

ОБРАТИМЫЙ СТРУКТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В СПЛАВАХ Ni–Mn–Ga В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

И.Е.Дикштейн*, Д.И.Ермаков*, В.В.Коледов*⁺, Л.В.Коледов*, Т.Такаги[□],
А.А.Тулайкова*, А.А.Черечукин*⁺, В.Г.Шавров*¹⁾

* Институт радиотехники и электроники РАН
103907 Москва, Россия

⁺ Лаборатория сильных магнитных полей и низких температур
Вроцлав, Польша

[□] Университет Тохоку, Сендай, Япония

Поступила в редакцию 18 августа 2000 г.

В ферромагнитных сплавах с памятью формы $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ со сливающимися магнитным и структурным фазовыми переходами в полях порядка 10 Тл наблюдался обратимый структурный фазовый переход по полю при постоянной температуре и давлении. Результаты расчета находятся в качественном согласии с экспериментом.

PACS: 64.70.Kb

Сплав Гейслера Ni_2MnGa , сочетающий свойства ферромагнетизма и памяти формы, вызывает большой интерес в связи с поиском новых эффектов влияния внешних полей на размеры и форму вещества [1–6]. В недавних исследованиях показано теоретически и экспериментально, что фазовая диаграмма нестехиометрических составов $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ с частичным замещением Mn на Ni, включает область концентраций x , в которой магнитный и структурный (мартенситный) фазовые переходы (ФП) близки или сливаются ($x = 0.16 - 0.19$). В таких сплавах обнаружено значительное увеличение температуры структурного ФП (СФП) под действием магнитного поля (до 1 Тл) и эффект инициирования СФП при включении магнитного поля [5]. Однако до сих пор оставался не решенным вопрос: возможен ли управляемый магнитным полем обратимый СФП при постоянных температуре и давлении? Цель настоящей работы – экспериментальное и теоретическое исследование обратимого СФП по магнитному полю в образцах со сливающимися структурным и магнитным ФП.

Осуществлению обратимого СФП по магнитному полю при определенной температуре препятствует температурный гистерезис СФП 1-го рода. Идея эксперимента заключается в следующем. Под действием внешнего магнитного поля оба края температурной петли гистерезиса (ее ширина порядка нескольких градусов) смещаются в сторону увеличения температуры СФП с коэффициентом порядка 1 К/Тл [5]. Значит, в поле порядка 10 Тл вся петля сместится по оси температур на расстояние больше своей ширины. В этом случае переход из высокотемпературной фазы (аустенит) в низкотемпературную фазу (мартенсит) в поле будет происходить при более высокой температуре $T_{AM}(H)$, чем обратный переход без поля – при $T_{MA}(0)$. Включение и выключение поля при определенной температуре из интервала $T_{MA}(0) < T < T_{AM}(H)$ должно вызывать обратимый СФП. Область температур

¹⁾ e-mail: shavrov@mail.cplire.ru

$\Delta T = T_{AM}(H) - T_{MA}(0)$ назовем интервалом магнитного управления структурным ФП.

Для эксперимента поликристаллические образцы $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ изготавливались методом дуговой плавки в атмосфере аргона на холодном поду. Фазовое структурное состояние образцов исследовалось в магнитном поле 0–14 Тл оптическим методом [5]. Оптическая методика позволяет в прямом эксперименте наблюдать зарождение и движение границ СФП, а также двойниковых границ структурных доменов, и по этим наблюдениям проводить измерение температур прямого и обратного СФП с разрешением по поверхности образца в зависимости от внешнего магнитного поля. Для исследования СФП образец полируют в аустенитном состоянии и укрепляют на подложке в прозрачном двухконтурном термостате в поле биттеровского магнита. Наблюдения проводят при помощи микроскопа с телевизионной камерой в отдельных микрокристаллах поликристалла. Это позволяет учесть естественную неоднородность поликристаллических образцов, с которой связана основная погрешность определения точки перехода.

Зависимости $T_{AM}(H)$ и $T_{MA}(H)$ представлены для образцов с избыточной концентрацией Ni ($x = 0.16, 0.18, 0.19$) на рис.1. При построении графиков температура перехода усреднялась по поверхности поликристаллического образца. Видно, что во всех образцах зависимость $T_{AM}(H)$ и $T_{MA}(H)$ приближенно линейная. Коэффициенты dT_{AM}/dH и dT_{MA}/dH близки по значению и возрастают с увеличением x вплоть до значения $x = 0.19$, при котором магнитный и структурный ФП сливаются [5]. При увеличении x заметно возрастет и температурный гистерезис СФП $T_{MA}(H) - T_{AM}(H)$. Интервал магнитного управления в среднем по площади образца $\Delta T \sim 1$ К.

Опыт по обратимому СФП, индуцированному магнитным полем, при постоянных температуре и внешнем давлении иллюстрирует рис.2. На нем представлены графики зависимости от времени магнитного поля, температуры образца и количества микрокристаллитов поликристаллического образца N , изменивших фазовое структурное состояние в ходе эксперимента. Исходная температура образца была выбрана внутри интервала магнитного управления СФП, а все микрокристаллиты в поле зрения микроскопа находились в аустенитном состоянии. При увеличении магнитного поля начинается спонтанное увеличение температуры образца с образованием мартенсита при $H > 6$ Тл. Когда возрастание поля прекращается, температура релаксирует, а доля мартенсита еще некоторое время растет. При снижении магнитного поля температура снижается, а начиная от 4 Тл мартенсит исчезает. Полное его исчезновение заканчивается после выключения поля в процессе возвращения температуры образца к исходному значению.

Нестабильность температуры образца объясняется выделением и поглощением в нем скрытой теплоты СФП 1-го рода. Каждый раз увеличение температуры происходит одновременно с переходом в низкотемпературную фазу, а уменьшение при переходе в высокотемпературную фазу.

Для анализа фазовой диаграммы ферромагнетика $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ в магнитном поле будем использовать феноменологическую модель ФП Ландау. Рассмотрим кубический ферромагнетик точечной группы симметрии O_h с магнитным ФП, сопровождающимся появлением спонтанной намагниченности M , и с собственным ферроэластическим ФП в тетрагональную фазу симметрии D_{4h} , при котором возникают

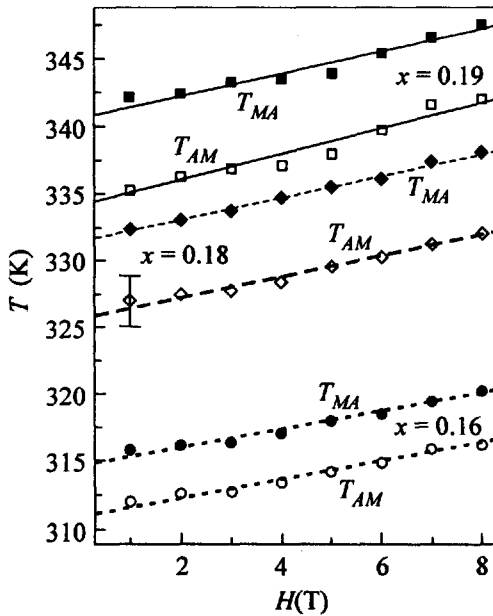


Рис.1. Полевые зависимости температур прямого T_{AM} и обратного T_{MA} структурного фазового перехода образцов $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ для $x = 0.16, 0.18, 0.19$

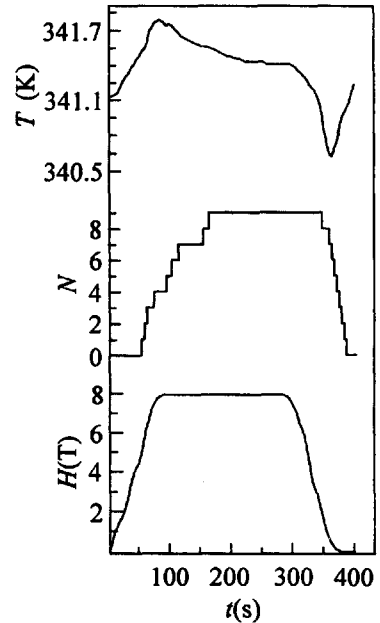


Рис.2. Временные зависимости температуры T , поля H и количества микрокристаллитов поликристаллического образца N , испытывавших структурное превращение, в процессе обратимого СФП

спонтанные деформации. В этом случае параметрами порядка, описывающими СФП, являются компоненты макроскопического тензора деформаций e_{ik} . Магнитные ФП будем описывать компонентами макроскопической намагниченности M . Выражение для свободной энергии ферромагнетика после ее минимизации по компонентам тензора деформаций, не ответственных за СФП, принимает вид

$$\begin{aligned}
 F = & F_0 + \frac{1}{2}a(e_2^2 + e_3^2) + \frac{1}{3}be_3(e_3^2 - 3e_2^2) + \frac{1}{4}c(e_2^2 + e_3^2)^2 + \\
 & + B_2 \left[\frac{1}{\sqrt{2}}e_2(m_1^2 - m_2^2) + \frac{1}{\sqrt{6}}e_3(3m_3^2 - m^2) \right] + \frac{1}{2}\alpha(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2) + \\
 & + \frac{1}{4}\delta(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2)^2 + K(m_1^2m_2^2 + m_2^2m_3^2 + m_3^2m_1^2) - H_3M_3. \quad (1)
 \end{aligned}$$

Здесь $\alpha = \alpha_0(T - T_c)$, δ и K - перенормированные магнитоэластические обменные константы и первая константа кубической анизотропии; B - постоянная релятивистской магнитоэластики; a , b и c - линейные комбинации компонент модулей упругости второго, третьего и четвертого порядков, соответственно, $a = c_{11} - c_{12}$, $b = (c_{111} - c_{112} - c_{123})/6\sqrt{6}$; e_i - линейные комбинации компонент тензора деформаций: $e_2 = (e_{xx} - e_{yy})/\sqrt{2}$, $e_3 = (2e_{zz} - e_{xx} - e_{yy})/\sqrt{6}$; $m = M/M_0$, M_0 - намагниченность насыщения вдали от точки Кюри T_C . При подходе к точке СФП из кубической в тетрагональную фазу с двухкомпонентным параметром порядка e_2 , e_3 упругий модуль

$a = c_{11} - c_{12}$ стремится к нулю и вблизи точки перехода T_{M0} его можно представить в виде $a = a_0(T - T_{M0})$. Наличие в термодинамическом потенциале слагаемых третьего порядка обуславливает СФП 1-го рода.

Рассмотрим случай $b > 0$, $c > 0$, $K < 0$, соответствующий данному соединению. При этом в отсутствие поля реализуются пять различных фаз [4, 5, 7]: парамагнитная и ферромагнитная кубические фазы, парамагнитная тетрагональная фаза и ферромагнитная угловая и коллинеарная тетрагональные фазы. В магнитном поле точка Кюри исчезает как точка ФП, ибо при $H \neq 0$ намагниченность остается конечной за счет парапроцесса и при $T > T_C$. Кроме того, данное поле приводит к тетрагональным искажениям кубической решетки. Тогда в магнитных полях, больших поля магнитной анизотропии $H > H_A = K/M_0$, будут осуществляться две различные ферромагнитные фазы: мартенситная фаза с большими тетрагональными искажениями и аустенитная фаза со слабыми тетрагональными искажениями, вызванными полем.

Минимизируя потенциал (1) по переменным e_2 , e_3 , m_1 , m_2 и m_3 , находим в приближении достаточно сильных полей ($H > H_A$) следующие уравнения состояния, описывающие распределения намагниченности и упругих деформаций в рассматриваемом ферромагнетике и условия их устойчивости:

$$m_1 = m_2 = 0, \quad e_2 = 0, \quad m_3 (\alpha + \delta m_3^2 + \sqrt{8/3}Be_3) = M_0H, \quad (2)$$

$$e_3(a + be_3 + ce_3^2) + \sqrt{2/3}Bm_3^2 = 0, \quad (2\delta m_3^2 + M_0H)(a + 2be_3 + 3ce_3^2) - \frac{8}{3}B^2m_3^3 \geq 0. \quad (3)$$

При $x < x_C$ (x_C - критическая концентрация, при которой температуры магнитного и структурного ФП сливаются) из (2), (3) находим полевые зависимости температур потери устойчивости T_{MA} и T_{AM} (см. рис.3):

$$T_{MA} = T_{M0} \left\{ 1 + \frac{b}{a_0} \left[\frac{1}{36} \frac{b}{c} - \sqrt{6} \frac{cB}{b^2} \left(\tau_{M0} - \frac{2}{3} m^2(\tau_{MA}) \right) \right] \right\}, \quad (4)$$

$$T_{AM} = T_{M0} \left\{ 1 - \frac{b}{a_0} \left[\frac{2b}{9c} + \sqrt{6} \frac{cB}{b^2} \tau_{M0} + \left(\sqrt{\frac{32}{3}} \frac{B}{b} \right)^{1/2} m(\tau_{M0}) \right] \right\}, \quad (5)$$

где функция $m(\tau) = [h + (h^2 - \tau^3/27)^{1/2}]^{1/3} + [h - (h^2 - \tau^3/27)^{1/2}]^{1/3}$ при $h > (\tau/3)^{3/2}$ и $m(\tau) = 2\sqrt{\tau/3} \cos(\varphi(\tau)/3)$ при $h < (\tau/3)^{3/2}$, $\varphi(\tau) = \text{Arccos}[h(3/\tau)^{3/2}]$, $\tau_{M0} = (T_C - T_{M0})/T_C$, $\tau_{MA} = \tau_{M0} + \sqrt{2/3}(bB/c\delta)$, $h = MH/2\delta$.

Полевая зависимость температуры СФП T_M (рис.3), которая определяется из условия равенства энергий фаз, имеет вид

$$T_M = T_{M0} \left\{ 1 + \frac{b}{a_0} \left[\frac{9}{8} \frac{\delta c^2}{b^3} \{m^4(\tau_M) - m^4(\tau_{M0}) + \right. \right. \\ \left. \left. + 4h[m(\tau_M) - m(\tau_{M0})]\} - \sqrt{6} \frac{cB}{b^2} \tau_{M0} - \frac{4}{3} \frac{B^2}{\delta b} \right] \right\}, \quad (6)$$

$$\tau_M = \tau_{M0} + \sqrt{\frac{32}{27}} \frac{bB}{c\delta}.$$

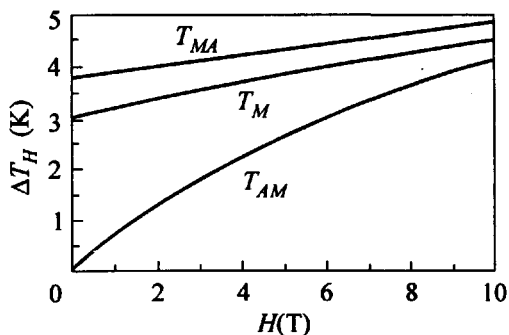


Рис.3. Сечение $T - H - x$ фазовой диаграммы плоскостью $x = 0.16$: $\Delta T_H = T_i(H) - T_{AM}(H = 0)$, где $T_i = T_M, T_{MA}, T_{AM}$

При $h \ll (\tau_{M0}/3)^{3/2}$ полевые зависимости T_{MA} , T_{AM} и T_M упрощаются. Так, например, T_M становится линейной функцией H :

$$T_M(H) = T_M(0) + HT_{M0}M(\sqrt{\tau_M} - \sqrt{\tau_{M0}})/Q, \quad (7)$$

где $Q = 2a_0b^2/9c^2$ - удельная скрытая теплота СФП при температуре $T_M(0)$. Это соответствует результатам [4, 5], полученным из простой термодинамической теории.

Для построения фазовой диаграммы ферромагнетика в координатах $T - H - x$ предположим, следуя [4, 5], линейную зависимость от концентрации величин T_{M0} и T_C :

$$T_{M0} = \tilde{T}_{M0} + \kappa x, \quad T_C = \tilde{T}_C - \gamma x, \quad (8)$$

где κ и γ - коэффициенты пропорциональности.

Сечения $T - H - x$ фазовой диаграммы плоскостями $x = 0.16$ и $H = 0$ показаны на рис.3 и 4, соответственно. Мы приводим зависимости $\Delta T_H(H)$ и $\Delta T_x(x)$. Здесь $\Delta T_H = T_i(H) - T_{AM}(H = 0)$, а $\Delta T_x = T_i(x) - T_{AM}(x = 0.14)$, где $T_i = T_M, T_{MA}, T_{AM}$. Так как многие параметры задачи в настоящее время неизвестны, то сопоставление полученных теоретических диаграмм с экспериментальными на рис.1 будет носить лишь качественный характер. Представленные на рис.3 и 4 диаграммы получены при следующих значениях параметров: $\tilde{T}_C = 375$ К, $\tilde{T}_{M0} = 200$ К, $a_0 = b/\tilde{T}_{M0}$, $\alpha_0 = \delta/\tilde{T}_C$, $\delta = 10^8$ Эрг/см³, $c/b = 11.1$, $b = 2.54 \cdot 10^{12}$ Эрг/см³, $B = 2 \cdot 10^8$ Эрг/см³, $\gamma = 175$ К, $\kappa = 700$ К.

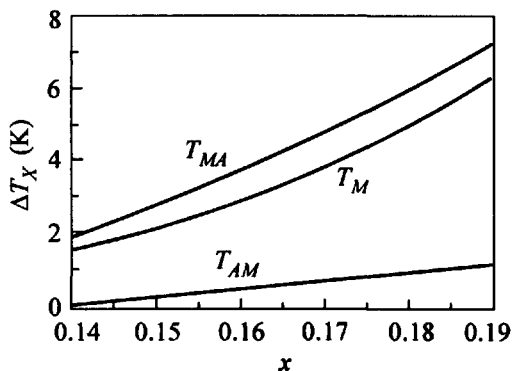


Рис.4. Сечение $T - H - x$ фазовой диаграммы плоскостью $H = 0$: $\Delta T_x = T_i(x) - T_{AM}(x = 0.14)$, где $T_i = T_M, T_{MA}, T_{AM}$

Из сравнения рис.1, 3 и 4 следует, что в интервале концентраций $0.16 > x > 0.19$ полученные в эксперименте полевые и концентрационные зависимости T_{AM} и T_{MA}

находятся в качественном согласии с результатами расчета. В частности, величины температур T_{AM} и T_{MA} возрастают с ростом H и x , а ширина температурной петли гистерезиса возрастает с ростом x . Теория подтверждает существование области температур и полей, в которой возможен обратимый СФП по магнитному полю.

Отметим, что необратимый СФП по магнитному полю известен во многих магнитных веществах (см., например, [8, 9]). Авторам не известны другие вещества, в которых имел бы место обратимый СФП по полю. Однако следует ожидать, что обнаруженный в данной работе в соединении $Ni_{2+z}Mn_{1-z}Ga$ управляемый магнитным полем обратимый СФП, по-видимому, может наблюдаться в достаточно сильных полях и в других магнитных соединениях с большой магнитострикцией, в которых имеет место структурное фазовое превращение в ферромагнитном состоянии.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 99-02-18247).

-
1. K.Ullakko, J.K.Huang, C.Kantner et al., Appl. Phys. Lett. **69**, 1966 (1996).
 2. R.C.O'Handley, J. Appl. Phys. **83**, 1263 (1998).
 3. R.D.James and M.Wutting, Philos. Mag. **A77**, 1273 (1998).
 4. A.N.Vasil'ev, A.D.Bozhko, V.V.Khovailo et al., Phys. Rev. **B59**, 1113 (1999).
 5. А.Д.Божко, А.Н.Васильев, В.В.Ховайло и др., ЖЭТФ **115**, 1740 (1999).
 6. G.H.Wu, C.H.Yu, L.Q.Meng et al., Appl. Phys. Lett. **75**, 2990 (1999).
 7. А.Д.Божко, В.Д.Бучельников, А.Н.Васильев и др., Письма в ЖЭТФ **67**, 212 (1998).
 8. М.А.Кривоглаз, В.Д.Садовский, ФММ **18**, 502 (1964).
 9. Д.А.Мирзаев, В.М.Счастливцев, ФММ **63**, 1105 (1987).