

# ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ФЕРРОМАГНИТНЫХ СПЛАВАХ $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ ПРИ УЧЕТЕ МОДУЛЯЦИОННОГО ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА

*В. Д. Бучельников\*, А. Т. Заяк*

*Челябинский государственный университет  
454021, Челябинск, Россия*

*А. Н. Васильев, Д. Л. Далидович*

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

*В. Г. Шавров\*\**

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

*Т. Такаги, В. В. Ховайло*

*Институт гидродинамики, Университет Тохоку  
980-8577, Сендай, Япония*

Поступила в редакцию 12 октября 2000 г.

Из измерений температурных зависимостей сопротивления восстановлена фазовая диаграмма ферромагнитных сплавов  $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ , из которой следует, что при малых  $x$  структурным переходам из кубической в тетрагональную фазу предшествуют структурные превращения в кубической фазе. В рамках феноменологической теории фазовых переходов Ландау исследованы фазовые диаграммы структурных и магнитных фазовых переходов в этих сплавах при учете модуляционного параметра порядка. Показано, что наряду с мартенситными превращениями могут иметь место предмартенситные и послемартенситные фазовые переходы, связанные с появлением модулированной структуры. Деформационный и модуляционный параметры порядка через взаимодействие с магнитным параметром порядка оказывают существенное влияние на магнитные фазовые переходы.

PACS: 75.40.-s, 76.50.+g

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Ферромагнитные сплавы Гейслера  $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$  вызывают особый интерес в связи с обнаружением в них эффекта гигантской магнитострикции, достигающей рекордных значений вплоть до 6% [1]. Такая магнитострикция обязана перестройке связанных между собой магнитных и структурных доменов, что обуславливает интерес к получению дополнительной информации о происходящих в этих сплавах фазовых превраще-

ниях. Особый интерес вызывают так называемые «мартенситные превращения» — структурные фазовые переходы первого рода из исходной высокосимметричной фазы в низкосимметричную фазу, существующую при низких температурах [2]. При описании мартенситных превращений в рамках феноменологической теории Ландау главными параметрами порядка являются компоненты тензора деформаций. В этом случае мартенситные превращения описываются с помощью плотности свободной упругой энергии с учетом ангармонизма (собственный фазовый переход) [3]. Если мартенситные превращения происходят в ферромагнитной

\*E-mail: buche@cgu.chel.su

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

матрице, то благодаря существующему в ферромагнетиках магнитоупругому взаимодействию они могут сопровождаться изменениями в магнитной подсистеме. В результате мартенситные превращения вызывают в ферромагнетике магнитные фазовые переходы.

Ферромагнитные сплавы Гейслера  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  при высоких температурах имеют кубическую структуру точечной группы симметрии  $O_h$ . С понижением температуры в них происходят фазовые переходы в тетрагональную структуру [4]. Мартенситные фазовые превращения и связанные с ними магнитные фазовые переходы в  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  в рамках теории Ландау подробно исследованы в работах [5–12].

В настоящее время надежно установлено, что мартенситные переходы могут сопровождаться появлением промежуточной модулированной фазы, характеризующейся набором волновых векторов  $\mathbf{q}_i$  [13]. В эксперименте наличие промежуточной фазы проявляется в виде смягчения соответствующих фононных мод [13, 14]. Эксперименты показывают, что в  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  переход из исходной структуры в модулированную фазу является фазовым переходом первого рода [15], но с существенно меньшим скачком теплоемкости и параметров порядка, чем у самого мартенситного превращения. В работах [14, 16] было показано, что структурный фазовый переход в модулированную фазу можно описывать в рамках теории Ландау с помощью свободной энергии, включающей в себя упругую энергию с учетом ангармонизма, членов, описывающих модулированную структуру, а также слагаемых, ответственных за взаимодействие тетрагональных деформаций с модуляционным параметром порядка. В этом случае тетрагональные деформации являются вторичными параметрами порядка, связанными с главными параметрами порядка, описывающими модулированную структуру. Деформации появляются одновременно с модуляцией в точке структурного перехода в модулированную фазу. Величина этих деформаций определяется величиной их коэффициента связи с модуляционным параметром порядка.

Среди большого количества твердых тел, в которых наблюдаются как мартенситные фазовые переходы без появления модулированной структуры, так и переходы с образованием промежуточной модулированной структуры, сплавы  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  занимают особое место. Рентгеновские эксперименты показывают, что низкотемпературная мартенситная фаза этих сплавов содержит как сильные тетраго-

нальные искажения решетки ( $c/a \approx 0.94$ ), так и модуляцию тетрагональной структуры с вектором поляризации, параллельным оси  $[1\bar{1}0]$ , и волновым вектором, направленным вдоль оси  $[110]$  [17, 18]. Первые исследования, проведенные в работе [17], обнаружили только одну точку ( $T = 202$  К) перехода в мартенситную фазу с модуляцией и тетрагональными искажениями. В более поздних экспериментах [19] были найдены две различные точки фазовых переходов. Первый переход, наблюдаемый при более высокой температуре, является переходом из симметричной кубической структуры в модулированную структуру с упомянутыми выше волновым вектором и вектором поляризации. Эта промежуточная фаза, названная в работе [19] «предмартенситной», имеет величину вектора модуляции, равную  $1/3$ . Она представляет собой приблизительно кубическую структуру и сопровождается появлением малых тетрагональных деформаций. Вторым фазовым переходом — это переход из промежуточной модулированной структуры в действительно мартенситную фазу, имеющую большие тетрагональные искажения так же, как и модуляцию. Таким образом, необходимо обобщить феноменологический подход [2, 5–12, 14, 16] так, чтобы он мог описывать два следующих друг за другом фазовых перехода.

Другая причина, по которой  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  привлекает большое внимание, состоит в том, что структурные фазовые переходы в нем происходят в ферромагнитной матрице. Оказывается, структурные изменения влияют не только на направление вектора намагниченности, но и на его модуль [5, 9, 11, 12]. Имеются эксперименты, показывающие рост величины намагниченности при переходе в модулированную фазу [20]. Необходимо учесть и этот факт при феноменологическом описании.

Реальная магнитная структура тетрагональной фазы в  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  до сих пор в полной мере экспериментально не исследована. Известно только из измерений магнитной восприимчивости, что структурный переход в тетрагональную фазу сопровождается появлением сильной магнитной анизотропии [4]. В [21] построена феноменологическая модель неоднородной мартенситной структуры, которая появляется в сплаве  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  ниже температуры мартенситного перехода, и получены выражения для оценки статической магнитной восприимчивости и намагниченности мартенсита.

Недавно появилась теоретическая работа [22], посвященная моделированию предмартенситного фазового перехода в  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  методом Монте-Карло. Авторы [22] делают вывод о том, что предмартенсит-

ные эффекты являются результатом магнитоупругой связи между магнитной подсистемой и фононной модой, испытывающей смягчение при образовании модуляционного упорядочения. Предмартенситный переход происходит в том случае, когда данное магнитоупругое взаимодействие достаточно велико. Этот результат говорит о том, что при построении феноменологической теории следует учитывать указанное взаимодействие. Полученная в [22] предмартенситная фаза не содержит тетрагональных деформаций. Тетрагональные деформации действительно не наблюдались в предмартенситной фазе [13], но это может быть связано с их очень малой величиной. Поэтому теоретическое рассмотрение тетрагональных деформаций, вызванных модуляционным упорядочением, становится необходимым. Эффекты, возникающие, например, в магнитной подсистеме, сопутствующие этим малым тетрагональным искажениям в предмартенситной фазе, позволили бы выявить наличие самих деформаций, если они имеют место.

Экспериментальные исследования, представленные в работах [11, 12], позволили установить композиционные зависимости температур магнитного и мартенситного фазовых переходов в сплавах  $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$  при  $0 \leq x \leq 0.2$ . Оказалось, что с увеличением содержания Ni за счет Mn температура структурного перехода повышается, а температура магнитного перехода уменьшается, так что в интервале  $0.17 \leq x \leq 0.19$  эти две температуры совпадают. Композиционные зависимости, определенные из измерений сопротивления, магнитной восприимчивости и теплоемкости, совпадают между собой в пределах точности экспериментальных методик, что позволяет, в принципе, использовать любой из этих подходов для дальнейшего уточнения фазовой диаграммы сплавов  $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ .

В настоящей работе фазовая диаграмма сплавов  $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$  в интервале  $0 \leq x \leq 0.09$  изучена с помощью измерений сопротивления поликристаллических образцов. На температурных зависимостях исследованных образцов наряду с особенностями, обусловленными структурным и магнитным фазовым переходами, наблюдались также аномалии, указывающие на существование предмартенситных превращений. Для объяснения полученных результатов феноменологическая теория фазовых переходов Ландау, учитывающая взаимодействия между магнитным, деформационным и модуляционным параметрами порядка, развита на случай кубических ферромагнетиков. Показано, что в  $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$  наравне с мартенситными превращениями могут иметь место

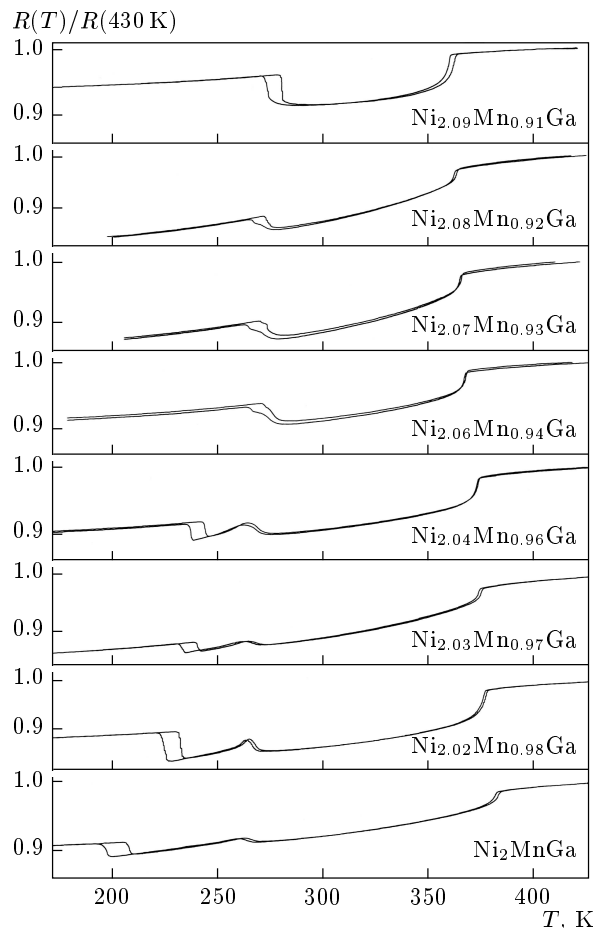


Рис. 1. Температурные зависимости сопротивления поликристаллов  $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$

так называемые предмартенситные и послемартенситные фазовые переходы, связанные с появлением модулированной структуры. Деформационный и модуляционный параметры порядка через взаимодействие с магнитным параметром порядка вызывают в ферромагнетике магнитные фазовые переходы. Последний факт приводит к существенному разнообразию возможных магнитных состояний в кристалле.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Поликристаллы указанных выше составов выплавлялись методом дуговой плавки в атмосфере аргона из компонентов высокой чистоты. Из массивных поликристаллов образцы для проведения транспортных измерений вырезались электроискровым методом и к ним приваривались токовые и потенциальные контакты. Для устранения термоэдс измерения в широком температурном интервале проводились по четырехконтактной схеме на переменном

токе с частотой  $f \sim 1$  кГц, а регистрация результатов осуществлялась с помощью фазочувствительного детектирования. Температура измерялась платиновым термометром сопротивления, который находился на расстоянии около 0.15 см от образца.

Температурные зависимости сопротивления поликристаллов  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  ( $0 \leq x \leq 0.09$ ) представлены на рис. 1. В образце стехиометрического состава  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  в точке Кюри при  $T_C \approx 380$  К на зависимости  $R(T)$  наблюдается ступенька, характерная для фазовых переходов второго рода и обязанная уменьшению рассеяния носителей заряда на магнитных флуктуациях. С дальнейшим понижением температуры сопротивление демонстрирует металлический ход, однако при  $T_P \approx 260$  К наблюдается пик, а при  $T_M \approx 200$  К вновь наблюдается ступенька. Аномалия при  $T_M$  имеет четко выраженный гистерезис, характерный для фазовых переходов первого рода. Известно [17], что при этой температуре происходит переход из кубической в тетрагональную фазу. Аномалия при  $T_P$  отвечает, по-видимому, предмартенситному превращению в кубической фазе, когда в кристалле появляется статическая волна модуляции [19]. Определить из приведенных измерений, является ли аномалия при  $T_P$  отражением фазового перехода первого или второго рода, затруднительно, поскольку между температурами образца и термометра имеется небольшое запаздывание. С увеличением  $x$ , в соответствии с результатами предыдущих исследований [11, 12], температура Кюри монотонно уменьшается, а температура структурного перехода растет (рис. 2). Температура предмартенситного превращения в исследованных образцах почти не зависит от концентрации и при  $x \approx 0.07-0.09$  совпадает с температурой структурного перехода.

### 3. ТЕОРИЯ

Наблюдаемая последовательность фазовых переходов в сплавах  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  может быть описана теорией Ландау для структурных фазовых переходов в кубическом кристалле, в котором при низких температурах осуществляется как модулированное, так и тетрагональное состояния. Искажения кубической решетки при структурных переходах описываются однородными деформациями, записанными в виде линейных комбинаций компонент тензора деформаций  $e_{ii}$  [2]

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

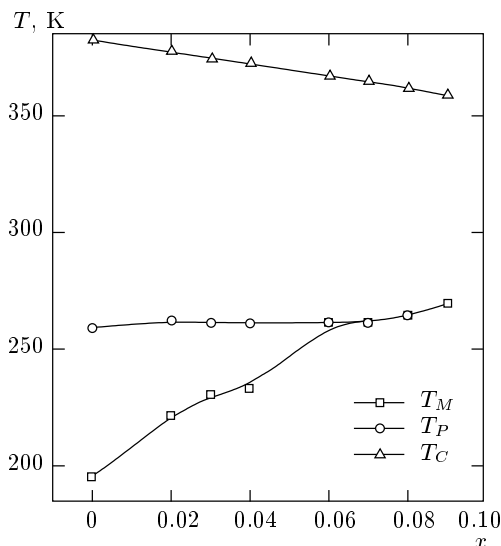


Рис. 2. Фазовая  $T$ - $x$ -диаграмма сплавов  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  при  $0 \leq x \leq 0.09$  (эксперимент)

Деформация  $e_1$ , соответствующая изменению объема, не нарушает симметрию решетки. Нарушение симметрии имеет место благодаря деформациям  $e_2$  и  $e_3$ , ответственным за переход решетки из кубической фазы в тетрагональную. Данный переход сопровождается смягчением комбинации упругих модулей  $C_{11} - C_{12}$ . Полное выражение для плотности свободной энергии должно также содержать деформации  $e_4 = e_{xy}$ ,  $e_5 = e_{yz}$ ,  $e_6 = e_{zx}$ , которые приводят к искажению элементарной ячейки до более низкой симметрии, чем тетрагональная.

Для описания в кристалле акустических фононных мод типа  $(1/3, 1/3, 0)$  необходимо отметить, что существует шесть различных направлений волнового вектора модуляции. Они могут быть записаны как

$$\mathbf{k}_1 = \zeta(1, 1, 0), \quad \mathbf{k}_2 = \zeta(0, 1, 1), \quad \mathbf{k}_3 = \zeta(1, 0, 1),$$

$$\mathbf{k}_4 = \zeta(1, \bar{1}, 0), \quad \mathbf{k}_5 = \zeta(0, 1, \bar{1}), \quad \mathbf{k}_6 = \zeta(\bar{1}, 1, 0),$$

где  $\zeta = 1/3$ . В связи с этим, как правило, должен существовать параметр порядка, который содержит двенадцать компонент (шесть амплитуд и шесть фаз):  $\psi_1 \dots \psi_6, \varphi_1 \dots \varphi_6$ , где

$$\psi_j = |\psi_j| \exp(i\varphi_j).$$

Смещения атомов, соответствующие каждому из этих параметров порядка, имеют вид

$$\mathbf{u}_j(\mathbf{r}) = |\psi_j| \mathbf{p}_j \sin(\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r} + \varphi_j),$$

где  $\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_6$  — единичные векторы поляризации, направленные соответственно вдоль осей  $[\bar{1}, 1, 0]$ ,  $[0, \bar{1}, 1]$ ,  $[1, 0, \bar{1}]$ ,  $[1, 1, 0]$ ,  $[0, 1, 1]$ ,  $[1, 0, 1]$ . Полное выражение для плотности свободной энергии должно быть инвариантно по отношению к пространственным преобразованиям точечной группы симметрии  $O_h$ . Оно состоит из слагаемых трех типов:

$$F = F_e(e_j) + F_\psi(\psi_i) + F_{e\psi}(e_j, \psi_i). \quad (2)$$

Здесь  $F_e(e_j)$  — плотность упругой энергии, содержащая члены, ответственные за ангармонизм упругой подсистемы по отношению к параметру порядка  $(e_2, e_3)$ . Она имеет вид [2]

$$F_e(e_j) = \frac{1}{2}a(e_2^2 + e_3^2) + \frac{1}{3}be_3(e_3^2 - 3e_2^2) + \frac{1}{4}c(e_2^2 + e_3^2)^2 + \frac{1}{2}(C_{11} + 2C_{12})e_1^2 + \frac{1}{2}C_{44}(e_4^2 + e_5^2 + e_6^2), \quad (3)$$

где коэффициенты  $a$ ,  $b$  и  $c$  являются линейными комбинациями компонент модулей упругости соответственно второго, третьего и четвертого порядков:

$$a = C_{11} - C_{12}, \quad b = \frac{1}{6\sqrt{6}}(C_{111} - 3C_{112} + 2C_{123}), \quad (4)$$

$$c = \frac{1}{48}(C_{1111} + 6C_{1112} - 3C_{1122} - 8C_{1123}).$$

Поскольку выражение (3) содержит слагаемые третьего порядка, фазовый переход по параметру порядка  $(e_2, e_3)$  является переходом первого рода. При подходе к точке структурного перехода в тетрагональную фазу упругий модуль  $a = C_{11} - C_{12}$  стремится к нулю, и вблизи точки перехода ( $T \rightarrow T_M$ ) его можно записать в виде

$$a = a_0(T - T_M)/T_M,$$

где  $T_M$  — температура мартенситного перехода.

Полное выражение для  $F_\psi(\psi_i)$  приведено в работах [16, 23]. Здесь мы рассмотрим простейший вариант модуляции, учитывающий лишь одну фононную моду  $1/3(1, 1, 0)$ . Она описывается параметром порядка  $\psi = |\psi| \exp(i\varphi)$  (индекс опущен для простоты записи), что позволяет записать выражение для плотности модуляционной части свободной энергии в виде

$$F_\psi(\psi) = \frac{1}{2}A|\psi|^2 + \frac{1}{4}B|\psi|^4 + \frac{1}{6}C_0|\psi|^6 + \frac{1}{6}C_1[\psi^6 + (\psi^*)^6]. \quad (5)$$

Последнее слагаемое в этой формуле минимизируется по отношению к фазе:

$$[\psi^6 + (\psi^*)^6] = |\psi|^6(\exp(-i6\varphi) + \exp(i6\varphi)) = 2|\psi|^6 \cos(6\varphi).$$

Минимум энергии (5) реализуется при  $\varphi = \pm\pi/6, \pm\pi/2, \pm 5\pi/6$ , если  $C_1 > 0$ , и при  $\varphi = 0, \pm\pi/3, \pm 2\pi/3, \pi$ , если  $C_1 < 0$ . В выражении (5) переобозначим  $C' = C_0 - |C_1|$  и для устойчивости положим, что  $C' > 0$ . Параметр  $A$  зависит от  $T$  и вблизи температуры перехода в модулированное состояние ( $T \rightarrow T_P$ ) может быть представлен в виде

$$A = A_0(T - T_P)/T_P.$$

Энергия  $F_{e\psi}$ , связывающая деформации  $e_i$  с параметром порядка, описывающим модуляцию, должна иметь форму, инвариантную относительно всех операций симметрии, связанных с  $e_i$  и  $\psi_j$ . С учетом лишь одной фононной моды  $1/3(1, 1, 0)F_{e\psi}$  имеет вид

$$F_{e\psi}(\psi, e_i) = \left( \frac{1}{\sqrt{3}}D_1e_1 + \frac{2}{\sqrt{6}}D_2e_3 + D_3e_4 \right) |\psi|^2. \quad (6)$$

Выражения (3), (5) и (6) полностью определяют плотность свободной энергии кубического кристалла и позволяют описать фазовые переходы из кубической фазы в модулированную и тетрагональную фазы.

Как следует из эксперимента, структурные превращения в сплавах  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  происходят в ферромагнитной матрице, что делает необходимым учет влияния магнитной подсистемы на структурные переходы. Носителями магнитного момента в данных сплавах являются главным образом атомы марганца как в кубической, так и в тетрагональной фазах [17]. Это позволяет описывать сплавы  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  одноподрешеточной магнитной подсистемой с вектором макроскопической намагниченности  $\mathbf{M}$ . Свободная энергия содержит также слагаемые, связывающие компоненты  $\mathbf{M}$  с другими параметрами порядка системы. Для удобства описания введем в рассмотрение безразмерный вектор намагниченности  $\mathbf{m} = \mathbf{M}/M_0$ , где  $M_0$  — намагниченность насыщения.

Вклад от магнитной подсистемы в полную энергию кубического ферромагнетика состоит из двух слагаемых. Первое из них имеет обменное происхождение. Оно необходимо для того, чтобы учесть зависимость модуля вектора намагниченности  $\mathbf{m}$  от температуры. Это слагаемое имеет вид

$$F_{ex}(\mathbf{m}) = \frac{1}{2}\alpha(m_x^2 + m_y^2 + m_z^2) + \frac{1}{4}\delta_1(m_x^2 + m_y^2 + m_z^2)^2. \quad (7)$$

Здесь  $\alpha$  и  $\delta_1$  — обменные постоянные. Параметр об-

менного взаимодействия  $\alpha$  зависит от температуры и вблизи точки Кюри может быть представлен как

$$\alpha = \alpha_0(T - T_C)/T_C.$$

Второе слагаемое — энергия магнитной анизотропии кубического ферромагнетика, которую можно записать в виде

$$F_a(m_i) = K_1(m_x^2 m_y^2 + m_y^2 m_z^2 + m_z^2 m_x^2), \quad (8)$$

где  $K_1$  — первая константа кубической анизотропии.

Свободная энергия должна также содержать слагаемые, связывающие компоненты  $\mathbf{m}$  с другими параметрами порядка системы. Первое из них связывает компоненты намагниченности  $m_i$  с деформациями  $e_i$  и имеет вид

$$F_{me}(m_i, e_i) = \frac{1}{\sqrt{3}} B_1 e_1 \mathbf{m}^2 + B_2 \left[ \frac{1}{\sqrt{2}} e_2 (m_x^2 - m_y^2) + \frac{1}{\sqrt{6}} e_3 (3m_z^2 - \mathbf{m}^2) \right] + B_3 (e_4 m_x m_y + e_5 m_y m_z + e_6 m_z m_x). \quad (9)$$

Это выражение представляет собой простейшую форму магнитоупругой энергии с феноменологическими магнитоупругими постоянными  $B_1$ ,  $B_2$  и  $B_3$ .

Второе слагаемое описывает взаимодействие компонент вектора намагниченности  $m_i$  с модуляционным параметром порядка  $\psi$  и может быть записано в виде

$$F_{m\psi}(m_i, \psi) = \left[ \frac{1}{3} N_1 \mathbf{m}^2 + N_2 \left( m_z^2 - \frac{1}{3} \mathbf{m}^2 \right) + N_3 m_x m_y \right] |\psi|^2. \quad (10)$$

Здесь коэффициенты  $N_i$  представляют собой параметры связи между магнитной и модуляционной подсистемами.

В итоге окончательное выражение для плотности свободной энергии приобретает вид

$$F = F_e(e_i) + F_\psi(|\psi|^2) + F_{e\psi}(e_i, |\psi|^2) + F_{ex}(\mathbf{m}) + F_a(m_i) + F_{me}(m_i, e_j) + F_{m\psi}(m_i, |\psi|^2). \quad (11)$$

Данное выражение описывает три фазовых перехода: точку Кюри, переход в модулированное состояние и переход в тетрагональную фазу.

Выражение для плотности свободной энергии (11) содержит переменные, не ответственные за фазовые переходы, т. е. являющиеся косвенными параметрами порядка:  $e_1$ ,  $e_4$ ,  $e_5$ ,  $e_6$ . После минимизации энергии по этим переменным происходит перенормировка ряда констант, входящих в (11):

$$B' = B - 2 \left( \frac{D_1^2}{3(C_{11} + 2C_{12})} + \frac{D_3^2}{C_{44}} \right), \quad K = K_1 - \frac{B_3^2}{2C_{44}},$$

$$N'_1 = \frac{1}{3} N_1 - \frac{D_1 B_1}{6(C_{11} + 2C_{12})}, \quad N'_3 = N_3 - \frac{B_3 D_3}{C_{44}},$$

$$\delta = \delta_1 - \frac{2B_1^2}{3(C_{11} + 2C_{12})}.$$

С учетом этого выражение для плотности свободной энергии принимает вид

$$F = \frac{1}{2} a (e_2^2 + e_3^2) + \frac{1}{3} b e_3 (e_3^2 - 3e_2^2) + \frac{1}{4} c (e_2^2 + e_3^2)^2 + \frac{1}{2} A |\psi|^2 + \frac{1}{4} B' |\psi|^4 + \frac{1}{6} C' |\psi|^6 + \frac{2}{\sqrt{6}} D_2 e_3 |\psi|^2 + \frac{1}{2} \alpha \mathbf{m}^2 + \frac{1}{4} \delta \mathbf{m}^4 + K (m_x^2 m_y^2 + m_y^2 m_z^2 + m_z^2 m_x^2) + B_2 \left[ \frac{1}{\sqrt{2}} e_2 (m_x^2 - m_y^2) + \frac{1}{\sqrt{6}} e_3 (3m_z^2 - \mathbf{m}^2) \right] + \left[ N'_1 \mathbf{m}^2 + N_2 \left( m_z^2 - \frac{1}{3} \mathbf{m}^2 \right) + N'_3 m_x m_y \right] |\psi|^2. \quad (12)$$

Для того чтобы найти все равновесные состояния сплавов, необходимо минимизировать выражение (12) по оставшимся параметрам порядка:  $e_2$ ,  $e_3$ ,  $|\psi|$ ,  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$ . Решение получающейся системы нелинейных алгебраических уравнений возможно лишь с использованием численных методов. Для проведения численных расчетов на основании имеющихся экспериментальных данных [11–13, 15, 17, 19, 20] были выбраны следующие значения параметров, входящих в формулу (12):  $a_0 = 10^{11}$  эрг/см<sup>3</sup>,  $b = 3 \cdot 10^{11}$  эрг/см<sup>3</sup>,  $c = 3 \cdot 10^{12}$  эрг/см<sup>3</sup>,  $D_2 = 10^3$  эрг/см<sup>3</sup>,  $A_0 = 10^{23}$  эрг/см<sup>3</sup>,  $B' = 10^{38}$  эрг/см<sup>3</sup>,  $C' = 10^{55}$  эрг/см<sup>3</sup>,  $K = -10^5$  эрг/см<sup>3</sup>,  $B_2 = 1.5 \cdot 10^7$  эрг/см<sup>3</sup>,  $\alpha_0 = -10^9$  эрг/см<sup>3</sup>,  $\delta = 10^9$  эрг/см<sup>3</sup>,  $N'_1 = 10^3$  эрг/см<sup>3</sup>,  $N_2 = -10^2$  эрг/см<sup>3</sup>,  $N'_3 = -10^2$  эрг/см<sup>3</sup>. Как видно на рис. 2, температуры магнитного  $T_C$  и структурного  $T_M$  фазовых переходов приблизительно линейно зависят от  $x$ , а температура предмартенситного превращения  $T_P = 260$  К практически не зависит от состава исследованных сплавов. Это позволяет записать композиционные зависимости указанных температур в виде

$$T_C = T_{C0} - \gamma x, \quad T_M = T_{M0} + \kappa x,$$

где

$$T_{C0} = 390 \text{ К}, \quad \gamma = 175 \text{ К},$$

$$T_{M0} = 200 \text{ К}, \quad \kappa = 700 \text{ К}.$$

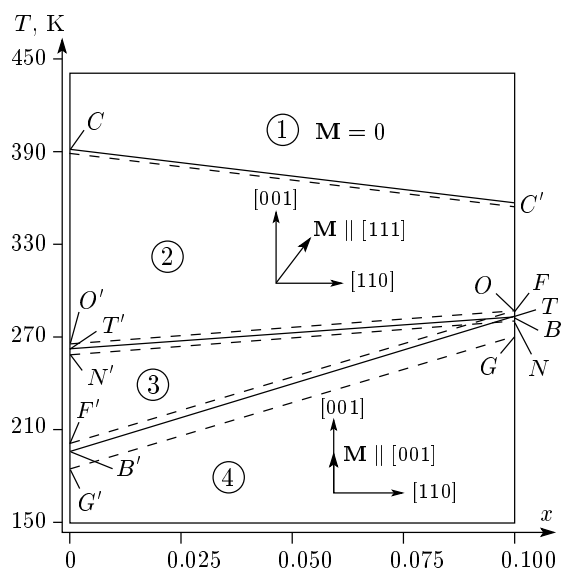


Рис. 3. Фазовая  $T$ - $x$ -диаграмма сплавов  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  при  $0 \leq x \leq 0.1$  (теория)

Рассчитанная для данных значений параметров фазовая  $T$ - $x$ -диаграмма сплавов Гейслера  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  представлена на рис. 3. Видно, что при выбранных выше параметрах при изменении температуры и композиции могут реализовываться следующие фазы: парамагнитная кубическая (1), ферромагнитная кубическая (2) с намагниченностью вдоль оси [111], ферромагнитная угловая квазикубическая модулированная (3) с намагниченностью в плоскости типа (110), ферромагнитная тетрагональная модулированная (4) с намагниченностью вдоль оси [001]. Линия  $C'C$  есть линия магнитного фазового перехода второго рода между парамагнитной и ферромагнитной кубическими фазами. Линия  $T'T$  является линией фазового перехода первого рода между ферромагнитными фазами (2) и (3). Он сопровождается появлением модуляции кубической решетки, что приводит к ее слабому тетрагональному искажению. Линии  $N'N$  и  $O'O$  являются линиями потери устойчивости соответственно фаз (2) и (3). Линия  $B'B$  есть линия мартенситного фазового перехода между ферромагнитными модулированными фазами (3) и (4). Данный переход сопровождается появлением больших тетрагональных деформаций решетки. Линии  $G'G$  и  $F'F$  — линии потери устойчивости соответственно фаз (3) и (4). Из рис. 3 видно, что мартенситный переход сопровождается большим гистерезисом, а гистерезис перехода из ферромагнитной кубической фазы в ферромагнитную квазикубическую фазу весьма мал. Эти

факты хорошо согласуются с экспериментальными результатами по измерению сопротивления (рис. 1). При больших  $x$  в пределах исследованного интервала композиций гистерезисные области предмартенситного и мартенситного переходов перекрываются, что приводит к тому, что эти переходы частично накладываются друг на друга и слабо разрешаются в эксперименте (рис. 1).

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

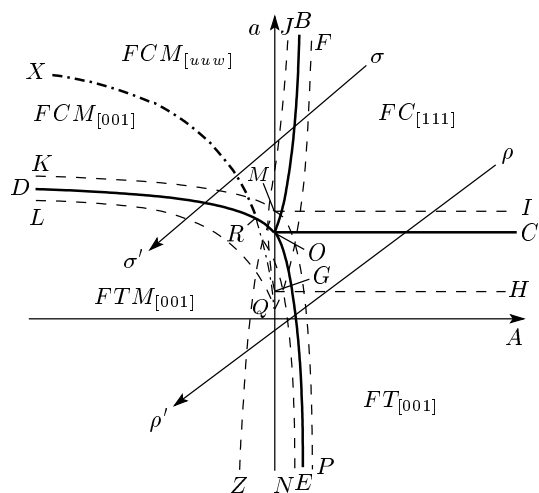
Проведенное в настоящей работе экспериментальное и теоретическое исследование фазовой диаграммы сплавов  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  в интервале композиций  $0 \leq x \leq 0.1$  позволило выявить важную особенность в поведении этих материалов, заключающуюся в формировании статических модуляций кристаллической решетки в кубической и тетрагональной фазах. Феноменологическая теория фазовых переходов сплавов  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  позволила описать последовательность двух структурных переходов: из кубической решетки в модулированную фазу со слабыми тетрагональными искажениями (предмартенситный переход), а затем из модулированной квазикубической структуры в мартенситную с большими тетрагональными искажениями и модуляцией. Эти переходы сопровождаются магнитными ориентационными фазовыми переходами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 99-02-18247), Министерства образования (грант № 97-0-7.0-11) и программы «Университеты России».

#### ПРИЛОЖЕНИЕ

При построении теоретической фазовой диаграммы функциями температуры и состава полагались лишь упругие модули  $a$  и константа обменного взаимодействия  $\alpha$ . Вариация других параметров в (12) может привести к качественному изменению фазовой диаграммы. Интересно проследить, как изменится фазовая диаграмма  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ , например, при вариации параметров  $A$  и  $D_2$ , ответственных за модуляцию кристаллической решетки.

На рис. 4 показана фазовая диаграмма  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  в координатах  $a$  и  $A$  при  $b > 0$ ,  $D_2 > 0$ ,  $N_{1,2,3} < 0$  в случае, когда сплав находится в ферромагнитном состоянии. Из диаграммы видно, что при этом вещество может находиться в одном



**Рис. 4.** Фазовая диаграмма сплава Ni–Mn–Ga в координатах  $a - A$  при  $b > 0, D_2 > 0, N_{1,2,3} < 0$ . Сплошные линии — линии фазовых переходов первого рода, штрих-пунктирная линия — линия фазового перехода второго рода, штриховые линии — границы устойчивости фаз,  $\sigma\sigma'$  и  $\rho\rho'$  — термодинамические пути;  $F$  — ферромагнитная фаза,  $M$  — фаза с модуляцией,  $C$  — фаза с кубической решеткой,  $T$  — фаза с тетрагональной решеткой. В квадратных скобках показано направление вектора намагниченности в фазах

из пяти состояний. На фазовой диаграмме линия  $OC$  является линией структурного и магнитного ориентационного фазовых переходов первого рода из высокотемпературной кубической (аустенитной) фазы  $FC_{[111]}$  в низкотемпературную (мартенситную) фазу  $FT_{[001]}$ , которая имеет большие тетрагональные искажения и не имеет модуляции. Фаза  $FC_{[111]}$  устойчива выше линии  $GH$ , а фаза  $FT_{[001]}$  — ниже линии  $MI$ . По зоне их перекрытия можно видеть, что этот переход сопровождается большим гистерезисом. На линии  $OB$  происходят структурный и магнитный ориентационный фазовые переходы первого рода из симметричной фазы  $FC_{[111]}$  в модулированную угловую фазу  $FCM_{[uuw]}$ . Исходная кубическая фаза устойчива правее линии  $JG$ , а модулированная — левее линии  $QF$ . Заметим, что фаза  $FCM_{[uuw]}$  не является строго кубической. В ней имеются малые тетрагональные искажения, которые появляются вместе с модуляцией. Величину тетрагональных деформаций определяет в данной фазе параметр  $D_2$ . Если положить  $D_2 = 0$ , то тетрагональных деформаций не будет. На линии  $RX$  происходит магнитный ориентационный фазовый переход второго рода

из угловой фазы  $FCM_{[uuw]}$  в симметричную фазу  $FCM_{[001]}$ . Этот фазовый переход обусловлен взаимодействием модуляционного параметра порядка с деформационным или магнитным параметрами порядка. Существование данного фазового перехода зависит от величины указанных взаимодействий и, следовательно, от величины малых тетрагональных искажений в квазикубических фазах. Линия  $RO$  является линией мартенситного и одновременно магнитного ориентационного фазовых переходов первого рода из угловой квазикубической фазы  $FCM_{[uuw]}$  в симметричную тетрагональную фазу  $FTM_{[001]}$ , имеющую большие тетрагональные искажения. Существование данного фазового перехода также определяется взаимодействием модуляционного параметра порядка с деформационным или магнитным параметрами порядка. На линии  $RD$  имеет место мартенситный фазовый переход из симметричной квазикубической модулированной фазы  $FCM_{[001]}$  в тетрагональную симметричную модулированную фазу  $FTM_{[001]}$ , который сопровождается большим скачком тетрагональных деформаций. На этой линии не происходит переориентации вектора намагниченности и, следовательно, магнитного фазового перехода.

Анализ уравнений, получающихся при минимизации энергии (12), показывает, что положения точки  $R$  на линии  $OD$ , фазы  $FCM_{[001]}$  и линии ориентационного фазового перехода второго рода  $RX$  на фазовой диаграмме сильно зависят от величины параметров  $D_2$  и  $N_2$ . В случае фазовой диаграммы на рис. 4 имеем  $D_2 \gg N_2$ , поэтому их положение на фазовой диаграмме в основном определяется взаимодействием модуляционного и деформационного параметров порядка  $D_2$ . Оказывается, что в зависимости от величины данного взаимодействия (а значит, и от величины тетрагональных искажений, которые определяются этим взаимодействием в модулированных фазах) фаза  $FCM_{[001]}$  может либо присутствовать на фазовой диаграмме, либо нет. Соответственно мартенситный переход на линии  $RD$  может либо сопровождаться магнитным ориентационным фазовым переходом, либо нет. На рис. 4 представлена ситуация, когда параметр  $D_2$  больше некоторой критической величины, при которой еще существует фаза  $FCM_{[001]}$ . Если параметр  $D_2$  меньше этого критического значения, то фаза  $FCM_{[001]}$  и переход на линии  $RX$  на фазовой диаграмме отсутствуют, поскольку тетрагональные искажения в предмартенситной фазе не достигают необходимой величины. В этом случае на линии  $OD$  имеет место мартенситный фазовый переход первого рода



из угловой квазикубической фазы  $FCM_{[u\bar{u}w]}$  в симметричную тетрагональную фазу  $FTM_{[001]}$ , имеющую большие тетрагональные искажения. Этот фазовый переход сопровождается магнитным ориентационным фазовым переходом первого рода, при котором происходит переориентация намагниченности от направления  $[u\bar{u}w]$  на направление  $[001]$ . В зависимости от величины параметра  $D_2$  линия  $QX$  меняет свое положение на диаграмме между линиями  $QL$  и  $QF$ . При увеличении  $D_2$  происходит смещение линии  $QX$  в сторону линии  $QF$  (по часовой стрелке), но даже при очень больших значениях параметра  $D_2$  они не совпадают, а имеет место асимптотическая сходимость. При уменьшении параметра  $D_2$  ситуация другая. В этом случае линия  $QX$  приближается к линии  $QL$  (против часовой стрелки), а при некоторой величине параметра  $D_2$  они сливаются. До их слияния на линии  $RX$  происходит ориентационный фазовый переход второго рода, а на линии  $RD$  — мартенситный переход, сопровождающийся скачками модуля намагниченности и тетрагональных деформаций, но не сопровождающийся переориентацией намагниченности. При совпадении линий  $QX$  и  $QL$  мартенситный переход на линии  $OD$  сопровождается скачками ориентации и модуля намагниченности, а также тетрагональных деформаций одновременно. Таким образом, на линии  $OD$  в зависимости от параметров задачи происходит структурный фазовый переход первого рода либо из фазы  $FCM_{[u\bar{u}w]}$ , либо из фазы  $FCM_{[001]}$  в фазу  $FTM_{[001]}$ . Фаза  $FTM_{[001]}$  имеет как большие тетрагональные искажения, так и модуляционное упорядочение. На рис. 4 фаза  $FCM_{[u\bar{u}w]}$  устойчива выше линии  $QX$ , фаза  $FCM_{[001]}$  — выше линии  $QL$  и ниже линии  $QX$ , а фаза  $FTM_{[001]}$  — ниже линии  $KM$ . Наконец, линия  $OE$  — это структурный фазовый переход первого рода между мартенситными тетрагональной фазой  $FT_{[001]}$  и модулированной тетрагональной фазой  $FTM_{[001]}$ . Данный переход не сопровождается ориентационным магнитным фазовым переходом. Фаза  $FT_{[001]}$  устойчива правее линии  $NM$ , а фаза  $FTM_{[001]}$  устойчива левее линии  $PM$ . Следует отметить, что в фазе  $FT$  существуют равноценные по энергии состояния  $FT_{[001]}$ ,  $FT_{[010]}$ ,  $FT_{[100]}$  и т.д. Все эти решения, кроме  $FT_{[001]}$ , которое связано с переходом в модулированное состояние  $FTM_{[001]}$ , устойчивы правее линии  $MZ$  и становятся метастабильными на линии  $OE$ . Таким образом, в модулированной фазе снимается вырождение решений, связанное с кристаллической симметрией.

При  $b > 0$  и  $D_2 < 0$  переориентация намагниченности в угловой модулированной фазе на линии  $RX$

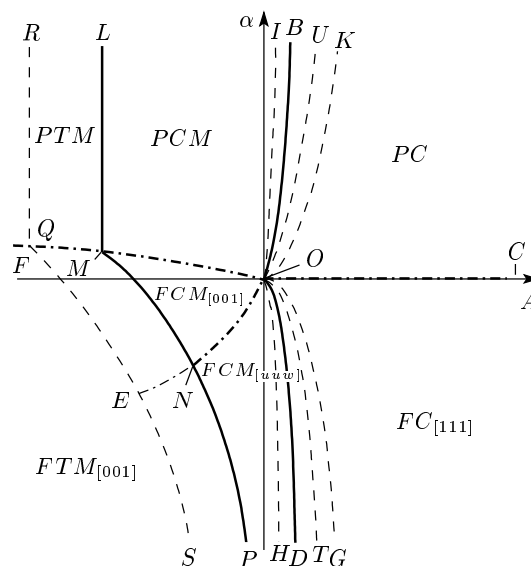


Рис. 5. Фазовая диаграмма сплава Ni-Mn-Ga в координатах  $\alpha - A$  при  $b > 0$ ,  $D_2 > 0$ ,  $N_{1,2,3} < 0$ . Сплошные линии — линии фазовых переходов первого рода, штрих-пунктирные линии — линии фазовых переходов второго рода, штриховые линии — границы устойчивости фаз;  $P$  — парамагнитная фаза,  $F$  — ферромагнитная фаза,  $M$  — фаза с модуляцией,  $C$  — фаза с кубической решеткой. В квадратных скобках показано направление вектора намагниченности в фазах

происходит не на ось  $[001]$ , а на ось  $[110]$ .

Из рис. 4 следует, что при учете модуляционного параметра порядка мартенситное превращение сопровождается либо предмартенситным (термодинамический путь  $\sigma\sigma'$ ), либо послемартенситным (термодинамический путь  $\rho\rho'$ ) фазовым переходом. Отсюда следует, что изменение параметра  $D_2$  определяет характер самого мартенситного превращения.

Помимо структурных и магнитных ориентационных фазовых переходов предложенная теория позволяет описать магнитный фазовый переход типа беспорядок-порядок (точка Кюри). На рис. 5 приведена фазовая диаграмма в координатах  $\alpha - A$  в случае, когда на диаграмме  $\alpha - a$  (при  $\psi = 0$ , см. [5, 9, 11, 12]) имеет место фазовый переход второго рода из парамагнитной кубической фазы в ферромагнитную кубическую фазу.

Видно, что в данном случае могут осуществляться семь равновесных состояний. Фаза  $PC$  является парамагнитной кубической фазой. На линии  $OB$  происходит структурный фазовый переход первого рода в модулированную квазикубическую парамагнитную фазу  $PCM$ , в которой появляются ма-

лые тетрагональные искажения за счет взаимодействия модуляционного и деформационного параметров порядка. Затем на линии  $ML$  имеет место мартенситный переход первого рода из фазы  $PCM$  в тетрагональную модулированную фазу  $PTM$  с большими тетрагональными деформациями. Линия  $OM$  является линией магнитного фазового перехода второго рода между модулированными квазикубическими парамагнитной ( $PCM$ ) и ферромагнитной ( $FCM_{[001]}$ ) фазами. На линии  $MQ$  происходит аналогичный переход между тетрагональными модулированными фазами  $PTM$  и  $FTM_{[001]}$ . Линия  $ON$  является линией ориентационного фазового перехода второго рода между квазикубическими модулированными симметричной ( $FCM_{[001]}$ ) и угловой ( $FCM_{[uuw]}$ ) фазами. На линиях  $MN$  и  $NP$  происходит мартенситный переход из этих фаз в тетрагональную ферромагнитную фазу  $FTM_{[001]}$ . Линия  $OD$  является линией структурного и ориентационного фазовых переходов из ферромагнитной кубической фазы  $FC_{[111]}$  в модулированную квазикубическую угловую фазу  $FCM_{[uuw]}$ . Наконец, на линии  $OC$  имеет место магнитный фазовый переход второго рода между парамагнитной  $PC$  и ферромагнитной  $FC$  кубическими фазами. Область устойчивости фазы  $PC$  ограничена линиями  $OC$  и  $OI$ , фазы  $FC - OC$  и  $OH$ , фазы  $PCM - OK, OQ$  и  $QR$ , фазы  $PTM - OF$  и  $OU$ , фазы  $FTM_{[uuw]} - OE, ES$  и  $OG$ , фазы  $FCM_{[001]} - OQ, QE$  и  $EO$ , фазы  $FTM_{[001]} - OF$  и  $OT$ .

Отметим, что при выбранном значении параметра  $a$  на диаграмме  $\alpha - A$  происходят только предмартенситные фазовые переходы в модулированные фазы. При других значениях параметра  $a$ , однако, на диаграмме  $\alpha - A$  появляются и послемартенситные фазовые переходы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. S. J. Murray, M. Marioni, S. M. Allen, R. C. O'Handley, and T. A. Lograsso, Appl. Phys. Lett. **77**, 886 (2000).
2. В. С. Бойко, Р. И. Гарбер, А. М. Косевич, *Обратимая пластичность кристаллов*, Наука, Москва (1991).
3. М. Ф. Fradkin, Phys. Rev. B **50**, 16326 (1994).
4. А. Н. Васильев, В. В. Кокорин, Ю. И. Савченко, В. А. Черненко, ЖЭТФ **98**, 1437 (1990).
5. А. Д. Божко, А. Н. Васильев, В. В. Ховайло, В. Д. Бучельников, И. Е. Дикштейн, С. М. Селецкий, В. Г. Шавров, Письма в ЖЭТФ **67**, 212 (1998).
6. В. Д. Бучельников, А. Н. Васильев, И. Е. Дикштейн, В. Г. Шавров, ФММ **85**, 5 (1998).
7. В. Д. Бучельников, А. Н. Васильев, И. Е. Дикштейн, А. Т. Заяк, В. С. Романов, В. Г. Шавров, ФММ **85**, 54 (1998).
8. В. Д. Бучельников, А. Н. Васильев, А. Т. Заяк, В. С. Романов, В. Г. Шавров, Вестник ЧГУ, серия 6 «Физика» **1**, 20 (1998).
9. В. Д. Бучельников, А. Н. Васильев, И. Е. Дикштейн, В. Г. Шавров, Вестник ЧГУ, серия 6 «Физика» **1**, 5 (1998).
10. V. D. Buchelnikov, V. S. Romanov, and A. T. Zayak, JMMM **191/1-2**, 203 (1999).
11. 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, and J. Tani, Phys. Rev. B **59**, 1113 (1999).
12. А. Д. Божко, А. Н. Васильев, В. В. Ховайло, И. Е. Дикштейн, В. В. Колецов, С. М. Селецкий, А. А. Тулайкова, А. А. Черечукин, В. Г. Шавров, В. Д. Бучельников, ЖЭТФ **115**, 1740 (1999).
13. A. Zheludev, S. M. Shapiro, and P. Wochner, Phys. Rev. B **54**, 15045 (1996).
14. J. A. Krumhansl and R. J. Gooding, Phys. Rev. B **39**, 3047 (1989).
15. A. Planes, E. Obrado, A. Gonzales-Comas, and L. Manosa, Phys. Rev. Lett. **79**, 3926 (1997).
16. R. J. Gooding and J. A. Krumhansl, Phys. Rev. B **38**, 1695 (1988).
17. P. J. Webster, K. P. A. Ziebeck, S. L. Town, and M. S. Peak, Phil. Mag. **49**, 295 (1984).
18. В. В. Кокорин, В. В. Маргынов, В. А. Черненко, ФТТ **33**, 1250 (1991).
19. A. Zheludev, S. M. Shapiro, P. Wochner, A. Schwartz, M. Wall, and L. E. Tanner, Phys. Rev. B **51**, 11310 (1995).
20. F. Zuo, X. Su, and K. H. Wu, Phys. Rev. B **58**, 11127 (1998).
21. V. A. L'vov, E. V. Gomonaj, and V. A. Chernenko, J. Phys.: Cond. Mat. **10**, 4587 (1998).
22. T. Castan, E. Vives, and P.-A. Lindgard, Phys. Rev. B **60**, 7071 (1999).
23. I. A. Folkins and M. B. Walker, Phys. Rev. B **40**, 255 (1989).