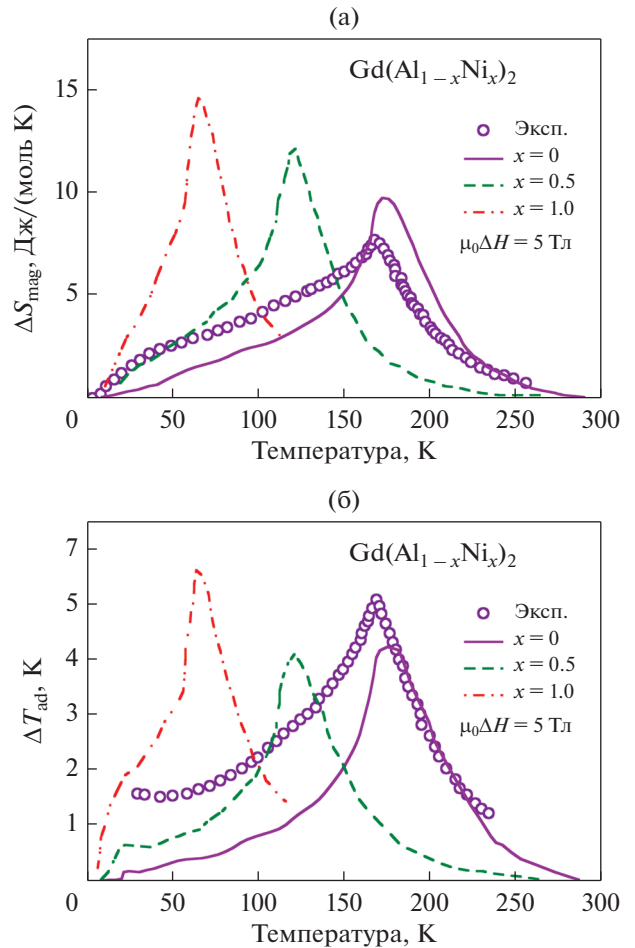


Рис. 24. Температурные зависимости (а) ΔS_{mag} и (б) ΔT_{ad} для ряда композиций $\text{Gd}(\text{Al}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ ($x = 0, 0.5, 1$) при изменении магнитного поля от 0 до 5 Тл. Сплошные и штриховые линии – расчеты методом МК, открытые кружки – экспериментальные данные для GdAl_2 [127].

Частичное и полное замещение Tb на Gd приводит к уменьшению температуры магнитного перехода примерно на 100 К. Результаты теоретических расчетов хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Авторы также отмечают, что настоящие результаты, полученные методом МК для исходных соединений Tb_5Si_4 и Gd_5Si_4 , представляются лучшими по сравнению с расчетами из теории молекулярного поля, особенно около температуры Кюри. На рис. 25б изображены теоретические и экспериментальные кривые полной теплоемкости для $(\text{Gd}_{0.7}\text{Tb}_{0.3})_5\text{Si}_4$ в магнитных полях 0 и 5 Тл. Из рисунка следует скачкообразный характер теплоемкости в области магнитного перехода в отсутствие поля, тогда как приложение магнитного поля приводит к более плавному и размытому пику, меньшему по величине и смещенному в сторону больших температур.

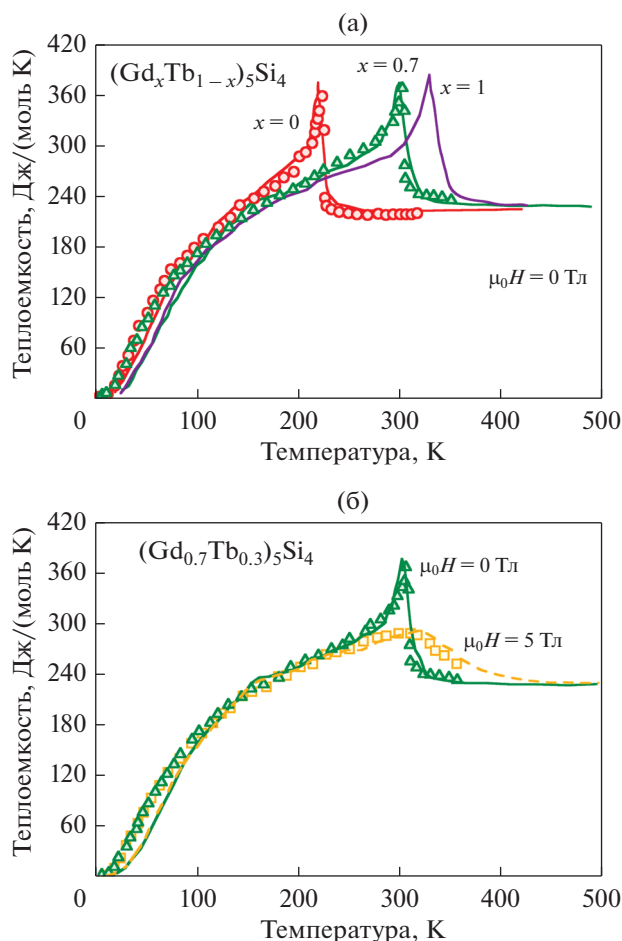


Рис. 25. Теоретические и экспериментальные температурные зависимости полной теплоемкости для сплавов (а) $(\text{Gd}_x\text{Tb}_{1-x})_5\text{Si}_4$ ($x = 0, 0.7, 1$) в отсутствие магнитного поля и (б) $(\text{Gd}_{0.7}\text{Tb}_{0.3})_5\text{Si}_4$ в магнитных полях 0 и 5 Тл. Сплошной линией и символами представлены расчеты методом МК и экспериментальные данные соответственно [128].

Данная особенность в поведении теплоемкости характерна для магнитных фазовых переходов II рода. Расчеты с помощью модели обеспечивают идеальное согласие с экспериментом.

Температурные зависимости МКЭ (ΔS_{mag} и ΔT_{ad}) для серии сплавов $(\text{Gd}_x\text{Tb}_{1-x})_5\text{Si}_4$ ($x = 0, 0.5, 0.9, 1$) при изменении магнитного поля от 0 до 5 Тл приведены на рис. 26а, 26б. На рис. 26в представлено поведение ΔS_{mag} для исходных бинарных соединений Gd_5Si_4 и Tb_5Si_4 при изменении магнитного поля от 0 до 2, 5 и 12 Тл [130]. Незначительные расхождения между теорией и экспериментом, наблюдаемые на этих рисунках, можно отнести к численным флуктуациям, присущим методу МК. На рис. 26в можно наблюдать усиление МКЭ с ростом напряженности магнитного поля. Наибольшее значение МКЭ демонстрирует композиция

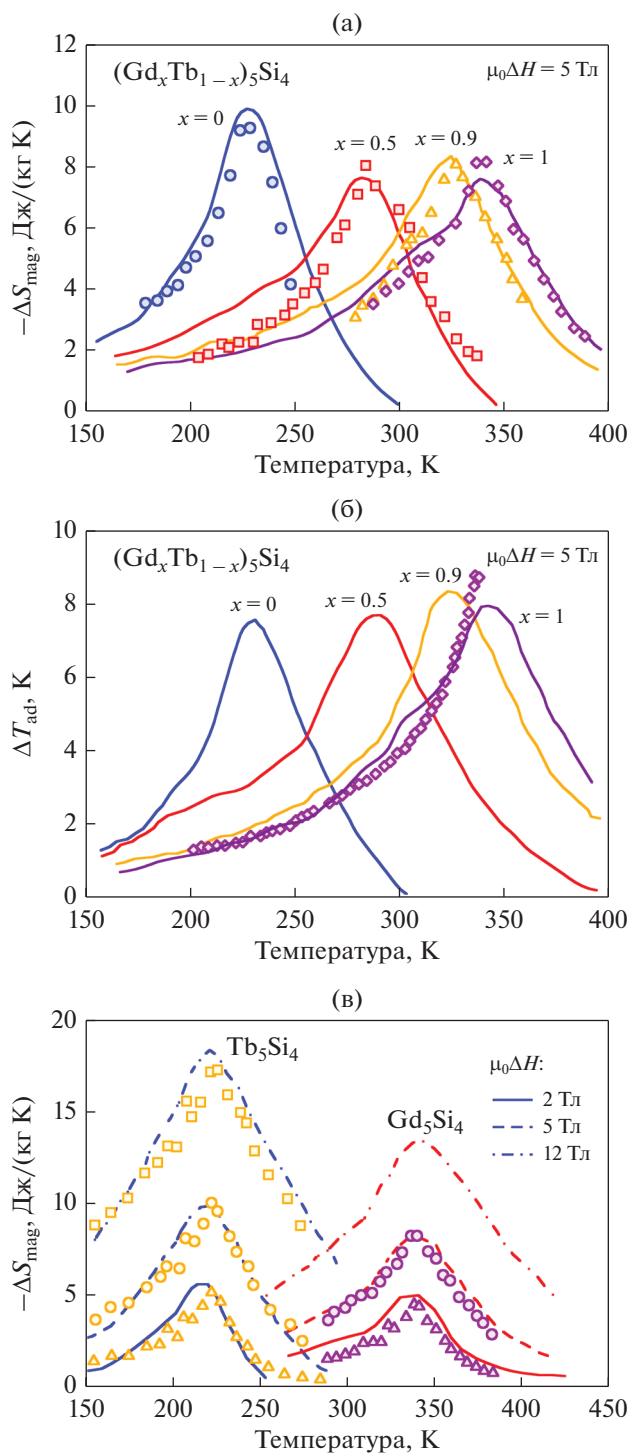


Рис. 26. Температурные зависимости (а) ΔS_{mag} и (б) ΔT_{ad} для ряда композиций $(\text{Gd}_x\text{Tb}_{1-x})_5\text{Si}_4$ ($x = 0, 0.5, 0.9, 1$) при изменении магнитного поля от 0 до 5 Тл. (в) Температурные зависимости ΔS_{mag} для Gd_5Si_4 и Tb_5Si_4 при изменении магнитного поля от 0 до 2, 5 и 12 Тл. Сплошные и штриховые линии – расчеты методом МК, символы – экспериментальные данные [128, 130].

Tb₅Si₄ вследствие большей величины полного углового момента Tb по сравнению с Gd.

Схожие исследования термодинамических свойств для фаз Лавеса RAl₂ (R = Dy, Er) представлены в работе [131]. Моделирование методом МК выполнено с помощью модельного гамильтониана (50) на кубической решетке с 8 атомами в элементарной ячейке. В данных соединениях наблюдается магнитный фазовый переход II рода. Параметры обменного взаимодействия выбирались аналогично работам [128–130]. На рис. 27 представлены теоретические и экспериментальные зависимости ΔT_{ad} при изменении магнитного поля от 0 до 5 Тл, из которых можно видеть, что теоретические расчеты методом МК идеально воспроизводят эксперимент.

Таким образом, можно подчеркнуть, что моделирование методом МК с учетом модели Гейзенберга является мощным инструментом для изучения МКЭ в соединениях на основе редкоземельных элементов, претерпевающих магнитный фазовый переход II рода, поскольку оно, в отличие от теории молекулярного поля, учитывает короткодействующие взаимодействия и химический беспорядок в кристаллической решетке.

Сплавы Fe–Rh. Модель Блюма–Капела

В исследовании сплавов Fe–Rh одними из насущных вопросов, требующих более пристального внимания, являются причины метамагнитного фазового превращения и оценка вкладов ΔS_{mag} , ΔS_{lat} и ΔS_{el} в суммарное изменение энтропии ΔS в точке фазового перехода. Например, в работах [132–136] авторы сфокусировали внимание на объяснении метамагнитного поведения в рамках магнитных флуктуаций и конкуренции ферро- и антиферромагнитных взаимодействий между Fe и Rh в АФМ и ФМ фазах. Предложенный подход включал в себя сочетание первопринципных расчетов энергий основного состояния, плотностей электронных состояний и констант обменного взаимодействия совместно с моделированием методом МК намагниченностей для АФМ и ФМ фаз с использованием гамильтонианов Блюма–Капела и Гейзенберга.

В данном обзоре остановимся подробнее на работе Грюнера и др. [132], в которой впервые было показано, что конкурентное взаимодействие между атомами Rh в немагнитном состоянии с более низкой энергией (АФМ фаза) и атомами Rh, обладающими конечным магнитным моментом и большей энергией (ФМ фаза), является основной причиной метамагнитного перехода. Для этого авторы рассмотрели две решеточные модели (простая и расширенная), в которых выбор спиновых переменных S_i осуществляли согласно модели Изинга со спином $S = 1$, т.е. $S_i = \pm 1$ и 0,

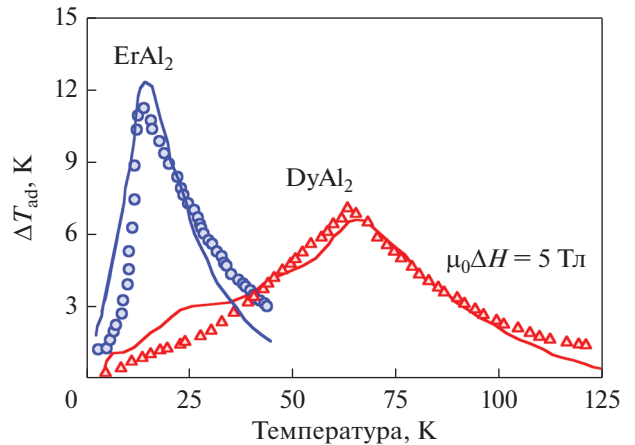


Рис. 27. Температурные зависимости ΔT_{ad} для соединений ErAl₂ и DyAl₂ при изменении магнитного поля от 0 до 5 Тл [131]. Сплошные линии – расчеты методом МК, символы – экспериментальные данные.

принимая во внимание наличие немагнитных атомов Rh в АФМ фазе. В обоих случаях рассмотрена ОЦК решетка с учетом спин-спиновых взаимодействий с ближайшими (nn) и вторыми ближайшими соседями (nnn), т.к. каждый сорт атома образует простую кубическую решетку.

В простой модели сделан акцент только на магнитные взаимодействия между атомами Fe и Rh в рамках гамильтониана Блюма–Капела [137, 138]:

$$\mathcal{H} = -\sum_i K_{ani} S_i^2 - \sum_{\langle nn, nnn \rangle} J_{ik} S_i S_k. \quad (51)$$

Первое слагаемое – одноионная анизотропия – разделяет немагнитные ($S_i = 0$ для Rh) и магнитные ($S_i = \pm 1$ для Fe) состояния в АФМ фазе. Для подавления немагнитных состояний величина K_{aniFe} принимала большие значения ($\gg k_B T$), тогда как K_{aniRh} – отрицательные значения, обеспечивающие немагнитное состояние. Второе слагаемое содержит обменные интегралы, зависящие только от типа атомов в узлах i и k . Для эквиатомного FeRh можно различить только три варианта обменных интегралов: J_{FeFe}^{nnn} , выбранный отрицательным, чтобы реализовать АФМ основное состояние, J_{FeRh}^{nn} , имеющий положительное значение, и J_{RhRh}^{nnn} , для простоты приравненный к нулю. Выбор J_{FeFe}^{nnn} определяется температурой Нееля АФМ фазы при условии, что перехода в ФМ состояние не происходит. J_{FeRh}^{nn} и K_{aniRh} выбраны таким образом, чтобы обеспечить адекватные значения температур T_C и T_{meta} .

Моделирование термодинамических свойств с использованием гамильтониана (51) выполнено в рамках метода МК и алгоритма Метрополиса. По-

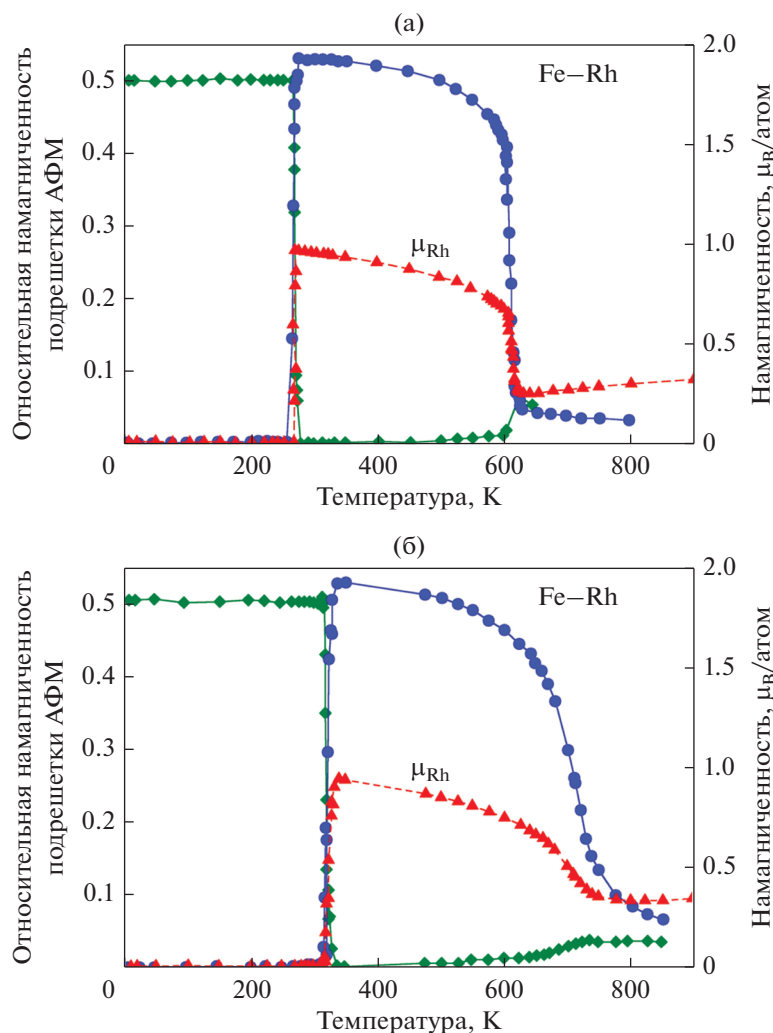


Рис. 28. Температурные зависимости магнитного параметра порядка АФ фазы (ромбы), полной намагниченности (кружки) и магнитного момента Rh (треугольники), полученные с помощью (а) простого гамильтониана (51) и (б) расширенного гамильтониана (52).

скольку рассчитанные АФМ и ФМ фазы являются метастабильными, т.е. они разделены большим энергетическим барьером, необходимо исключить попадание модельной системы в метастабильную фазу. Для этого авторы [132] модифицировали алгоритм, разрешающий переход между фазами путем обхода энергетического барьера с помощью шага глобального обновления, на котором все спины будут обновлены сразу. В результате, между спиновыми конфигурациями в АФМ и ФМ фазах установлено однозначное соответствие, т.е. вероятность выбора текущей конфигурации равна вероятности выбора предыдущей стартовой конфигурации.

Температурные зависимости магнитного параметра порядка АФМ фазы и полной намагниченности представлены на рис. 28а. Максимальное значение намагниченности подрешетки АФМ фазы достигает 0.5, так как подрешетка атомов Rh не имеет магнитного момента. При $T_{\text{meta}} = 268$ К

намагниченность подрешетки резко уменьшается до нуля, в то время как полная намагниченность скачкообразно возрастает, приближаясь к насыщению в силу возникновения стабильной ФМ фазы. При температурах выше точки Кюри ($T_C \approx 610$ К) ферромагнетизм разрушается, и система становится ПМ. Схожим образом ведет себя температурная зависимость магнитного момента атомов Rh, демонстрирующая его резкое изменение в окрестностях T_{meta} и T_C . Последний случай сказывается на резком уменьшении полной намагниченности при T_C , несмотря на то, что данный переход является магнитным фазовым переходом II рода.

Поскольку сплавы Fe–Rh характеризуются упругими свойствами и магнитообъемным эффектом, то использование простого спинового гамильтониана (51) будет недостаточным для их описания, несмотря на его успешность по отношению к воспроизведению метамагнитного пере-

хода. В связи с этим Грюнер с соавторами предложили расширенный гамильтониан на основе (51):

$$\mathcal{H} = -\sum_i K_{ani} S_i^2 - \sum_{\langle nn, nnn \rangle} J_{ik}(r_{ik}) S_i S_k + \sum_{\langle nn \rangle} V_{nn}(r_{ik}) + \sum_{\langle nnn \rangle} V_{nnn}(r_{ik}), \quad (52)$$

где V_{ik} определяются простыми парными потенциалами Леннарда-Джонса:

$$V_{ik} = 4\tau \left[\left(\frac{\tau}{r_{ik}} \right)^{12} - \left(\frac{\tau}{r_{ik}} \right)^6 \right]. \quad (53)$$

Поскольку в целом решетка системы Леннарда-Джонса является плотно упакованной, для стабилизации ОЦК структуры необходимо использовать два разных парных потенциала для ближайших и следующих ближайших соседей. Потенциалы, однако, не делают различий между типами атомов и спиновыми состояниями, и использование потенциалов Леннарда-Джонса является далеко не оптимальным для металлов, однако оно позволяет существенно ускорить вычисления. Важно лишь правильно выбрать такие параметры как низкотемпературная постоянная решетки, модуль всестороннего сжатия или коэффициент теплового расширения, позволяющие корректно воспроизвести основные упругие свойства.

Второе отличие от гамильтониана (51) заключается в том, что параметр обменного взаимодействия зависит (для простоты – линейно) теперь от межатомного расстояния:

$$J_{ik}(r_{ik}) = J_{ik} + \frac{\partial J_{ik}}{\partial r} r_{ik}. \quad (54)$$

Модель, основанная на гамильтониане (52), численно реализована с помощью метода МК с изотермически-изобарическим ансамблем. В основу модели положено чередование обновлений спинов, позиций атомов и глобального обновления объема решетки после каждого цикла перебора всех атомов [132, 139].

Моделирование температурных зависимостей параметров порядка с помощью расширенной модели (52) воспроизводит характер поведения, полученный в рамках гамильтониана (51) (рис. 28а). На рис. 28б можно видеть резкое увеличение полной намагниченности и магнитного момента Rh, а также ступенчатое изменение намагниченности подрешетки АФМ фазы в окрестностях температуры $T_{meta} \approx 322$ К. Однако поведение кривых полной намагниченности, полученных с помощью моделей (51) и (52), различается в окрестности температуры Кюри $T_C \approx 720$ К. На рис. 28б видим более плавное уменьшение намагниченности, чем на рис. 28а. Это может быть связано с усилением обменного взаимодействия (54), вызванно-

го расширением решетки, и как, следствие, плавным спадом магнитного момента Rh.

Для оценки термодинамических характеристик и определения точки метамгнитного перехода, авторы воспользовались расчетами свободной энергии (простая модель) и энергии Гиббса (расширенная модель) посредством интегрирования теплоемкости:

$$F(T) = E(T) - T \left(S(0) + \int_0^T \frac{C}{T} dT \right). \quad (55)$$

В случае величин, определяемых гамильтонианом (51), сделано пренебрежение энтропией при 0 К, т.к. спиновая структура основного состояния в обеих фазах невырожденная. Напротив, для расширенной модели вклад $S(0)$ принят во внимание. В данном случае фигурирует лишь различие в упругих свойствах АФМ и ФМ фаз, тогда как вклад от магнитной подсистемы по-прежнему исключается. Дифференцирование свободной энергии, полученной из логарифма статистической суммы ансамбля гармонических осцилляторов, приводит к простому выражению для разности энтропии:

$$\Delta S(0) = Nk_B \ln \left(\frac{k_{AFM}}{k_{FM}} \right),$$

где k_{AFM} и k_{FM} – силовые постоянные гармонических потенциалов, которые оценивают из зависимостей энергии АФМ и ФМ состояний от параметра решетки, полученных из *ab initio* расчетов. Данная оценка дает $\Delta S(0) \approx 9.17$ Дж/(кг К).

Результаты вычисления свободной энергии, полученные в рамках простой модели, приведены на рис. 29а. Видно хорошее согласие между температурами T_{meta} , полученными из пересечения кривых свободных энергий двух фаз и моделирования полной намагниченности, представленной на рис. 28а. В данном случае, оценка изменения энтропии, исходя из разницы свободной (F) и внутренней (E) энергии между ФМ и АФМ фазами при T_{meta} дает 5.52 Дж/(кг К). Однако полученное авторами значение $\Delta S(T_{meta})$ составляет всего 30–45% от экспериментальной величины. Тем не менее, данная величина является величиной того же порядка, что хорошо характеризует представленную довольно простую модель.

На рис. 29б приведено поведение разницы внутренних энергий (ΔE) и энергий Гиббса (ΔG) ФМ и АФМ фаз в сопоставлении с экспериментальной зависимостью $\Delta G(T)$. Из поведения ΔE следует, что температура T_{meta} составляет около 500 К. Но учет нулевого вклада $\Delta S(0)$ при расчете энергии Гиббса позволяет получить значение T_{meta} , более близкое к экспериментальному, в противоположность результатам для ΔE и ΔF (простая модель). В данном случае значение $\Delta S(T_{meta})$ составляет 15.9 Дж/(кг К), что также является близким к экс-

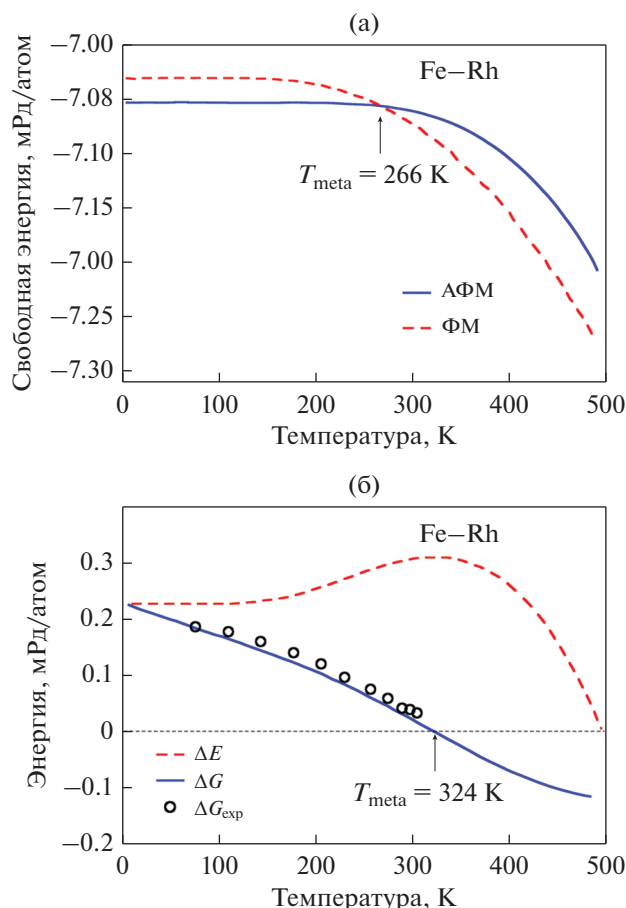


Рис. 29. (а) Свободная энергия ФМ и АФМ фаз FeRh как функция температуры, полученная в рамках гамильтониана (51). (б) Разница внутренних энергий и энергий Гиббса ФМ и АФМ фаз FeRh как функции температуры, полученные в рамках гамильтониана (52), в сравнении с экспериментальными данными [140].

перименту. Таким образом, можно заключить, что магнитообъемные эффекты в FeRh могут быть обусловлены зависимостью параметров обменного взаимодействия от межатомного расстояния.

В работе [133] было показано, что ФМ обменное взаимодействие Fe–Rh устойчиво по отношению к изменению объема кристалла, тогда как АФМ взаимодействие Fe–Fe сильно зависит от объема. Разные объемные зависимости конкурирующих обменных взаимодействий приводят к их сильной компенсации при определенном объеме кристалла. Эта компенсация сближает АФМ и ФМ состояния по энергии с увеличением объема, а также оказывает влияние на температуру Нееля АФМ фазы. Моделирование методом МК решеточной модели Гейзенберга с АФМ параметрами обменного взаимодействия Fe–Fe при большом объеме кристалла позволило получить меньшее значение температуры T_N для АФМ фазы по сравнению с температурой T_C для ФМ фазы. Схожее

поведение обменного взаимодействия в ФМ и АФМ состоянии в зависимости от объема кристалла также обсуждается в работе [135].

Дерлет [134] предложил усовершенствованную модель Ландау–Гейзенберга, зависящую от удельного объема и учитывающую как продольные, так и поперечные флуктуации магнитных моментов атомов Fe и Rh. Модель оказалась способной воспроизвести результаты предыдущих коллинеарных и неколлинеарных *ab initio* расчетов. Однако, для стабилизации ФМ фазы относительно флуктуаций поперечного момента предложено добавить в гамильтониан дополнительное слагаемое, отвечающее за квадратичный или двойной обмен:

$$-J_{\text{FeFe}}^{(2)} (\mathbf{M}_{\text{Fe}_1} \cdot \mathbf{M}_{\text{Fe}_2})^2. \quad (56)$$

В результате, с помощью моделирования методом МК предсказан АФМ–ФМ переход в диапазоне температур 300–400 К, показана стабилизация ФМ фазы при высоких температурах, определены тепловые свойства обеих фаз, получены коэффициенты теплового расширения, температуры Кюри и Нееля, которые достаточно хорошо согласуются с экспериментом. Таким образом, результаты моделирования показывают сравнимую значимость магнитных степеней свободы и удельного объема обеих фаз как движущих сил метамагнитного фазового перехода в сплавах FeRh.

В недавней работе [136] рассмотрены вопросы температурно-зависимой стабильности ФМ и АФМ фаз в Fe–Rh. Исследования выполнены на основе *ab initio* расчетов и моделирования методом МК с использованием расширенной модели Гейзенберга и с учетом слагаемых обменного взаимодействия более высокого порядка. Авторы работы показали, что стабилизация ФМ состояния определяется ролью температурно-зависимых обменных взаимодействий Fe(Rh)–Fe и магнитного момента атомов Rh, зависящих также от степени магнитного беспорядка. Увеличение магнитного беспорядка при повышении температуры приводит к существенному ослаблению АФМ взаимодействий Fe–Fe в первой координационной сфере, а также к некоторому уменьшению магнитного момента Rh и ФМ взаимодействий Fe(Rh)–Fe, в результате чего происходит понижение энергии ФМ состояния. Можно отметить, что предложенный подход к моделированию метамагнитного перехода может также представлять интерес для исследований магнитокалорических характеристик сплавов Fe–Rh.

Сплавы Гейслера. Модели Поттса–Блюма–Эмери–Гриффтуса, Изинга

На сегодняшний день в мировой научной печати можно встретить большое количество работ, посвященных теоретическим исследованиям сплавов

Гейслера в рамках микроскопического и атомистического подходов в комбинации с рядом численных методов (например, первопринципные методы, метод функционала плотности, классические и квантовые методы МК, методы молекулярной динамики и др.). В данном параграфе рассмотрим ряд работ [141–148], посвященных моделированию температурных и полевых зависимостей магнитных и магнитокалорических свойств сплавов Гейслера с помощью метода МК. В основу большинства работ положена решеточная модель гамильтонианов, учитывающая магнитные и структурные взаимодействия на трехмерной решетке с элементарной ячейкой сплавов Гейслера.

В случае нестехиометрических композиций избыточные атомы размещаются в определенных узлах решетки произвольным образом в зависимости от композиции. Для описания магнитных взаимодействий выбран гамильтониан Поттса q состояний (q – число спиновых состояний). Взаимодействия в структурной подсистеме реализованы в рамках гамильтониана Блюма–Эмери–Гриффитса (БЭГ), позволяющего описать структурные превращения из кубического аустенита в тетрагональный мартенсит [149]. Таким образом, обобщенный гамильтониан Поттса–БЭГ (57) состоит из трех компонентов: магнитной части (58), структурной части (59) и магнитоупругого взаимодействия (60) [150, 151]:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{mag}} + \mathcal{H}_{\text{lat}} + \mathcal{H}_{\text{int}}, \quad (57)$$

$$\mathcal{H}_{\text{mag}} = -\sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \delta_{S_i, S_j} - g \mu_0 \mu_B H \sum_i \delta_{S_i, S_g}, \quad (58)$$

$$\mathcal{H}_{\text{lat}} = -\left(J + U_1 g \mu_0 \mu_B H \sum_{\langle ij \rangle} \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \right) \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j - K \sum_{\langle ij \rangle} (1 - \sigma_i^2) (1 - \sigma_j^2) - k_B T \ln(p) \sum_i (1 - \sigma_i^2), \quad (59)$$

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = 2 \sum_{\langle ij \rangle} U_{i,j} \delta_{S_i, S_j} \times \left(\frac{1}{2} - \sigma_i^2 \right) \left(\frac{1}{2} - \sigma_j^2 \right) - \frac{1}{2} \sum_{\langle ij \rangle} U_{i,j} \delta_{S_i, S_j}. \quad (60)$$

Здесь J_{ij} – параметры обменного взаимодействия, полученные из первопринципных вычислений, которые могут быть положительными или отрицательными в зависимости от типа взаимодействующих атомов. Важно отметить, что для более точных вычислений необходимо принять во внимание обменные взаимодействия между магнитными атомами, расположенными в различных координационных сферах. Чем большее количество координационных сфер будет учтено в вычислениях, тем более точно будет определена температура Кюри. Данное обстоятельство следует из осциллирующего поведения энергии магнитного взаимодействия

между атомами в зависимости от расстояния между ними [40, 72, 150]. Символ Кронекера δ_{S_i, S_j} ограничивает спин–спиновое взаимодействие между соседними магнитными степенями свободы, находящимися в одинаковых спиновых состояниях. Другой символ Кронекера δ_{S_i, S_g} связывает спиновую подсистему с внешним магнитным полем $\mu_0 H$. J и K – константы обменного взаимодействия в тетрагональной и кубической фазах, соответственно, $\sigma_i = 0, \pm 1$ – структурные степени свободы, отражающие искажение i -ого узла, p – фактор вырождения кубической фазы, характеризующий число структурных вариантов, U_1 и U_{ij} – безразмерная и размерная магнитоупругие постоянные. Структурная степень свободы σ_g отвечает за ориентацию мартенситного варианта вдоль направления магнитного поля.

Выражения для магнитного (m) и структурного (ϵ) параметров порядка в модели Поттса–БЭГ имеют вид:

$$m = \frac{1}{N} \sum_l \left(\frac{q_l N_l^{\text{max}} - N_l}{q_l - 1} \right), \quad \epsilon = \frac{1}{N} \sum_i \sigma_i, \quad (61)$$

где N_l – общее количество магнитных атомов l , q_l – число возможных спиновых состояний атомов l , N_l^{max} – максимальное количество атомов l , находящихся в одинаковых спиновых состояниях, N – полное количество атомов в модельной решетке.

Для того, чтобы определить магнитокалорические характеристики ΔS_{mag} и ΔT_{ad} с помощью (6), необходимо рассчитать температурные зависимости магнитной части теплоемкости (C_{mag}) и энтропии (S_{mag}) согласно (48) и (49), а также полной теплоемкости, включающей в себя магнитный и решеточный вклад ($C = C_{\text{mag}} + C_{\text{lat}}$) [30, 150, 151]. Здесь C_{lat} берется в рамках модели Дебая.

Для определения влияния силы обменного взаимодействия на магнитные и магнитокалорические свойства сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ в работе [141] варьировали величины J_{ij} в H_{mag} при фиксированных параметрах в гамильтонианах H_{lat} и H_{int} . Связь исходных J_{ij}^{old} обменных постоянных с новыми J_{ij}^{new} выражена через фактор $n = J_{ij}^{\text{new}} / J_{ij}^{\text{old}}$, где $n = \{0.5; 0.75; 1.5; 2\}$. Константы J_{ij}^{old} получены из *ab initio* расчетов [151, 152].

На рис. 30а представлена теоретическая зависимость относительной намагниченности m для сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ как функции температуры с учетом различного вклада в обменное взаимодействие аустенитной и мартенситной фаз. Из поведения намагниченности следует два фазовых перехода: (1) ФМ–ПМ переход в аустените при $T_C \approx 320$ К и (2) магнитоструктурный переход при $T_m \approx 220$ К из ФМ аустенита в мартенсит,

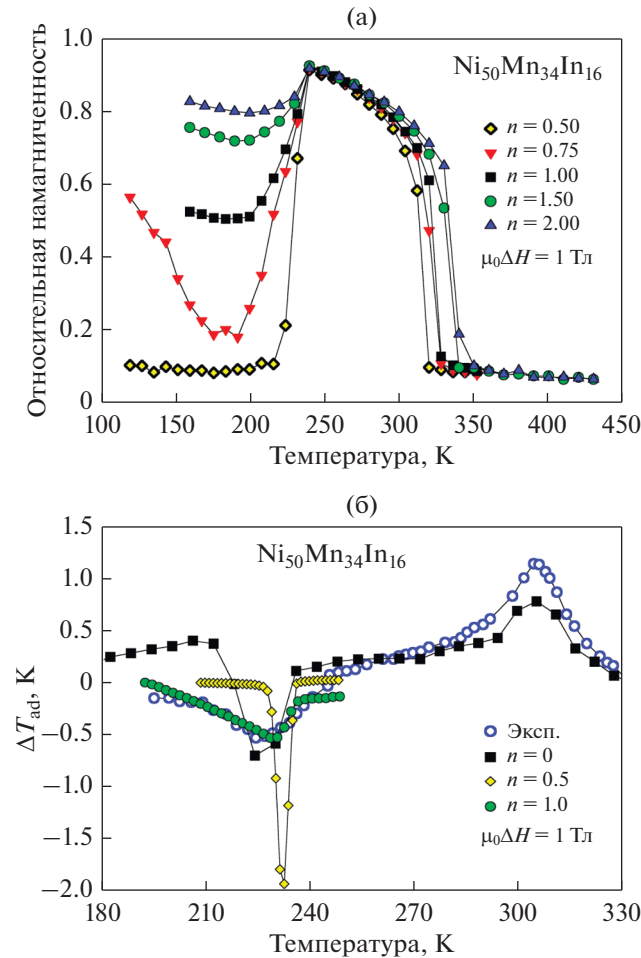


Рис. 30. Температурные зависимости (а) относительной намагниченности и (б) ΔT_{ad} в сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ для различных значений фактора n и изменения магнитного поля от 0 до 1 Тл [141, 142]. Экспериментальная зависимость $\Delta T_{\text{ad}}(T)$ взята из работы [153].

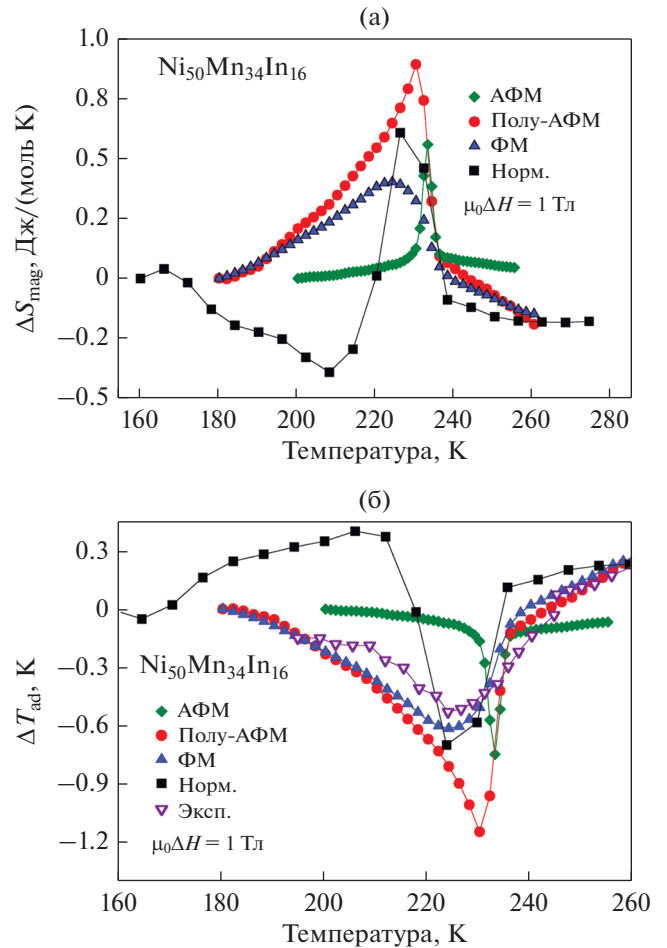


Рис. 31. Температурные зависимости (а) ΔS_{mag} и (б) ΔT_{ad} для сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ при изменении магнитного поля $\mu_0\Delta H = 1 \text{ Tl}$. Моделирование выполнено для различных случаев магнитного взаимодействия [142]. Эксперимент $\Delta T_{\text{ad}}(T)$ из работы [153].

который может быть как ПМ, так и слабо магнитоупорядоченным с конкурирующими ФМ–АФМ взаимодействиями. Уменьшение величины обменного взаимодействия приводит к резкому скачку намагниченности в области T_m и к уменьшению T_C аустенита и мартенсита. Увеличение энергии обменного взаимодействия влечет за собой противоположное поведение m и T_C . Стоит также отметить, что с уменьшением фактора n в мартенситной фазе происходит сдвиг T_C мартенсита в область низких температур, приводящий к расширению области существования ПМ мартенсита.

Схожее влияние обменного взаимодействия на величину МКЭ (ΔT_{ad}) можно проследить на рис. 30б. В случае $n = 0.5$ (т.е. уменьшения обменного взаимодействия в два раза), величина обратного МКЭ ($\Delta T_{\text{ad}} < 0$) возрастает по модулю практически в три раза от 0.7 до 2 К, тогда как в

противном случае наблюдается понижение обратного МКЭ.

В работе [142] представлены исследования влияния конкуренции ФМ–АФМ взаимодействий на величину обратного МКЭ в сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$. Здесь параметры ФМ и АФМ взаимодействий поэтапно исключали, и в результате было рассмотрено три случая: (1) выключение всех АФМ взаимодействий в мартенсите и аустените (“ФМ случай”); (2) выключение ФМ взаимодействия $\text{Mn}_1\text{–Mn}_1$ в мартенсите и неизменность ФМ взаимодействия $\text{Mn}_{1(2)}\text{–Ni}$ в мартенсите и аустените (“Полу-АФМ случай”); (3) выключение всех ФМ взаимодействий $\text{Mn}_1\text{–Mn}_1$ и $\text{Mn}_{1(2)}\text{–Ni}$ в мартенсите и аустените (“АФМ случай”). Выбор исходных значений J_{ij} обозначен как “Нормальный случай”. Здесь Mn_1 и Mn_2 – атомы Mn, располо-

женные в своей подрешетке и подрешетке атомов In, соответственно.

Результаты моделирования обратного МКЭ в сплаве $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ показаны на рис. 31. Выключение АФМ взаимодействий (“ФМ случай”) подавляет обратный МКЭ, тогда как частичное выключение ФМ-взаимодействий (“Полу-АФМ случай”), напротив, приводит к усилению обратного МКЭ от ≈ -0.7 до -1.2 К. При полном выключении ФМ взаимодействий (“АФМ случай”) значения обратного МКЭ схожи с “Нормальным случаем”, за исключением того, что кривые ΔS_{mag} и ΔT_{ad} имеют более резкую и узкую форму по сравнению со всеми другими случаями. Следовательно, можно заключить, что АФМ взаимодействия Mn_1-Mn_2 совместно с ФМ взаимодействиями $Mn_{1(2)}-Ni$ в мартенситной фазе играют важную роль в проявлении особенностей обратного МКЭ в сплавах Ni–Mn–In.

Работа [143] посвящена исследованию влияния немагнитных примесей (Y) на магнитные и магнитокалорические свойства сплава $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$. Рассмотрены три различных примесных конфигурации. В первой конфигурации примесные атомы расположены в подрешетке атомов Mn_1 ($Ni_{50}Mn_{25+x-z}Y_zIn_{25-x}$). Во второй конфигурации примесные атомы равновероятно расположены в подрешетке атомов Mn_1 и Ni ($Ni_{50-z}Y_zMn_{25+x-v}Y_vIn_{25-x}$). В третьей конфигурации примеси занимают позиции атомов Ni ($Ni_{50-z}Y_zMn_{25+x}In_{25-x}$). Концентрация немагнитных примесей составляла 10 и 25%. По мере изменения конфигураций примесей от первого случая к третьему поведение намагниченности в окрестности мартенситного перехода становится более резким, т.е. наблюдается увеличение ΔM между аустенитом и мартенситом.

На рис. 32а показана температурная зависимость ΔT_{ad} для соединения, содержащего 10% примесей различной конфигурации, при изменении магнитного поля от 0 до 1 Тл. Поскольку немагнитные примеси влияют на температуру магнитоструктурного перехода, в данном случае приведена перенормированная температура T/T_m . Наибольший обратный МКЭ предсказан для первого случая (когда примеси распределены в подрешетке атомов Mn_1). Для остальных примесных конфигураций наблюдаются меньшие значения МКЭ, которые, тем не менее, остаются большими по сравнению с экспериментом. Узость пиков $\Delta T_{ad}(T)$ для примесных конфигураций (второй и третий случаи) обусловлена малым температурным интервалом магнитоструктурного перехода.

Авторы работы [143] предположили, что в качестве немагнитных примесей могут выступать атомы В, Si, Zn, Cu и др. В качестве проверки гипотезы в работе [143] представлено также модели-

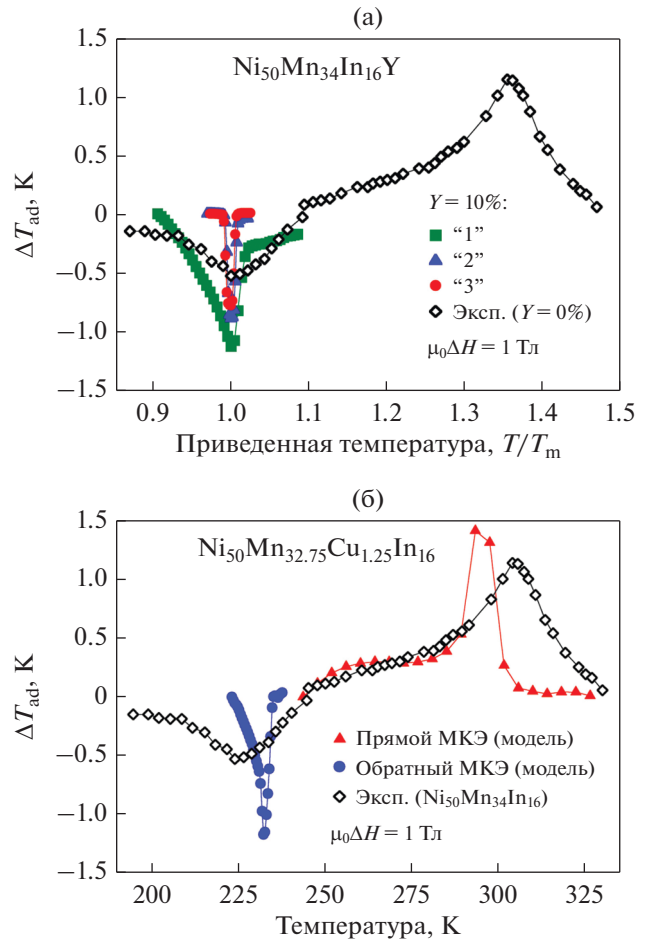


Рис. 32. Температурные зависимости ΔT_{ad} для $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}Y$, содержащего 10% примесей различной конфигурации, и для $Ni_{50}Mn_{32.75}Cu_{1.25}In_{16}$ при изменении магнитного поля от 0 до 1 Тл [143]. Эксперимент $\Delta T_{ad}(T)$ из работы [153].

рование МКЭ в сплаве $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}Y$, содержащем 5% атомов Cu в подрешетке атомов Mn_1 (рис. 32б). Следует отметить, что в данном случае из первых принципов были вычислены соответствующие параметры обменного взаимодействия. Моделирование МКЭ показало, что добавка меди в тройной сплав Ni–Mn–In приводит к увеличению обратного и прямого МКЭ приблизительно в 2 и 1.3 раза соответственно, по сравнению с исходным сплавом $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$.

Следует отметить, что данное теоретическое предположение было подтверждено экспериментально в работе [154]. Авторы работы воспользовались предложенной идеей и синтезировали сплавы $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ с малым содержанием атомов Cu (5.2 и 6.4%) в подрешетке атомов Mn. В результате было показано, что добавка Cu приводит к увеличению температуры мартенситного перехода и

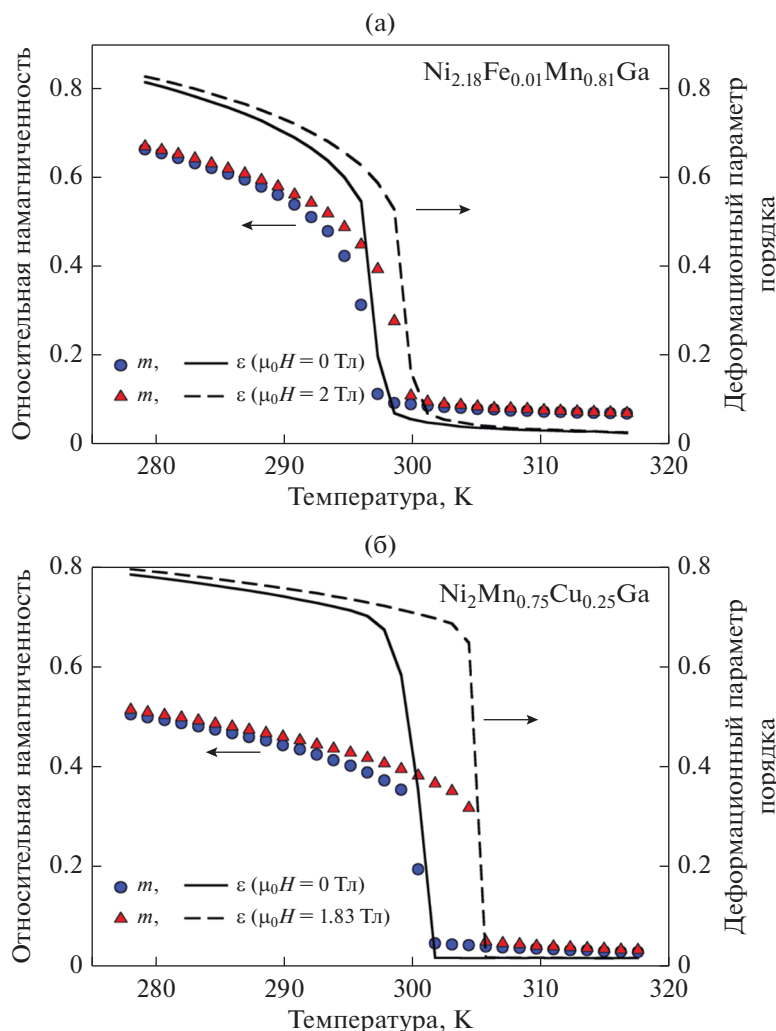


Рис. 33. Температурные зависимости магнитного (m) и деформационного (ϵ) параметров порядка для сплавов (а) $\text{Ni}_{2.18}\text{Fe}_{0.01}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ [144] и (б) $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Ga}$ [145] в магнитных полях 0, 1.83 и 2 Тл.

увеличению ΔS . Максимальный обратный МКЭ $\Delta S \approx 22.8$ Дж/(кг К) при $\mu_0\Delta H = 2$ Тл наблюдали для сплава с содержанием Cu 5.2%, тогда как последующее увеличение концентрации Cu привело к уменьшению МКЭ до $\Delta S \approx 16.3$ Дж/(кг К).

Моделированию магнитных свойств и МКЭ в четырехкомпонентных сплавах Гейслера с помощью модели Поттса–БЭГ посвящены работы [144–147]. Авторы работ [144, 145] рассмотрели сплавы $\text{Ni}_{2.18}\text{Fe}_{0.01}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Ga}$. Из первопринципных вычислений следует, что для $\text{Ni}_{2.18}\text{Fe}_{0.01}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ обменные взаимодействия Mn–Ni, Mn–Mn, Mn–Fe и Fe–Fe являются наибольшими по сравнению с остальными [144], тогда как для $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Ga}$ доминирующими являются взаимодействия Mn–Mn и Mn–Ni [145]. Данная особенность указывает на необходимость учета соответствующих обменных взаимодействий в гамильтониане магнитной подсистемы.

Результаты моделирования температурных зависимостей магнитного и структурного параметров порядка для сплавов $\text{Ni}_{2.18}\text{Fe}_{0.01}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Ga}$ в магнитных полях 0, 1.83 и 2 Тл представлены на рис. 33. Можно видеть, что для обеих композиций температурные зависимости m и ϵ демонстрируют схожее изменение в области фазового превращения в отсутствие и при наличии магнитного поля, что говорит о наличии магнитоструктурного фазового перехода между ФМ мартенситом и ПМ аустенитом. Кроме того, приложение магнитного поля смещает температуру T_m в область больших значений.

На рис. 34 приведено сравнение теоретического и экспериментального значения ΔT_{ad} для сплавов $\text{Ni}_{2.18}\text{Fe}_{0.01}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ и $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Ga}$. Для обоих составов экспериментальная величина ΔT_{ad} получена из прямых измерений МКЭ. Из рисунка видно, что теоретические кривые ΔT_{ad} качественно

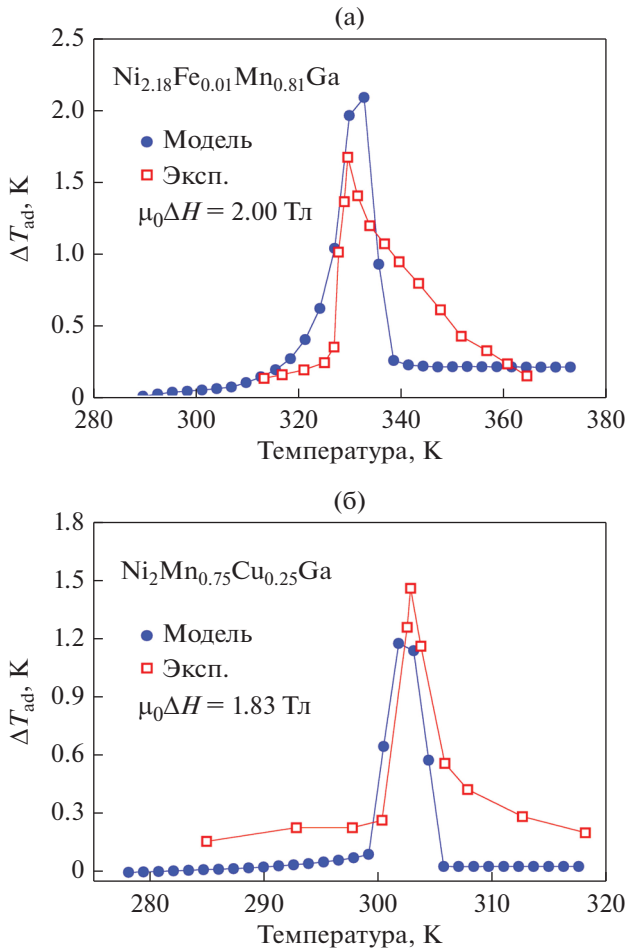


Рис. 34. Теоретические и экспериментальные температурные зависимости ΔT_{ad} для сплавов (а) $Ni_{2.18}Fe_{0.01}Mn_{0.81}Ga$ [144] и (б) $Ni_2Mn_{0.75}Cu_{0.25}Ga$ [145] при $\mu_0\Delta H = 1.83$ и 2 Тл.

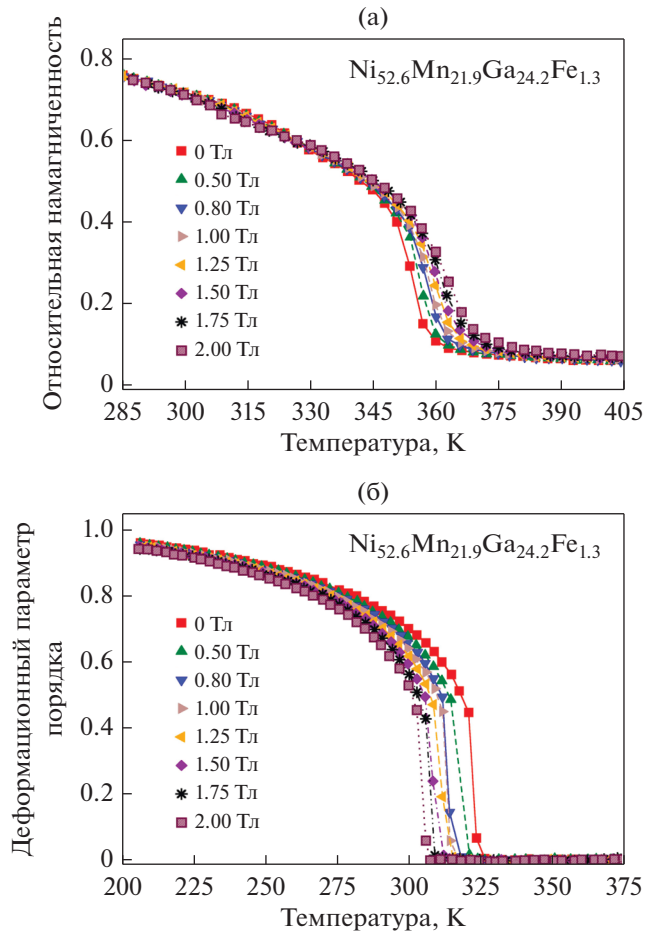


Рис. 35. Температурные зависимости магнитного (m) и деформационного (ϵ) параметров порядка для сплава $Ni_{52.6}Mn_{21.9}Ga_{24.2}Fe_{1.3}$ в полях до 2 Тл [146].

и количественно согласуются с экспериментальными данными.

Авторы работы [146] рассмотрели свойства сплавов Ni–Mn–Ga–Fe с разделенным магнитным и мартенситным переходом, опираясь на экспериментальные данные [155, 156]. В качестве композиций выбраны составы с избытком Ni, при этом атомы Fe размещены в позициях Mn и Ga. Магнитные, структурные и магнитокалорические свойства исследованы в рамках *ab initio* расчетов обменных констант и моделирования методом МК модели Поттса–БЭГ (57). Результаты моделирования намагниченности (магнитный параметр порядка m) и тетрагонального искажения (деформационный параметр порядка ϵ) как функции температуры в магнитных полях до 2 Тл представлены на рис. 35.

При высоких температурах значения m близки к нулю, что свидетельствует о ПМ упорядочении аустенита. Понижение температуры ($T < 355$ К)

приводит к возникновению ФМ упорядочения аустенита. Из поведения параметра ϵ видно, что аустенит-мартенситное превращение в ФМ состоянии происходит при $T_m \approx 324$ К. Приложение магнитного поля смещает структурный переход в область низких температур, указывая на выгодность кубической фазы по сравнению с тетрагональной в присутствии магнитного поля. Данное наблюдение согласуется с экспериментом [156].

На рис. 36а приведено поведение магнитной части теплоемкости в зависимости от температуры в исследуемых полях до 2 Тл. На кривой C_{mag} присутствуют два пика, соответствующие магнитному ($T_C \approx 355$ К) и структурному ($T_m \approx 324$ К) переходу. Можно видеть, что пики C_{mag} смещаются в противоположные стороны при наличии магнитного поля. При этом в области высоких температур максимальное значение C_{mag} уменьшается с усилением поля, что говорит о спиновом упоря-

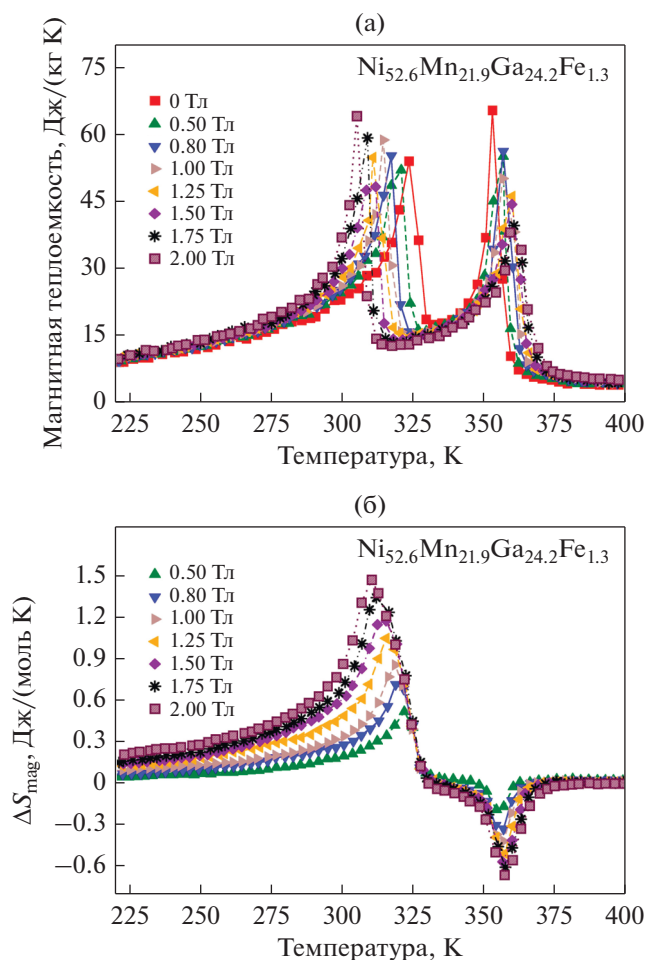


Рис. 36. Температурные зависимости (а) C_{mag} и (б) ΔS_{mag} для сплава $\text{Ni}_{52.6}\text{Mn}_{21.9}\text{Ga}_{24.2}\text{Fe}_{1.3}$ в магнитных полях до 2 Тл [146].

дочении и уменьшении S_{mag} . Напротив, в случае низких температур величина C_{mag} растет под действием поля, свидетельствуя о стабилизации кубической фазы во внешнем поле.

Температурные зависимости ΔS_{mag} , полученные при различных полях $\mu_0\Delta H$ до 2 Тл, также демонстрируют два пика, но с разными знаками при соответствующих температурах (рис. 36б). Для мартенситного превращения характерна положительная величина ΔS_{mag} (обратный МКЭ), тогда как для ФМ–ПМ перехода – отрицательная (прямой МКЭ). При этом больший вклад в МКЭ вносит изменение структуры. Анализ поведения $\Delta S_{\text{mag}}(\mu_0\Delta H)$ показывает практически линейное изменение энтропии. Так, в случае структурного превращения скорость изменения $\Delta S_{\text{mag}}/\mu_0\Delta H$ составляет 3.66 и 3.03 Дж/(кг К) в магнитных полях до 0.8 и 2 Тл, соответственно, тогда как экспериментальная величина составляет 4.4 Дж/(кг К) для 0.814 Тл [156].

В недавней работе [147] предложен подход для систематического поиска соединений семейства сплавов Гейслера Ni–Mn–Sb, легированных Fe, Cu и Co, с целью предсказания композиций обладающих гигантским МКЭ, вызванным магнитоструктурным переходом. Авторы выполнили *ab initio* расчеты энергий основного состояния и параметров обменного взаимодействия для $\text{Ni}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1+z-y}\text{Cu}_y\text{Sb}_{1-z}$ и $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1+z-y}\text{Cu}_y\text{Sb}_{1-z}$. В дополнение, для $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1+z-y}\text{Cu}_y\text{Sb}_{1-z}$ ($x = 0, 0.2, 0.25, y = 0, 0.25$ и $z = 0.52, 0.75$) представлено моделирование магнитокалорических свойств, используя модель Поттса–БЭГ (57).

Результаты моделирования температурных зависимостей намагниченности и параметра тетрагонального искажения для сплавов $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1.52}\text{Sb}_{0.48}$ ($x = 0$ и 0.2) показаны на рис. 37. Из поведения m и ϵ можно видеть, что для обоих сплавов наблюдается два фазовых перехода: магнитоструктурный ($T_m \approx 300$ К для $x = 0$ и $T_m \approx 250$ К для $x = 0.2$) и магнитный ($T_C \approx 350$ К для $x = 0$ и 0.2). В обоих случаях приложение внешнего магнитного поля ведет к уменьшению температуры T_m и увеличению температуры перегиба намагниченности в аустените. Для сплава $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.52}\text{Sb}_{0.48}$ вблизи T_m наблюдается небольшой излом в намагниченности, свидетельствующий о слабой магнитоупругой связи. Добавка Co приводит к резкому изменению намагниченности при переходе от аустенитной к мартенситной фазе. Данная особенность вызвана доминирующим АФМ взаимодействием между атомами Mn в тетрагональной фазе (в отличие от аустенитной фазы) и более сильными ФМ взаимодействиями между атомами Mn и Co в аустенитной фазе.

На рис. 38 представлены температурные зависимости величин ΔS_{mag} и ΔT_{ad} для соединений $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1.52}\text{Sb}_{0.48}$ ($x = 0, 0.2$) при изменении магнитного поля от 0 до 5 Тл. Для обеих композиций максимальная величина ΔS_{mag} положительна в области мартенситного перехода и отрицательна в области магнитного перехода. Максимальное значение ΔS_{mag} для $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.52}\text{Sb}_{0.48}$ в точке магнитоструктурного перехода составляет 9.8 Дж/(кг К), что хорошо согласуется с экспериментом [81, 157]. Легирование исходной композиции атомами Co приводит к существенному усилению обратного МКЭ ($\Delta S_{\text{mag}} \approx 40$ Дж/(кг К)) за счет резкого изменения намагниченности при структурном переходе. Экспериментальное значение ΔS_{mag} составляет 35 Дж/(кг К) [157]. Предсказанная величина обратного МКЭ для обеих композиций также имеет большое значение ($\Delta T_{\text{ad}} \approx -5$ К для $x = 0$ и ≈ -10 К для $x = 0.2$), тогда как величина прямого МКЭ остается несколько меньшей. Экспериментальные данные ΔT_{ad} в литературе отсутствуют.

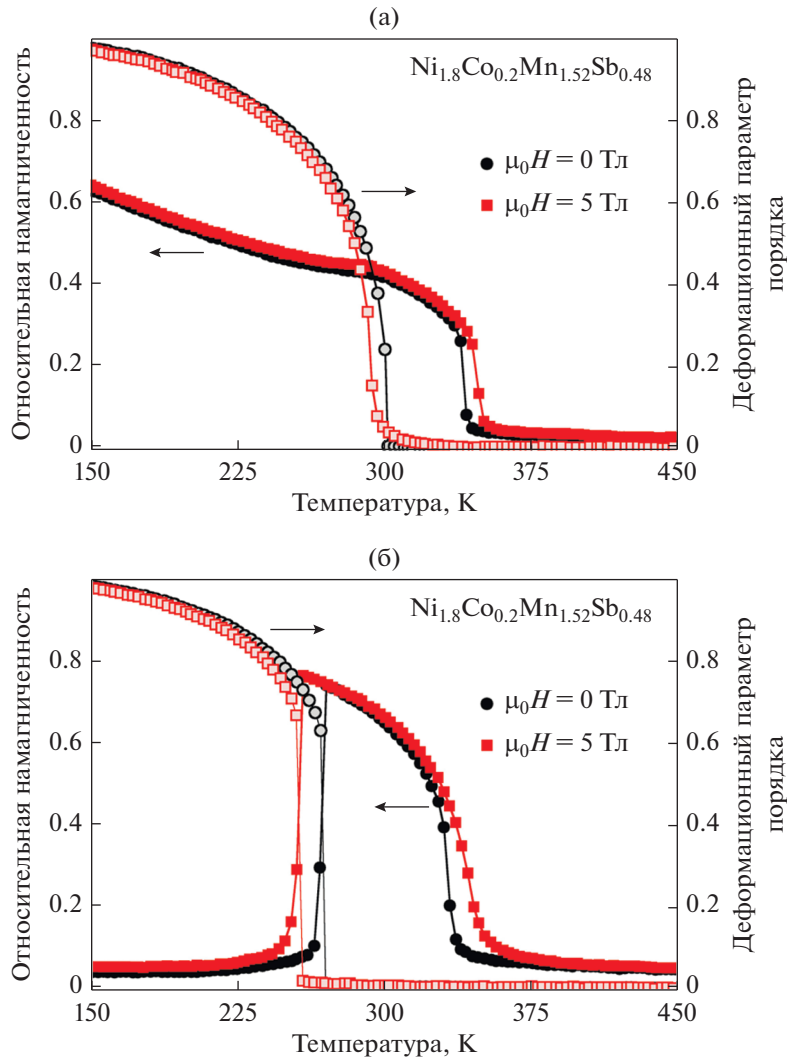


Рис. 37. Температурные зависимости магнитного (m) и деформационного (ϵ) параметров порядка для сплавов (а) $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.52}\text{Sb}_{0.48}$ и (б) $\text{Ni}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.52}\text{Sb}_{0.48}$ в магнитных полях 0 и 5 Тл [147].

Альтернативный подход к моделированию МКЭ в сплаве Ni_2MnGa был предложен в недавней работе [148]. Авторы использовали модель Изинга, включающую обменные взаимодействия между атомами разного сорта и приведенное магнитное поле:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^* = & -\sum_{\langle ij \rangle} \vartheta_i \vartheta_j - J_{\vartheta S}^* \sum_{\langle ik \rangle} \vartheta_i S_k - J_{SS}^* \sum_{\langle km \rangle} S_k S_m - \\ & - h \left(\sum_i \vartheta_i + \sum_k S_k \right); \quad J_{\vartheta S}^* = \frac{J_{\vartheta S}}{J_{\vartheta \vartheta}}, \quad (62) \\ J_{SS}^* = & \frac{J_{SS}}{J_{\vartheta \vartheta}}, \quad h = \frac{\mu_0 \mu_B H}{J_{\vartheta \vartheta}}. \end{aligned}$$

Здесь суммы $\langle i, j \rangle$, $\langle i, k \rangle$ и $\langle k, m \rangle$ берут по первым ближайшим соседям (i, j) , (i, k) и (k, m) . $S = 5/2$ и $\vartheta = 1$ – спиновые моменты ионов Mn^{2+} и Ni^{2+} , которые связаны с $2S + 1$ и $2\vartheta + 1$ возможными

спиновыми проекциями $(-5/2, -3/2, -1/2, 1/2, 3/2$ и $5/2)$ и $(-1, 0, 1)$. $J_{\vartheta \vartheta}$, $J_{\vartheta S}$ и J_{SS} – константы обменного взаимодействия между парами $\text{Ni}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$, $\text{Mn}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$ и $\text{Mn}^{2+} - \text{Mn}^{2+}$, соответственно. Авторы работы выбрали следующие значения обменных интегралов: $J_{\vartheta \vartheta} = 48$ К (≈ 4.13 мэВ), $J_{\vartheta S} = 51$ К (≈ 4.4 мэВ) и $J_{SS} = 55$ К (≈ 4.74 мэВ). Поскольку спин-спиновые взаимодействия были рассмотрены между ближайшими соседями, значения обменных констант выбраны таким образом, чтобы воспроизвести экспериментальное значение T_C . Отметим, что *ab initio* расчеты дают несколько отличающиеся обменные константы [150]: $J_{\vartheta \vartheta} \approx -0.1$ мэВ, $J_{SS} \approx 0.75$ мэВ и $J_{\vartheta S} \approx 4.8$ мэВ для аустенита; $J_{\vartheta \vartheta} \approx -0.1$ мэВ, $J_{SS} \approx 1.8$ мэВ и $J_{\vartheta S} \approx 4.95$ мэВ для мартенсита ($c/a = 0.95$).

На рис. 39а представлены результаты моделирования намагниченности и теплоемкости для

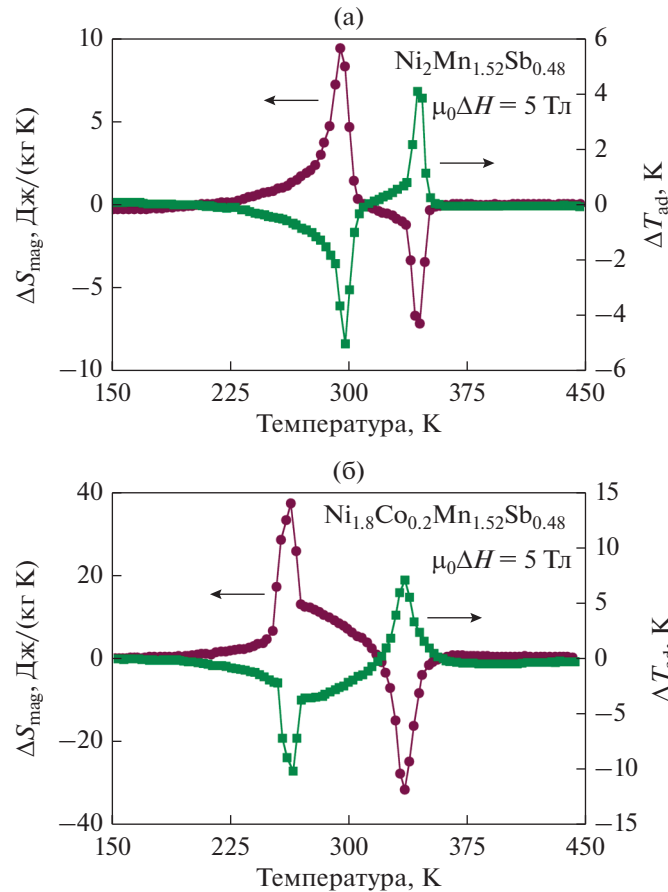


Рис. 38. Температурные зависимости МКЭ (ΔS_{mag} , ΔT_{ad}) для сплавов (а) $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.52}\text{Sb}_{0.48}$ и (б) $\text{Ni}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.52}\text{Sb}_{0.48}$ при $\mu_0\Delta H = 5 \text{ Тл}$ [147].

Ni_2MnGa в безразмерном магнитном поле $h = \mu_0\mu_B H / J_{\text{ФФ}} = 0.06$. Перевод безразмерного значения поля в размерное дает около 4.28 Тл. Плавное и затянутое поведение намагниченности и теплоемкости свидетельствует о ФМ–ПМ переходе II рода. Точка перегиба намагниченности приходится на температуру $\approx 400 \text{ К}$, близкую к эксперименту [77].

Температурные зависимости ΔT_{ad} при различном изменении магнитного поля приведены на рис. 39б. Увеличение поля приводит к практически линейному возрастанию ΔT_{ad} . Наибольшая величина МКЭ составляет около 1.1 К при изменении приведенного магнитного поля от 0 до 18.75. Однако оценка реальной величины магнитного поля дает весьма высокое значение ($\approx 1336 \text{ Тл}$). Таким образом, можно заключить, что предложенный в работе [148] подход позволяет исследовать лишь качественное поведение магнитокалорических характеристик для материалов с фазовым переходом II рода.

Сплавы Гейслера. Кластерное приближение в модели Поттса–Блума–Эмери–Гриффитса

Как было отмечено в предыдущем разделе, используемая в работах [141–147, 150, 151] микроскопическая модель Поттса–БЭГ в достаточной степени позволяет исследовать магнитные, структурные и магнитокалорические свойства трех- и четырехкомпонентных монокристаллических сплавов Гейслера. Однако, если обратить внимание на теоретические температурные зависимости намагниченности в малых и больших магнитных полях при низких температурах, то можно видеть их схожее поведение. При низких температурах в магнитной подрешетке все спины преимущественно упорядочены в одном направлении даже в малом магнитном поле, что приводит к высокой величине относительной намагниченности, близкой к единице. Прирост внешнего магнитного поля дает 100% упорядочение в решетке, в результате чего относительная намагниченность будет равна единице. Напротив, экспериментальные низкополевые и высокополевые температурные зависимости намагниченности для сплавов Гейслера в мартенситной фазе демон-

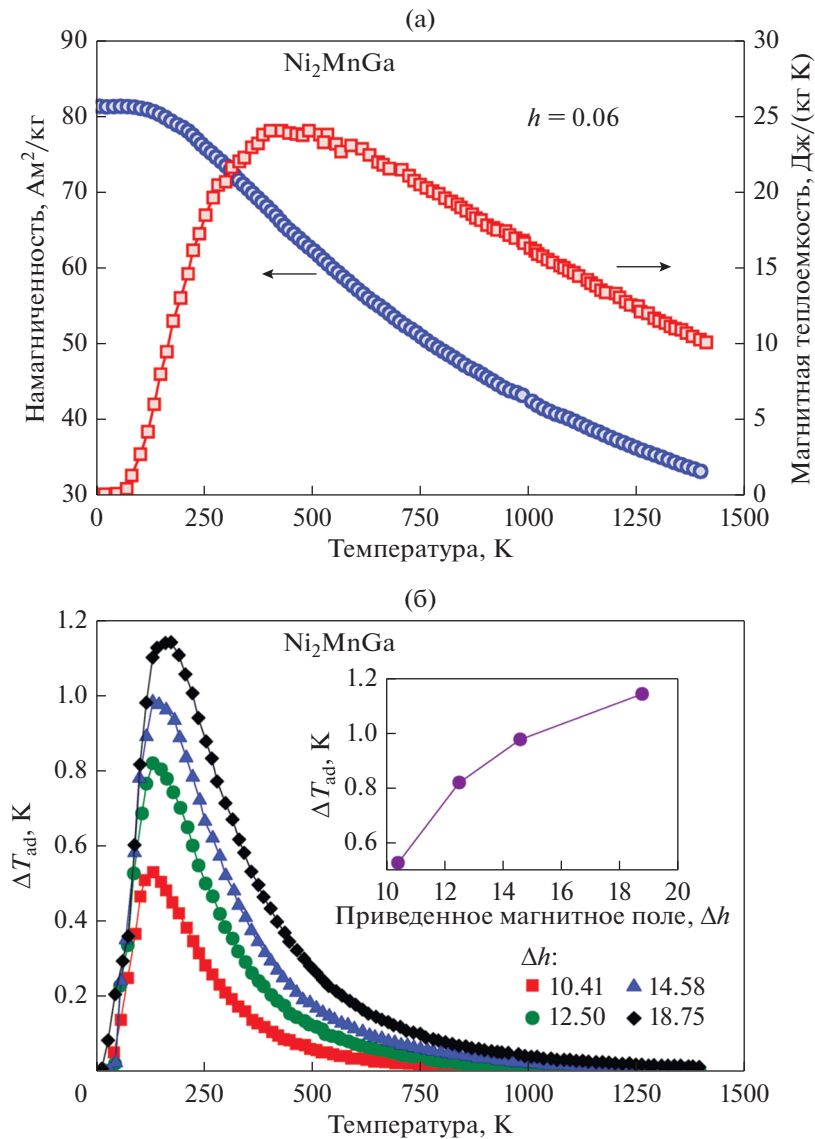


Рис. 39. (а) Намагниченность и теплоемкость как функции температуры для Ni₂MnGa в приведенном магнитном поле $h = 0.06$. (б) ΔT_{ad} как функция температуры для Ni₂MnGa при различном изменении приведенного магнитного поля ($\Delta h = 10.41, 12.5, 14.58$ и 18.75). На вставке приведена зависимость $\Delta T_{ad}(h)$ [148].

стрируют существенное различие. Это обусловлено наличием мартенситных вариантов, содержащих магнитные домены, большим значением энергии магнитокристаллической анизотропии (МКА) и сильным конкурирующим ФМ–АФМ взаимодействием.

Для корректного описания температурных зависимостей намагниченности в поликристаллических сплавах Гейслера Ni–(Co)–Mn–(Ga, In, Sn) в работах [158–167] предложено кластерное приближение в модели Поттса–БЭГ, заключающееся в формировании магнитных кластеров со случайной начальной спиновой конфигурацией в каждом из них. Таким образом, индивидуальные магнитные моменты атомов в каждом из кластеров

будут упорядочены по отношению друг к другу и направлены магнитной анизотропии. В результате, в нулевом или малом магнитном поле намагниченности различных кластеров будут ориентированы по-разному, что приведет к практически нулевой усредненной намагниченности при низкой температуре.

На рис. 40 представлена кластерная структура в модели Поттса–БЭГ на примере сплава Ni₂MnGa, схематически демонстрирующая механизм взаимодействия соседних спинов, расположенных внутри кластеров и на их границах [158]. Если диапазон обменного взаимодействия расположен внутри кластера, то учитываются взаимодействия между всеми атомами как в нулевом, так и в конеч-

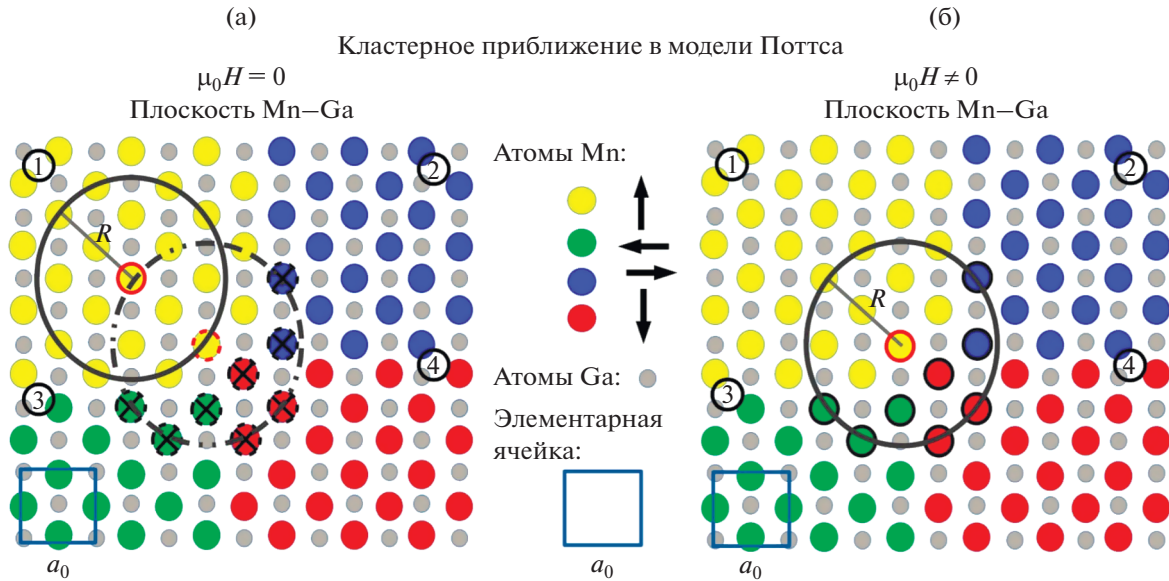


Рис. 40. Схематическое представление магнитной кластерной структуры и ФМ-упорядочения спинов в нулевом (а) и конечных (б) магнитных полях. Сплошная и штриховая окружность изображает диапазон обменного взаимодействия J_{ij} между центральным атомом и его окружением. В нулевом магнитном поле взаимодействие между атомами из соседних кластеров отсутствует. В магнитном поле данные взаимодействия принимаются с вероятностью W_d [158].

ном магнитном поле. Если диапазон взаимодействия охватывает соседние кластеры, то в отсутствие магнитного поля взаимодействием между спинами из соседних кластеров (атомы, отмеченные крестиком на рис. 40а) можно пренебречь. Напротив, при наличии магнитного поля данные взаимодействия учитываются с некоторой долей вероятности, характеризующей конкуренцию между энергиями магнитного поля и поля МКА (рис. 40б):

$$W_d = \min \left\{ 1, \exp \left(- \frac{\mu_i^2 |K_{\text{ani}}|}{g |\mu_i| \mu_0 \mu_B H} \right) \right\}. \quad (63)$$

Здесь μ_i – магнитный момент i -го атома. Из данного уравнения следует, что в случае малых полей энергия Зеемана оказывается меньшей по сравнению с энергией МКА, следовательно, вероятность взаимодействия W_d будет близкой к нулю. Данный факт указывает на то, что лишь ограниченное число атомов из соседних кластеров будут участвовать во взаимодействии, что, соответственно, приводит к небольшим значениям полной намагниченности. Напротив, когда энергии Зеемана и МКА становятся равными друг другу ($W_d = \exp^{-1} \approx 0.3678$), случайно выбранный атом может взаимодействовать со своим окружением, охватывающим атомы из соседних кластеров, с вероятностью 36.78%. В случае, когда энергия магнитного поля оказывается гораздо больше, чем энергия МКА, вероятность W_d приближается к 1, и все спины ориентируются вдоль направления поля. В результате будет наблюдаться максимальное значение общей намагниченности. Стоит отметить,

что вероятность W_d зависит от типа атомов. Поэтому для атомов с малым магнитным моментом, таких как Ni или Co, W_d будет несколько меньше по сравнению с атомами, имеющими больший магнитный момент.

Из первопринципных вычислений, выполненных для сплавов Гейслера [39, 40, 72, 150, 169, 170], установлено, что магнитный момент Ni на порядок меньше, чем магнитный момент Mn. Кроме того, энергия магнитной анизотропии мартенсита значительно больше энергии аустенита [171–174]. Это означает, что в аустенитной фазе случайно выбранные атомы могут взаимодействовать со своими соседями из других кластеров с вероятностью $\approx 100\%$. В результате можно ожидать большие значения полной намагниченности в аустенитной фазе по сравнению с мартенситной фазой.

В рамках кластерного приближения магнитная составляющая обобщенного гамильтониана Поттса–БЭГ (57) принимает следующий вид:

$$\mathcal{H}_{\text{mag}} = - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \delta_{S_i, S_j} - g \mu_0 \mu_B H \sum_i \delta_{S_i, S_g} \mu_i + K_{\text{ani}} \sum_i \delta_{S_i, S_k} \mu_i^2. \quad (64)$$

Здесь третье слагаемое представляет собой энергию МКА. Спиновая переменная S_k характеризует направление оси легкого намагничивания в каждом из кластеров и может принимать различные значения в зависимости от начальной конфигурации спинов и типа магнитного атома. Символ Кронекера δ_{S_i, S_k} связывает спино-

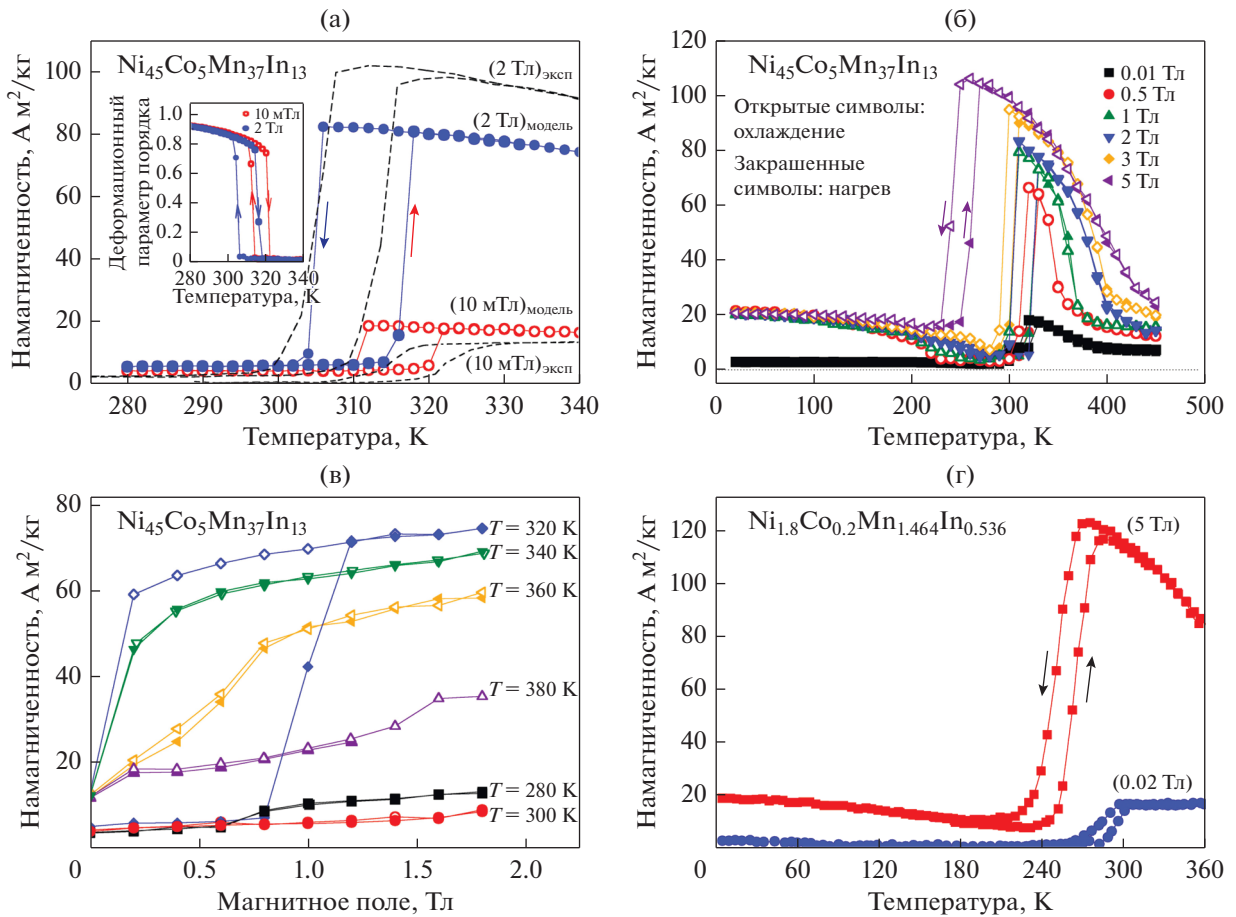


Рис. 41. (а) Теоретические и экспериментальные кривые намагниченности для сплава $Ni_{45}Co_5Mn_{37}In_{13}$ в области магнитоструктурного перехода и магнитных полях 10 мТл и 2 Тл. Экспериментальные кривые изображены штриховой линией [85]. На вставке изображена температурная зависимость структурного параметра порядка в различных магнитных полях [159, 161]. (б) Теоретические изопольные кривые намагниченности для сплава $Ni_{45}Co_5Mn_{37}In_{13}$ в различных магнитных полях до 5 Тл [160]. Линиями с открытыми (закрытыми) символами показаны кривые охлаждения (нагрева). (г) Экспериментальные кривые намагниченности для сплава $Ni_{1.8}Co_{0.2}Mn_{1.464}In_{0.536}$ в магнитных полях 0.02 и 5 Тл [168].

вую подсистему с константой МКА K_{ani} , если значение текущего спина S_i совпадает со значением S_k .

Выражение для полной намагниченности с учетом объемных долей аустенитной и мартенситной фазы (ξ^A и ξ^M) имеет вид:

$$M = M^A \xi^A + M^M \xi^M, \quad (65)$$

где

$$M^{A(M)} = \sum_i \mu_i^{A(M)} m_i, \quad i = Ni, Mn, Co, \dots \quad (66)$$

$$\xi^A = \frac{1}{N} \sum_i \sigma_i^{(0)}, \quad \xi^M = \frac{1}{N} \sum_i (\sigma_i^{(+1)} + \sigma_i^{(-1)}), \quad (67)$$

$$\xi^A(\%) + \xi^M(\%) = 100\%. \quad (68)$$

В работах [159–161] представлены теоретические исследования магнитных и магнитокалори-

ческих свойств поликристаллического сплава $Ni_{45}Co_5Mn_{37}In_{13}$. Основные параметры микроскопической модели, такие как обменное взаимодействие, магнитные моменты и константы магнитной анизотропии, были получены из *ab initio* вычислений.

Рассмотрим сначала результаты моделирования намагниченности как функций температуры и магнитного поля, приведенные на рис. 41а, 41в. Учет стохастической конкуренции между полем МКА и внешнем магнитным полем посредством вероятности W_d позволяет реализовать реалистичное поведение намагниченности в различных полях, сопоставимое с экспериментальными зависимостями [85, 168] (например, рис. 41г). Реалистичность в поведении заключается в возможности получения низких значений намагниченности в мартенситной фазе, которые слабо зависят от

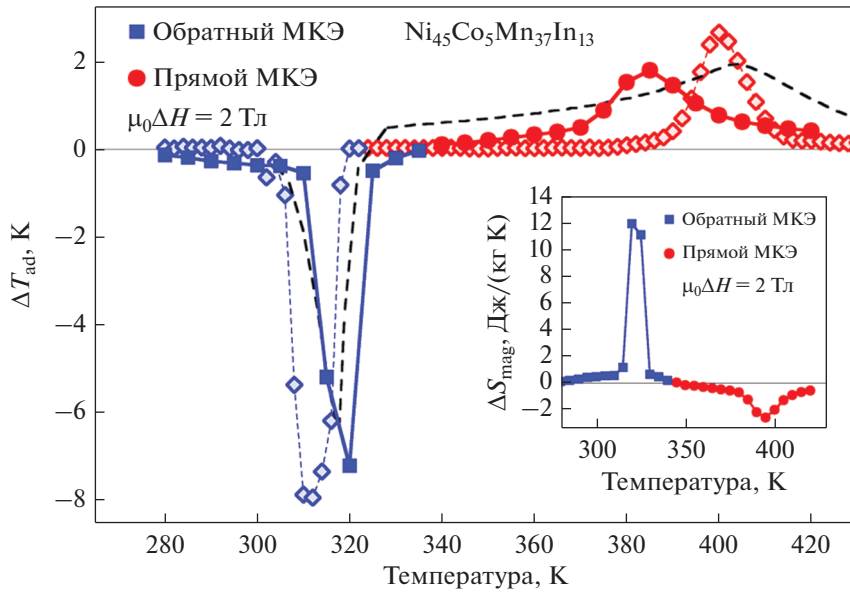


Рис. 42. Теоретические и экспериментальные зависимости ΔT_{ad} для сплава $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ при изменении магнитного поля от 0 до 2 Тл. На вставке изображена теоретическая зависимость $\Delta S_{\text{mag}}(T)$ [159, 161]. Открытые и закрашенные символы – результаты для случаев “монокристалла” и “поликристалла”, штриховая линия – экспериментальная зависимость ΔT_{ad} для сплава $\text{Ni}_{45.2}\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13}\text{Co}_{5.1}$ [85].

магнитного поля, и высоких значений намагниченности в аустенитной фазе вследствие практической нулевой МКА. Увеличение магнитного поля лишь уменьшает температуру T_m и стабилизирует аустенитную фазу с большей намагниченностью.

Из кривых намагниченности и деформационного параметра порядка, полученных при нагреве и охлаждении, можно видеть наличие температурного гистерезиса в области мартенситного перехода. Ширина гистерезиса в предложенной модели зависит от соотношения структурных параметров связи K/J . В работах [175, 176] показано, что в модели БЭГ температурный гистерезис возможен в интервале значений K/J от 0.2 до 0.37. В данном случае отношение K/J составляет 0.234 и позволяет получить ширину гистерезиса около 20 К, близкую к эксперименту [168] (рис. 41г).

Магнитоструктурный переход также прослеживается из полевых зависимостей намагниченности, полученных при нагреве и охлаждении (рис. 41в). В данном случае, представлены кривые намагниченности при нескольких температурах ниже и выше температуры мартенситного перехода ($T_m \approx 320$ К). Согласно рисунку, изотермические кривые намагниченности при температурах 280, 300 и 380 К демонстрируют типичное немагнитное или слабомангнитное поведение вследствие наличия мартенситных и аустенитных кластеров с преимущественно ПМ упорядочением. Тем временем при 340 и 360 К наблюдается ФМ кубическая фаза. Наконец, изотермические кривые намагни-

ченности при 320 К демонстрируют метамангнитное поведение при критическом поле около 1 Тл с большим гистерезисом вследствие магнитоиндуцируемого перехода из немагнитного или АФМ мартенсита в ФМ аустенит. Теоретические зависимости $M(\mu_0 H)$ находятся в хорошем согласии с экспериментальным поведением кривых намагниченности для сплавов Ni–Co–Mn–In [32, 85, 177].

На рис. 42 представлены температурные зависимости прямого и обратного МКЭ (ΔS_{mag} и ΔT_{ad}) для сплава $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ в сопоставлении с экспериментом [85]. Теоретические результаты [159, 161] приведены для случаев “монокристалла” и “поликристалла”, т.е. без учета и с учетом кластерного приближения. Можно видеть, что наибольший МКЭ наблюдается в области мартенситного перехода в интервале температур от 310 до 320 К, и на кривых $\Delta S_{\text{mag}}(T)$ и $\Delta T_{\text{ad}}(T)$ присутствуют резкие пики. Напротив, в области магнитного перехода данные кривые ведут себя плавно, при этом величина прямого МКЭ примерно в 3 раза меньше по сравнению с обратным. В целом теоретические результаты находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными [85].

В работах [161, 162] представлены исследования магнитных и магнитокалорических свойств сплава $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ в зависимости от его нагрева и охлаждения. Из рис. 43а следует скачкообразное поведение температурных зависимостей полной намагниченности в магнитных полях 0.5 и

2 Тл, при этом в области магнитоструктурного перехода при $T_m \approx 355$ К имеет место температурный гистерезис. В данном случае ширина гистерезиса значительно меньше по сравнению со сплавом Ni–Co–Mn–In (см. рис. 41). Следует отметить, что узкий гистерезис и небольшое смещение мартенситного перехода в магнитном поле ($dT_m/d\mu_0 H$) также следует из экспериментального поведения сплавов $Ni_{45}Co_5Mn_{39}Sn_{11}$ [178].

Температурная зависимость прямого и обратного МКЭ для сплава $Ni_{45}Co_5Mn_{39}Sn_{11}$ представлена на рис. 43б. Характерный температурный гистерезис в области обратного МКЭ указывает на фазовый переход первого рода, сопровождающийся высокими значениями $\Delta T_{ad} \approx -8$ и -6 К при нагреве и охлаждении, соответственно. Полученные величины являются близкими к экспериментальной величине $\Delta T_{ad} \approx -6.2$ К для сплава $Ni_{45.2}Mn_{36.7}In_{13}Co_{5.1}$ [85]. Напротив, в области температуры T_C , где имеет место значительно меньший прямой МКЭ, гистерезис отсутствует.

Работа [163] посвящена исследованию магнитных и магнитокалорических характеристик сплавов $Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$ с добавкой Co 5 и 9 ат. % в позиции Ni. На рис. 44а изображены температурные зависимости намагниченности и структурного параметра порядка для сплавов $Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$ и $Ni_{45}Co_5Mn_{30}Ga_{20}$. Для сплава $Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$ наблюдается схожее поведение кривых магнитного и структурного параметров порядка в области перехода, свидетельствующее о наличии магнитоструктурного перехода (ФиМ мартенсит–ПМ аустенит) при 370 К. Данные зависимости качественно воспроизводят экспериментальные данные [90]. Добавление 5 ат. % Co приводит к изменению поведения намагниченности в области магнитоструктурного перехода (рис. 44б). В данном случае при нагреве реализуется переход из слабомагнитного или ПМ мартенсита в ФМ аустенит. На вставке рис. 44б показаны зависимости намагниченностей в большем температурном интервале и магнитных полях 0.5 и 2 Тл. Можно видеть, что для сплава $Ni_{45}Co_5Mn_{30}Ga_{20}$ температура Кюри аустенита близка к 400 К, что согласуется с экспериментом [90]. Последующее увеличение содержания Co до 9 ат. % приводит к росту скачка намагниченности при T_m . Следует также отметить, что смещение температуры структурного перехода в магнитном поле ($dT_m/d\mu_0 H$) является положительным для сплава $Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$ и отрицательным для сплава $Ni_{45}Co_5Mn_{30}Ga_{20}$. Это говорит о том, что в первом случае магнитное поле стабилизирует мартенситную фазу, тогда как во втором случае – аустенитную фазу.

На рис. 44в приведены теоретические и экспериментальные зависимости ΔS_{mag} для сплавов Ni–Mn–Ga, легированных 5 и 9 ат. % Co, от тем-

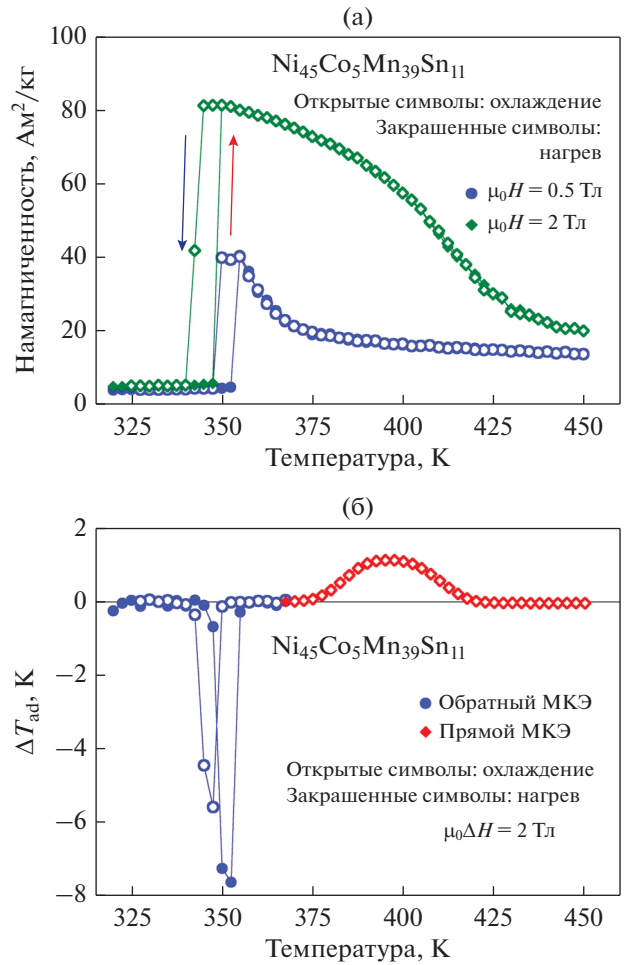


Рис. 43. (а) Температурные зависимости намагниченности и (б) ΔT_{ad} для сплава $Ni_{45}Co_5Mn_{39}Sn_{11}$ в магнитных полях 0.5 и 2 Тл для случаев нагрева и охлаждения [161, 162].

пературы при изменении магнитного поля от 0 до 2 Тл. Из рисунка видно, что для сплава $Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$ наблюдается прямой МКЭ ($\Delta S_{mag} < 0$) вследствие магнитоструктурного перехода из магнитоупорядоченного мартенсита в разупорядоченный аустенит. Напротив, для сплавов с Co наблюдается обратный МКЭ ($\Delta S_{mag} > 0$). Увеличение содержания Co приводит к большим значениям обратного МКЭ по сравнению с исходной композицией благодаря большему изменению намагниченности в точке T_m . Схожее поведение ΔS_{mag} в зависимости от содержания Co наблюдается экспериментально [90].

В работах [164, 165] представлено моделирование температурных зависимостей магнитных и магнитокалорических свойств сплавов Ni–Co–Mn–(In, Ga, Al) в зависимости от добавки Cr. На рис. 45а представлены температурные зависимости намагниченности и структурного параметра

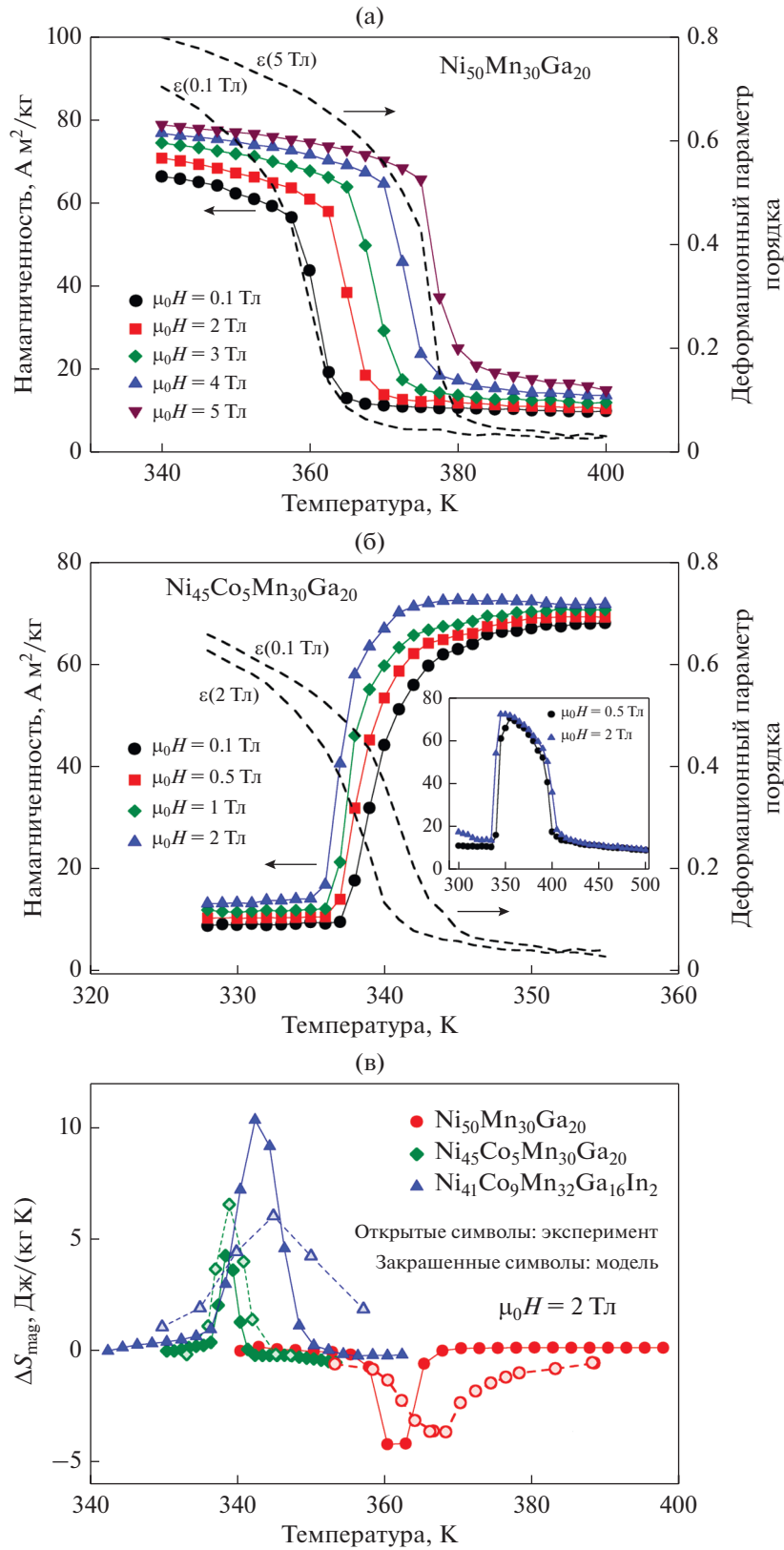


Рис. 44. Температурные зависимости намагниченности и структурного параметра порядка для сплавов (а) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ и (б) $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ в различных магнитных полях. На вставке изображены кривые намагниченности в более широком температурном интервале. (в) Теоретические и экспериментальные зависимости ΔS_{mag} для сплавов Ni–Mn–Ga, легированных 5 и 9 ат. % Co, при изменении магнитного поля от 0 до 2 Тл. Экспериментальные значения из работы [90].

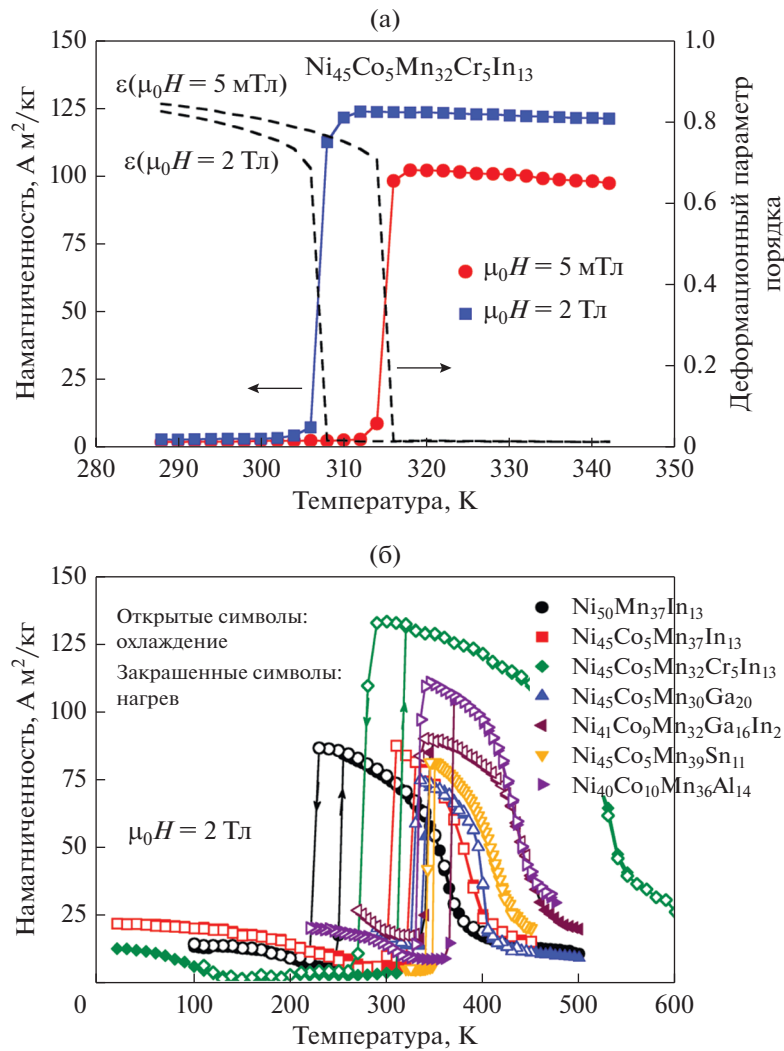


Рис. 45. (а) Температурные зависимости намагниченности и структурного параметра порядка для сплава Ni₄₅Co₅Mn₃₂Cr₅In₁₃, промоделированные вблизи мартенситного превращения в магнитных полях 5 мТл и 2 Тл. (б) Температурные зависимости намагниченности для сплавов Ni–Mn–In, Ni–Co–Mn–In, Ni–Co–Mn–Cr–In, Ni–Co–Mn–Ga, Ni–Co–Mn–Sn и Ni–Co–Mn–Al, полученные при нагреве и охлаждении в магнитном поле 2 Тл [164, 165].

порядка для сплава Ni₄₅Co₅Mn₃₂Cr₅In₁₃ вблизи мартенситного перехода. Из рисунка следует большое изменение намагниченности в области температуры структурного перехода между АФМ мартенситом и ФМ аустенитом ($T_m \approx 315$ К). Согласно *ab initio* расчетам, практически нулевая намагниченность в мартенситной фазе обусловлена сильными АФМ корреляциями между атомами Mn и Cr, тогда как высокая намагниченность аустенитной фазы вызвана ФМ упорядочением всех магнитных атомов. Следует также отметить, что температура структурного перехода понижается с ростом магнитного поля, указывая на стабилизацию ФМ аустенитной фазы в магнитном поле.

Для количественной оценки влияния добавки Cr на поведение намагниченности сплава Ni–Co–Mn–In на рис. 45б приведены теоретические

зависимости намагниченности ряда сплавов Гейслера, полученные с помощью метода МК в рамках кластерного подхода в модели Поттса–БЭГ. Следует отметить, что для указанных сплавов, не содержащих Cr, мартенситная фаза обладает ФМ упорядочением, в котором магнитные моменты избыточных атомов Mn ориентированы антипараллельно по отношению к магнитным моментам остальных атомов. Расчеты на примере сплава Ni₄₅Co₅Mn₃₇In₁₃ показывают, что добавка атомов Cr в позиции атомов Mn позволяет получить наибольшее изменение намагниченности в области магнитоструктурного перехода, а также большую температуру Кюри аустенита.

На рис. 46 представлены теоретические температурные зависимости ΔT_{ad} сплавов Ni–Co–

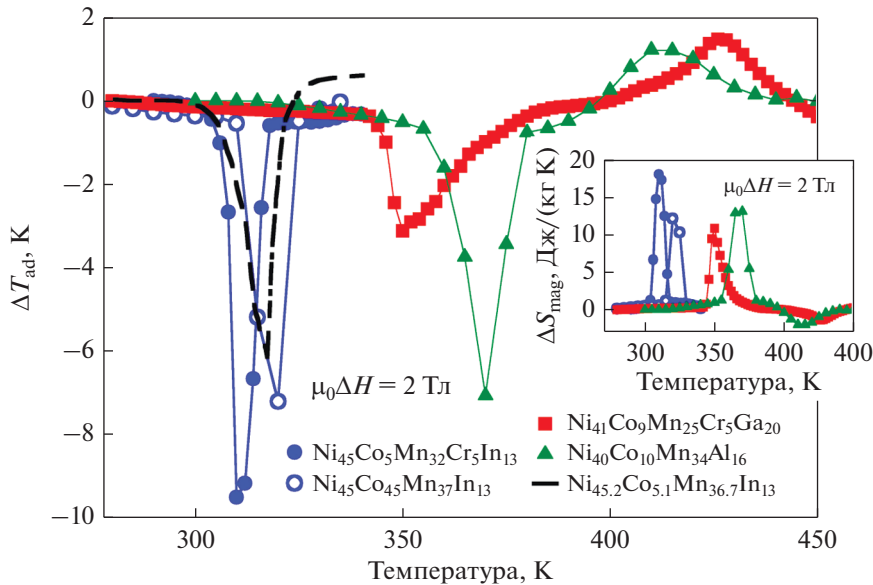


Рис. 46. Температурные зависимости ΔT_{ad} для сплавов Ni–Co–Mn–(Cr)–(In,Ga,Al) при изменении магнитного поля от 0 до 2 Тл. Экспериментальные данные для $Ni_{45.2}Co_{5.1}Mn_{36.7}In_{13}$, измеренные при изменении магнитного поля от 0 до 1.9 Тл, показаны штриховой линией [85]. Зависимости ΔS_{mag} для сплавов Ni–Co–Mn–Cr–(In,Ga,Al) представлены на вставке рисунка.

Mn(Cr)–(In,Ga,Al) при $\mu_0\Delta H = 2$ Тл. Для сравнения приведена экспериментальная зависимость $\Delta T_{ad}(T)$ для сплава $Ni_{45.2}Co_{5.1}Mn_{36.7}In_{13}$ [85]. Вычисления показывают, что добавление 5 ат. % Cr в сплав $Ni_{45}Co_5Mn_{37}In_{13}$ приводит к увеличению обратного МКЭ на 3 град, что делает его наибольшим ($\Delta T_{ad} \approx -10$ К). Следует отметить, что схожая добавка Cr в сплав $Ni_{41}Co_9Mn_{25}Cr_5Ga_{20}$ предсказывает меньшее значение обратного МКЭ ($\Delta T_{ad} \approx -3.5$ К) вследствие меньшей концентрации избыточных атомов Mn, расположенных в подрешетке Ga и взаимодействующих антиферромагнитно. Можно также видеть, что соединение $Ni_{40}Co_{10}Mn_{34}Al_{16}$ [166] демонстрирует схожий по величине обратный МКЭ, как и в случае $Ni_{45}Co_5Mn_{37}In_{13}$.

В работе [167] выполнено моделирование магнитных и магнитокалорических характеристик сплава $Ni_{40.6}Co_{9.4}Mn_{40.6}Sn_{6.3}Al_{3.1}$ совместно с первопринципными вычислениями. Согласно *ab initio* расчетам, добавление Al в подрешетку Sn приводит к увеличению разницы энергий между ФМ тетрагональной (мартенситной) и ФМ кубической (аустенитной) фазой, что соответствует росту температуры мартенситного перехода исходя из выражения $\Delta E_{T=0} \approx k_B T_m$, где $\Delta E_{T=0}$ – разность энергий основного состояния аустенита и мартенсита.

Для определения температуры T_m предложено вычислять температурные зависимости свободных энергий аустенита (F^A) и мартенсита (F^M),

используя исходные *ab initio* данные совместно с МК моделированием. Отметим, что аналогичная идея описания магнитоструктурного перехода в сплаве Ni–Mn–Sn была предложена Львовым и соавторами в работе [114] в рамках феноменологического подхода. Выражение для свободной энергии каждой из фаз включает в себя энергию основного состояния из *ab initio* расчетов, магнитные вклады энергии и энтропии, полученные из моделирования методом МК с использованием \mathcal{H}_{mag} (64) и *ab initio* обменных параметров, а также решеточные вклады энергии и энтропии, записанные в приближении Дебая:

$$F = E_0^{A(M)} + E_{mag}^{A(M)} + E_D^{A(M)} - T(S_{mag}^{A(M)} + S_{lat}^{A(M)}), \quad (69)$$

где E_0 – энергия основного состояния при $T = 0$ К; E_{mag} – магнитная часть энергии, полученная из МК моделирования с использованием \mathcal{H}_{mag} (64) в предположении, что $\mu_0 H = 0$ и $K_{ani} = 0$; $E_D = 9/8 k_B \Theta_D$ – энергия нулевых колебаний в приближении Дебая. Заметим, что в данном случае электронный вклад энтропии не учитывается. S_{mag} рассчитывается на основе моделирования методом МК (49), тогда как S_{lat} – с помощью модели Дебая (4). Температура Дебая Θ_D для каждой из фаз определяется из *ab initio* расчетов модулей упругости.

На рис. 47 приведено поведение свободной энергии обеих фаз, а также их разности ($\Delta F = F^M - F^A$) как функции температуры. Условие $\Delta F < 0$

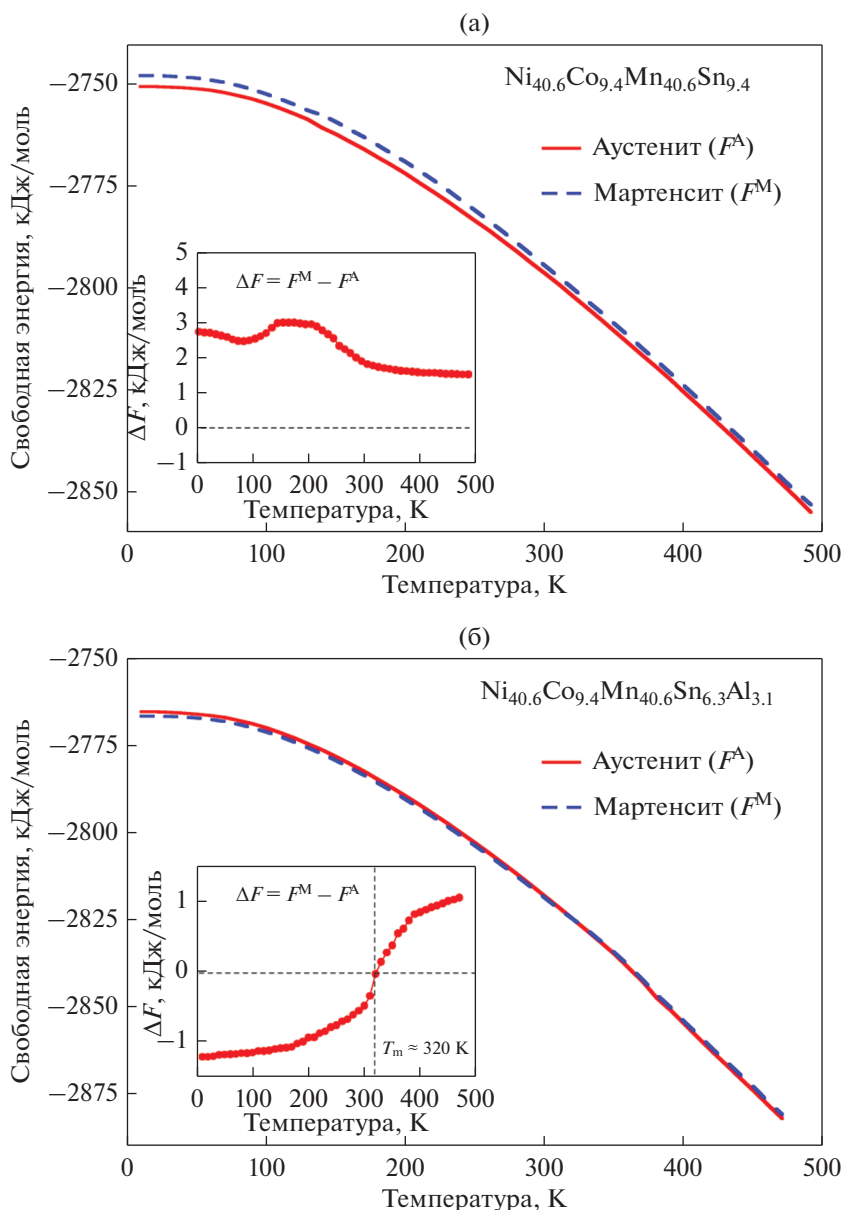


Рис. 47. Свободные энергии аустенита и мартенсита, а также разность энергий между обеими фазами для сплавов (а) $\text{Ni}_{40.6}\text{Co}_{9.4}\text{Mn}_{40.6}\text{Sn}_{9.4}$ и (б) $\text{Ni}_{40.6}\text{Co}_{9.4}\text{Mn}_{40.6}\text{Sn}_{6.3}\text{Al}_{3.1}$ в зависимости от температуры [167].

указывает на выгодность мартенситной фазы. Видно, что для обеих композиций наклоны кривых свободной энергии одинаковы. Тем не менее, в случае исходного соединения $\text{Ni}_{40.6}\text{Co}_{9.4}\text{Mn}_{40.6}\text{Sn}_{9.4}$ аустенитная фаза оказывается энергетически выгодной во всем исследованном интервале температур, т.е. $\Delta F > 0$ (рис. 47а). Напротив, добавка Al приводит к возникновению мартенситного перехода из ФМ мартенсита в ФМ аустенит вблизи комнатной температуры ($T_m \approx 320$ К), что следует из пересечения температурных зависимостей

свободных энергий тетрагональной и кубической фаз, т.е. $\Delta F < 0$ при $T < T_m$ и наоборот (рис. 47б).

На рис. 48 представлены результаты моделирования температурных зависимостей намагниченности и ΔT_{ad} для сплава $\text{Ni}_{40.6}\text{Co}_{9.4}\text{Mn}_{40.6}\text{Sn}_{6.3}\text{Al}_{3.1}$ в области магнитоструктурного перехода из ФМ мартенсита в ФМ аустенит. Моделирование выполнено при нагреве в магнитных полях 0.5, 2 и 5 Тл. Из рис. 48а видно, что намагниченность изменяется скачкообразно в области перехода при

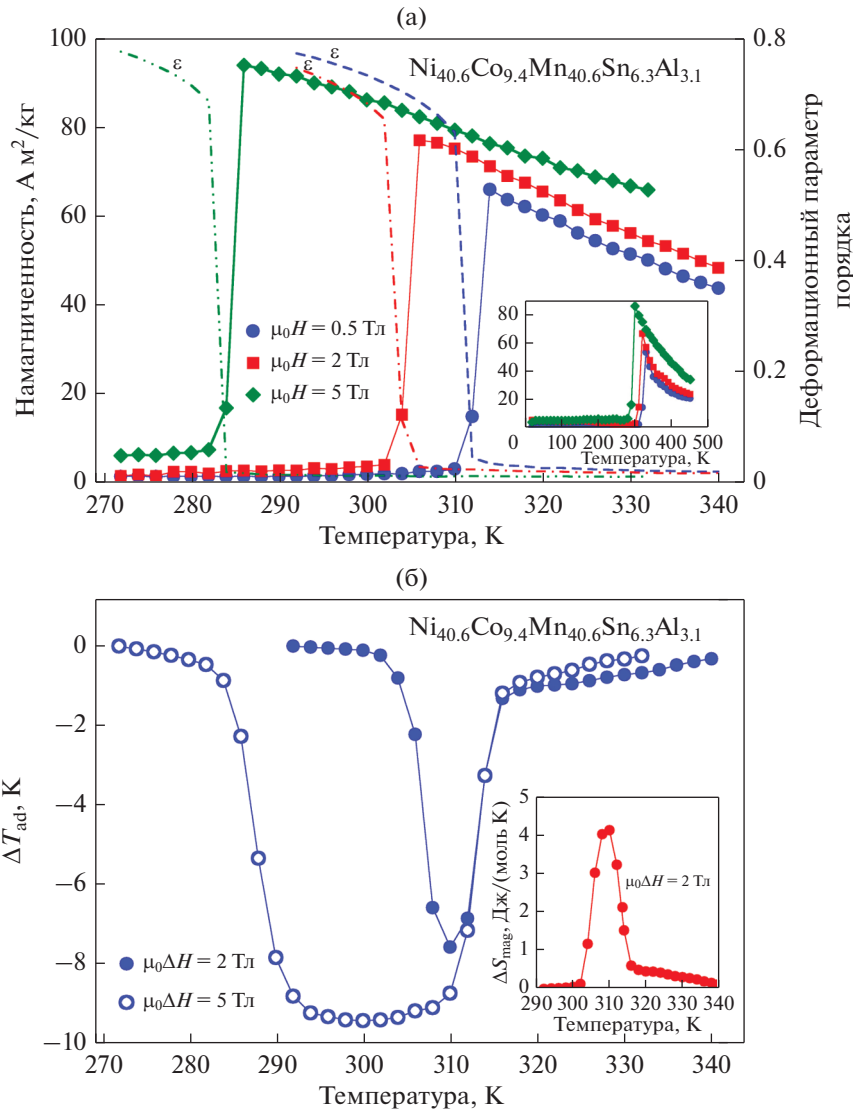


Рис. 48. (а) Температурные зависимости намагниченности и структурного параметра порядка для сплава $\text{Ni}_{40.6}\text{Co}_{9.4}\text{Mn}_{40.6}\text{Sn}_{6.3}\text{Al}_{3.1}$, полученные при постоянном внешнем магнитном поле 0.5, 2 и 5 Тл. На вставке показан набор кривых $M(T)$ в более широком диапазоне температур. (б) ΔT_{ad} как функция температуры при изменениях магнитного поля от 0 до 2 и 5 Тл. На вставке показана кривая $\Delta S_{\text{mag}}(T)$ при $\mu_0 \Delta H = 2$ Тл.

$T_m \approx 320$ К и при этом возрастает с усилением магнитного поля. Теоретически полученные ΔT_{ad} и ΔS_{mag} представлены на рис. 48б. Предсказанная величина обратного МКЭ составляет -7.5 и -9.5 К при изменении магнитного поля от 0 до 2 и 5 Тл, соответственно.

Аналогичный результат для ΔT_{ad} был экспериментально получен из температурных зависимостей теплоемкости в различных магнитных полях [179]. Авторы работы [179] показали, что небольшая добавка Al в исходный сплав $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ (конечная композиция $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_9\text{Al}_1$) приводит к значительному сужению температурного гисте-

резиса, росту температуры T_m , а также к большому обратному МКЭ ($\Delta T_{\text{ad}} \approx -10$ К) при $\mu_0 \Delta H = 5$ Тл. Стоит отметить, что теоретические [167] и экспериментальные [179] результаты были опубликованы практически одновременно в независимости друг от друга, что, несомненно, подтверждает предсказательную силу выполненных теоретических исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленном обзоре отражено современное состояние фундаментальных исследований свойств магнитокалорических сплавов, демон-

стрирующих магнитоструктурные фазовые переходы I рода и, как следствие, обладающих существенным изменением энтропии и температуры при приложении магнитного поля. Фундаментальное изучение природы магнетизма, магнитных, структурных и магнитоструктурных фазовых превращений на макро- и микроуровне позволяет существенно расширить представление о взаимосвязи микроструктуры магнитоупорядоченных соединений и их функциональных свойств. Кроме того, данные исследования обладают существенной предсказательной силой. Феноменологический и микроскопический подходы, освещенные в обзоре, позволяют качественно и количественно описать магнитокалорические характеристики различных материалов, демонстрируя при этом хорошее согласие с экспериментальными данными.

Несмотря на простоту и успешность микроскопического подхода, к недостаткам феноменологических моделей можно отнести необходимость в большом числе подгоночных параметров, выбор которых определяет корректность результата. Напротив, микроскопический подход направлен на уменьшение количества подгоночных параметров и призван повысить предсказательную силу модели. Важно отметить, что в более ранних работах по моделированию МКЭ методом МК акцент был сделан на взаимодействии только в магнитной подсистеме, тогда как магнитоупругое и упругое взаимодействие не учитывали. Такое приближение позволяло успешно исследовать МКЭ только в области магнитного фазового перехода II рода.

В случае сплавов с магнитоструктурным фазовым переходом I рода наряду с магнитной и структурной подсистемами крайне важно учитывать также магнитоупругое взаимодействие. Зачастую осуществить учет таких взаимодействий на микроскопическом уровне весьма сложно и в подходах требуется делать некоторые допущения. Кроме того, в данном случае возникает дополнительная сложность, связанная с тем, что, несмотря на демонстрацию больших эффектов, магнитоструктурные переходы сопровождаются тепловым гистерезисом, который является источником тепловых потерь и препятствует обратимости МКЭ.

Интенсивное развитие первопринципных методов в рамках теории функционала плотности совместно со значительным ростом производительности вычислительных систем позволило разработать комплексный подход к микроскопическим исследованиям с минимальным числом подгоночных модельных параметров. Данный подход заключается в возможности проектирования свойств основного состояния кристаллов при 0 К на конечные температуры (с использованием *ab initio* парамет-

ров, спин-решеточных модельных гамильтонианов и метода МК) и обеспечивает предсказательную силу теоретических исследований.

Таким образом, можно заключить, что развитие теоретического аппарата для исследования термодинамических свойств с минимальным числом подгоночных модельных параметров на примере сплавов со связанным магнитоструктурным переходом может иметь важное значение в предсказании перспективных многофункциональных материалов, обладающих наиболее ярко выраженными магнитокалорическими свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 17-72-20022 (обзор экспериментальных данных и микроскопических моделей) и государственного задания Минобрнауки РФ № 075-01391-22-00 (обзор феноменологических моделей). О.Н. Мирошкина благодарит Немецкое научно-исследовательское общество (Deutsche Forschungsgemeinschaft, DFG) за финансовую поддержку в рамках проекта CRC/TRR 270.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gschneidner Jr K.A., Pecharsky V.K.* Magnetocaloric materials // *Annu. Rev. Mater. Sci.* 2000. V. 30. № 1. P. 387–429.
2. *Kitanovski A., Tušek J., Tomc U., Plaznik U., Ozbolt M., Poredoš A.* Magnetocaloric energy conversion. Springer, 2016.
3. *Pecharsky V.K., Gschneidner Jr K.A.* Tunable magnetic regenerator alloys with a giant magnetocaloric effect for magnetic refrigeration from 20 to 290 K // *Appl. Phys. Lett.* 1997. V. 70. № 24. P. 3299–3301.
4. *Tegus O., Brück E., Zhang L., Buschow K.H.J., De Boer F.R.* Magnetic-phase transitions and magnetocaloric effects // *Physica B: Condens. Matter.* 2002. V. 319. № 1–4. P. 174–192.
5. *Yu B.F., Gao Q., Zhang B., Meng X.Z., Chen Z.* Review on research of room temperature magnetic refrigeration // *Int. J. Refrig.* 2003. V. 26. № 6. P. 622–636.
6. *Gschneidner Jr K.A., Pecharsky V.K., Tsokol A.O.* Recent developments in magnetocaloric materials // *Rep. Prog. Phys.* 2005. V. 68. № 6. P. 1479–1539.
7. *Gschneidner Jr K.A., Pecharsky V.K.* Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects // *Int. J. Refrig.* 2008. V. 31. № 6. P. 945–961.
8. *Planes A., Mañosa LL., Acet M.* Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys // *J. Condens. Matter Phys.* 2009. V. 21. № 23. P. 233201–29.
9. *Buchelnikov V.D., Sokolovskiy V.V.* Magnetocaloric effect in Ni–Mn–X (X = Ga, In, Sn, Sb) Heusler alloys // *Phys. Met. Metallogr.* 2011. V. 112. № 7. P. 633–665.
10. *Franco V., Blázquez J.S., Ingale B., Conde A.* The magnetocaloric effect and magnetic refrigeration near

- room temperature: Materials and models // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2012. V. 42. P. 305–342.
11. Sandeman K.G. Magnetocaloric materials: The search for new systems // *Scr. Mater.* 2012. V. 67. № 6. P. 566–571.
 12. Khovaylo V.V., Rodionova V.V., Shevyrtalov S.N., Novosad V. Magnetocaloric effect in “reduced” dimensions: Thin films, ribbons, and microwires of Heusler alloys and related compounds // *Phys. Status Solidi B.* 2014. V. 251. № 10. P. 2104–2113.
 13. Moya X., Kar-Narayan S., Mathur N.D. Caloric materials near ferroic phase transitions // *Nat. Mater.* 2014. V. 13. № 5. P. 439–450.
 14. Gutfleisch O., Gottschall T., Fries M., Benke D., Radulov I., Skokov K.P., Wende H., Gruner M., Acet M., Entel P., Farle M. Mastering hysteresis in magnetocaloric materials // *Philos. Trans. Royal Soc. A: Math. Phys. Eng.* 2016. V. 374. № 2074. P. 20150308–21.
 15. Lyubina J. Magnetocaloric materials for energy efficient cooling // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2017. V. 50. № 5. P. 053002.
 16. Franco V., Bl'azquez J.S., Ipus J.J., Law J.Y., Moreno-Ram'irez L.M., Conde A. Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices // *Prog. Mater. Sci.* 2018. V. 93. P. 112–232.
 17. Scheibel F., Gottschall T., Taubel A., Fries M., Skokov K.P., Terwey A., Keune W., Ollefs K., Wende H., Farle M., Acet M., Gutfleisch O., Gruner M.E. Hysteresis design of magnetocaloric materials – From basic mechanisms to applications // *Energy Technol.* 2018. V. 6. № 8. P. 1397–1428.
 18. Gottschall T., Skokov K.P., Fries M., Taubel A., Radulov I., Scheibel F., Benke D., Riegg S., Gutfleisch O. Making a cool choice: The materials library of magnetic refrigeration // *Adv. Energy Mater.* 2019. V. 9. № 34. P. 1901322–13.
 19. Zarkevich N.A., Zverev V.I. Viable materials with a giant magnetocaloric effect // *Crystals.* 2020. V. 10. № 9. P. 815–30.
 20. Kitanovski A. Applications on Magnetocaloric Materials // *Encyclopedia of Smart Materials.* Oxford: Elsevier, 2022. P. 418–432.
 21. Khovaylo V.V., Taskaev S.V. Magnetic Refrigeration: From Theory to Applications // *Encyclopedia of Smart Materials.* Oxford: Elsevier, 2022. P. 407–417.
 22. Entel P., Gruner M.E., F'ahler S., Acet M., Cahur A., Arr'oyave R., Sahoo S., Duong T.C., Talapatra A., Sandratskii L., Mankowsky S., Gottschall T., Gutfleisch O., L'azpita P., Chernenko V.A., Barandiaran J.M., Sokolovskiy V.V., Buchelnikov V.D. Probing structural and magnetic instabilities and hysteresis in Heuslers by density functional theory calculations // *Phys. Status Solidi B.* 2018. V. 255. № 2. P. 1700296–14.
 23. Khovaylo V.V., Skokov K.P., Koshkid'ko Yu.S., Koledov V.V., Shavrov V.G., Buchelnikov V.D., Taskaev S.V., Miki H., Takagi T., Vasiliev A.N. Adiabatic temperature change at first-order magnetic phase transitions: Ni_{2.19}Mn_{0.81}Ga as a case study // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 78. № 6. P. 060403.
 24. Kamantsev A.P., Koledov V.V., Mashirov A.V., Dil'mieva E.T., Shavrov V.G., Cwik J., Los A.S., Nizhankovskii V.I., Rogacki K., Tereshina I.S., Koshkid'ko Yu.S., Lyange M.V., Khovaylo V.V., Ari-Gur P. Magnetocaloric and thermomagnetic properties of Ni_{2.18}Mn_{0.82}Ga Heusler alloy in high magnetic fields up to 140 kOe // *J. Appl. Phys.* 2015. V. 117. № 16. P. 163903–4.
 25. Gottschall T., Skokov K.P., Burriel R., Gutfleisch O. On the S(T) diagram of magnetocaloric materials with first-order transition: Kinetic and cyclic effects of Heusler alloys // *Acta Mater.* 2016. V. 107. P. 1–8.
 26. Aliev A.M., Batdalov A.B., Khanov L.N., Kamantsev A.P., Koledov V.V., Mashirov A.V., Shavrov V.G., Grechishkin R.M., Kaul' A.R., Sampath V. Reversible magnetocaloric effect in materials with first order phase transitions in cyclic magnetic fields: Fe₄₈Rh₅₂ and Sm_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ // *Appl. Phys. Lett.* 2016. V. 109. № 20. P. 202407–5.
 27. Aliev A.M., Batdalov A.B., Khanov L.N., Mashirov A.V., Dil'mieva E.T., Koledov V.V., Shavrov V.G. Degradation of the magnetocaloric effect in Ni_{49.3}Mn_{40.4}In_{10.3} in a cyclic magnetic field // *Solid State Phys.* 2020. V. 62. P. 837–840.
 28. De Oliveira N.A., Von Ranke P.J. Theoretical aspects of the magnetocaloric effect // *Phys. Rep.* 2010. V. 489. № 4–5. P. 89–159.
 29. De Oliveira N.A., Von Ranke P.J., Troper A. Magnetocaloric and barocaloric effects: Theoretical description and trends // *Int. J. Refrig.* 2014. V. 37. P. 237–248.
 30. Tishin A.M., Spichkin Y.I. The magnetocaloric effect and its applications. Condensed Matter Physics. CRC Press, 2003.
 31. Basso V. Basics of the magnetocaloric effect // arXiv preprint arXiv:1702.08347. 2017.
 32. Kihara T., Xu X., Ito W., Kainuma R., Tokunaga M. Direct measurements of inverse magnetocaloric effects in metamagnetic shape-memory alloy NiCoMnIn // *Phys. Rev. B.* 2014. V. 90. № 21. P. 214409–6.
 33. Khovailo V.V., Oikawa K., Abe T., Takagi T. Entropy change at the martensitic transformation in ferromagnetic shape memory alloys Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 93. № 10. P. 8483–8485.
 34. Khovaylo V. Inconvenient magnetocaloric effect in ferromagnetic shape memory alloys // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 577. P. S362–S366.
 35. Wolloch M., Gruner M.E., Keune W., Mohn P., Redinger J., Hofer F., Suess D., Podloucky R., Landers J., Salamon S., Scheibel F., Spoddig D., Witte R., Roldan Cuenya B., Gutfleisch O., Hu M.Y., Zhao J., Toellner T., Alp E.E., Siewert M., Entel P., Pentcheva R., Wende H. Impact of lattice dynamics on the phase stability of metamagnetic FeRh: Bulk and thin films // *Phys. Rev. B.* 2016. V. 94. № 17. P. 174435–17.
 36. Vieira R.M., Eriksson O., Bergman A., Herper H.C. High-throughput compatible approach for entropy estimation in magnetocaloric materials: FeRh as a test case // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 857. P. 157811–11.
 37. Von Ranke P.J., De Oliveira N.A., Gama S. Understanding the influence of the first-order magnetic

- phase transition on the magnetocaloric effect: Application to $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ // *J. Magn. Magn. Mater.* 2004. V. 277. № 1–2. P. 78–83.
38. *Liechtenstein A.I., Katsnelson M.I., Antropov V.P., Gubanov V.A.* Local spin density functional approach to the theory of exchange interactions in ferromagnetic metals and alloys // *J. Magn. Magn. Mater.* 1987. V. 67. № 1. P. 65–74.
 39. *Entel P., Siewert M., Gruner M.E., Herper H.C., Comtesse D., Arr'oyave R., Singh N., Talapatra A., Sokolovskiy V.V., Buchelnikov V.D., Albertini F., Righi L., Chernenko V.A.* Complex magnetic ordering as a driving mechanism of multifunctional properties of Heusler alloys from first principles // *Eur. Phys. J. B.* 2013. V. 86. № 2. P. 65–11.
 40. *Entel P., Siewert M., Gruner M.E., Chakrabarti A., Barman S.R., Sokolovskiy V.V., Buchelnikov V.D.* Optimization of smart Heusler alloys from first principles // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 577. P. S107–S112.
 41. *Entel P., Gruner M.E., Comtesse D., Sokolovskiy V.V., Buchelnikov V.D.* Interacting magnetic cluster-spin glasses and strain glasses in Ni–Mn based Heusler structured intermetallics // *Phys. Status Solidi B.* 2014. V. 251. № 10. P. 2135–2148.
 42. *Pecharsky A.O., Gschneidner Jr K.A., Pecharsky V.K., Schindler C.E.* The room temperature metastable/stable phase relationships in the pseudo-binary $Gd_5Si_4-Gd_5Ge_4$ system // *J. Alloys Compd.* 2002. V. 338. № 1–2. P. 126–135.
 43. *Morellon L., Algarabel P.A., Ibarra M.R., Blasco J., Garcia-Landa B., Arnold Z., Albertini F.* Magnetic-field-induced structural phase transition in $Gd_5(Si_{1.8}Ge_{2.2})$ // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 58. № 22. P. R14721–4.
 44. *Morellon L., Arnold Z., Magen C., Ritter C., Prokhnenko O., Skorokhod Y., Algarabel P.A., Ibarra M.R., Kamarad J.* Pressure enhancement of the giant magnetocaloric effect in $Tb_5Si_2Ge_2$ // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 93. № 13. P. 137201–4.
 45. *Pecharsky A.O., Gschneidner Jr K.A., Pecharsky V.K.* The giant magnetocaloric effect of optimally prepared $Gd_5Si_2Ge_2$ // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 93. № 8. P. 4722–4728.
 46. *Smith G.S., Tharp A.G., Johnson W.* Rare earth–germanium and silicon compounds at 5:4 and 5:3 compositions // *Acta Crystallogr.* 1967. V. 22. № 6. P. 940–943.
 47. *Pecharsky V.K., Gschneidner Jr K.A.* Phase relationships and crystallography in the pseudobinary system $Gd_5Si_4 - Gd_5Ge_4$ // *J. Alloys Compd.* 1997. V. 260. № 1–2. P. 98–106.
 48. *Lograsso T.A., Schlagel D.L., Pecharsky A.O.* Synthesis and characterization of single crystalline $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ by the Bridgman method // *J. Alloys Compd.* 2005. V. 393. № 1–2. P. 141–146.
 49. *Bacmann M., Soubeyroux J.-L., Barrett R., Fruchart D., Zach R., Niziol S., Fruchart R.* Magnetoelastic transition and antiferro-ferromagnetic ordering in the system $MnFeP_{1-x}As_y$ // *J. Magn. Magn. Mater.* 1994. V. 134. № 1. P. 59–67.
 50. *Yuzuri M., Yamada M.* On the magnetic properties of the compound Mn_2As // *J. Phys. Soc. Japan.* 1960. V. 15. № 10. P. 1845–1850.
 51. *Ido H.* Magnetic and crystallographic studies of compounds $Mn_{1-x}Cr_xAs$ ($0.3 \geq x > 0$) // *J. Phys. Soc. Japan.* 1969. V. 27. № 2. P. 318–321.
 52. *Wang F., Wang G.-J., Hu F.-X., Kurbakov A., Shen B.-G., Cheng Z.-H.* Strong interplay between structure and magnetism in the giant magnetocaloric intermetallic compound $LaFe_{11.4}Si_{1.6}$: A neutron diffraction study // *J. Condens. Matter Phys.* 2003. V. 15. № 30. P. 5269–5278.
 53. *Wedel B., Suzuki M., Murakami Y., Wedel C., Suzuki T., Shindo D., Itagaki K.* Low temperature crystal structure of Ni–Mn–Ga alloys // *J. Alloys Compd.* 1999. V. 290. № 1–2. P. 137–143.
 54. *Jernberg P., Yousif A.A., Häggström L., Andersson Y.* A Mössbauer study of $Fe_2P_{1-x}Si_x$ ($x \leq 0.35$) // *J. Solid State Chem.* 1984. V. 53. № 3. P. 313–322.
 55. *Brück E., Ilyn M., Tishin A.M., Tegus O.* Magnetocaloric effects in $MnFeP_{1-x}As_x$ -based compounds // *J. Magn. Magn. Mater.* 2005. V. 290. P. 8–13.
 56. *Wada H., Tanabe Y.* Giant magnetocaloric effect of $MnAs_{1-x}Sb_x$ // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79. № 20. P. 3302–3304.
 57. *Wada H., Morikawa T., Taniguchi K., Shibata T., Yamada Y., Akishige Y.* Giant magnetocaloric effect of $MnAs_{1-x}Sb_x$ in the vicinity of first-order magnetic transition // *Physica B: Condens. Matter.* 2003. V. 328. № 1–2. P. 114–116.
 58. *Raghavan V.* Fe–La–Si (iron-lanthanum-silicon) // *J. Phase Equilibria Diffus.* 2001. V. 22. № 2. P. 158–159.
 59. *Fujita A., Fujieda S., Fukamichi K., Mitamura H., Goto T.* Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetovolume effects in $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ compounds. *Phys. Rev. B.* 2001. V. 65. № 1. P. 014410–6
 60. *Fujita A., Fukamichi K.* Giant volume magnetostriction due to the itinerant electron metamagnetic transition in $La(Fe-Si)_{13}$ compounds // *IEEE Trans. Magn.* 1999. V. 35. № 5. P. 3796–3798.
 61. *Fujieda S., Fujita A., Fukamichi K.* Large magnetocaloric effect in $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ itinerant-electron metamagnetic compounds // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 81. № 7. P. 1276–1278.
 62. *Fujita A., Fujieda S., Hasegawa Y., Fukamichi K.* Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ compounds and their hydrides // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 67. № 10. P. 104416–12.
 63. *Algarabel P.A., Ibarra M.R., Marquina C., Del Moral A., Galibert J., Iqbal M., Askenazy S.* Giant room-temperature magnetoresistance in the FeRh alloy // *Appl. Phys. Lett.* 1995. V. 66. № 22. P. 3061–3063.
 64. *Annaorazov M.P., Asatryan K.A., Myalikgulyev G., Nikitin S.A., Tishin A.M., Tyurin A.L.* Alloys of the Fe–Rh system as a new class of working material for magnetic refrigerators // *Cryogenics.* 1992. V. 32. № 10. P. 867–872.

65. Chirkova A., Skokov K.P., Schultz L., Baranov N.V., Gutfleisch O., Woodcock T.G. Giant adiabatic temperature change in FeRh alloys evidenced by direct measurements under cyclic conditions // *Acta Mater.* 2016. V. 106. P. 15–21.
66. Vasil'ev A.N., Buchel'nikov V.D., Takagi T., Khovailo V.V., Estrin E.I. Shape memory ferromagnets // *Phys-Usp.* 2003. V. 46. № 6. P. 559–588.
67. Buchel'nikov V.D., Vasiliev A.N., Koledov V.V., Taskaev S.V., Khovaylo V.V., Shavrov V.G. Magnetic shape-memory alloys: Phase transitions and functional properties // *Phys-Usp.* 2006. V. 49. № 8. P. 871–877.
68. Entel P., Buchelnikov V.D., Khovailo V.V., Zayak A.T., Adeagbo W.A., Gruner M.E., Herper H.C., Wassermann E.F. Modelling the phase diagram of magnetic shape memory Heusler alloys // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2006. V. 39. № 5. P. 865–889.
69. Entel P., Buchelnikov V.D., Gruner M.E., Hucht A., Khovailo V.V., Nayak S.K., Zayak A.T. Shape memory alloys: A summary of recent achievements // *Mater. Sci. Forum.* 2008. V. 583. P. 21–41.
70. Entel P., Gruner M.E., Dannenberg A., Siewert M., Nayak S.K., Herper H.C., Buchelnikov V.D. Fundamental aspects of magnetic shape memory alloys: Insights from *ab initio* and Monte Carlo studies // *Mater. Sci. Forum.* 2010. V. 635. P. 3–12.
71. Graf T., Felser C., Parkin S.S.P. Simple rules for the understanding of Heusler compounds // *Prog. Solid State Chem.* 2011. V. 39. № 1. P. 1–50.
72. Entel P., Dannenberg A., Siewert M., Herper H.C., Gruner M.E., Buchelnikov V.D., Chernenko V.A. Composition-dependent basics of smart Heusler materials from first-principles calculations // *Mater. Sci. Forum.* 2011. V. 684. P. 1–29.
73. Entel P., Gruner M.E., Hucht A., Dannenberg A., Siewert M., Herper H.C., Kakeshita T., Fukuda T., Sokolovskiy V.V., Buchelnikov V.D. Phase diagrams of conventional and inverse functional magnetic Heusler alloys: New theoretical and experimental investigations // *Disorder and Strain Induced Complexity in Functional Materials.* Springer, 2012. P. 19–47.
74. Felser C., Wollmann L., Chadov S., Fecher G.H., Parkin S.S.P. Basics and prospective of magnetic Heusler compounds // *APL Mater.* 2015. V. 3. № 4. P. 041518–8.
75. Entel P., Gruner M.E., Acet M., Çakır A., Arr'oyave R., Duong T., Sahoo S., Fähler S., Sokolovskiy V.V. Properties and decomposition of Heusler alloys // *Energy Technol.* 2018. V. 6. № 8. P. 1478–1490.
76. Chernenko V.A., L'vov V.A., Cesari E., Barandiaran J.M. Fundamentals of magnetocaloric effect in magnetic shape memory alloys // *Handbook of Magnetic Materials.* Elsevier, 2019. V. 28. P. 1–45.
77. Khovaylo V.V., Buchelnikov V.D., Kainuma R., Koledov V.V., Ohtsuka M., Shavrov V.G., Takagi T., Taskaev S.V., Vasiliev A.N. Phase transitions in $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ with a high Ni excess // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 72. № 22. P. 224408–10.
78. Brown P.J., Gandy A.P., Ishida K., Kainuma R., Kanomata T., Neumann K.U., Oikawa K., Ouladdiaf B., Ziebeck K.R.A. The magnetic and structural properties of the magnetic shape memory compound $Ni_2Mn_{1.44}Sn_{0.56}$ // *J. Condens. Matter Phys.* 2006. V. 18. № 7. P. 2249.
79. Krenke T., Acet M., Wassermann E.F., Moya X., Mañosa Ll., Planes A. Martensitic transitions and the nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni–Mn–Sn alloys // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 72. № 1. P. 014412.
80. Krenke T., Acet M., Wassermann E.F., Moya X., Mañosa Ll., Planes A. Ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni–Mn–In alloys // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. № 17. P. 174413.
81. Khan M., Ali N., Stadler S. Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic $Ni_{50}Mn_{37+x}Sb_{13-x}$ Heusler alloys // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 101. № 5. P. 053919–3.
82. Aksoy S., Acet M., Deen P.P., Mañosa Ll., Planes A. Magnetic correlations in martensitic NiMn–based Heusler shape-memory alloys: Neutron polarization analysis // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 79. P. 212401–4.
83. Umetsu R.Y., Kainuma R., Amako Y., Taniguchi Y., Kanomata T., Fukushima K., Fujita A., Oikawa K., Ishida K. Mössbauer study on martensite phase in $Ni_{50}Mn_{36.5}Fe_{0.5}Sn_{13}$ metamagnetic shape memory alloy // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 93. № 4. P. 042509.
84. Khovaylo V.V., Skokov K.P., Gutfleisch O., Miki H., Takagi T., Kanomata T., Koledov V.V., Shavrov V.G., Wang G., Palacios E., Bartolomé J., Burriel R. Peculiarities of the magnetocaloric properties in Ni–Mn–Sn ferromagnetic shape memory alloys // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 81. № 21. P. 214406.
85. Liu J., Gottschall T., Skokov K.P., Moore J.D., Gutfleisch O. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions // *Nat. Mater.* 2012. V. 11. № 7. P. 620–626.
86. Gottschall T., Skokov K.P., Frincu B., Gutfleisch O. Large reversible magnetocaloric effect in Ni–Mn–In–Co // *Appl. Phys. Lett.* 2015. V. 106. № 2. P. 021901–4.
87. Skokov K.P., Karpenkov A.Yu., Karpenkov D.Yu., Gutfleisch O. The maximal cooling power of magnetic and thermoelectric refrigerators with $La(FeCoSi)_{13}$ alloys // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 113. № 17. P. 17A945–3.
88. Cherechukin A.A., Takagi T., Matsumoto M., Buchelnikov V.D. Magnetocaloric effect in $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ Heusler alloys // *Phys. Lett. A.* 2004. V. 326. № 1–2. P. 146–151.
89. Khovaylo V.V., Skokov K.P., Taskaev S.V., Karpenkov D.Yu., Dilmieva E.T., Koledov V.V., Koshkidko Yu.S., Shavrov V.G., Buchelnikov V.D., Sokolovskiy V.V., Bobrovskij I., Dyakonov A., Chatterjee R., Vasiliev A.N. Magnetocaloric properties of $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ with coupled magnetostructural phase transition // *J. Appl. Phys.* 2020. V. 127. № 17. P. 173903.
90. Fabbrici S., Porcari G., Cugini F., Solzi M., Kamarad J., Arnold Z., Cabassi R., Albertini F. Co and In doped Ni–Mn–Ga magnetic shape memory alloys: A thorough structural, magnetic and magnetocaloric study // *Entropy.* 2014. V. 16. № 4. P. 2204–2222.

91. *Taubel A., Gottschall T., Fries M., Riegg S., Soon C., Skokov K.P., Gutfleisch O.* A comparative study on the magnetocaloric properties of NiMn–X (–Co) Heusler alloys // *Phys. Status Solidi B*. 2018. V. 255. № 2. P. 1700331–10.
92. *Barman R., Kaur D.* Improved magnetocaloric effect in magnetron sputtered Ni–Mn–Sb–Al ferromagnetic shape memory alloy thin films // *Vacuum*. 2015. V. 120. P. 22–26.
93. *Salazar-Mejía C., Kumar V., Felser C., Skourski Y., Wosnitza J., Nayak A.K.* Measurement protocol dependence of the magnetocaloric effect in Ni–Co–Mn–Sb Heusler alloys // *Phys. Rev. Appl.* 2019. V. 11. № 5. P. 054006–7.
94. *Von Ranke P.J., De Campos A., Caron L., Coelho A.A., Gama S., De Oliveira N.A.* Calculation of the giant magnetocaloric effect in the MnFeP_{0.45}As_{0.55} compound // *Phys. Rev. B*. 2004. V. 70. № 9. P. 094410–5.
95. *Von Ranke P.J., De Oliveira N.A., Gama S.* Theoretical investigations on giant magnetocaloric effect in MnAs_{1–x}Sb_x // *Phys. Lett. A*. 2004. V. 320. № 4. P. 302–306.
96. *Bean C.P., Rodbell D.S.* Magnetic disorder as a first-order phase transformation // *Phys. Rev.* 1962. V. 126. № 1. P. 104–115.
97. *Wohlfarth E.P., Rhodes P.* Collective electron metamagnetism // *Phil. Mag.* 1962. V. 7. № 83. P. 1817–1824.
98. *Levitin R.Z., Markosyan A.S.* Itinerant metamagnetism // *Sov. Phys. Usp.* 1988. V. 31. № 8. P. 730–749.
99. *Yamada H., Fukamichi K., Goto T.* Itinerant electron metamagnetism and strong pressure dependence of the Curie temperature // *Phys. Rev. B*. 2001. V. 65. № 2. P. 024413–6.
100. *Yamada H., Goto T.* Itinerant-electron metamagnetism and giant magnetocaloric effect // *Phys. Rev. B*. 2003. V. 68. № 18. P. 184417–7.
101. *Yamada H., Goto T.* Giant magnetocaloric effect in itinerant-electron metamagnets // *Physica B: Condens. Matter*. 2004. V. 346. P. 104–108.
102. *Taskaev S.V., Buchelnikov V.D., Sokolovsky V.V.* Theoretical Description of Magnetocaloric Effect in La–Fe–Si Alloys // *Proc. 2nd IIF IIR Conf. on Magnetic Refrigeration at Room Temperature*. 2007. P. 89–97.
103. *Valiev E.Z., Kazantsev V.A.* Magnetocaloric effect in La(Fe_xSi_{1–x})₁₃ ferromagnets // *J. Exp. Theor. Phys.* 2011. V. 113. № 6. P. 1000–1005.
104. *Von Ranke P.J., De Oliveira N.A., Mello C., Carvalho A. Magnus G., Gama S.* Analytical model to understand the colossal magnetocaloric effect // *Phys. Rev. B*. 2005. V. 71. № 5. P. 054410–6.
105. *Valiev E., Gimaev R., Zverev V., Kamilov K., Pyatakov A., Kovalev B., Tishin A.* Application of the exchange-striction model for the calculation of the FeRh alloys magnetic properties // *Intermetallics*. 2019. V. 108. P. 81–86.
106. *Grazhdankina N.P.* Magnetic first order phase transitions // *Sov. Phys. Uspekhi*. 1969. V. 11. № 5. P. 727–745.
107. *Lewis L.H., Marrows C.H., Langridge S.* Coupled magnetic, structural, and electronic phase transitions in FeRh // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2016. V. 49. № 32. P. 323002–18.
108. *Zakharov A.I., Kadomtseva A.M., Levitin R.Z., Ponyatovskii E.G.* Magnetic and magnetoelastic properties of a metamagnetic iron–rhodium alloy // *Sov. J. Exp. Theor. Phys.* 1964. V. 19. P. 1348–1353.
109. *Nikitin S.A., Tishin A.M., Savchenkova S.F., Spichkin Yu.I., Chistykov O.D., Red'ko S.V., Nesterov Yu.A.* Magnetic part of specific heat in high purity Dy single crystal // *J. Magn. Magn. Mater.* 1991. V. 96. № 1–3. P. 26–28.
110. *Buchelnikov V.D., Bosko S.I.* The kinetics of phase transformations in ferromagnetic shape memory alloys Ni–Mn–Ga // *J. Magn. Magn. Mater.* 2003. V. 258. P. 497–499.
111. *Buchelnikov V.D., Taskaev S.V., Aliev A.M., Batdalov A.B., Gamzatov A.M., Korolyov A.V., Kurov N.I., Pushin V.G., Koledov V.V., Khovailo V.V., Shavrov V.G., Grechishkin R.M.* Magnetocaloric effect in Ni_{2.19}Mn_{0.81}Ga Heusler alloys // *Int. J. Appl. Electromagn.* 2006. V. 23. № 1–2. P. 65–69.
112. *Miroshkina O.N., Sokolovskiy V.V., Zagrebina M.A., Taskaev S.V., Buchelnikov V.D.* Theoretical approach to investigation of the magnetic and magnetocaloric properties of Heusler Ni–Mn–Ga alloys // *Solid State Phys.* 2020. V. 62. P. 785–792.
113. *Miroshkina O.N., Sokolovskiy V.V., Baigutlin D.R., Zagrebina M.A., Taskaev S.V., Buchelnikov V.D.* Statistical model for the martensitic transformation simulation in Heusler alloys // *Physica B: Condens. Matter*. 2020. V. 578. P. 411874–5.
114. *L'vov V.A., Kosogor A., Barandiaran J.M., Chernenko V.A.* Theoretical description of magnetocaloric effect in the shape memory alloy exhibiting metamagnetic behavior // *J. Appl. Phys.* 2016. V. 119. № 1. P. 013902–6.
115. *Kosogor A., Barandiaran J.M., L'vov V.A., Fernandez J.R., Chernenko V.A.* Magnetic and nonmagnetic contributions to the heat capacity of metamagnetic shape memory alloy // *J. Appl. Phys.* 2017. V. 121. № 18. P. 183901–5.
116. *Malygin G.A.* Diffuse martensitic transitions and the plasticity of crystals with a shape memory effect // *Phys-Usp.* 2001. V. 44. № 2. P. 173–197.
117. *Abeyaratne R., Sang-Joo K., Knowles J.K.* A one-dimensional continuum model for shape-memory alloys // *Int. J. Solids Struct.* 1994. V. 31. № 16. P. 2229–2249.
118. *Kanomata T., Kitsunai Y., Sano K., Furutani Y., Nishihara H., Umetsu R.Y., Kainuma R., Miura Y., Shirai M.* Magnetic properties of quaternary Heusler alloys Ni_{2–x}Co_xMnGa // *Phys. Rev. B*. 2009. V. 80. № 21. P. 214402–6.
119. *Von Ranke P.J., Pecharsky V.K., Gschneidner K.A.* Influence of the crystalline electrical field on the magnetocaloric effect of DyAl₂, ErAl₂, and DyNi₂ // *Phys. Rev. B*. 1998. V. 58. № 18. P. 12110–12116.
120. *Von Ranke P.J., Pecharsky V.K., Gschneidner Jr K.A., Korte B.J.* Anomalous behavior of the magnetic entropy in PrNi₅ // *Phys. Rev. B*. 1998. V. 58. № 21. P. 14436–14441.

121. Von Ranke P.J., de Oliveira I.G., Guimaraes A.P., da Silva X.A. Anomaly in the magnetocaloric effect in the intermetallic compound DyAl_2 // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. № 1. P. 447–450.
122. Von Ranke P.J., De Oliveira N.A., Costa M.V.T., Nobrega E.P., Caldas A., de Oliveira I.G. The influence of crystalline electric field on the magnetocaloric effect in the series RAl_2 ($R = \text{Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, and Tm}$) // J. Magn. Magn. Mater. 2001. V. 226. P. 970–972.
123. Von Ranke P.J., N'obrega E.P., De Oliveira I.G., Gomes A.M., Sarthour R.S. Influence of the crystalline electrical field on the magnetocaloric effect in the series RNi_2 ($R = \text{Pr, Nd, Gd, Tb, Ho, Er}$) // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. № 18. P. 184406–7.
124. De Oliveira N.A., Von Ranke P.J., Costa M.V.T., Troper A. Magnetocaloric effect in the intermetallic compounds RCO_2 ($R = \text{Dy, Ho, Er}$) // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. № 9. P. 094402–6.
125. De Oliveira N.A., Von Ranke P.J. Magnetocaloric effect in the Laves phase pseudobinary $(\text{Er}_{1-c}\text{Dy}_c)\text{Co}_2$ // J. Magn. Magn. Mater. 2003. V. 264. № 1. P. 55–61.
126. N'obrega E.P., De Oliveira N.A., Von Ranke P.J., Troper A. Monte Carlo calculations of the magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ compounds // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. № 13. P. 134426–7.
127. Nobrega E.P., de Oliveira N.A., Von Ranke P.J., Troper A. Magnetocaloric effect in rare-earth-based compounds: A Monte Carlo study // Physica B: Condens. Matter. 2006. V. 378. P. 716–717.
128. Nobrega E.P., de Oliveira N.A., Von Ranke P.J., Troper A. Magnetocaloric effect in $(\text{Gd}_x\text{Tb}_{1-x})_5\text{Si}_4$ by Monte Carlo simulations // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. № 14. P. 144429–6.
129. Nobrega E.P., de Oliveira N.A., Von Ranke P.J., Troper A. Monte Carlo calculations of the magnetocaloric effect in $(\text{Gd}_{0.6}\text{Tb}_{0.4})_5\text{Si}_4$ // J. Magn. Magn. Mater. 2007. V. 310. № 2. P. 2805–2807.
130. Nobrega E.P., de Oliveira N.A., Von Ranke P.J., Troper A. The magnetocaloric effect in R_5Si_4 ($R = \text{Gd, Tb}$): A Monte Carlo calculation // J. Condens. Matter Phys. 2006. V. 18. № 4. P. 1275–1283.
131. Nobrega E.P., De Oliveira N.A., Von Ranke P.J., Troper A. Monte Carlo calculations of the magnetocaloric effect in RAl_2 ($R = \text{Dy, Er}$) // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. № 8. P. 08Q103–3.
132. Gruner M.E., Hoffmann E., Entel P. Instability of the rhodium magnetic moment as the origin of the metamagnetic phase transition in $\alpha\text{-FeRh}$ // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. № 6. P. 064415–10.
133. Sandratskii L.M., Mavropoulos P. Magnetic excitations and femtomagnetism of FeRh : A firstprinciples study // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. № 17. P. 174408–13.
134. Derlet P.M. Landau-Heisenberg hamiltonian model for FeRh // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. № 17. P. 174431–15.
135. Kudrnovsky J., Drchal V., Turek I. Physical properties of FeRh alloys: The antiferromagnetic to ferromagnetic transition // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. № 1. P. 014435–11.
136. Polesya S., Mankovsky S., Ködderitzsch D., Min'ar J., Ebert H. Finite-temperature magnetism of FeRh compounds // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. № 2. P. 024423–7.
137. Blume M. Theory of the first-order magnetic phase change in UO_2 // Phys. Rev. 1966. V. 141. № 2. P. 517–524.
138. Capel H.W. On the possibility of first-order phase transitions in Ising systems of triplet ions with zero-field splitting // Physica. 1966. V. 32. № 5. P. 966–988.
139. Gruner M.E., Meyer R., Entel P. Monte Carlo simulations of high-moment-low-moment transitions in Invar alloys // Eur. Phys. J. B. 1998. V. 2. № 1. P. 107–119.
140. Ponomarev B.K. Investigation of the antiferroferromagnetism transition in an FeRh alloy in a pulsed magnetic field up to 300 kOe // Sov. J. Exp. Theor. Phys. 1973. V. 36. P. 105–107.
141. Sokolovskiy V.V., Buchelnikov V.D., Entel P. Optimization of the magnetocaloric effect in Ni-Mn-In alloys: A theoretical study // J. Exp. Theor. Phys. 2012. V. 115. № 4. P. 662–665.
142. Sokolovskiy V.V., Buchelnikov V.D., Khovaylo V.V., Taskaev S.V., Entel P. Tuning magnetic exchange interactions to enhance magnetocaloric effect in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ Heusler alloy: Monte Carlo and *ab initio* studies // Int. J. Refrig. 2014. V. 37. P. 273–280.
143. Sokolovskiy V.V., Buchelnikov V.D., Taskaev S.V., Khovaylo V.V., Ogura M., Entel P. Quaternary Ni-Mn-In-Y Heusler alloys: A way to achieve materials with better magnetocaloric properties? // J. Phys. D: Appl. Phys. 2013. V. 46. № 30. P. 305003–9.
144. Sokolovskiy V.V., Fayzullin R.R., Buchelnikov V.D., Drobosyuk M.O., Taskaev S.V., Khovaylo V.V. Theoretical treatment and direct measurements of magnetocaloric effect in $\text{Ni}_{2.19-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ Heusler alloys // J. Magn. Magn. Mater. 2013. V. 343. P. 6–12.
145. Sokolovskiy V., Buchelnikov V., Skokov K., Gutfleisch O., Karpenkov D., Koshkid'ko Yu., Miki H., Dubenko I., Ali N., Stadler S., Khovaylo V. Magnetocaloric and magnetic properties of $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ga}$ Heusler alloys: An insight from the direct measurements and *ab initio* and Monte Carlo calculations // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. № 18. P. 183913–9.
146. Singh N., Arr'oyave R. Magnetocaloric effects in Ni-Mn-Ga-Fe alloys using Monte Carlo simulations // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. № 18. P. 183904–11.
147. Ghosh S., Ghosh S. Giant magnetocaloric effect driven by first-order magnetostructural transition in cosubstituted Ni-Mn-Sb Heusler compounds: Predictions from *ab initio* and Monte Carlo calculations // Phys. Rev. B. 2021. V. 103. № 5. P. 054101–12.
148. Masrour R., Jabbar A., Hlil E.K. Modeling of the magnetocaloric effect in Heusler Ni_2MnGa alloy: *Ab initio* calculations and Monte Carlo simulations // Intermetallics. 2017. V. 91. P. 120–123.
149. Cast'an T., Vives E., Lindgård P.-A. Modeling premartensitic effects in Ni_2MnGa : A mean-field and Monte Carlo simulation study // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. № 10. P. 7071–7084.
150. Buchelnikov V.D., Sokolovskiy V.V., Herper H.C., Ebert H., Gruner M.E., Taskaev S.V., Khovaylo V.V., Hucht A.,

- Dannenbergh A., Ogura M., Akai H., Acet M., Entel P. First-principles and Monte Carlo study of magnetostructural transition and magnetocaloric properties of $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. № 9. P. 094411–19.
151. Buchelnikov V.D., Sokolovskiy V.V., Taskaev S.V., Khovaylo V.V., Aliev A.A., Khanov L.N., Batdalov A.B., Entel P., Miki H., Takagi T. Monte Carlo simulations of the magnetocaloric effect in magnetic Ni–Mn–X (X = Ga, In) Heusler alloys // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. V. 44. № 6. P. 064012–14.
 152. Buchelnikov V.D., Entel P., Taskaev S.V., Sokolovskiy V.V., Hucht A., Ogura M., Akai H., Gruner M.E., Nayak S.K. Monte Carlo study of the influence of antiferromagnetic exchange interactions on the phase transitions of ferromagnetic Ni–Mn–X alloys (X = In, Sn, Sb) // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. № 18. P. 184427–11.
 153. Moya X., Mañosa Ll., Planes A., Aksoy S., Acet M., Wassermann E.F., Krenke T. Cooling and heating by adiabatic magnetization in the $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ magnetic shape-memory alloy // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. № 18. P. 184412–5.
 154. Kaya M., Yildirim S., Yüz üak E., Dincer I., Ellialtıoglu R., Elerman Y. The effect of the substitution of Cu for Mn on magnetic and magnetocaloric properties of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ // J. Magn. Magn. Mater. 2014. V. 368. P. 191–197.
 155. Soto-Parra D.E., Moya X., Mañosa Ll., Planes A., Flores-Zuñiga H., Alvarado-Hernandez F., Ochoa-Gamboa R.A., Matutes-Aquino J.A., Rios-Jara D. Fe and Co selective substitution in Ni_2MnGa : Effect of magnetism on relative phase stability // Philos. Mag. Lett. 2010. V. 90. № 20. P. 2771–2792.
 156. Soto-Parra D.E., Vives E., González-Alonso D., Mañosa Ll., Planes A., Romero R., Matutes-Aquino J.A., Ochoa-Gamboa R.A., Flores-Zuñiga H. Stress- and magnetic field-induced entropy changes in Fe-doped Ni–Mn–Ga shapememory alloys // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. № 7. P. 071912–3.
 157. Nayak A.K., Suresh K.G., Nigam A.K. Giant inverse magnetocaloric effect near room temperature in Co substituted NiMnSb Heusler alloys // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. № 3. P. 035009–4.
 158. Sokolovskiy V.V., Pavlukhina O., Buchelnikov V.D., Entel P. Monte Carlo and first-principles approaches for single crystal and polycrystalline Ni_2MnGa Heusler alloys // J. Phys. D: Appl. Phys. 2014. V. 47. № 42. P. 425002–13.
 159. Comtesse D., Gruner M.E., Ogura M., Sokolovskiy V.V., Buchelnikov V.D., Grünebohm A., Arr'oyave R., Singh N., Gottschall T., Gutfleisch O., Chernenko V.A., Albertini F., Fähler S., Entel P. First-principles calculation of the instability leading to giant inverse magnetocaloric effects // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. № 18. P. 184403–6.
 160. Buchelnikov V.D., Sokolovskiy V.V., Zagrebina M.A., Tufatullina M.A., Entel P. First principles investigation of structural and magnetic properties of Ni–Co–Mn–In Heusler alloys // J. Phys. D: Appl. Phys. 2015. V. 48. № 16. P. 164005–8.
 161. Entel P., Sokolovskiy V.V., Buchelnikov V.D., Ogura M., Gruner M.E., Grünebohm A., Comtesse D., Akai H. The metamagnetic behavior and giant inverse magnetocaloric effect in Ni–Co–Mn–(Ga, In, Sn) Heusler alloys // J. Magn. Magn. Mater. 2015. V. 385. P. 193–197.
 162. Buchelnikov V.D., Sokolovskiy V.V., Zagrebina M.A., Klyuchnikova M.A., Entel P. First-principles study of the structural and magnetic properties of the $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ Heusler alloy // J. Magn. Magn. Mater. 2015. V. 383. P. 180–185.
 163. Sokolovskiy V., Grünebohm A., Buchelnikov V., Entel P. *Ab initio* and Monte Carlo approaches for the magnetocaloric effect in Co- and In-doped Ni–Mn–Ga Heusler alloys // Entropy. 2014. V. 16. № 9. P. 4992–5019.
 164. Sokolovskiy V.V., Entel P., Buchelnikov V.D., Gruner M.E. Achieving large magnetocaloric effects in Co- and Cr-substituted Heusler alloys: Predictions from first-principles and Monte Carlo studies // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. № 22. P. 220409(R)–5.
 165. Sokolovskiy V.V., Buchelnikov V.D., Zagrebina M.A., Grünebohm A., Entel P. Predictions of a large magnetocaloric Effect in Co- and Cr-substituted Heusler alloys using first-principles and Monte Carlo approaches // Phys. Procedia. 2015. V. 75. P. 1381–1388.
 166. Sokolovskiy V., Miroshkina O., Zagrebina M., Buchelnikov V. Prediction of giant magnetocaloric effect in $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{36}\text{Al}_{14}$ Heusler alloys: An insight from *ab initio* and Monte Carlo calculations // J. Appl. Phys. 2020. V. 127. № 16. P. 163901–7.
 167. Sokolovskiy V., Zagrebina M.A., Buchelnikov V.D. Magnetocaloric effect in Ni–Co–Mn–(Sn, Al) Heusler alloys: Theoretical study // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 459. P. 295–300.
 168. Chen L., Hu F.X., Wang J., Zhao J.L., Sun J.R., Shen B.G., Yin J.H., Pan L.Q. Tuning martensitic transformation and magnetoresistance effect by low temperature annealing in $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.6}\text{In}_{13.4}$ alloys // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. V. 44. № 8. P. 085002–5.
 169. Şaşıoğlu E., Sandratskii L.M., Bruno P. First-principles calculation of the intersublattice exchange interactions and Curie temperatures of the full Heusler alloys Ni_2MnX (X = Ga, In, Sn, Sb) // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. № 2. P. 024427–5.
 170. Galanakis I., Şaşıoğlu E. Variation of the magnetic properties of Ni_2MnGa Heusler alloy upon tetragonalization: A first-principles study // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. V. 44. № 23. P. 235001–5.
 171. Albertini F., Morellon L., Algarabel P.A., Ibarra M.R., Pareti L., Arnold Z., Calestani G. Magnetoelastic effects and magnetic anisotropy in Ni_2MnGa polycrystals // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. № 10. P. 5614–5617.
 172. Albertini F., Pareti L., Paoluzi A., Morellon L., Algarabel P.A., Ibarra M.R., Righi L. Composition and temperature dependence of the magnetocrystalline anisotropy in $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1+y}\text{Ga}_{1+z}$ ($x + y + z = 0$) Heusler alloys // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. № 21. P. 4032–4034.

173. *Enkovaara J., Ayuela A., Nordström L., Nieminen R.M.* Magnetic anisotropy in Ni₂MnGa // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 65. № 13. P. 134422–7.
174. *Enkovaara J., Ayuela A., Zayak A.T., Entel P., Nordström L., Dube M., Jalkanen J., Impola J., Nieminen R.M.* Magnetically driven shape memory alloys // *Mater. Sci. Eng. A.* 2004. V. 378. № 1–2. P. 52–60.
175. *Sokolovskiy V., Zagrebin M.A., Buchelnikov V., Entel P.* Monte Carlo simulations of thermal hysteresis in Ni-Mn-based Heusler alloys // *Phys. Status Solidi B.* 2018. V. 255. № 2. P. 1700265–10.
176. *Sokolovskiy V., Zagrebin M., Buchelnikov V.* Monte Carlo simulations of hysteresis effects at the martensitic transformation // *Physica B: Condens. Matter.* 2019. V. 575. P. 411692–4.
177. *Kainuma R., Imano Y., Ito W., Sutou Y., Morito H., Okamoto S., Kitakami O., Oikawa K., Fujita A., Kano-mata T., Ishida K.* Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation // *Nature.* 2006. V. 439. № 7079. P. 957–960.
178. *Cong D.Y., Roth S., Schultz L.* Magnetic properties and structural transformations in Ni–Co–Mn–Sn multifunctional alloys // *Acta Mater.* 2012. V. 60. № 13–14. P. 5335–5351.
179. *Cong D.Y., Huang L., Hardy V., Bourgault D., Sun X.M., Nie Z.H., Wang M.G., Ren Y., Entel P., Wang Y.D.* Low-field-actuated giant magnetocaloric effect and excellent mechanical properties in a NiMn-based multiferroic alloy // *Acta Mater.* 2018. V. 146. P. 142–151.