

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ
И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

УДК 537.622.6:537.624.9

СТРУКТУРНЫЙ И МАГНИТНЫЙ ПЕРЕХОД
В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СОСТАВАХ НА ОСНОВЕ R_5X_4 © 2023 г. А. В. Смирнов¹, Ю. А. Овченкова¹, А. Е. Богданов¹, А. В. Морозкин¹,
И. С. Терёшина^{1,*}, С. А. Никитин¹¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: irina_tereshina@mail.ru

Поступила в редакцию 10.01.2023 г.

После доработки 10.01.2023 г.

Принята к публикации 18.01.2023 г.

Проведены исследования структуры, магнитных, магнитотепловых и магнитоупругих свойств интерметаллических соединений $Gd_5Si_{2-x}Ge_{2-x}In_{2x}$ ($x = 0-0.1$) в области магнитоструктурных фазовых переходов. Показано, что введение In выполняет функцию отрицательного давления, приводя к изменению критической температуры магнитного фазового перехода в моноклинной фазе исследуемых соединений и к частичному разделению в них магнитного и структурного фазовых переходов.

DOI: 10.31857/S0023476123700145, EDN: XBUTSE

ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллические соединения (ИМС) $R_5(Si,Ge)_4$ на основе редкоземельных металлов R (РЗМ), кремния и германия, относятся к одному из самых известных на сегодня классов, способных демонстрировать такие явления, как гигантский магнитокалорический эффект [1–6], колоссальная магнитострикция [7–9] и гигантское магнитосопротивление [9–11] в области наблюдаемого в этих соединениях магнито-структурного фазового перехода. Варьирование типа РЗМ, соотношения Si и Ge, а также проведение различных замещений в подрешетках РЗМ и p -элементов позволяют изменять температуру структурного и магнитного фазовых переходов в широком интервале [12–22], что делает этот класс материалов интересным объектом для теоретического изучения и перспективным кандидатом для различных технических приложений. Большие изменения магнитной части энтропии в этих соединениях обычно связывают с существованием спонтанного структурного перехода I рода из ромбической (О(I)) в моноклинную (М) фазу и связанного с ним магнитного перехода из ферромагнитной в парамагнитную фазу. Эти переходы могут быть легко вызваны внешним магнитным полем и/или приложенным гидростатическим давлением [23–25].

Природа магнитоструктурного перехода в данных соединениях исследована в ряде работ, включая теоретические [6, 14, 23], где из первых принципов рассчитана свободная энергия ром-

бической и моноклинной фаз и определены критические температуры магнитных фазовых переходов для обеих фаз. Установлено, что обе фазы О(I) и М демонстрируют переход II рода (непрерывный) из парамагнитной фазы в ферромагнитную. Следовательно, наблюдаемый в эксперименте магнитоструктурный переход I рода является следствием изменения именно кристаллической структуры. Действительно, как показано в [23], переход из фазы М в фазу О(I) всегда является скачкообразным (т.е. I рода), так как группа симметрии фазы О(I) не является подгруппой фазы М [26]. В зависимости от соотношения температур магнитных переходов в моноклинной и ромбической фазах и температуры структурного фазового перехода (которые могут быть определены минимизацией термодинамического потенциала) в соединениях $R_5(Si,Ge)_4$ магнитный и структурный фазовые переходы могут наблюдаться одновременно (при одной температуре), а также могут разделяться по температуре. Во втором случае при охлаждении в системе сначала реализуется магнитный фазовый переход из моноклинной парамагнитной фазы в моноклинную ферромагнитную, а несколькими градусами ниже — структурный фазовый переход I рода из моноклинной фазы в ромбическую. Такое поведение характерно для $Tb_5Si_2Ge_2$ [23, 27]. Внешние факторы (например, давление) достаточно сильно влияют на величины критических температур: при приложении внешнего давления магнитный и структурный переходы в $Tb_5Si_2Ge_2$ могут совпадать [27, 28].

В предыдущих работах при изучении прямым методом магнитокалорического эффекта в ИМС на основе $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ [29–32], которые демонстрируют магнитоструктурный фазовый переход I рода, приводящий к гигантским изменениям магнитной части энтропии ΔS_M , столкнулись с рядом проблем, затрудняющих возможное практическое применение этих соединений в качестве магнитокалорических материалов. Большой магнитокалорический эффект удавалось получить при однократном приложении внешнего магнитного поля и только при охлаждении образца. При нагреве или термоциклировании величина эффекта, измеренного прямым методом, резко снижалась. Наличие широкого температурного гистерезиса также усложняет возможное практическое применение таких материалов. В плане практического применения намного перспективнее получить новые материалы с немного разделенными по температуре магнитным и структурным переходами. В этом случае будут два существенных вклада вследствие изменения магнитной и решеточной частей энтропии, что позволит сохранить довольно большой магнитокалорический эффект, исключить влияние температурного и полевого гистерезисов и необратимости эффекта при термоциклировании. Подобное разделение переходов можно получить, используя вместо внешнего давления различные примеси, что было сделано, например, для серии соединений $(\text{Gd}, \text{Ti})_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$, где введение Ti “сыграло” роль отрицательного давления и сместило магнитный переход относительно структурного [30].

В настоящей работе изучены ИМС $\text{Gd}_5(\text{Si}, \text{Ge}, \text{In})_4$ с разделенными магнитным и структурным фазовыми переходами. В соединении $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ проведено легирование *p*-подрешетки индием без разбавления подрешетки РЗМ. Наиболее чувствительной методикой для изучения одновременно магнитного и структурного фазовых переходов является методика измерения спонтанной и индуцированной внешним магнитным полем магнитострикции. В работе подробно проанализированы структура, магнитные и магнитострикционные свойства соединений $\text{Gd}_5\text{Si}_{2-x}\text{Ge}_{2-x}\text{In}_{2x}$, а также их магнитотепловые свойства.

СИНТЕЗ, РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ И РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ИМС

ИМС $\text{Gd}_5\text{Si}_{2-x}\text{Ge}_{2-x}\text{In}_{2x}$ ($2x = 0, 0.05, 0.07, 0.1, 0.15, 0.2$) синтезированы методом электродуговой плавки (ток короткого замыкания 150 А, напряжение холостого хода 100 В, температура дуги $\sim 3000^\circ\text{C}$) с последующим изотермическим отжигом. Образцы переплавляли 3–4 раза с контролем

массы сплавов. Отжиг проводили в кварцевой ампуле в аргоне при температуре 800°C в течение недели с последующей закалкой в ледяной воде.

Порошковые дифрактограммы получены с использованием дифрактометра Rigaku D/MAX-2500 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый фильтр, диапазон 2θ 10° – 80° , шаг 0.02° , время измерения в каждой точке 1 с). Дифрактограммы рассчитывали с использованием программ Rietan 2000 в изотропном приближении атомных смещений [33, 34] и CSD (Crystal Structure Determination) [35]. Локальный рентгеноспектральный анализ образцов проводили с помощью спектрометра INCA-Energy-350 X-ray EDS (Oxford Instruments), входящего в комплектацию растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV (ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 0.7 нА, диаметр луча 50 мкм). Состав фазы рассчитывали как среднее значение трех микропроб, стандартное отклонение определенных составов ~ 1 ат. %.

Дифрактограммы соединений приведены на рис. 1. По данным рентгенофазового анализа (РФА) (табл. 1) преобладающей фазой в полученных соединениях является моноклинная фаза типа $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ ($P1121/b$, № 14, $mP36$). Введение In приводит к монотонному расширению кристаллической решетки. Полученные образцы содержат 10–20 мас. % примесных фаз: в сплавах $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$, $\text{Gd}_5\text{Si}_{1.975}\text{Ge}_{1.975}\text{In}_{0.05}$ обнаружена ромбическая фаза $\sim \text{GdSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ типа CrB ($Cmcm$, № 63, $oC8$), а в сплавах $\text{Gd}_5\text{Si}_{1.965}\text{Ge}_{1.965}\text{In}_{0.07}$, $\text{Gd}_5\text{Si}_{1.95}\text{Ge}_{1.95}\text{In}_{0.1}$, $\text{Gd}_5\text{Si}_{1.925}\text{Ge}_{1.925}\text{In}_{0.15}$, $\text{Gd}_5\text{Si}_{1.9}\text{Ge}_{1.9}\text{In}_{0.2}$ – гексагональная фаза $\sim \text{Gd}_5\text{Si}_{1.5}\text{Ge}_{1.5}$ типа Mn_5Si_3 ($P6_3/mcm$, № 193, $hP16$). Данные локального рентгеноспектрального анализа приведены в табл. 2. Для подробных магнитных измерений (намагниченности в сильных магнитных полях, магнитострикции и теплового расширения) были выбраны соединения, в которых количество примесной фазы не превышало 10%.

ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ

Измерения намагниченности проводили на маятниковом магнитометре в полях до 12 кЭ в интервале температур 78–350 К и на СКВИД-магнитометре в полях до 7 Тл. Изменение магнитной энтропии вычисляли путем интегрирования полевых и температурных зависимостей намагниченности, снятых на СКВИД-магнитометре, в соответствии с соотношением

$$\Delta S_M = \int_0^H \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_H dH. \quad (1)$$

Магнитострикцию и тепловое расширение измеряли тензометрическим методом в полях до 12 кЭ в интервале температур 80–330 К.

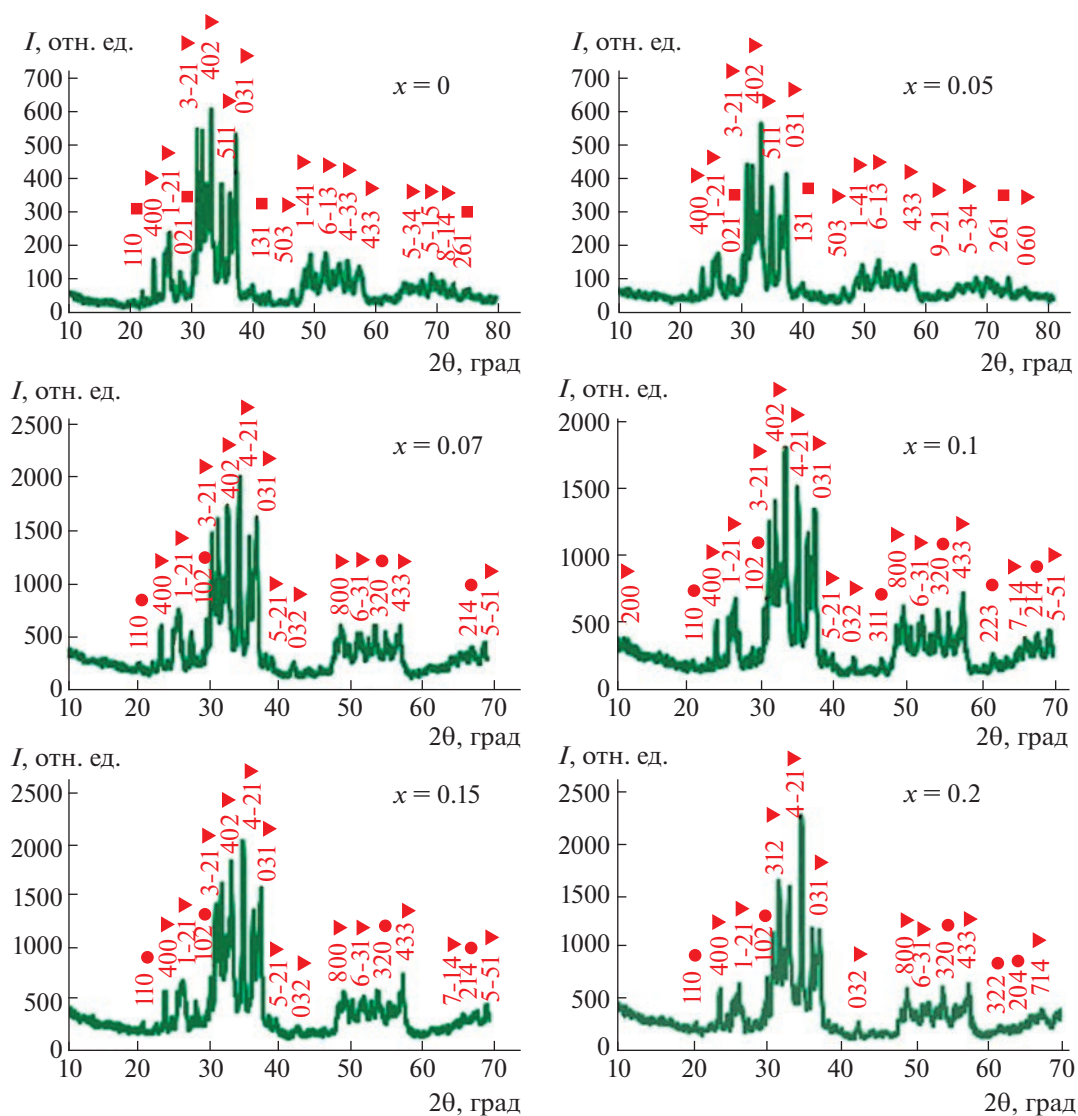


Рис. 1. Дифрактограммы соединений $\text{Gd}_5\text{Si}_{2-x}\text{Ge}_{2-x}\text{In}_{2x}$: ▼ — фаза типа $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$, ■ — фаза типа CrB , ● — фаза типа Mn_5Si_3 .

На рис. 2 представлены температурные зависимости намагниченности σ для соединений $\text{Gd}_5\text{Si}_{2-x}\text{Ge}_{2-x}\text{In}_{2x}$. Видно, что они демонстрируют типичное ферромагнитное поведение. В области фазового перехода кривые, снятые при нагреве и охлаждении образца (рис. 2, стрелки), не совпадают, наблюдается значительный температурный гистерезис, что характерно для магнитных фазовых переходов I рода. Нелинейный характер зависимостей H/σ от σ^2 также указывает на фазовый переход I рода. Измерения кривых намагничивания в сильных магнитных полях (рис. 3) позволили установить факт, что магнитный фазовый переход может быть индуцирован не только действием температуры, но и действием внешнего магнитного поля.

Расчет магнитной части энтропии из кривых намагничивания показал, что область с повышенными значениями ΔS_M у соединения $\text{Gd}_5\text{Si}_{1.95}\text{Ge}_{1.95}\text{In}_{0.1}$ существенно шире по сравнению с исходным составом $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ (рис. 4). Отметим также, что на кривой температурной зависимости магнитокалорического эффекта в $\text{Gd}_5\text{Si}_{1.95}\text{Ge}_{1.95}\text{In}_{0.1}$, измеренного прямым методом, наблюдаются два максимума [29]. Аналогичное поведение температурных зависимостей магнитокалорического эффекта наблюдалось и у других образцов этой серии [29].

Температурные зависимости магнитострикции соединения $\text{Gd}_5\text{Si}_{1.975}\text{Ge}_{1.975}\text{In}_{0.05}$ показаны на рис. 5. Объемную магнитострикцию рассчитывали как сумму продольной ($\lambda_{||}$) и поперечной маг-

Таблица 1. Фазовый состав и параметры кристаллических решеток ИМС сплавов $Gd_5Si_{2-x}Ge_{2-x}In_{2x}$

Сплав	ИМС	Пр. гр.	Структура	Массо- вая доля	a , нм	b , нм	c , нм	γ , град	V , нм ³
$Gd_5Si_2Ge_2$	$Gd_5Si_2Ge_2$ $\sim GdSi_{0.5}Ge_{0.5}$	$P112_1/b$ $Cmcm$	$Gd_5Si_2Ge_2$ CrB	0.90 0.10	1.4773(3) 0.4313(2)	0.7571(1) 1.0687(5)	0.7765(1) 0.3889(2)	93.15(1)	0.86718
$Gd_5Si_{1.975}Ge_{1.975}In_{0.05}$	$Gd_5Si_{1.975}Ge_{1.975}In_{0.05}$ $\sim GdSi_{0.5}Ge_{0.5}$	$P112_1/b$ $Cmcm$	$Gd_5Si_2Ge_2$ CrB	0.89 0.11	1.4789(3) 0.4317(2)	0.7576(1) 1.0717(5)	0.7774(2) 0.3898(2)	93.12(1)	0.86972
$Gd_5Si_{1.965}Ge_{1.965}In_{0.07}$	$Gd_5Si_{1.965}Ge_{1.965}In_{0.07}$ $\sim GdSi_{1.5}Ge_{1.5}$	$P112_1/b$ $P6_3/mcm$	$Gd_5Si_2Ge_2$ Mn_5Si_3	0.87 0.13	1.4816(4) 0.8525(8)	0.7583(2)	0.7777(2) 0.6382(4)	93.07(2)	0.87249
$Gd_5Si_{1.95}Ge_{1.95}In_{0.10}$	$Gd_5Si_{1.95}Ge_{1.95}In_{0.10}$ $\sim GdSi_{1.5}Ge_{1.5}$	$P112_1/b$ $P6_3/mcm$	$Gd_5Si_2Ge_2$ Mn_5Si_3	0.88 0.12	1.4814(5) 0.8526(9)	0.7582(2)	0.7780(2) 0.6368(5)	93.08(2)	0.87259
$Gd_5Si_{1.925}Ge_{1.925}In_{0.15}$	$Gd_5Si_{1.925}Ge_{1.925}In_{0.15}$ $\sim GdSi_{1.5}Ge_{1.5}$	$P112_1/b$ $P6_3/mcm$	$Gd_5Si_2Ge_2$ Mn_5Si_3	0.85 0.15	1.4818(5) 0.8531(9)	0.7581(2)	0.7782(2) 0.6404(4)	93.04(2)	0.87296
$Gd_5Si_{1.9}Ge_{1.9}In_{0.20}$	$Gd_5Si_{1.9}Ge_{1.9}In_{0.20}$ $\sim GdSi_{1.5}Ge_{1.5}$	$P112_1/b$ $P6_3/mcm$	$Gd_5Si_2Ge_2$ Mn_5Si_3	0.80 0.20	1.4828(6) 0.8543(8)	0.7582(2)	0.7793(2) 0.6414(4)	92.94(2)	0.87498

нитострикции ($\lambda_{\perp}$) в соответствии с соотношением $\omega = \lambda_{\parallel} + 2\lambda_{\perp}$. Соединение исходного состава $Gd_5Si_2Ge_2$ обладает большой положительной магнитострикцией, достигающей максимального значения в районе температуры Кюри. Величины ω сильно различаются при нагреве и охлаждении образца. Объемная магнитострикция достигает 9.4×10^{-4} при охлаждении и не превышает 2.5×10^{-4} при нагреве. Ход изотерм, снятых при нагреве образца $Gd_5Si_{1.975}Ge_{1.975}In_{0.05}$, существенно отличается от кривых образца базового состава $Gd_5Si_2Ge_2$. При температурах ниже 280 К попе-

речная магнитострикция принимает отрицательные значения, а продольная при некотором значении поля меняет знак с положительного на отрицательный. При этой же температуре наблюдается резкий скачок на кривой теплового расширения. То есть происходит структурный фазовый переход, который изменяет поведение магнитострикции. При нагревании образца наблюдается не только максимум, но и минимум продольной и поперечной магнитострикции, а объемная магнитострикция ниже 275 К практически не изменяется с температурой. Магнитострикция образца $Gd_5Si_{1.975}Ge_{1.975}In_{0.05}$ почти в 2 раза ниже, чем $Gd_5Si_2Ge_2$.

Таблица 2. Данные локального анализа для $Gd_5Si_{2-x}Ge_{2-x}In_{2x}$

Состав	Содержание	Фаза
$Gd_5Si_{1.965}Ge_{1.965}In_{0.07}$	$Gd_{55}Si_{22}Ge_{22}In_{0.1}$ $Gd_{60}Si_{15}Ge_{23}In_2$	$Gd_5Si_2Ge_2$ Mn_5Si_3
$Gd_5Si_{1.95}Ge_{1.95}In_{0.10}$	$Gd_{55}Si_{22}Ge_{22}In_{0.3}$ $Gd_{61}Si_{15}Ge_{23}In_{0.3}$ $Gd_{62}Si_{16}Ge_{23}In_1$ $Gd_{55}Si_{16}Ge_{19}In_9$	$Gd_5Si_2Ge_2$ Mn_5Si_3 Mn_5Si_3 $Gd_5Si_2Ge_2$
$Gd_5Si_{1.925}Ge_{1.925}In_{0.15}$	$Gd_{55}Si_{22}Ge_{22}In_{0.3}$ $Gd_{62}Si_{17}Ge_{21}In_{0.2}$ $Gd_{55}Si_{23}Ge_{21}In_2$ $Gd_{52}Si_{13}Ge_{14}In_{20}$	$Gd_5Si_2Ge_2$ Mn_5Si_3 $Gd_5Si_2Ge_2$ $Gd_5Si_2Ge_2$
$Gd_5Si_{1.9}Ge_{1.9}In_{0.20}$	$Gd_{55}Si_{22}Ge_{22}In_{0.4}$ $Gd_{62}Si_{15}Ge_{23}In_{0.3}$ $Gd_{53}Si_{16}Ge_{17}In_{13}$	$Gd_5Si_2Ge_2$ Mn_5Si_3 $Gd_5Si_2Ge_2$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно данным РФА при комнатной температуре ИМС $Gd_5Si_{2-x}Ge_{2-x}In_{2x}$ кристаллизуется в моноклинной фазе со структурой типа $Gd_5Si_2Ge_2$. При охлаждении реализуется структурный переход из моноклинной фазы в ромбическую. Он наблюдается на кривой теплового расширения [30]. Одновременно со структурным переходом возникает магнитное упорядочение и значительно изменяются магнитокалорический эффект и магнитострикция, а также теплоемкость [30]. Нелинейное поведение зависимостей Белова–Аррота, большой температурный гистерезис и острый узкий пик теплоемкости указывают на фазовый переход I рода в соединении $Gd_5Si_2Ge_2$. Большая положительная магнитострикция обусловлена магнитоструктурным фазовым переходом из парамагнитного моноклинного состояния в ферро-

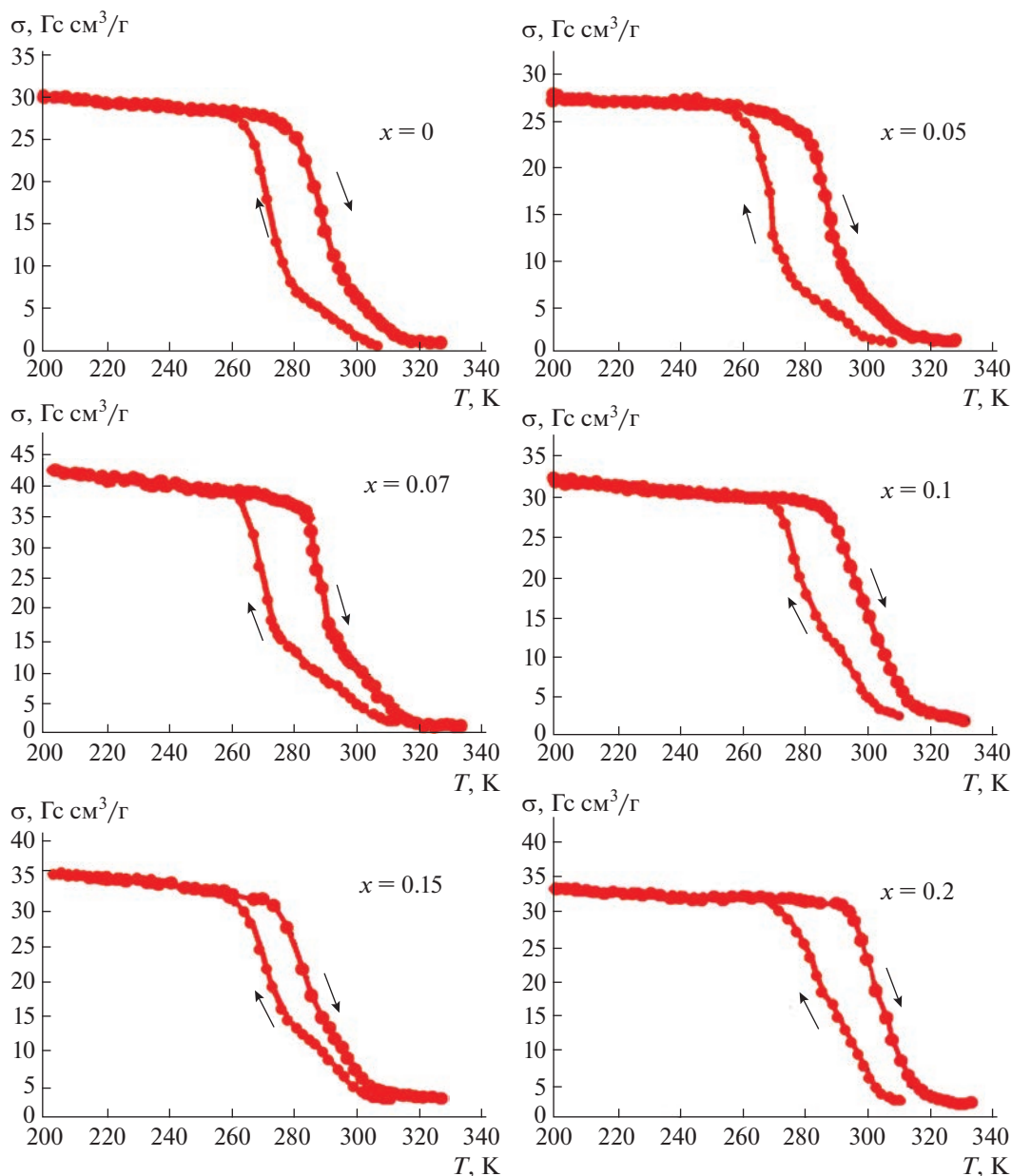


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности соединений $\text{Gd}_5\text{Si}_{2-x}\text{Ge}_{2-x}\text{In}_{2x}$ в магнитном поле $H = 1.5$ кЭ. Стрелка, направленная вверх, обозначает нагрев, вниз — охлаждение.

магнитное ромбическое состояние под действием внешнего магнитного поля.

Измерения теплового расширения показали, что этот переход сопровождается резким увеличением объема образца. Этот эффект можно рассматривать как действие на образец отрицательного давления P , приводящее к изменению его размеров. Таким образом, отрицательное dP приводит к положительному $d\sigma$ при охлаждении, и наоборот, положительное dP приводит к отрицательному $d\sigma$ при нагревании. В любом случае $(\partial\sigma/\partial P)_H < 0$, а следовательно, в соответствии с

известным термодинамическим соотношением [36, 37]:

$$\left(\frac{\partial\omega}{\partial H}\right)_P = -\left(\frac{\partial\sigma}{\partial P}\right)_H, \quad (2)$$

$(\partial\omega/\partial H)_P > 0$. Итак, в области структурного фазового перехода объемная магнитострикция ω должна увеличиваться, когда внешнее магнитное поле приложено к образцу.

Магнитострикция, наблюдаемая во всех исследованных соединениях $\text{Gd}_5\text{Si}_{2-x}\text{Ge}_{2-x}\text{In}_{2x}$, может быть рассмотрена как разновидность магни-

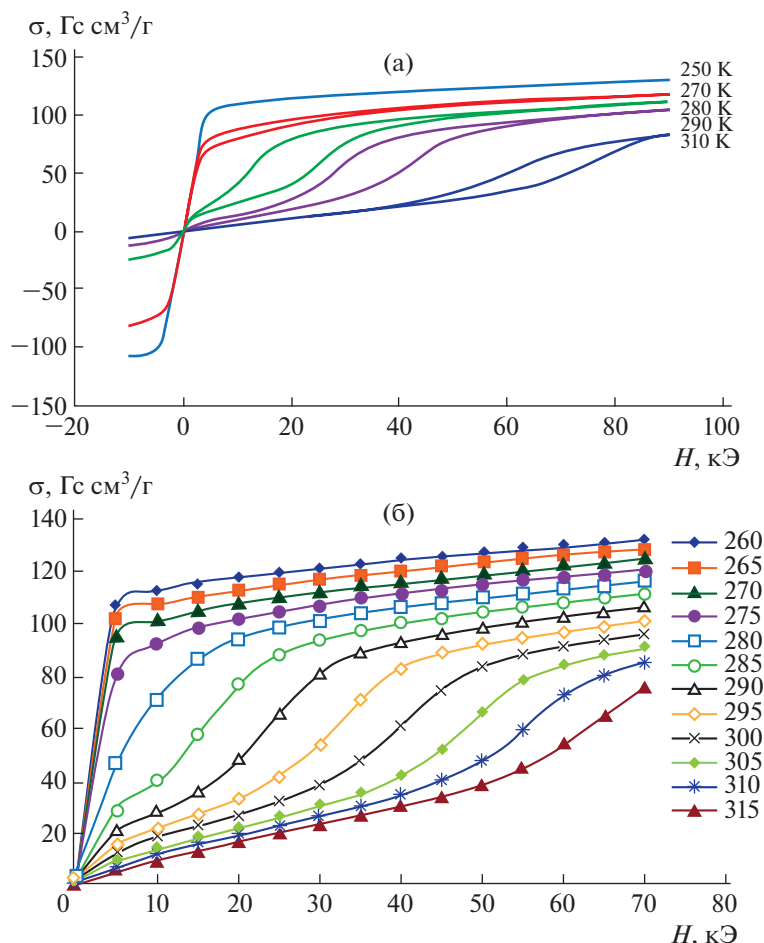


Рис. 3. Кривые намагничивания соединений $Gd_5Si_2Ge_2$ (a) и $Gd_5Si_{1.95}Ge_{1.95}In_{0.1}$ (б) в сильном магнитном поле.

тострикции парапроцесса, в которую вносят вклад сразу несколько процессов, а именно магнитоструктурный фазовый переход и изменение намагниченности внутри магнитных доменов под действием поля. Как показал Белов [36], магнитострикция парапроцесса связана с обменным интегралом соотношением

$$\frac{\partial \omega}{\partial H} = -\frac{T}{\kappa} \frac{1}{A} \frac{\partial A}{\partial \omega} \frac{\partial M_S}{\partial T}, \quad (3)$$

где κ — объемный модуль, A — обменный интеграл, M_S — спонтанная намагниченность. Изменение знака объемной магнитострикции $Gd_5Si_{1.975}Ge_{1.975}In_{0.05}$ (рис. 5) указывает на радикальное преобразование магнитоструктурного состояния образца при наличии в нем атомов In, связанное с изменением кристаллической структуры — переходом из моноклинной фазы в ромбическую. Здесь к фоновой части теплового расширения добавляется термоиндуцированная магнитострикционная деформация, обусловленная магнитоструктурным фазовым переходом. Сравнение температурных зависимостей намагничен-

ности и теплового расширения указывает на то, что магнитный и структурный фазовые переходы реализуются при различных температурах. Теоретические расчеты свободной энергии моноклинной и ромбической фаз, возможных для указанных соединений, проведенные в [23], показали, что обе фазы обладают достаточно близкими значениями свободной энергии, а для анализа фазового превращения следует рассматривать три критические температуры: температуру структурного перехода из моноклинной фазы в ферромагнитную (T_S) и две температуры магнитных переходов из парамагнитной фазы в ферромагнитную для моноклинной и ромбической фаз (T_C^M и T_C^O). Магнитные переходы могут быть непрерывными, а структурный происходит исключительно скачком. В случае базового образца $Gd_5Si_2Ge_2$ $T_C^O > T_C^M$, в результате структурный фазовый переход из моноклинной фазы в ромбическую при температуре $T_S > T_C^M$ приводит к одновременному магнитному переходу из парамагнитной фазы в фер-

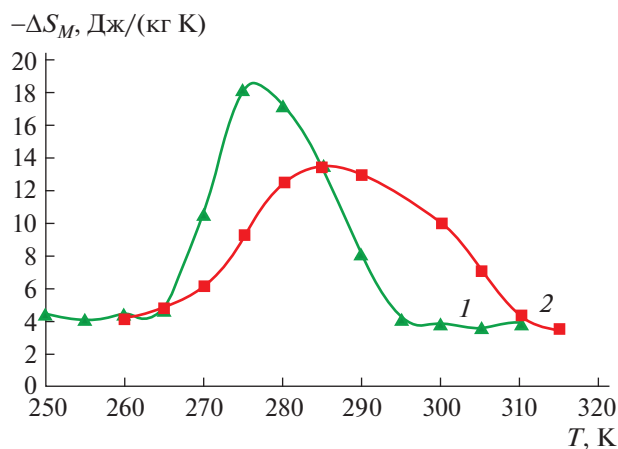


Рис. 4. Температурная зависимость ΔS_M соединений $Gd_5Si_2Ge_2$ (1) и $Gd_5Si_{1.95}Ge_{1.95}In_{0.1}$ (2) при $\Delta H = 50$ кЭ.

ромагнитную. При этом наблюдаются резкий скачок на тепловом расширении и большая положительная магнитострикция. Расширение решетки при легировании In приводит к повышению T_C^M . В результате сначала в районе 300 К в моноклинном кристалле начинается фазовый переход II рода из парамагнитной фазы в ферромагнитную, а следом в области 275 К происходит структурный фазовый переход из моноклинной фазы в ромбическую, который сопровождается резким дополнительным упорядочением магнитных моментов. Это отчетливо видно на кривых температурной зависимости намагниченности (рис. 2): область перехода для всех соединений с In как бы состоит из двух частей – непрерывной и скачкообразной. На температурной зависимости магнитокалорического эффекта, измеренной

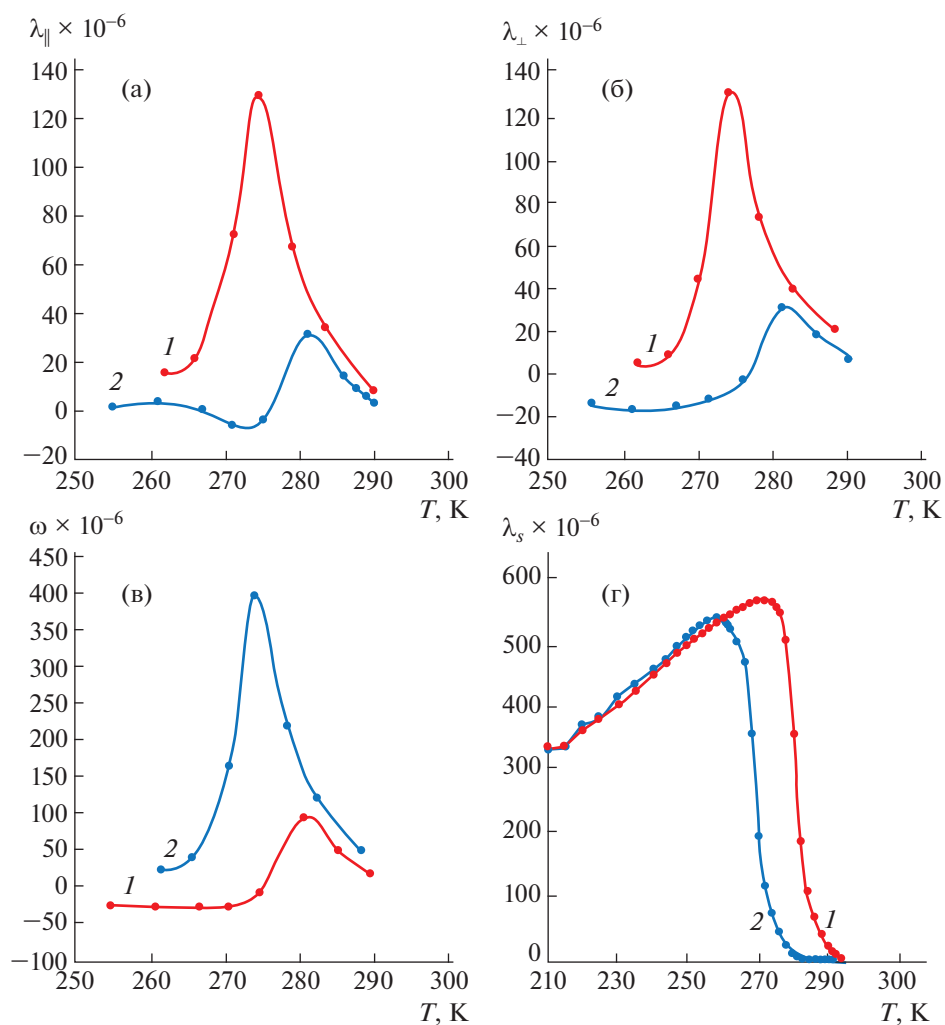


Рис. 5. Температурная зависимость продольной (а), поперечной (б), объемной (в) и спонтанной (г) магнитострикции соединения $Gd_5Si_{1.975}Ge_{1.975}In_{0.05}$ при нагреве (1) и охлаждении (2). Кривые продольной, поперечной и объемной магнитострикции измерены в магнитном поле $H = 12$ кЭ.

прямым методом, наблюдаются два отдельных максимума [29], в то же время на рассчитанной температурной зависимости магнитной части энтропии пик уширяется практически в 2 раза (рис. 4). Температурная зависимость теплового расширения также однозначно указывает, что структурный переход должен быть в районе 275 К: на кривой наблюдается резкий скачок, тогда как при 300 К, когда происходит упорядочение в моноклинной фазе, никаких особенностей на температурной зависимости теплового расширения не наблюдается. Магнитострикция при магнитном фазовом переходе должна быть небольшой и отрицательной, а в области структурного перехода наблюдается резкий положительный максимум. При дальнейшем понижении температуры вследствие парапроцесса магнитострикция снова возвращается к отрицательным значениям. Подобное разделение магнитных и структурных переходов наблюдалось ранее в серии соединений составов $Gd_{5-x}Ti_xSi_2Ge_2$ [30], в которых легирование Ti привело сначала к сдвигу магнитного перехода, а потом и к смене рода фазового перехода с первого на второй.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные комплексные исследования структуры, магнитных, магнитотепловых и магнитоупругих свойств показали, что небольшое легирование индием ИМС $Gd_5Si_2Ge_2$ способно изменять критические температуры фазовых переходов и, как следствие, влиять на характер фазовых превращений в легированных ИМС. Настоящее исследование важно для получения и практического использования ИМС на основе $Gd_5Si_2Ge_2$ с улучшенными магнитными характеристиками (такими как гистерезисные потери, величина магнитокалорического эффекта, хладомкость, магнитострикционные деформации, коэффициент теплового расширения и другие).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-29-00773).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pecharsky V.K., Gschneidner K.A.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. № 23. P. 4494. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.4494>
2. *Pecharsky A.O., Gschneidner K.A., Jr., Pecharsky V.K.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. № 8. P. 4722. <https://doi.org/10.1063/1.1558210>
3. *Tishin A.M., Spichkin Y.I.* The Magnetocaloric Effect and its Applications. Philadelphia: Institute of Physics Publishing, Bristol, 2003. <https://doi.org/10.1201/9781420033373>
4. *De Oliveira N.A.* // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. P. 033910.
5. *Rudolph K., Pathak A.K., Mudryk Y., Pecharsky V.K.* // Acta Mater. 2018. V. 145. P. 369. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.12.024>
6. *Paudyal D., Mudryk Y., Pecharsky V.K., Gschneidner K.A.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 014421. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.014421>
7. *Nazih M., de Visser A., Zhang L. et al.* // Solid State Commun. 2003. V. 126. P. 255.
8. *Han M., Jiles D.C., Snyder J.E. et al.* // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. P. 6945.
9. *Svitelskiy O., Suslov A., Schlagel D.L. et al.* // Phys. Rev. B. V. 74. P. 184105. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.184105>
10. *Zou M., Pecharsky V.K., Gschneidner K.A. et al.* // Phys. Rev. B. V. 80. P. 174411. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.174411>
11. *Hadimani R.L., Jiles D.C.* // IEEE Magn. Lett. 2010. V. 1. P. 6000104. <https://doi.org/10.1109/LMAG.2010.2041902>
12. *Gschneidner K.A., Pecharsky V.K., Tsokol A.V.* // Rep. Progr. Phys. 2005. V. 68. № 6. P. 1479. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/68/6/R04>
13. *Tan L., Kreyssig A., Kim J.W. et al.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 214408. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.214408>
14. *Pecharsky V.K., Gschneidner K.A.* // J. Magn. Magn. Mater. 1997. V. 167. № 3. P. L179.
15. *Yucel A., Elerman Y., Aksoy S.* // J. Alloys Compd. 2006. V. 420. № 1–2. P. 182. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.10.078>
16. *Zhang T.B., Chen Y.G., Tang Y.B. et al.* // J. Alloys Compd. 2007. V. 433. № 1–2. P. 18. <https://doi.org/10.1063/1.5036723>
17. *Aksoy S., Yucel A., Elerman Y. et al.* // J. Alloys Compd. 2008. V. 460. № 1–2. P. 94. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.06.060>
18. *Palacios E., Wang G.F., Burriel R. et al.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2010. V. 200. № 9. P. 092011. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/200/9/092011>
19. *Sharma S., Patel A.K., Kumar P.* // Mater. Today Commun. 2021. V. 26. P. 102091.
20. *Chen Y.G., Zhang T.B., Tang Y.B., Tu M.J.* // Proc. First IIF-IIR Int. Conf. on Magnetic Refrigeration at Room Temperature. Montreux, Switzerland, 2005. P. 227.
21. *Campoy J.C.P., Plaza E.J.R., Nascimento F.C. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2007. V. 316. № 2. P. 368. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.03.023>
22. *Li J.Q., Sun W.A., Jian Y.X. et al.* // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. № 7. P. 073904. <https://doi.org/10.1063/1.2355430>
23. *Pereira A.M., Kampert E., Moreira J.M. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. P. 132510. <https://doi.org/10.1063/1.3640213>
24. *Morellon L., Algarabel P.A., Ibarra M.R. et al.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. R14721.
25. *Magen C., Morellon L., Algarabel P.A. et al.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 024416.
26. *Bocarra N.* Symtries Briseres. Paris: Herman, 1976.
27. *Pereira A.M., Magen C., Braga M.E. et al.* // J. Non-Crystalline Solids. 2008. V. 354. P. 5298.

28. *Morellon L., Arnold Z., Magen C. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. P. 137201.
29. *Nikitin S.A., Bogdanov A.E., Ovchenkova I.A. et al.* // Solid State Phenomena. 2015. V. 233–234. P. 208.
30. *Nikitin S.A., Smirnov A.V., Ovchenkova I.A., Ovchenkova Y.A.* // J. Appl. Phys. 2018. V. 124. № 8. P. 083902. <https://doi.org/10.1063/1.5036723>
31. *Смирнов А.В., Курганская А.А., Овченкова Ю.А. и др.* // Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия. 2022. № 6. С. 38.
32. *Nikitin S.A., Smirnov A., Bogdanov A., Ovchenkova I.* // EPJ Web Conf. 2018. V. 185. P. 05006. <https://doi.org/10.1051/epjconf/201818505006>
33. *Izumi F.* The Rietveld Method / Ed. Young R.A. Oxford: Oxford University Press, 1993.
34. *Izumi F.* // Rigaku J. 1989. V. 6. № 1. P 10.
35. *Akselrud L.G., Grin Yu.N., Zavalij P.Yu. et al.* // 12-th Eur. Crystallographic Meeting: Abstract of Papers. 1989. V. 3. P. 155.
36. *Белов К.П.* Упругие, тепловые и электрические явления в ферромагнетиках. М.: Гостехиздат, 1957. 280 с.
37. *Nikitin S.A., Pankratov N.Yu., Smarzhevskaya A.I. et al.* // J. Appl. Phys. 2015. V. 117. P. 193908.