

МАГНИТНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ФЕРРОМАГНИТНЫХ СПЛАВАХ $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ

А. Д. Божско, А. Н. Васильев, В. В. Ховайло

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119899, Москва, Россия*

И. Е. Дикштейн, В. В. Коледов, С. М. Селецкий,

*А. А. Тулайқова, А. А. Черечукин, В. Г. Шавров**

*Институт радиотехники и электроники Российской академии наук
103907, Москва, Россия*

В. Д. Бучельников

*Челябинский государственный университет
454021, Челябинск, Россия*

Поступила в редакцию 13 февраля 1998 г.

Приводятся результаты экспериментального исследования температурных зависимостей магнитной восприимчивости и удельного электросопротивления в ферромагнитных сплавах $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ ($x = 0-0.20$) с памятью формы. На основании этих данных построена фазовая диаграмма в координатах температура T — концентрация x . Показано, что частичное замещение Mn на Ni приводит к сближению температур структурного (мартенситного) T_M и магнитного (точка Кюри) T_C фазовых переходов. В области совпадения T_C и T_M температура перехода линейно увеличивается с ростом магнитного поля в интервале от 0 до 10 кЭ. Исследована кинетика мартенситного фазового перехода, индуцированного магнитным полем, измерены скорости межфазной границы мартенсит-аустенит при прямом и обратном переходах. Предложена теоретическая модель и рассчитана фазовая диаграмма $T-x$. Показано наличие области концентраций, в которой магнитный и мартенситный переходы сливаются в фазовый переход первого рода. Результаты теории находятся в качественном согласии с экспериментом.

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что некоторые сплавы металлов испытывают кристаллографически обратимые, термоупругие мартенситные превращения, сопровождающиеся эффектом памяти формы. Этот эффект обычно проявляется следующим образом: подвергнутый деформации образец в низкотемпературной мартенситной фазе после снятия напряжения возвращается при нагревании к первоначальной форме. Процесс возвращения к первоначальной форме связывается с обратимым превращением деформированной мартенситной фазы в высокотемпературную аустенитную фазу. Эти сплавы могут быть натренированы с помощью многократного деформирования и термоциклирования. Таким образом, может быть получен двусторонний эффект памяти формы. В этом случае

*E-mail: shavrov@mail.cplire.ru

образец будет спонтанно приобретать определенную, наперед заданную форму, когда аустенит превращается в мартенсит, и возвращается к исходной форме при обратном превращении [1].

В большинстве случаев сплавы с памятью формы являются немагнитными, и способности влияния на их форму и размеры ограничиваются напряжениями и температурой. Однако в Mn-содержащих сплавах Гейслера косвенное обменное взаимодействие между магнитными моментами атомов приводит к ферромагнетизму. Среди таких сплавов известно единственное соединение Ni_2MnGa , испытывающее структурное превращение мартенситного типа в ферромагнитной фазе [2–6]. Сочетание магнитного упорядочения и памяти формы делает этот сплав перспективным с точки зрения поиска возможности управления формой образца не только посредством изменения температуры и давления, но также и внешнего магнитного поля. Полезным для приложений является также и то, что мартенситный переход и ферромагнитные свойства проявляются в этом сплаве вблизи комнатной температуры.

Для стехиометрического состава сплава Ni_2MnGa температуры ферромагнитного ($T_C = 376$ К) и структурного ($T_M = 202$ К) переходов сильно различаются. Целенаправленным изменением композиции данного соединения можно изменять температуры T_C и T_M . Для реализации этой возможности следует замещать часть атомов Mn на атомы Ni. При этом будет увеличиваться расстояние между атомами Mn в сплаве, а следовательно, будут уменьшаться обменный интеграл и температура магнитного перехода T_C . С другой стороны, увеличение электронной концентрации при замене части атомов Mn на атомы Ni будут сопровождаться увеличением объема, ограниченного поверхностью Ферми, и повышением температуры структурного перехода. Таким образом, путем частичного замещения Mn на Ni в сплавах $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ может быть достигнуто повышение T_M и снижение T_C вплоть до их совпадения.

Цель данной работы состоит в экспериментальном исследовании аномалий электропроводности и магнитной восприимчивости сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ при $x = 0-0.20$ вблизи мартенситного и магнитного фазовых переходов, сближающихся по температуре при увеличении x , и в более подробном изучении свойств сплава с совпадающими точками фазовых переходов, в частности, влияния магнитного поля на точку структурного перехода. Целью работы является также построение теоретической модели, описывающей совокупность фазовых превращений с учетом взаимодействия магнитной и упругой подсистем, расчет фазовой диаграммы $T-x$ и оценка влияния магнитного поля и давления на температуру мартенситного фазового перехода.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

2.1. Образцы и методика

Исследованные в настоящей работе поликристаллические образцы сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ изготавливались методом дуговой плавки в атмосфере Ag на холодном поду. В общей сложности было получено более двадцати слитков этих сплавов с концентрациями $x = 0-0.20$. Из слитков электроискровым методом вырезались образцы, на которых проводились измерения сопротивления ρ и низкополевой магнитной восприимчивости χ . Сопротивление измерялось по четырехточечной схеме, а магнитная восприимчивость исследовалась индукционным методом. Эти методики измеряют средние

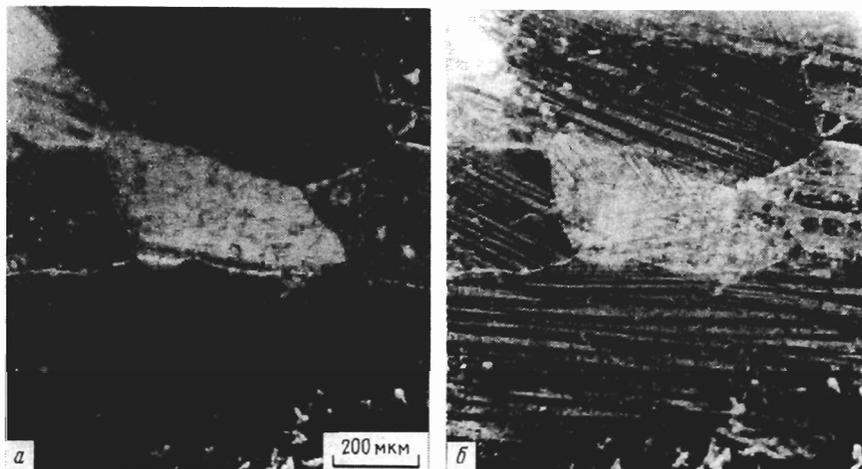


Рис. 1. Микрофотография поверхности поликристалла $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ в аустенитном (а) и мартенситном (б) состояниях

по образцу значения параметров перехода. Точность измерения определяется неоднородностью поликристаллического образца.

Для локального исследования мартенситной доменной структуры и определения температуры структурного фазового перехода с разрешением по площади образца были проведены оптические измерения. С этой целью пластины размером $\approx 5 \times 5 \times 2 \text{ мм}^3$ полировались при комнатной температуре, а затем подвергались термоциклированию. В эксперименте образец, закрепленный на подложке в двухконтурном термостате с прозрачными окнами, помещался между полюсами электромагнита и наблюдался в микроскоп при косом освещении. Механические напряжения при структурном фазовом переходе обуславливают появление рельефа на поверхности. Подбор угла падения луча осветителя позволяет выделить направления, при которых изменение рельефа отдельных микроучастков поверхности образца в результате мартенситного перехода дает максимальный оптический контраст. В микроскоп можно наблюдать образование и движение фазовой границы мартенсит–аустенит, а также образование границ мартенситных (структурных) доменов. Эволюция движения границ фиксировалась при помощи видеокамеры. Типичная картина на поверхности образца в аустенитном состоянии представлена на микрофотографии на рис. 1а. На рис. 1б тот же участок представлен в мартенситном состоянии. Хорошо видны границы микрокристаллов и мартенситные домены в форме пластин или полос, различным образом ориентированные в разных микрокристаллах. Наблюдения проводились в полях 0–10 кЭ, контроль изменения температуры образца проводился с точностью около 0.03 К.

Неоднородность поликристаллического образца приводит к тому, что процессы образования мартенситных доменов в каждом микрокристалле идут при своей температуре (размер микрокристалла около 0.3 мм, разброс температур перехода $\approx 1 \text{ К}$). Наблюдаются также заметные качественные различия протекания процессов образования структуры мартенситных доменов в различных микрокристаллах, в частности, различ-

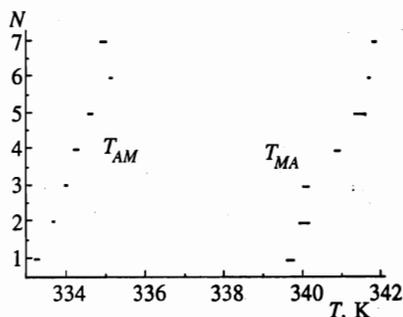


Рис. 2. Разброс значений температур прямого (T_{AM}) и обратного (T_{MA}) мартенситных переходов для образца $Ni_{2.19}Mn_{0.81}Ga$

ная скорость движения границ и различных температурный интервал, в котором фазовая граница подвижна. Типичные данные, характеризующие разброс температуры прямого и обратного структурных переходов в различных микрокристаллах одного из образцов, показаны на графике, представленном на рис. 2. По оси ординат на этом графике отложен условный номер N микрокристалла в поле зрения микроскопа в порядке возрастания температуры начала перехода. Из графика видно, что в различных микрокристаллах несколько различаются не только точки начала перехода, но и температурный интервал, в котором граница фазового перехода проходит весь микрокристалл, а также ширина температурной петли гистерезиса. Зависимость параметров фазового перехода и особенностей движения межфазных границ от магнитного поля также изучались локально, в отдельных участках образца.

2.2. Температурные и концентрационные зависимости магнитных и электрических свойств

Полученные для некоторых сплавов экспериментальные зависимости электросопротивления $\rho(T)$ и низкополевой магнитной восприимчивости $\chi(T)$ представлены на рис. 3. В точке магнитного фазового перехода на зависимостях $\rho(T)$ наблюдался излом, а в точке структурного фазового перехода происходил скачок. Увеличение наклона кривой $\rho(T)$ с переходом из парамагнитного в ферромагнитное состояние может быть связано с уменьшением рассеяния носителей заряда на магнитных флуктуациях. Скачок на зависимостях $\rho(T)$ связан с критическими структурными флуктуациями в области формирования мартенситной фазы. На зависимостях $\chi(T)$ с понижением температуры в точке магнитного фазового перехода происходит резкое возрастание сигнала, а в точке структурного фазового перехода — столь же резкое его уменьшение. Это уменьшение связано с увеличением магнитной анизотропии $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ в тетрагональной фазе. В области структурного фазового перехода зависимости $\rho(T)$ и $\chi(T)$ обнаруживают гистерезис по температуре (возрастающий с увеличением x). Фазовый переход характеризуется точками T_{AM} и T_{MA} соответственно прямого (аустенит–мартенсит) и обратного (мартенсит–аустенит) переходов ($T_{AM} < T_{MA}$). Для простоты на рис. 3 приведены кривые, полученные при охлаждении. С изменением состава (при увеличении содержания никеля за счет марганца) происходило сближение температур магнитного и структурного фазовых переходов, причем значения T_M и T_C практически совпадали при $x = 0.18-0.20$. Построенные из приведенных экспериментальных данных зависимости $T_M(x)$ и $T_C(x)$ показаны на рис. 4.

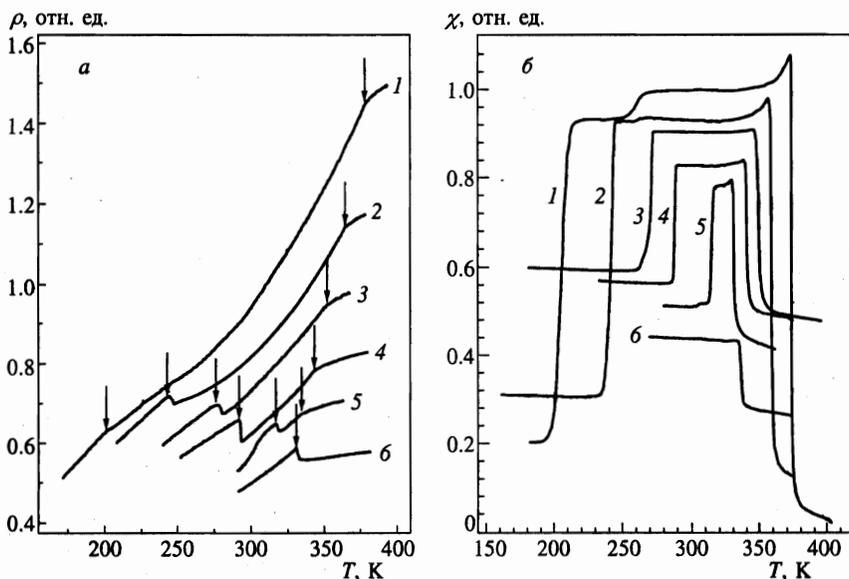


Рис. 3. Температурные зависимости сопротивления (а) и магнитной восприимчивости (б) сплавов $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ при $x = 0$ (1), 0,05 (2), 0,10 (3), 0,13 (4), 0,16 (5) и 0,19 (6). Стрелки соответствуют точкам фазовых переходов

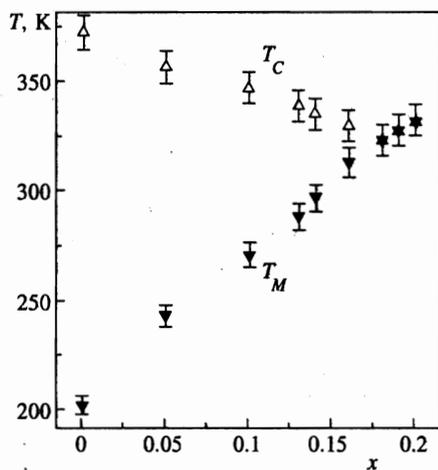


Рис. 4

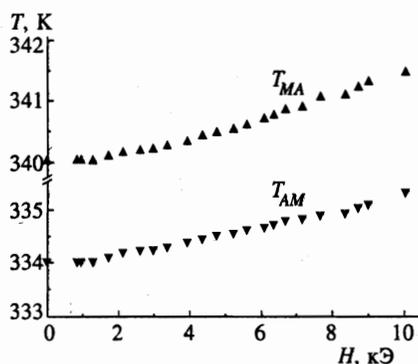


Рис. 5

Рис. 4. Концентрационные зависимости температур структурного (T_M) и магнитного (T_C) фазовых переходов системы сплавов $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ (эксперимент)

Рис. 5. Зависимости температур прямого (T_{AM}) и обратного (T_{MA}) мартенситных переходов от внешнего магнитного поля для одного из участков образца $Ni_{2.19}Mn_{0.81}Ga$

2.3. Мартенситная доменная структура и влияние магнитного поля на точку перехода

Нами экспериментально исследовано влияние магнитного поля на формирование структурных доменов при мартенситном переходе в поликристаллических образцах нестехиометрического состава $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$. В образце такого состава температура мартенситного перехода близка к точке Кюри ($T_C \approx 338$ К, $T_{AM} \approx 337$ К, $T_{MA} \approx 342$ К). Поэтому переход по температуре происходит из парамагнитной аустенитной фазы в ферромагнитную мартенситную и наоборот.

В эксперименте наблюдается увеличение T_{AM} и T_{MA} в магнитном поле, причем в диапазоне полей 2–10 кЭ — линейное по полю с коэффициентом около 0.15 ± 0.02 К/кЭ, а в полях менее 2 кЭ наблюдается более медленный рост (рис. 5). Данные приведены для одного из кристаллитов. Поскольку даже в поле 10 кЭ увеличение температуры перехода не превышает 1.5 К и остается одного порядка с неоднородностью температур перехода по объему образца, становится понятно, почему другими методами не удавалось обнаружить сдвиг точки структурного перехода в магнитном поле.

В работе [7] смещение температуры мартенситного перехода монокристаллического образца Ni_2MnGa стехиометрического состава под влиянием магнитного поля исследовано дилатометрическим методом. В этом случае авторами работы [7] было обнаружено уменьшение T_{AM} и T_{MA} с ростом поля. Этот результат может быть связан с тем, что в отличие от наших экспериментов структурный переход происходит из ферромагнитной аустенитной фазы в ферромагнитную мартенситную.

Нами изучалось также влияние магнитного поля на кинетику мартенситного перехода и продемонстрирована возможность управления движением границы фаз магнитным полем. Включение магнитного поля в некотором интервале температур, зависящем от величины поля (несколько выше T_{AM}), при охлаждении образца вызывает движение границы фаз с образованием мартенсита. Выключение поля в некотором интервале температур (несколько выше T_{MA}) при повышении температуры образца вызывает движение границы фаз в обратном направлении с образованием аустенита.

Скорость движения границы раздела фаз при понижении температуры (переход аустенит–мартенсит) выше, чем при ее повышении (переход мартенсит–аустенит). Типичные значения скоростей составляют соответственно 10^{-2} и $5 \cdot 10^{-3}$ см/с. Отмечено также, что между моментом включения или выключения поля и началом движения границы фаз имеет место задержка около 1 с.

3. ТЕОРИЯ

3.1. Фазовая диаграмма кубического ферромагнетика

Для анализа фазовой диаграммы ферромагнетика $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ будем использовать феноменологическую модель фазовых переходов Ландау. Рассмотрим кубический ферромагнетик точечной группы симметрии O_h с магнитным фазовым переходом, сопровождающимся появлением спонтанной намагниченности M , и с собственным ферроэластическим фазовым переходом в тетрагональную фазу симметрии D_{4h} , при котором возникают спонтанные деформации [8–11]. В этом случае параметрами порядка, описывающими структурные превращения, являются компоненты макроскопического тензора деформаций e_{ik} . Магнитные фазовые переходы будем описывать компонентами макроскопической намагниченности M . Тогда выражение для термодинамического

потенциала ферромагнетика запишется в виде

$$\Phi = \frac{1}{2}(c_{11} + 2c_{12})e_1^2 + \frac{1}{2}a(e_2^2 + e_3^2) + \frac{1}{2}c_{44}(e_4^2 + e_5^2 + e_6^2) + \frac{1}{2}be_3(e_3^2 - 3e_2^2) + \frac{1}{4}c(e_2^2 + e_3^2)^2 + \frac{1}{\sqrt{3}}B_1e_1m^2 + B_2 \left[\frac{1}{\sqrt{2}}e_2(m_1^2 - m_2^2) + \frac{1}{\sqrt{6}}e_3(3m_3^2 - m^2) \right] + B_3(e_4m_1m_2 + e_5m_2m_3 + e_6m_3m_1) + \frac{1}{2}\alpha_1(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2) + \frac{1}{4}\delta_1(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2)^2 + K_1(m_1^2m_2^2 + m_2^2m_3^2 + m_3^2m_1^2) - \nu Te_1. \quad (1)$$

Здесь e_i — линейные комбинации компонент тензора деформаций e_{ik} :

$$e_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}), \quad e_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(e_{xx} - e_{yy}), \quad e_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2e_{zz} - e_{xx} - e_{yy}),$$

$$e_4 = e_{xy}, \quad e_5 = e_{yz}, \quad e_6 = e_{zx},$$

a, b и c — линейные комбинации компонент модулей упругости соответственно второго, третьего и четвертого порядков:

$$a = c_{11} - c_{12}, \quad b = \frac{1}{6\sqrt{6}}(c_{111} - c_{112} + c_{123}), \quad c = \frac{1}{48}(c_{1111} + c_{1112} - 3c_{1122} - 8c_{1123}),$$

$m = M/M_0$, M_0 — намагниченность насыщения вдали от точки Кюри, α_1 и δ_1 — обменные константы, B_1 и $B_{2,3}$ — соответственно постоянные обменной и релятивистской магнитострикций, K_1 — первая константа кубической анизотропии, ν — коэффициент теплового расширения.

При подходе к точке структурного фазового перехода из кубической в тетрагональную фазу с двухкомпонентным параметром порядка e_2, e_3 упругий модуль $a = c_{11} - c_{12}$ стремится к нулю. В выражении для свободной энергии в слагаемых, содержащих третью и четвертую степени компонент тензора деформаций, оставлены только те члены, которые ответственны за этот переход. Наличие в термодинамическом потенциале слагаемых третьего порядка обуславливает структурный переход первого рода.

Выражение (1) описывает как случай, когда температуры магнитного и мартенситного фазовых переходов близки, так и ситуацию, когда они существенно различны. В первом случае в окрестности точки мартенситного перехода магнитный момент существенно изменяется с температурой как по направлению, так и по величине. В ситуации, когда $T_C > T_M$, структурный фазовый переход сопровождается главным образом изменением направления намагниченности.

После минимизации термодинамического потенциала по компонентам тензора деформаций e_1, e_4, e_5 и e_6 , не ответственных за структурный фазовый переход, выражение (1) принимает вид

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}a(e_2^2 + e_3^2) + \frac{1}{3}be_3(e_3^2 - 3e_2^2) + \frac{1}{4}c(e_2^2 + e_3^2)^2 + B_2 \left[\frac{1}{\sqrt{2}}e_2(m_1^2 - m_2^2) + \frac{1}{\sqrt{6}}e_3(3m_3^2 - m^2) \right] + \frac{1}{2}\alpha(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2) + \frac{1}{4}\delta(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2)^2 + K(m_1^2m_2^2 + m_2^2m_3^2 + m_3^2m_1^2), \quad (2)$$

где

$$\alpha = \alpha_1 + \frac{\nu B_1 T}{\sqrt{3}(c_{11} + 2c_{12})}, \quad \delta = \delta_1 - \frac{B_1^2}{6(c_{11} + 2c_{12})}, \quad K = K_1 - \frac{B_3^2}{2c_{44}}$$

— перенормированные магнитострикцией обменные константы и первая константа кубической анизотропии.

Для нахождения всех возможных структурных и магнитных фаз следует проминимизировать потенциал (2) по оставшимся переменным e_2, e_3, m_1, m_2 и m_3 . В результате находим следующие состояния рассматриваемого ферромагнетика и условия их устойчивости, полагая для определенности $b > 0, c > 0, K < 0$ (что соответствует ориентации намагниченности в кубической фазе вдоль направления [111]; данное состояние реализуется в сплаве стехиометрического состава Ni_2MnGa).

1. Кубическая парамагнитная фаза,

$$m_1 = m_2 = m_3 = 0, \quad e_2 = e_3 = 0,$$

устойчива при $\alpha \geq 0, a \geq 0$.

2. Тетрагональная парамагнитная фаза,

$$m_1 = m_2 = m_3 = 0, \quad e_2 = 0, \quad e_3 = -\frac{b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2c},$$

устойчива при

$$\alpha \geq \frac{2Bb}{\sqrt{6}c}, \quad a \leq \frac{b^2}{4c}, \quad a \geq \frac{b^2}{4c} - \left(\frac{\alpha\sqrt{6}c}{4B} - \frac{b}{2\sqrt{c}} \right)^2$$

(для простоты у B_2 опускаем индекс).

3. Кубическая ферромагнитная фаза,

$$e_2 = e_3 = 0, \quad m_1 = m_2 = m_3 = \frac{m}{\sqrt{3}}, \quad m^2 = -\frac{\alpha}{\delta - 4q/3},$$

устойчива при $\alpha \leq 0, a \geq B^2/q$, где $q = |K|$.

4. Тетрагональная угловая ферромагнитная фаза,

$$m_1^2 = m_2^2 = -\frac{1}{3} \frac{\alpha}{\delta - 4q/3} + \frac{Be_3}{\sqrt{6}q}, \quad m_3^2 = -\frac{1}{3} \frac{\alpha}{\delta - 4q/3} - \frac{2Be_3}{\sqrt{6}q},$$

$$e_2 = 0, \quad e_3 = -\frac{b + \sqrt{b^2 - 4c(a - B^2/q)}}{2c},$$

устойчива при

$$a \leq \frac{b^2}{4c} + \frac{B^2}{q}, \quad a \geq \frac{b^2}{4c} + \frac{B^2}{q} - \left(\sqrt{\frac{2}{3}} \frac{q}{B} \frac{\alpha\sqrt{c}}{\delta - 4q/3} + \frac{b}{2\sqrt{c}} \right)^2, \quad \alpha \leq -\frac{\sqrt{6}bB}{4cq} \left(\delta - \frac{4q}{3} \right).$$

5. Тетрагональная коллинеарная ферромагнитная фаза,

$$m_1 = m_2 = 0, \quad m_3^2 = -\frac{1}{\delta} \left(\alpha + \frac{4Be_3}{\sqrt{6}} \right),$$

$$e_2 = 0, \quad ae_3 + be_3^2 + ce_3^3 + \sqrt{\frac{2}{3}} Bm^2 = 0,$$

устойчива в области, ограниченной кривыми

$$a = \frac{b^2}{4c} + \frac{B^2}{q} - \left(\sqrt{\frac{2}{3}} \frac{q\alpha\sqrt{c}}{B(\delta - 4q/3)} + \frac{b}{2\sqrt{c}} \right)^2, \quad \alpha \leq 0$$

и

$$a = \frac{b^2}{4c} - \left(\frac{\alpha\sqrt{6c}}{4B} - \frac{b}{2\sqrt{c}} \right)^2, \quad \alpha \geq 0$$

и верхней частью дискриминантной кривой кубического уравнения, определяющего деформацию e_3 в данной фазе (см. ниже формулу (5)).

В кубической ферромагнитной фазе 3 намагниченность $M \parallel [111]$. В угловой ферромагнитной тетрагональной фазе 4 при изменении температуры намагниченность M изменяет направление от оси $[111]$ к оси $[001]$. Наконец, $M \parallel [001]$ в тетрагональной коллинеарной фазе 5.

Из соображений симметрии следует, что кроме данных состояний в ферромагнетике могут реализовываться и другие тетрагональные фазы, энергия и области устойчивости которых совпадают с указанными. Состояния с $M \parallel [100]$ и $M \parallel [010]$ эквивалентны по энергии фазе 5. Таким же образом могут реализовываться угловые состояния, аналогичные фазе 4, намагниченность в которых изменяет направление от оси $[111]$ к осям $[100]$ и $[010]$, а деформации выражаются формулами

$$e_3 = -\frac{b + \sqrt{b^2 - 4c(a - B^2/q)}}{2c}, \quad e_2^2 = 3e_3^2. \quad (3)$$

Наличие нескольких фаз с одинаковыми энергиями и областями устойчивости приводит к существованию в ферромагнетиках структурных и магнитных доменов. Отметим, что с точки зрения тетрагонального искажения решетки фаза 5 совпадает по симметрии с фазой 4, и поэтому переходы между этими фазами являются изоструктурными.

Линии фазовых переходов между возможными состояниями определяются из условия равенства энергий фаз. Выражения для линий фазовых переходов приведены в Приложении. Схематически фазовая диаграмма ферромагнетика в координатах α - a приведена на рис. 6. Из парамагнитной кубической фазы 1 возможны следующие фазовые переходы: по линии AB — структурный фазовый переход первого рода в тетрагональную парамагнитную фазу 2; по линии CE — изоструктурный переход второго рода в кубическую ферромагнитную фазу 3 с $M \parallel [111]$; по линии EA — магнитный и структурный переходы первого рода в тетрагональную ферромагнитную фазу 5. Из тетрагональной парамагнитной фазы 2 кроме указанного выше перехода 1-2 может реализоваться изоструктурный магнитный переход второго рода в тетрагональную ферромагнитную фазу 5 (линия AD). Из кубической ферромагнитной фазы 3 возможны также структурные и ориентационные переходы первого рода в тетрагональные фазы 4 (линия $H'H$) и 5 (линия HE). Из фазы 4 имеет место изоструктурный ориентационный фазовый переход второго рода в фазу 5 (линия HK).

Таким образом, область абсолютной устойчивости фазы 1 расположена на рис. 6 в первом квадранте выше линии $CEAB$. Для фазы 2 эта область ограничена линией BAD , а для фазы 3 — линией $H'HEC$. Фаза 4 абсолютно устойчива в области $H'HK$, а фаза 5 — в области $KHEAD$. Линии потери устойчивости на рис. 6 обозначены

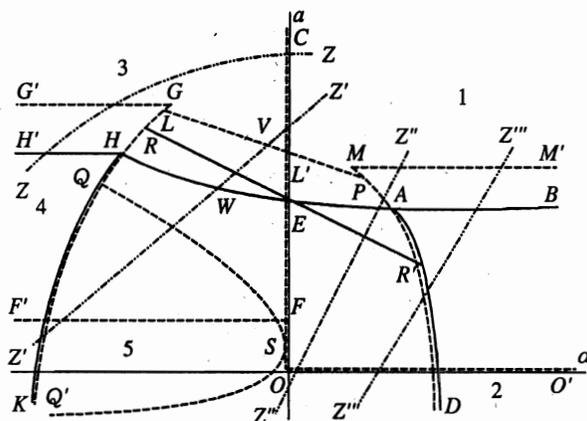


Рис. 6. Теоретическая фазовая диаграмма кубического ферромагнетика в координатах структурного (a) и магнитного (α) параметров порядка (схематически): 1 — кубическая парамагнитная фаза; 2 — тетрагональная парамагнитная фаза; 3 — кубическая ферромагнитная фаза; 4 и 5 — изоструктурные тетрагональные ферромагнитные фазы. Сплошные линии — линии фазовых переходов, штриховые — линии потери устойчивости фаз

штрихами. Для фазы 1 это линии CO и OO' , для фазы 2 — $M'M$ и MD , для фазы 3 — $F'F$ и FC , для фазы 4 — $G'GHK$, а для фазы 5 — $KLL'PD$. Координаты характерных точек этой фазовой диаграммы приведены в Приложении.

В фазе 5 зависимость термодинамического потенциала от деформации может иметь либо один, либо два минимума. В последнем случае могут сосуществовать две различающиеся по величине спонтанной деформации, но одинаковые по магнитной и кристаллографической симметриям фазы (область двухъямного потенциала). При этом уравнение третьей степени

$$ce_3^3 + be_3^2 + \bar{a}e_3 - \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{\alpha}{\delta} B = 0, \tag{4}$$

которое определяет деформацию e_3 в фазе 5, имеет три действительных решения, а его дискриминант отрицателен. Здесь $\bar{a} = a - 4B^2/3\delta$. Анализ решений на устойчивость показывает, что только два из них отвечают минимуму энергии. Дискриминантная кривая кубического уравнения (4) выражается формулой

$$\alpha = \frac{\sqrt{6} \delta b^3}{27 B c^2} \left[1 - \frac{9c\bar{a}}{2b^2} \pm \left(1 - \frac{3c\bar{a}}{b^2} \right)^{3/2} \right]. \tag{5}$$

Область двухъямного потенциала расположена на рис. 6 внутри контура $Q'SQLL'PD$, причем линии $Q'SQ$ и $LL'P$ представляют собой дискриминантные кривые (5).

Линии изоструктурных фазовых переходов между метастабильными тетрагональными фазами 5 (RE) и между стабильными тетрагональными фазами 5 (ER'), различающимися величинами спонтанной деформации, определяются выражением

$$a = \frac{4}{3} \frac{B^2}{\delta} + \frac{2}{9} \frac{b^2}{c} - \sqrt{6} B \frac{\alpha}{\delta} \frac{c}{b}. \tag{6}$$

Отметим, что изоструктурные переходы в фазе 5 связаны с «магнитным давлением» Bm^2 , обусловленным магнитоупругим взаимодействием.

При пересечении диаграммы по линии ZZ сначала имеет место магнитный переход второго рода типа беспорядок–порядок из парамагнитной кубической фазы в ферромагнитную кубическую фазу, а затем ориентационный мартенситный переход первого рода «кубический ферромагнетик с M вдоль пространственной диагонали куба — тетрагональный ферромагнетик с намагниченностью в плоскости типа (110)».

При пересечении фазовой диаграммы по линии $Z'Z'$ при переходе типа упорядочения на линии CE возникает кубическая ферромагнитная фаза с намагниченностью вдоль пространственной диагонали куба. В точке W мартенситного перехода на линии HE кубическая ферромагнитная фаза трансформируется в тетрагональную мартенситную фазу с M вдоль оси [001]. Далее с понижением температуры на линии HK происходит переход из тетрагональной коллинеарной фазы в угловую тетрагональную мартенситную фазу с M в плоскости типа (110).

В случае термодинамического пути $Z''Z''$ на линии EA происходят магнитный и одновременно структурный фазовые переходы первого рода из кубической парамагнитной фазы в тетрагональную ферромагнитную фазу с M вдоль оси [001].

Наконец, при пересечении диаграммы линией $Z'''Z'''$ сначала на прямой AB имеет место мартенситный переход из кубической парамагнитной фазы в тетрагональную мартенситную парамагнитную фазу, а затем на линии AD происходит изоструктурный магнитный переход второго рода типа беспорядок–порядок из фазы 2 в фазу 5.

Отметим, что все указанные последовательности фазовых переходов должны приводить к характерному поведению различных магнитных характеристик ферромагнетика. В частности, на температурном ходе восприимчивости указанные фазовые переходы должны сопровождаться соответствующими изломами. Именно такое поведение восприимчивости в образцах стехиометрического состава наблюдалось в [2–5] при переходах в упорядоченное состояние и мартенситных переходах.

Из фазовой диаграммы следует, что переходы между кубическими парамагнитной и ферромагнитной фазами (линия CE) и тетрагональными парамагнитной и ферромагнитной фазами (линия AD) являются фазовыми переходами второго рода. Это — типичная ситуация для фазовых переходов в магнетиках в точке Кюри. Переход же из кубической (аустенит) парамагнитной фазы в тетрагональную (мартенсит) ферромагнитную фазу является фазовым переходом первого рода (линия EA). Этот эффект целиком обусловлен взаимодействием структурного и магнитного параметров порядка. Фазовый переход первого рода должен сопровождаться при близких значениях T_M и T_C наличием скрытой теплоты перехода и гистерезисом на температурных зависимостях различных характеристик ферромагнетика. На сплавах нестехиометрических составов это экспериментально обнаружено в работах [3–5].

С целью сопоставления теории с экспериментом построенная нами диаграмма a – α может быть представлена в координатах температура T — концентрация x . Для этого разложим коэффициенты a и α по T и x в окрестности температур T_{M0} и T_{C0} структурного и магнитного переходов при стехиометрическом составе ($x = 0$), ограничиваясь линейными членами:

$$\begin{aligned} a(T, x) &= a_0(T - T_1 - \kappa x), \\ \alpha(T, x) &= \alpha_0(T - T_{C0} + \gamma x), \end{aligned} \quad (7)$$

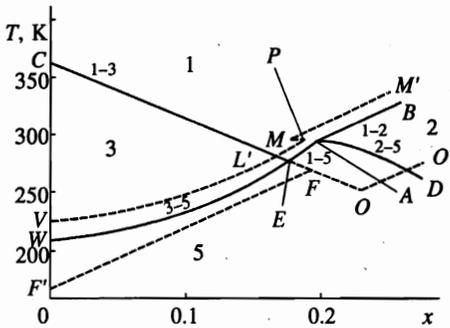


Рис. 7. Фазовая диаграмма кубического ферромагнетика в координатах температура T — концентрация x (расчет)

где

$$T_1 = T_{M0} - \frac{\sqrt{6} Bc}{a_0 b} \frac{\alpha_0}{\delta} (T_{C0} - T_{M0}) - \frac{2b^2}{9ca_0} - \frac{4B^2}{3\delta a_0},$$

а a_0, α_0, κ и γ — коэффициенты пропорциональности. Температура T_1 выбрана таким образом, чтобы на диаграмме α - a точка, соответствующая мартенситному переходу T_{M0} (при $x = 0$), находилась внутри интервала HE (точка W).

Линии фазовых переходов в переменных T - x имеют следующий вид:

$$1 \leftrightarrow 2: \quad T = T_1 + \frac{2b^2}{9ca_0} + \kappa x, \tag{8}$$

$$1 \leftrightarrow 3: \quad T = T_{C0} - \gamma x. \tag{9}$$

Аналитические выражения для остальных линий переходов не приводятся ввиду их громоздкости. Координаты характерных точек данной диаграммы даны в Приложении.

Построенная таким образом фазовая диаграмма T - x показана на рис. 7. Так как многие параметры задачи в настоящее время неизвестны, то сопоставление данной теоретической диаграммы с экспериментальной на рис. 4 будет носить лишь качественный характер. Представленная на рис. 7 диаграмма получена при следующих значениях параметров: $T_{C0} = 375$ К, $T_{M0} = 200$ К, $a_0 = b/T_{M0}$, $\alpha_0 = \delta/T_{C0}$, $\delta \sim 10^8$ эрг/см³, $b/c \sim 0.5$, $b \sim 10^{12}$ эрг/см³, $B \sim 10^7$ эрг/см³, $q \sim 10^4$ эрг/см³, $\gamma = 295$ К, $\kappa = 800$ К. Все обозначения на рис. 7 те же, что и на рис. 6.

3.3. Термодинамическая оценка влияния магнитного поля и давления на температуру мартенситного фазового перехода

Влияние магнитного поля и давления на температуру структурного перехода первого рода может быть оценено с помощью термодинамического уравнения Клапейрона-Клаузиуса [12].

При фазовом равновесии термодинамические потенциалы Φ_M и Φ_A мартенситной и аустенитной фаз, которые являются функциями температуры T , магнитного поля H и давления P , равны:

$$\Phi_M(T, H, P) = \Phi_A(T, H, P). \tag{10}$$

Условие (10) определяет поверхность фазовых переходов в пространстве переменных T, H, P . В окрестности фиксированной точки с координатами $H_0 = 0, T_M, P_0$ поверхность фазовых переходов описывается уравнением

$$\left(\frac{\partial\Phi_M}{\partial T} - \frac{\partial\Phi_A}{\partial T}\right)\Delta T + \left(\frac{\partial\Phi_M}{\partial H} - \frac{\partial\Phi_A}{\partial H}\right)\Delta H + \left(\frac{\partial\Phi_M}{\partial P} - \frac{\partial\Phi_A}{\partial P}\right)\Delta P = 0, \quad (11)$$

где $\Delta T = T - T_M, \Delta P = P - P_0$,

$$\frac{\partial\Phi_M}{\partial T} - \frac{\partial\Phi_A}{\partial T} = S_A - S_M = \frac{Q}{T_M}, \quad (12)$$

$$\frac{\partial\Phi_M}{\partial H} - \frac{\partial\Phi_A}{\partial H} = M_A V_A - M_M V_M, \quad (13)$$

$$\frac{\partial\Phi_M}{\partial P} - \frac{\partial\Phi_A}{\partial P} = V_M - V_A, \quad (14)$$

S — энтропия, Q — скрытая теплота фазового превращения при температуре T_M , M и V — намагниченность и объем соответствующей фазы.

Подстановка выражений (12)–(14) в уравнение (11) позволяет определить сдвиг температуры мартенситного перехода под действием магнитного поля при постоянном давлении:

$$\Delta T = (M_M V_M - M_A V_A) H T_M / Q, \quad (15)$$

и сдвиг T_M под действием давления при постоянном магнитном поле:

$$\Delta T = (T_M / Q)(V_A - V_M)\Delta P. \quad (16)$$

Формула (15) описывает смещение температуры мартенситного превращения в случае, когда мартенситная и аустенитная фазы являются ферромагнитными. Согласно фазовым диаграммам (рис. 6 и 7) данная ситуация в $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ реализуется на линиях $H'H$ и HE .

Когда температура мартенситного перехода выше температуры ферромагнитного перехода, обе фазы являются парамагнитными при структурном превращении и изменение температуры перехода может быть представлено в виде

$$\Delta T = (\chi_M V_M - \chi_A V_A) H^2 T_M / 2Q, \quad (17)$$

где χ — магнитная восприимчивость. Этот случай в $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ реализуется на линии AB (рис. 6 и 7).

Когда осуществляется структурный переход из аустенитной парамагнитной фазы в мартенситную ферромагнитную фазу, намагниченностью парамагнитной фазы можно пренебречь по сравнению с ферромагнитной и величина смещения температуры имеет вид

$$\Delta T = M_M V_M H T_M / Q. \quad (18)$$

В $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ данная ситуация реализуется на линии фазового перехода первого рода EA (рис. 6 и 7). Поэтому намагниченность M_M на самой линии фазового перехода отлична от нуля.

Приравнивая изменение температуры мартенситного перехода в магнитном поле (18) и изменение T_M при приложении внешнего давления (16), получим оценочное значение величины ΔP , при которой произошло бы такое же изменение T_M , как и при приложении поля H :

$$\Delta P = V_M M_M H / (V_A - V_M). \quad (19)$$

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из сравнения рис. 4 и 7 следует, что полученная в эксперименте фазовая диаграмма $T-x$ в интервале концентраций $0 < x < 0.20$ находится в качественном согласии с рассчитанной диаграммой $T-x$. В частности, температура магнитного фазового перехода из кубической парамагнитной фазы 1 в кубическую ферромагнитную фазу 3 линейно уменьшается с концентрацией. Температура фазового перехода из кубической ферромагнитной фазы 3 в тетрагональную ферромагнитную фазу 5 возрастает с ростом концентрации.

Выше на основе расчета в рамках теории фазовых переходов Ландау делается вывод о том, что на линии EA (рис. 7) мартенситный и магнитный фазовые переходы сливаются в один переход первого рода «парамагнитный аустенит–ферромагнитный мартенсит». Такой совпадающий участок фазовой диаграммы был экспериментально обнаружен в области концентраций $x = 0.18-0.20$ (рис. 4). Другим косвенным подтверждением существования здесь магнитного фазового перехода первого рода является линейная зависимость величины ΔT от H соответственно формуле (18). В самом деле, в случае, когда мартенситный переход происходит в парамагнитном состоянии образца, в соответствии с формулой (17) следует ожидать квадратичной зависимости смещения температуры мартенситного перехода от внешнего поля. В случае, когда мартенситный переход происходит в ферромагнитном состоянии образца, также следует ожидать сильно нелинейной зависимости $\Delta T(H)$ в полях от 1 до 10 кЭ, поскольку, как видно из формулы (15), коэффициент линейной зависимости $\Delta T(H)$ определяется разностью намагниченностей мартенситной и аустенитной фаз. Известно [5, 7], что кривая намагничивания аустенита сначала растет быстрее, чем у мартенсита, и испытывает насыщение в полях около 2 кЭ. Более магнитожестький мартенсит насыщается медленнее, только в полях 8–10 кЭ, и имеет большую намагниченность насыщения. Таким образом, в этом случае следует ожидать нелинейной зависимости $\Delta T(H)$ в полях 1–8 кЭ. Из (15) следует также, что в этом случае знак эффекта должен быть отрицательным, поскольку намагниченность аустенита нарастает с полем быстрее, чем у мартенсита. Подобное поведение, вероятно, имело место в экспериментах, описанных в [7].

В соответствии с (18) можно оценить сдвиг температуры мартенситного перехода в магнитном поле. Полагая намагниченность насыщения $M_s \approx 300$ Гс [5, 7], температуру мартенситного перехода $T_M \approx 340$ К, скрытую теплоту перехода $Q \approx 5 \cdot 10^8$ эрг/см³, получим $d\Delta T/dH \approx 0.2$ К/кЭ. Эта оценка удовлетворительно согласуется с экспериментальным значением ≈ 0.15 К/кЭ.

Полагая, что относительное изменение объема при мартенситном превращении $(V_M - V_A)/V_M \sim 10^{-2}$, оценим давление, вызывающее такое же изменение температуры перехода, как и насыщающее магнитное поле. Используя (19), получаем $\Delta P \sim 10^8$ Па. Эта оценка качественно согласуется с данными эксперимента [13]: $\Delta T_M \approx -1.5 \cdot 10^{-8} \Delta P \approx -1.5$ К.

Полученные в работе результаты позволяют также оценить неоднородность исследованных образцов по составу в предположении, что разброс температур структурного перехода по их поверхности целиком обусловлен неоднородностью состава. Сопоставление данных на графиках рис. 2 и 4 показывает, что неоднородность концентрации x , обеспечивающая разброс ≈ 1 К температур перехода по образцу, составляет ≈ 0.001 .

Авторы выражают благодарность М. Мацумото (М. Matsumoto) за предоставленные образцы. Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-02-19755) и ISSEP (грант № 615р).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Линии фазовых переходов, определяемые из условия равенства энергий фаз, имеют вид

$$1 \leftrightarrow 2: a = \frac{2b^2}{9c} \quad \text{при} \quad \alpha \geq \frac{8}{3} \frac{bB}{\sqrt{6}c};$$

$$1 \leftrightarrow 3: \alpha = 0 \quad \text{при} \quad a \geq B^2/q;$$

1 ↔ 5:

$$27c\delta\bar{a}^4 - (6b^2\delta - 36cB^2)\bar{a}^3 - (8b^2B^2 - 60\sqrt{6}bcB\delta\bar{\alpha} - 54c^2\delta^2\bar{\alpha}^2)\bar{a}^2 - (54b^2c\delta^2\bar{\alpha}^2 + 324c^2B^2\delta\bar{\alpha}^2 - 72\sqrt{6}bcB^3\bar{\alpha} + 12\sqrt{6}b^3B\delta\bar{\alpha})\bar{a} + 27c^3\delta^3\bar{\alpha}^4 - 36\sqrt{6}bc^2B\delta^2\bar{\alpha}^3 + 324c^2B^4\bar{\alpha}^2 - 12b^2cB^2\delta\bar{\alpha}^2 + 9b^4\delta^2\bar{\alpha}^2 - 128\sqrt{6}b^3B^3\bar{\alpha}/9 = 0$$

при $0 < \alpha < (8/3)bB/\sqrt{6}c$:

$$2 \leftrightarrow 5: a = \frac{b^2}{4c} - \frac{1}{4c} \left(b - \sqrt{6} \frac{c\alpha}{2B} \right)^2 \quad \text{при} \quad \alpha \geq \frac{8}{3} \frac{bB}{\sqrt{6}c};$$

$$3 \leftrightarrow 4: a = \frac{2b^2}{9c} + \frac{B^2}{q} \quad \text{при} \quad \alpha < -\frac{3}{2} \left(\delta - \frac{4q}{3} \right) \frac{bB}{6cq};$$

3 ↔ 5:

$$9c\bar{q}a^4 - (2b^2\bar{q} + 9cB^2)\bar{a}^3 + (2b^2B^2 + 20\sqrt{6}bcB\bar{q}\bar{\alpha} - 24c^2\bar{q}^2\bar{\alpha}^2)\bar{a}^2 + (24c\bar{q}^2\bar{\alpha}^2 + 108c^2B^2\bar{q}\bar{\alpha}^2 - 18\sqrt{6}bcB^3\bar{\alpha} - 4\sqrt{6}b^3B\bar{q}\bar{\alpha})\bar{a} + 16c^3\bar{q}^3\bar{\alpha}^4 + 16\sqrt{6}bc^2B\bar{q}^2\bar{\alpha}^3 - 81c^2B^4\bar{\alpha}^2 - 4b^2cB^2\bar{q}\bar{\alpha}^2 - 4b^4\bar{q}^2\bar{\alpha}^2 + 32\sqrt{6}b^3B^3\bar{\alpha}/9 = 0;$$

$$4 \leftrightarrow 5: a = \frac{b^2}{4c} + \frac{B^2}{q} - \left(\sqrt{\frac{2}{3}} \frac{q}{B} \frac{\alpha\sqrt{c}}{\delta - 4q/3} + \frac{b}{2\sqrt{c}} \right)^2 \quad \text{при} \quad \alpha < -2 \left(\delta - \frac{4q}{3} \right) \frac{bB}{\sqrt{6}cq},$$

где

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha}{\delta}, \quad \bar{a} = a - \frac{4B^2}{3\delta}, \quad \bar{q} = \frac{\delta q}{\delta - 4q/3}.$$

Характерные точки этой фазовой диаграммы (рис. 6) имеют следующие координаты:

$$A \left(\frac{8}{3} \frac{bB}{\sqrt{6}c}, \frac{2b^2}{9c} \right), \quad M \left(\frac{2bB}{\sqrt{6}c}, \frac{b^2}{4c} \right), \quad H \left(-\frac{2bB}{\sqrt{6}cq} \left(\delta - \frac{4q}{3} \right), \frac{2b^2}{9c} + \frac{B^2}{q} \right),$$

$$F \left(0, \frac{B^2}{q} \right), \quad G \left(-\sqrt{\frac{3}{8}} \left(\delta - \frac{4q}{3} \right) \frac{bB}{cq}, \frac{b^2}{4c} + \frac{B^2}{q} \right),$$

$$S \left(0, \frac{4B^2}{3\delta} \right), \quad E \left(0, \frac{2b^2}{9c} + \frac{4B^2}{3\delta} \right), \quad L' \left(0, \frac{b^2}{4c} + \frac{4B^2}{3\delta} \right).$$

Характерные точки фазовой диаграммы (рис. 7) в координатах T - x таковы:

$$A \left\{ X_A = \frac{1}{\kappa + \gamma} \left[T_{C0} - T_1 + \frac{8bB}{3\sqrt{6}ca_0} - \frac{2b^2}{9ca_0} \right], \right.$$

$$T_A = \frac{1}{\kappa + \gamma} \left[\kappa \left(T_{C0} + \frac{8bB}{3\sqrt{6}ca_0} \right) + \gamma \left(T_1 + \frac{2b^2}{9ca_0} \right) \right] \left. \right\};$$

$$E \left\{ X_E = \frac{1}{\kappa + \gamma} \left[T_{C0} - T_1 - \frac{2b^2}{9ca_0} - \frac{4B^2}{3\delta a_0} \right], \quad T_E = \frac{1}{\kappa + \gamma} \left[\kappa T_{C0} + \gamma \left(T_1 + \frac{2b^2}{9ca_0} + \frac{4B^2}{3\delta a_0} \right) \right] \right\}.$$

Литература

1. C. M. Wayman, J. Metals **6**, 129 (1980).
2. P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, S. L. Town, and M. S. Peak, Phil. Mag. **49**, 295 (1984).
3. А. Н. Васильев, А. Кайпер, В. В. Кокорин и др., Письма в ЖЭТФ **58**, 297 (1993).
4. A. N. Vasil'ev, A. R. Keiper, V. V. Kokorin et al., Int. J. Appl. Electromagn. Mater. **5**, 163 (1994).
5. А. Н. Васильев, С. А. Клестов, В. В. Кокорин и др., ЖЭТФ **109**, 973 (1996).
6. A. Zheludev, S. M. Shapiro, and P. Wocher, Phys. Rev. B **51**, 11310 (1995).
7. K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O'Handley, and V. V. Kokorin, Appl. Phys. Lett. **69**, 1966 (1996).
8. M. A. Fradkin, Phys. Rev. B **50**, 16326 (1994).
9. Ю. М. Гуфан, Структурные фазовые переходы, Наука, Москва (1982).
10. Ю. А. Изюмов, В. Н. Сыромятников, Фазовые переходы и симметрия кристаллов, Наука, Москва (1984).
11. J.-C. Toledano and P. Toledano, *The Landau theory of phase transition*, World Sci. Publ., Singapore, New-Jersey, London, Hong-Kong (1987).
12. М. А. Кривоглаз, В. Д. Садовский, ФММ **18**, 502 (1964).
13. Т. Каномата, К. Shirakawa, and T. Kaneko, J. Magn. Magn. Mater. **65**, 76 (1987).