

PACS: 64.70.Kb, 75.50.Cc

Л.С. Метлов^{1,2}, В.В. Коледов³, В.Г. Шавров³

МАГНИТОСТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СПЛАВАХ ГЕЙСЛЕРА

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

²Донецкий национальный университет

³Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 29 ноября 2017 года

Проведен анализ особенностей структурной части свободной энергии в широком температурном интервале, включающем интервал лабильности. Установлено, что межмартенситные потенциальные барьеры значительно выше барьеров, разделяющих аустенитный и мартенситные минимумы, вследствие чего переходы между мартенситными состояниями осуществляются не напрямую, а опосредованно через аустенитное состояние. Некоторое нарушение кубической симметрии в случае нестехиометрических сплавов может снимать энергетическое вырождение, что будет приводить к двух- или даже трехкритическому мартенситному переходу.

Ключевые слова: структурные фазовые переходы, температура Кюри, температура мартенситного перехода, сплавы Гейслера, параметры порядка, интервал лабильности

1. Введение

Сплавы Гейслера, сочетающие магнитные свойства с эффектом памяти формы (ЭПФ), являются объектом пристального внимания в связи с перспективами их практического применения [1–5]. Высокая чувствительность этих сплавов к магнитному полю позволяет более разнообразно управлять ЭПФ, осуществляя последний без нагрева за счет инициирования структурного фазового перехода магнитным полем [6,7]. Особенно высока ценность материалов такого класса в случаях, когда совпадают критические точки магнитного и структурного фазовых переходов.

Для сплава Гейслера чисто стехиометрического состава Ni_2MnGa критические точки магнитного (~ 400 К) и мартенситного (~ 200 К) переходов существенно различаются. Однако отклонение от стехиометрического состава $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ приводит к сближению указанных точек [4,5,8]. Наряду с этим отклонение от стехиометрического состава вызывает нарушение строгой кубической симметрии и формирование модулированных мартенситных

фаз. Процентное соотношение чисто тетрагональных и различного типа модулированных фаз зависит как от степени отклонения от стехиометрического состава x , так и от равномерности распределения измененных ячеек в объеме образца [9].

Целью настоящей статьи является анализ: особенностей потенциального рельефа свободной энергии на широком температурном интервале, включая интервал лабильности, и изменений этих особенностей при отклонении от строгой кубической симметрии (например, в связи с отклонением состава сплава от стехиометрического), а также спонтанных (флуктуационных) переходов между различными мартенситными минимумами.

2. Особенности рельефа свободной энергии

Для сплавов Гейслера свободная энергия представляет собой сумму структурного, магнитного и смешанного вкладов [4]:

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

где m_1, m_2, m_3 и m – соответственно компоненты и модуль вектора намагниченности; e_2, e_3 – соответственно сдвиговая и дилатансионная составляющие деформации, которые связаны с тензором деформации:

$$e_2 = (e_{xx} - e_{yy})/\sqrt{2}, \quad e_3 = (2e_{zz} - e_{xx} - e_{yy})/\sqrt{3}. \quad (2)$$

Деформация в данном случае является вторичным структурным параметром. Поскольку независимые переменные задачи безразмерны, все коэффициенты в выражении (1) имеют одинаковую очевидную размерность. Смешанные члены в (1) представляют собой инварианты кубической симметрии и отвечают за взаимодействие между структурными и магнитными параметрами порядка.

Температурная зависимость осуществляется через коэффициенты при вторых степенях структурного и магнитного параметров порядка

$$a = a_0(T - T_M), \quad \alpha = \alpha_0(T - T_C), \quad (3)$$

где a_0, α_0 – некоторые новые постоянные, T_M – критическая температура мартенситного перехода, T_C – температура Кюри. Поскольку термодинамический потенциал (1) содержит кубический член по структурному параметру порядка, мартенситный фазовый переход будет первого рода, а вторая температура интервала лабильности будет выражаться через температуру T_M и

параметры модели. Для парамагнитного состояния $m = 0$ это выражение имеет вид

$$T_A = T_M + \frac{b^2}{4a_0c}. \quad (4)$$

Ширина интервала лабильности пропорциональна квадрату постоянной b . Для материалов с ЭПФ характерна узкая ширина гистерезиса, из чего следуют небольшие значения структурных параметров порядка после окончательного перехода в мартенситную фазу. С этим связаны малые и, как результат, когерентные смещения атомов (микроскопический параметр порядка), что предопределяет саму возможность ЭПФ. При выбранных для расчетов параметрах модели $T = 150$ К, $b = 0.3$, $a_0 = 0.005$, $c = 1$ интервал лабильности равен 6 К, и соответственно $T_A = 156$ К.

Структурная часть свободной энергии относительно параметров порядка e_2 и e_3 при температурах ниже температуры абсолютной устойчивости аустенитной фазы T_A имеет симметричное расположение минимумов, для одного из которых $e_2 = 0$, а для двух других имеет ненулевые значения с противоположными знаками (рис. 1, *a–e*). Все три минимума физически эквивалентны и соответствуют трем мартенситным состояниям с укорочением сторон куба элементарной ячейки по направлениям соответственно $(1,0,0)$, $(0,1,0)$ и $(0,0,1)$.

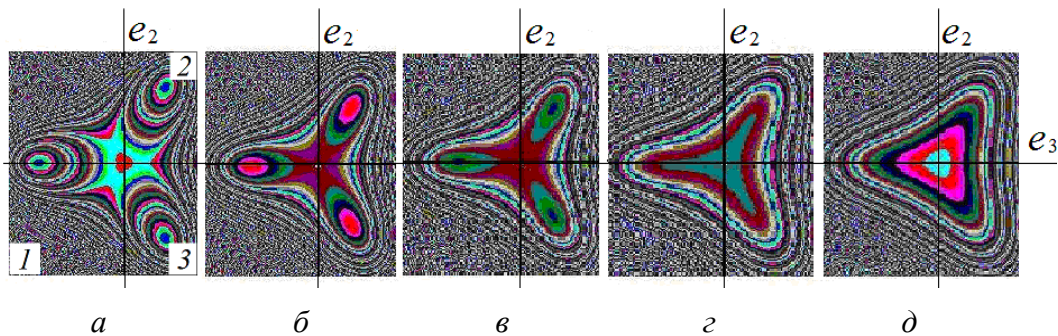


Рис. 1. Рельеф структурной части свободной энергии при температурах, К: $a - T = 140$; $b - T = T_M = 150$; $в - T = 153$; $г - T = T_A = 156$; $д - T = 160$. На изображении *a* цифры 1, 2, 3 – номера минимумов свободной энергии

Каждому из трех минимумов соответствует определенное сокращение одной из трех сторон куба элементарной ячейки. Разные структурные домены сформированы одним из трех минимумов термодинамического потенциала и отличаются лишь направлением, в котором произошло сокращение (смещение) одной из сторон куба. Другими словами, граница между различными структурными доменами является типичной двойниковой границей.

Из рис. 1 и 2, *a* видно, что рельеф свободной энергии на всем температурном интервале представляет собой три долины, симметрично сходящиеся к центру плоскости e_3-e_2 . При температуре T_A (рис. 1, *г* и 2, *б*) долины перегородиваются потенциальным барьером, и формируются мартенситные мини-

мумы. По этой причине в момент зарождения мартенситных минимумов в точке T_A потенциальный барьер, разделяющий их между собой, будет изначально высоким (рис. 2), что затрудняет прямые спонтанные переходы между мартенситными состояниями. Системе легче вначале перескочить из одной из трех мартенситных фаз в аустенитную (потенциальный барьер для такого перехода не высокий, см. рис. 2,б), а уже оттуда перейти в какую-то другую мартенситную фазу. Элементарная ячейка не может сразу перейти от одного типа мартенситного искажения к другому, для перехода ей необходимо вначале восстановить кубическую симметрию и только потом – исказиться в другом направлении.

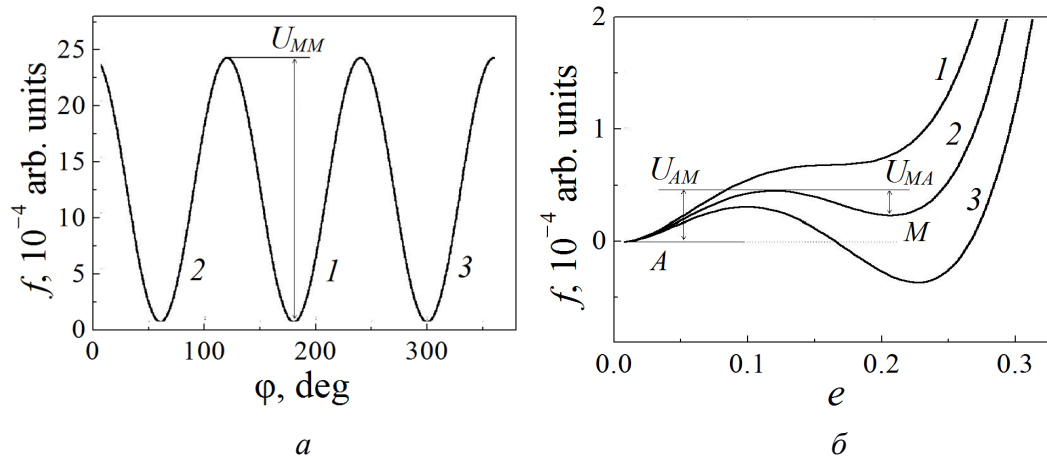


Рис. 2. Графики структурной части свободной энергии: *a* – по контуру вокруг центра плоскости e_2 – e_3 при $T = T_A - 0.5$ К (цифры 1, 2, 3 соответствуют номерам минимумов на рис. 1,а); *б* – по радиусу в направлении минимума 2 (см. рис. 1) при температурах T_A (1), $T_A - 0.5$ К (2) и $T_A - 1$ К (3)

Согласно рис. 2,б мартенситные минимумы M в момент зарождения расположены выше аустенитного минимума A . При некоторой температуре эти минимумы имеют одинаковую глубину, и в такой ситуации возможны равновероятные спонтанные переходы из минимума типа A в минимум типа M , и наоборот. Пример подобных спонтанных переходов во времени при температуре $T = T_A - 1$ К приведен на рис. 3.

Для описания флуктуационных переходов и кинетики фазового перехода использовались уравнения типа Ланжевена

$$\frac{\partial \eta_k}{\partial t} = \gamma_k \frac{\partial \Phi}{\partial \eta_k} + f_k(t), \quad (5)$$

полученные путем добавления случайных источников $f_k(t)$ в уравнения типа Ландау–Халатникова для каждого вида параметра порядка $\eta = e_2, e_3, m_1, m_2, m_3$. Случайные источники $f_k(t)$, моделирующие тепловые флуктуации, задаются в форме «белого шума».

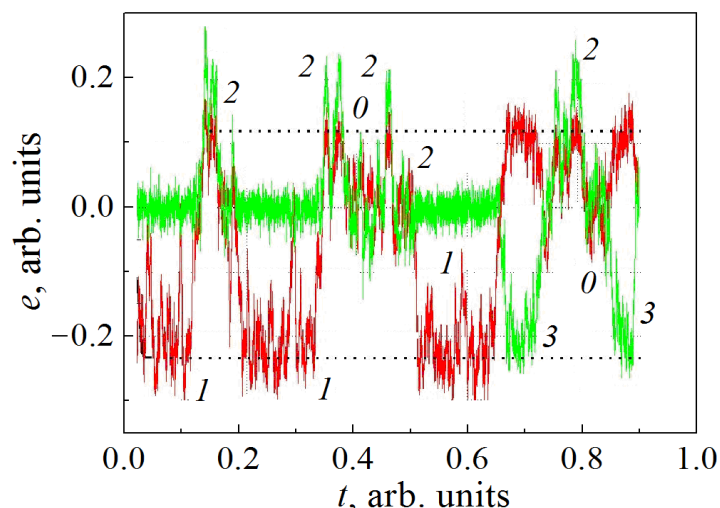


Рис. 3. Спонтанные (флуктуационные) переходы между различными минимумами свободной энергии при $T = 155$ К. Цифрами 1–3 обозначены состояния, которые соответствуют нумерации минимумов свободной энергии на рис. 1, нулем – аустенитное состояние

3. Отклонение от кубической симметрии

Точная симметрия, однако, выполняется только в случае точного стехиометрического состава сплава Гейслера. Для сплавов с переменным составом возможны отклонения от кубической симметрии, и симметрия в расположении минимумов на рис. 1 может нарушиться. Предположим, что нарушение симметрии заключается в том, что коэффициент a в выражении свободной энергии (1) разный для переменных e_2 и e_3 . Для большего эффекта положим, что, в частности, для переменной e_2 $a = 0$. В этом случае равноправность минимума 1, с одной стороны, и минимумов 2 и 3 – с другой, не соблюдается, хотя симметрия в расположении минимумов 2 и 3 остается (рис. 4).

Температурная динамика этих минимумов такова, что минимумы 2 и 3 появляются при более высокой температуре. Поэтому, когда они появляются, минимум 1 еще не существует, и система вынуждена выбирать между двумя первыми минимумами, т.е. при охлаждении система может спонтанно попасть в одну из потенциальных ям 2 или 3. При дальнейшем охлаждении система перейдет в более глубокий минимум 1, что будет протекать по сценарию фазового перехода.

Таким образом, в случае энергетического вырождения вместо одного будут иметь место два последовательных фазовых перехода.

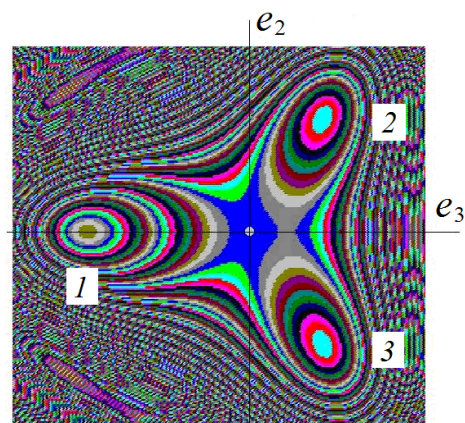


Рис. 4. Рельеф структурной части свободной энергии

Деформация материала при температурах ниже температуры первого фазового перехода переводит невыгодно ориентированные области согласно внешней нагрузке в одно из двух указанных выше состояний, двойниковые границы при этом исчезают или их количество существенно сокращается. Переход материала в аустенитную область при нагреве вызывает восстановление его структуры и, как следствие, его формы. Повторное охлаждение с переходом в область мартенситного состояния снова приводит к формированию двойниковой структуры без нарушения восстановленной формы.

4. Кинетика мартенситного перехода

При охлаждении с некоторой постоянной скоростью из области температур выше обеих критических температур в случае стехиометрического сплава система попадает в одно из мартенситных состояний (рис. 5). При этом имеет место кинетическая задержка перехода – система выходит на равно-

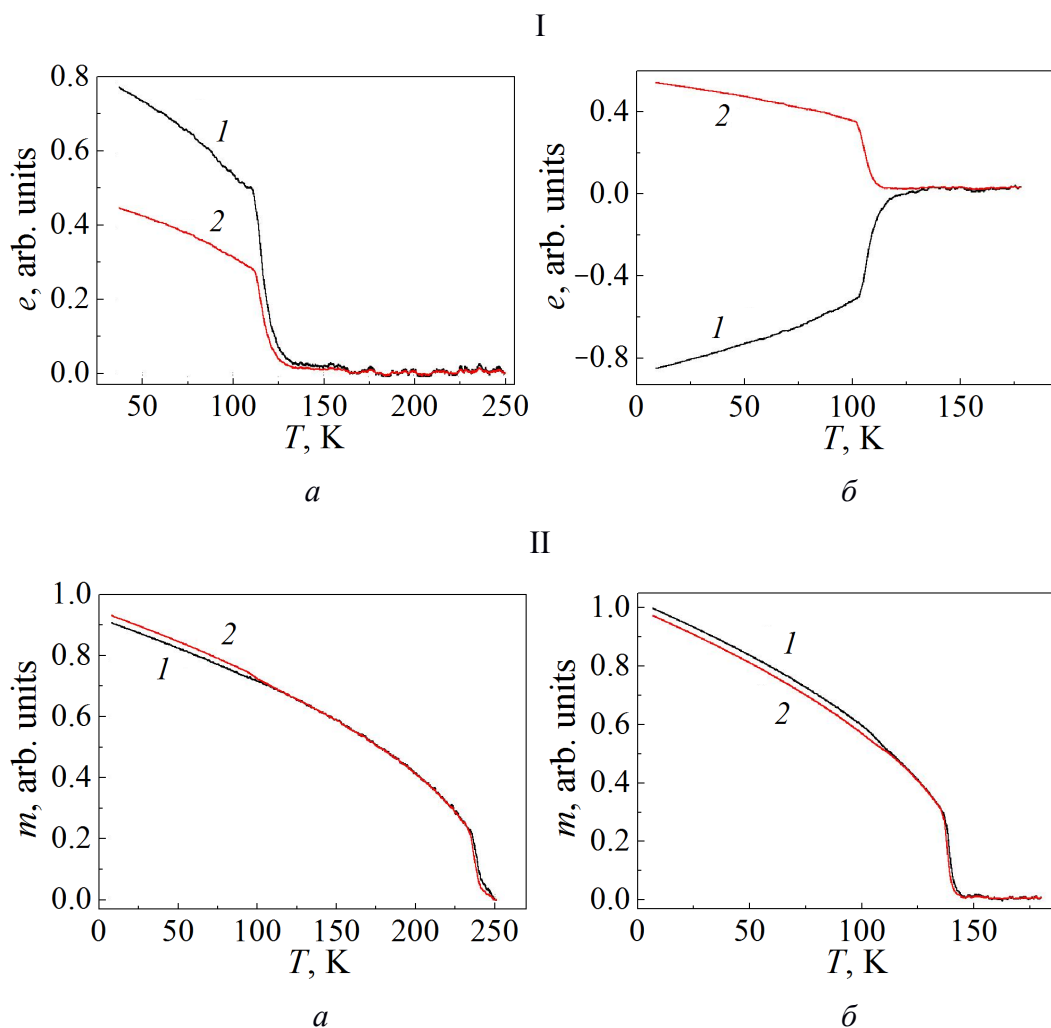


Рис. 5. Температурные зависимости структурных (I) и магнитных (II) параметров порядка для случаев $T_C > T_M$ (a) и $T_C = T_M$ (б): 1 – для e_2 (I) и m_1 (II), 2 – для e_3 (I) и m_2 (II)

весное значение не сразу в точке $T_M = 150$ К, а немного позже. Магнитные параметры порядка имеют более высокие кинетические коэффициенты, поэтому их время задержки в случае $T_C > T_M$ меньше задержки структурных параметров порядка (рис. 5, II, б). Отметим, что ввиду постоянства скорости охлаждения кинетические кривые на рис. 5 удобнее строить не по временной зависимости, а по температурной, поскольку сразу видно, насколько в данный момент текущая температура отстоит от критических точек.

При совпадении критических температур T_C и T_M эта задержка возрастает (рис. 5, II, а), магнитные параметры порядка подстраиваются под структурные. Все магнитные параметры порядка (компоненты намагниченности) при температурах ниже T_C имеют практически одинаковую величину, что свидетельствует о том, что главная диагональ куба является осью легчайшего намагничивания. В мартенситной фазе, где чистая кубическая симметрия нарушается, одна из компонент намагниченности немного отличается от двух других (третья компонента в силу наложения не изображена). Другими словами, ось легчайшего намагничивания направлена по диагонали параллелепипеда, в который превратился куб после искажения.

Совпадение температур структурного и магнитного фазовых переходов приводит к обострению чувствительности системы, что создает предпосылки для регулирования процесса восстановления ЭПФ с помощью магнитных, электромагнитных или ультразвуковых (в качестве регулярных «флуктуаций») внешних воздействий.

5. Заключение

Вследствие того, что межмартенситные потенциальные барьеры значительно превышают барьеры, разделяющие аустенитный и мартенситные минимумы, переходы между мартенситными состояниями осуществляются не напрямую, а опосредованно через промежуточное аустенитное состояние. Системе более выгодно вначале восстановить кубическую симметрию, а лишь потом перейти в одно из трех мартенситных состояний.

Снятие энергетического вырождения в нестехиометрических сплавах за счет некоторого искажения кубической симметрии может приводить к двух- или даже трехкритическому мартенситному переходу.

1. *V.A. Chernenko, E. Cesari, V.V. Kokorin, I.N. Vitenko*, Scripta Metall. Mater. **33**, 1239 (1995).
2. *A. Zheludev, S.M. Shapiro, P. Wochner, L.E. Tanner*, Phys. Rev. **B54**, 15045 (1996).
3. *А.Д. Божко, А.Н. Васильев, В.В. Ховайло, И.Е. Дикштейн, В.В. Коледов, С.М. Селецкий, А.А. Тулайкова, А.А. Черечукин, В.Г. Шавров*, ЖЭТФ **115**, 1740 (1999).
4. *A.N. Vasil'ev, A.D. Bozhko, V.V. Khovailo, I.E. Dikshtein, V.G. Shavrov, V.D. Buchelnikov, M. Matsumoto, S. Suzuki, T. Takagi, J. Tani*, Phys. Rev. **B59**, 1113 (1999).
5. *В.Г. Пушкин, Н.И. Коуров, А.В. Королев, Е.Б. Марченкова, Н.Н. Куранова, Е.С. Белослудцева*, ФТТ **57**, 43 (2015).

6. J.A. Monroe, I. Karaman, B. Basaran, W. Ito, R.Y. Umetsu, R. Kainuma, K. Koyama, Y.I. Chumlyakov, Acta Mater. **60**, 6883 (2012).
7. Д.С. Кучин, В.В. Коледов, Ю.С. Кошкидько, К. Рогатский, Я. Цвик, в сб. тр. Междун. конф. «Фазовые переходы и нелинейные явления в конденсированных средах», 6–9 сентября 2017 г., Махачкала, с. 145–148.
8. V.V. Khovaylo, V.D. Buchelnikov, R. Kainuma, V.V. Koledov, M. Ohtsuka, V.G. Shavrov, T. Takagi, S.V. Taskaev, A.N. Vasiliev, Phys. Rev. **B72**, 224408 (2005).
9. Е.С. Белослудцева, Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук, Ин-т физики металлов УрО РАН, Екатеринбург (2017).

L.S. Metlov, V.V. Koledov, V.G. Shavrov

MAGNETIC STRUCTURE PHASE TRANSITIONS IN HEUSLER ALLOYS

An analysis of specific features of the structural part offer energy is carried out in a wide temperature range including the area of lability. It is found that intermartensite potential barriers are much higher of those separating austenitic and martensitic minima. That is the reason why the transitions between the martensitic states are realized indirectly with passing the austenitic state. In the case of non-stoichiometric alloys, some distortion of the cubic symmetry can remove the energy degeneration. The result can be a bicritical or even tricritical martensitic transition.

Keywords: structural phase transitions, Curie temperature, martensitic transition temperature, Heusler alloys, order parameters, lability interval

Fig. 1. Relief of the structural part of free energy at varied temperature, K: $a - T = 140$; $b - T = T_M = 150$; $c - T = 153$; $d - T = T_A = 156$; $e - T = 160$. Image a , numbers 1, 2, 3 are the numbers of the free energy minima

Fig. 2. Structural part of free energy: a – along the circuit around the center of the plain e_2 – e_3 at $T = T_A - 0.5$ K (numbers 1, 2, 3 correspond to the numbers of the minima in Fig. 1, a); b – along the radius directed to minimum 2 (see Fig. 1) at the temperature T_A (1), $T_A - 0.5$ K (2) and $T_A - 1$ K (3)

Fig. 3. Spontaneous (fluctuation) transitions between different minima of the free energy at $T = 155$ K. Numbers 1–3 mark the states corresponding to the minima of free energy in Fig. 1, zero marks the austenitic state

Fig. 4. Relief of the structural part of free energy

Fig. 5. Temperature dependences of structural (I) and magnetic (II) order parameters in the case of $T_C > T_M$ (a) and $T_C = T_M$ (b): 1 – for e_2 (I) and m_1 (II), 2 – for e_3 (I) and m_2 (II)