

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ФЕРРОМАНИТНЫХ СПЛАВАХ **$Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$**

**А.Д.Божко, В.Д.Бучельников⁺, А.Н.Васильев, И.Е.Дикштейн*,
С.М.Селецкий*, В.В.Ховайло, В.Г.Шавров*¹⁾**

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

⁺ Челябинский государственный университет
454021 Челябинск, Россия

* Институт радиотехники и электроники РАН
103907 Москва, Россия

Поступила в редакцию 5 января 1998 г.

Построена теоретически фазовая диаграмма кубического ферромагнетика с эффектом памяти формы $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ в случае, когда температуры Кюри и структурного перехода близки. Эта диаграмма хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными из измерений сопротивления и магнитной восприимчивости. Показано, что переход из парамагнитной кубической фазы в ферромагнитную тетрагональную фазу может быть как второго, так и первого рода.

PACS: 75.50.Cc

Среди Mn-содержащих сплавов Гейслера имеется единственное соединение Ni_2MnGa , испытывающее структурное превращение мартенситного типа в ферромагнитной фазе [1, 2]. Для стехиометрического состава 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 заместить часть атомов Mn на атомы Ni в сплаве. При этом увеличивается расстояние между атомами Mn и уменьшается обменный интеграл, а вместе с ним и температура магнитного перехода T_C . В то же время такая замена сопровождается повышением электронной концентрации и повышением температуры структурного перехода T_M . Таким путем, в принципе, можно добиться совмещения T_M и T_C в сплаве $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ при некотором значении концентрации x . Задача о сближении температур структурного и магнитного переходов важна, поскольку для такого сплава открывается возможность эффективного управления памятью формы вещества с помощью магнитного поля.

В настоящей работе дан теоретический анализ возможных магнитных и структурных фазовых переходов в кубическом ферромагнетике в случае, когда температуры магнитного и структурного переходов близки, и проведено сопоставление полученной фазовой диаграммы с экспериментальными данными. Экспериментально показано, что температуры T_C и T_M сравниваются по величине при $x = 0.16 \div 0.19$. При этом $T_M \approx T_C \sim 335 \pm 15$ К.

Для анализа фазовой диаграммы ферромагнетика $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ будем использовать феноменологическую модель фазовых переходов Ландау. Рассмотрим куби-

¹⁾ e-mail: shavrov@mail.cplire.ru

ческий 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 [3–5]. В этом случае параметрами порядка, описывающими структурные превращения, являются компоненты макроскопического тензора деформаций e_{ik} . Магнитные фазовые переходы будем описывать компонентами макроскопической намагниченности M . Выражение для свободной энергии ферромагнетика после ее минимизации по компонентам тензора деформаций, не ответственных за структурный фазовый переход, запишется в виде

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

где $\alpha = \alpha_0(T - T_C)$; δ, K – перенормированные магнитоэластические обменные константы и первая константа кубической анизотропии; $e_2 = (e_{xx} - e_{yy})/\sqrt{2}$; $e_3 = (2e_{zz} - e_{xx} - e_{yy})/\sqrt{6}$; a, b и c – линейные комбинации модулей упругости второго, третьего и четвертого порядков, соответственно: $a = c_{11} - c_{12}$, $b = (c_{111} - c_{112} - c_{123})/6\sqrt{6}$, $c = (c_{1111} + c_{1112} - 3c_{1122} - 8c_{1123})/48$, $m = M/M_0$, M_0 – намагниченность насыщения вдали от точки Кюри, B – постоянная релятивистской магнитоэластичности. 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 и вблизи точки перехода $T = T_M$ его можно записать в виде $a = a_0(T - T_M)$. Наличие в свободной энергии слагаемых третьего порядка обуславливает структурный переход первого рода.

Для нахождения всех возможных структурных и магнитных фаз следует проминимизировать энергию (1) по переменным e_2, e_3, m_1, m_2 и m_3 . В результате получаем следующие состояния рассматриваемого ферромагнетика и условия их устойчивости, полагая для определенности $b > 0, c > 0, K < 0, B > 0$ (что соответствует ориентации намагниченности вдоль кристаллографического направления [111] в кубической фазе в сплаве стехиометрического состава Ni_2MnGa):

1) кубическая парамагнитная фаза – $m_1 = m_2 = m_3 = 0, e_2 = e_3 = 0$, устойчива при $\alpha \geq 0, a \geq 0$;

2) тетрагональная парамагнитная фаза – $m_1 = m_2 = m_3 = 0, e_2 = 0, e_3 = -(b + (b^2 + 4ac)^{1/2})/2c$, устойчива при $\alpha \geq 2Bb/\sqrt{6}c, a \leq b^2/4c$,

$$a \geq b^2/4c - \left(\sqrt{6} \frac{\alpha}{4B} \sqrt{c} - \frac{b}{2\sqrt{c}} \right)^2;$$

3) кубическая ферромагнитная фаза – $e_2 = e_3 = 0, m_1 = m_2 = m_3 = m/(3)^{1/2}, m_2 = -\alpha/(\delta - 4q/3)$, где $q = |K|$, устойчива при $\alpha \leq 0, a \geq B^2/q$;

4) тетрагональная угловая ферромагнитная фаза –

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

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

устойчива при

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

$$\alpha \leq -\sqrt{6}bB(\delta - 4q/3)/4cq;$$

5) тетрагональная коллинеарная ферромагнитная фаза -

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

$$e_2 = 0, \quad ae_3 + be_3^2 + c_3^3 + \sqrt{\frac{2}{3}}Bm^2 = 0,$$

устойчива в области, ограничиваемой кривыми

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

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

и дискриминантной кривой кубического уравнения, определяющего деформацию e_3 в данной фазе.

В кубической ферромагнитной фазе 3 намагниченность $M \parallel [111]$. В угловой ферромагнитной тетрагональной фазе 4 при изменении температуры M изменяет направление от оси $[111]$ к оси $[001]$. Наконец, в тетрагональной коллинеарной фазе 5 $M \parallel [001]$. 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. Соответственно, могут реализовываться также угловые состояния, аналогичные фазе 4, намагниченность в которых изменяет направление от оси $[111]$ к осям $[100]$ и $[010]$. 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. С целью сопоставления теории с экспериментом приведем здесь фазовую диаграмму в координатах температура T - концентрация x . Для этого предположим следующую линейную зависимость температур T_M и T_C от x :

$$T_M = T_{M0} - 2b^2/(9ca_0) - B^2/(qa_0) + \kappa x, \quad T_C = T_{C0} - \gamma x, \quad (2)$$

где T_{M0} и T_{C0} - температуры мартенситного и магнитного переходов при стехиометрическом составе ($x = 0$), κ и γ - коэффициенты пропорциональности.

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

$$(1) \Leftrightarrow (2) \quad T = T_{M0} - B^2/(a_0q) + \kappa x; \quad (3)$$

$$(1) \Leftrightarrow (3) \quad T = T_{C0} - \gamma x; \quad (4)$$

$$(3) \Leftrightarrow (4) \quad T = T_{M0} + \kappa x. \quad (5)$$

Аналитические выражения для остальных линий переходов не приводятся ввиду их громоздкости. Фазовая $T - x$ -диаграмма приведена на рис. 1. Характерные точки этой диаграммы имеют следующие координаты:

$$A\{x_A = [T_{C0} + 8bB/3\sqrt{6}c\alpha_0 - T_{M0} + B^2/qa_0]/(\kappa + \gamma),$$

$$T_A = [\kappa(T_{C0} + 8bB/3\sqrt{6}c\alpha_0) + \gamma(T_{M0} - B^2/qa_0)]/(\kappa + \gamma), \};$$

$$H\{x_H = [T_{C0} - T_{M0} - 2bB(\delta - 4q/3)/\sqrt{6}qc\alpha_0]/(\kappa + \gamma),$$

$$T_H = [\kappa(T_{C0} - 2bB(\delta - 4q/3)/\sqrt{6}qc\alpha_0) + \gamma T_{M0}]/(\kappa + \gamma), \};$$

$$E\{x_E = [T_{C0} - T_{M0} + B^2/qa_0 - 4B^2/3\delta a_0]/(\kappa + \gamma),$$

$$T_E = [\kappa T_{C0} + \gamma(T_{M0} - B^2/qa_0 + 4B^2/3\delta a_0)]/(\kappa + \gamma), \}.$$

Из парамагнитной кубической фазы 1 возможны следующие фазовые переходы. По линии AB - структурный фазовый переход первого рода в тетрагональную парамагнитную фазу 2. По линии EC - изоструктурный переход второго рода в кубическую ферромагнитную фазу 3 с $M \parallel [111]$. По линии EA - магнитный и структурный переход первого рода в тетрагональную ферромагнитную фазу 5. Из тетрагональной парамагнитной фазы 2, кроме описанного 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 HH') и 5 (линия HE). Из фазы 4 имеет место изоструктурный ориентационный фазовый переход второго рода в фазу 5 (линия HK).

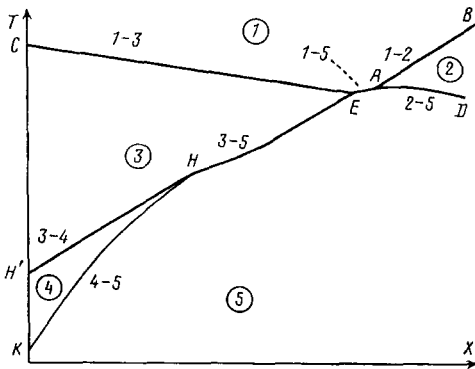


Рис.1. Фазовая диаграмма кубического ферромагнетика на плоскости (T, x) (схематически). Цифрами обозначены номера фаз. Сплошными линиями обозначены линии фазовых переходов

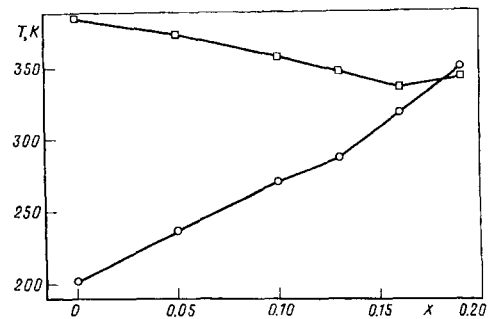


Рис.2. Экспериментальная фазовая $x - T$ -диаграмма системы сплавов $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$: \square - T_C , \circ - T_M

Экспериментальная фазовая диаграмма сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$, построенная из измерений сопротивления и магнитной восприимчивости, приведена на рис.2. Видно, что в интервале концентраций $0 < x < 0.19$ экспериментальные данные находятся в качественном согласии с рассчитанной $x - T$ -диаграммой. Так, из рис. 1 и 2 следует, что 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 тетрагональные ферромагнитные фазы 4 и 5 (отличающиеся ориентацией намагниченности относительно кристаллографических осей) возрастает с ростом концентрации.

Из фазовой диаграммы следует, что переход между кубическими парамагнитной и ферромагнитной фазами (линия EC) 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 парамагнитной фазы в мартенситную тетрагональную ферромагнитную фазу является фазовым переходом первого рода (линия EA). Этот эффект целиком обусловлен взаимодействием структурного и магнитного параметров порядка. Фазовый переход первого рода сопровождается при близких значениях T_M и T_C наличием скрытой теплоты перехода и гистерезисом на температурных зависимостях сопротивления и магнитной восприимчивости.

Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований 96-02-19755 и ISSEP 615p.

-
1. P.J.Webster, K.R.A.Ziebeck, S.L.Town, and M.S.Peak, *Phil. Mag.* **49**, 295 (1984).
 2. A.N.Vasil'ev, A.R.Keiper, V.V.Kokorin et al., *Int. J. Appl. Electromag. Mater.* **5**, 163 (1994).
 3. M.A.Fradkin, *Phys. Rev. B.* **50**, 16326 (1994).
 4. Ю.М.Гуфан, *Структурные фазовые переходы*, М.: Наука, 1982.
 5. Ю.А.Изюмов, В.Н.Сыромятников, *Фазовые переходы и симметрия кристаллов*, М.: Наука, 1984.