

Особенности фазового перехода в монокристалле $\text{Ni}_{50.9}\text{Mn}_{29.43}\text{Ga}_{19.67}$

Ю.Б. Скирта*, А.Л. Созинов, В.В. Невдача†

*Институт магнетизма НАН Украины и МОН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36-б, 03142 Киев, Украина*

(Получено 21.03.2013; опубликовано online 17.10.2013)

Проведены измерения зависимостей линейных размеров, электрического сопротивления и магнитной проницаемости от температуры в монокристалле $\text{Ni}_{50.9}\text{Mn}_{29.43}\text{Ga}_{19.67}$ в области мартенситного фазового перехода. Величины скачков вышеуказанных характеристик при мартенситном переходе зависят от кристаллографического направления и соотношения структурных доменов с осями c и a, b в этом направлении.

Ключевые слова: Сплав Гейслера, Мартенситный переход, Анизотропия.

PACS numbers: 81.30.Kf, 61.66.Dk

1. ВВЕДЕНИЕ

Ферромагнитный сплав Гейслера Ni_2MnGa является одним из перспективных функциональных материалов. Это обусловлено тем, что в нем одновременно наблюдается термоупругий мартенситный переход и эффект памяти формы. При этом, параметры перехода можно изменять с помощью внешнего магнитного поля. Именно в сплаве Ni_2MnGa впервые была зарегистрирована высокая деформация в магнитном поле [1], которая может достигать 9,5 % [2]. Влияние магнитного поля на мартенситный переход в ферромагнитных сплавах Гейслера обусловлено магнитоупругим взаимодействием, при котором между собой взаимодействуют структурные и ферромагнитные домены [3]. При мартенситном переходе Ni_2MnGa из аустенитного состояния с кубической кристаллической решеткой переходит в мартенситное состояние с менее симметричной решеткой. Известно, что в зависимости от состава сплава мартенситная решетка может быть простой тетрагональной или иметь более сложную модулированную (мартенсит с пятислойной и семислойной модуляцией) кристаллическую структуру [4]. В работе [5] описана зависимость удельного сопротивления от температуры для однодоменного монокристалла состава $\text{Ni}_{49.2}\text{Mn}_{29.6}\text{Ga}_{21.2}$ в аустенитном и мартенситном состоянии вдоль направлений [001] и [100]. В аустенитной фазе удельное электросопротивление не зависит от кристаллографического направления. В мартенситной фазе удельное электросопротивление больше для направления [001] на 23.7 % (теоретически – на 31 %) за счёт анизотропии кристаллической решётки. При мартенситном переходе изменяются многие физические характеристики, в том числе геометрические размеры, электропроводность и магнитная проницаемость. Температура мартенситного перехода в монокристаллическом Ni_2MnGa стехиометрического состава около 200 К [3]. При нестехиометрических составах она может меняться от 4.2 К до 626 К. Превращение из аустенита в мартенсит характеризуется температурой M_s начала превращения, когда

образуются первые зародыши мартенсита и температурой M_f конца превращения, когда переход полностью завершился. Для обратного превращения определяются температуры A_s и A_f соответственно. В Ni_2MnGa магнитный момент локализован в основном на атомах Mn ($\mu_{Mn} \sim 4.17$ μ_B) и, значительно меньше, на Ni ($\mu_{Ni} \sim 0.3$ μ_B) [6]. Для многих составов температура Кюри выше A_f , поэтому ферромагнитными являются оба состояния – мартенситное и аустенитное. В области мартенситного перехода в слабых полях наблюдается уменьшение намагниченности [6]. В сильных полях намагниченность насыщения больше в мартенситной, чем в аустенитной фазе. Когда температура Кюри близка к температуре мартенситного перехода, переход называется магнитоупругим. Влияние магнитного поля в этом случае будет максимальным [7]. Внешнее магнитное поле слабо изменяет температуру мартенситного перехода, но сильно – форму образца за счёт переориентации структурных доменов. Это позволяет изменять размеры образца не только при помощи изменения температуры, но и при помощи магнитного поля.

В данной работе представлены результаты исследования свойств монокристалла нестехиометрического состава $\text{Ni}_{50.9}\text{Mn}_{29.43}\text{Ga}_{19.67}$ при мартенситном переходе.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.

В работе исследовался мартенситный переход в монокристалле $\text{Ni}_{50.9}\text{Mn}_{29.43}\text{Ga}_{19.67}$, выращенном из расплава модифицированным методом Бриджмена в Adaptamat Ltd Финляндия. Состав монокристалла был определён методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Были изучены зависимости изменения линейных размеров, относительной магнитной проницаемости и электрического сопротивления от температуры. Для получения и обработки данных использовался модуль АЦП I-7018 фирмы ICP-DAS и специально разработанная программа. Для измерения теплового расширения и магнитной проницаемости из монокристалла было вырезано несколько образцов в

* SkiraYuri@ukr.net

† Vitaliy.Nevdacha@imag.kiev.ua

форме параллелепипеда со сторонами вдоль кристаллографических направлений типа [100] размером 4,9 мм, 5,9 мм и 9,5 мм. Стороны образца были отполированы для предотвращения зарождения трещин на их поверхности. Образец циклически нагревался и охлаждался в диапазоне температур 150-450 К, при этом индуктивным датчиком перемещения измерялось изменение его размеров вдоль каждой из сторон. Для повышения точности измерений температура фиксировалась двумя термопарами медь-константан, расположенными с противоположных сторон образца, и вычислялось среднее арифметическое значение их показаний. Кривые зависимостей теплового расширения заметно (порядка 0,1 %) изменяются от цикла к циклу. Через несколько десятков циклов начинается разрушение образцов. При зарождении трещин наблюдаются случайные изменения размеров образца величиной порядка нескольких процентов. Измерения проводились в циклах, далёких от разрушения.

Для определения зависимости относительной магнитной проницаемости от температуры образец помещался в катушку индуктивности, состоящую из двух обмоток – возбуждения и измерительной. На обмотку возбуждения подавался стабильный сигнал частотой 1 КГц. Измерялась амплитуда сигнала на измерительной обмотке, пропорциональная магнитной проницаемости образца. Температура изменялась в пределах 280-360 К. Для измерения температуры использовалась термопара медь-константан.

Для определения зависимости электрического сопротивления от температуры из образца были вырезаны 2 параллелепипеда вдоль сторон 4,9 мм и 5,9 мм квадратного сечения со стороной 1 мм. Сопротивление измерялось 4-х точечным методом в интервале температур 150-425 К. Температура измерялась термопарой медь-константан.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.

Результаты измерений зависимости относительного изменения линейных размеров от температуры представлены на рис. 1. На всех трёх кривых линейного расширения видны скачки линейных размеров, которое обусловлено прямым и обратным мартенситными переходами. При этом наблюдается температурный гистерезис $\Delta T = 4-11$ К. Линейные размеры вдоль стороны 5,9 мм уменьшаются при прямом мартенситном переходе, вдоль двух других сторон увеличиваются, что обусловлено различной объемной долей мартенситных вариантов с кристаллографической *c*-осью, направленной вдоль осей образца. За пределами области перехода зависимость размеров образца от температуры хорошо аппроксимируется линейной функцией. Температурный коэффициент расширения различен в мартенситной и аустенитной фазах и в мартенситной фазе зависит от направления измерения. С понижением температуры в элементарной кристаллической ячейке параметр решетки в направлении *c*-оси уменьшается, а в направлении *a*-оси увеличивается [3]. Температурный коэффициент линейного расширения зависит от объемной доли структурного домена с *c*-осью, направленной вдоль направления измерения.

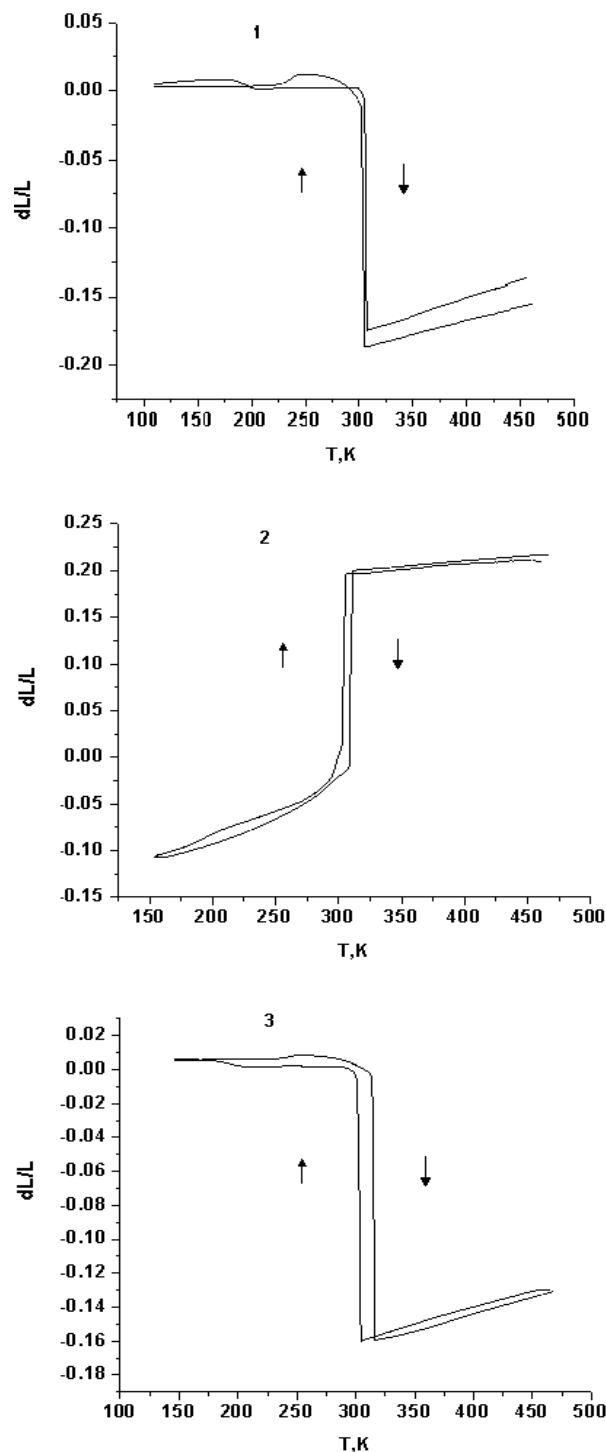


Рис. 1 – Дилатометрические зависимости для образца $\text{Ni}_{50.9}\text{Mn}_{29.43}\text{Ga}_{19.67}$, 1 – сторона 4,9 мм, 2 – 5,9 мм, 3 – 9,5 мм. Нормировка проведена на размеры образца при температуре $T = 309$ К

В опытах по дилатометрии наблюдается сильная анизотропия свойств кристалла – при нагреве (обратный мартенситный переход) по двум направлениям происходит уменьшение размеров, по третьему – увеличение. Это обусловлено переходом тетрагональной решётки мартенсита в кубическую аустенита. Максимальное изменение линейных размеров при этом ограничено величиной $1 - a/c$, где *a* и *c* – постоянные решётки [7]. В многодоменном состоянии

это изменение будет меньше. В наших опытах наблюдались значения изменения линейных размеров образцов 1.9 % и 1.6 % вдоль направлений уменьшения линейных размеров и 2.1 % вдоль направления увеличения, что, по-видимому, объясняется тем, что в мартенситном состоянии материал находится в многодоменном состоянии и кристаллографические оси этих доменов частично разориентированы [8,9]. Для получения максимальных значений линейных изменений нужно перевести образец в однодоменное состояние.

На измеренной зависимости относительной магнитной проницаемости от температуры видно, что оба состояния, мартенситное и аустенитное, являются ферромагнитными. В точке мартенситного перехода наблюдается скачок относительной магнитной проницаемости на 22.7 %. Магнитная проницаемость выше в аустенитном состоянии. Между прямым и обратным мартенситными переходами наблюдается температурный гистерезис (рис. 2).

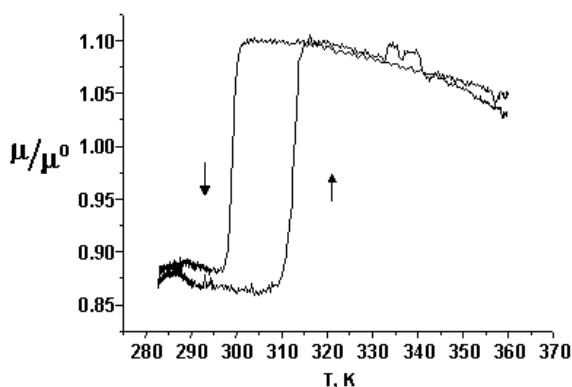


Рис. 2 – Зависимость относительной магнитной проницаемости образца $\text{Ni}_{50.9}\text{Mn}_{29.43}\text{Ga}_{19.67}$ от температуры

Зависимости электросопротивления от температуры отличаются высокой повторяемостью и стабильностью от цикла к циклу. За пределами области перехода кривые температурных зависимостей электросопротивления при нагреве и охлаждении практически совпадают. На графиках виден прямой и обратный мартенситный переходы, сопровождающиеся скачком электросопротивления.

Были определены соответствующие переходам характерные точки – $M_s = 311,6$ К, $M_f = 314,6$ К, $A_s = 302,7$ К, $A_f = 306,1$ К. Температурный гистерезис перехода $\Delta T = 8,7$ К. При температуре $T_c = 366,3$ К, соответствующей точке Кюри (переходу аустенита в парамагнитное состояние), на кривой виден излом. Графики, соответствующие различным кристаллографическим направлениям, имеют подобный вид, но отличаются величиной температурного коэффициента и величиной изменения электросопротивления при мартенситном переходе. Сопротивление ферромагнитных материалов можно описать формулой [10]:

$$\rho = \rho_{ph} + \rho_m + \rho_0 \quad (1)$$

где ρ_{ph} – рассеяние на фонах, ρ_m – рассеяние на магнонах, ρ_0 – остаточное сопротивление, определяемое рассеянием на примесях. Температурная

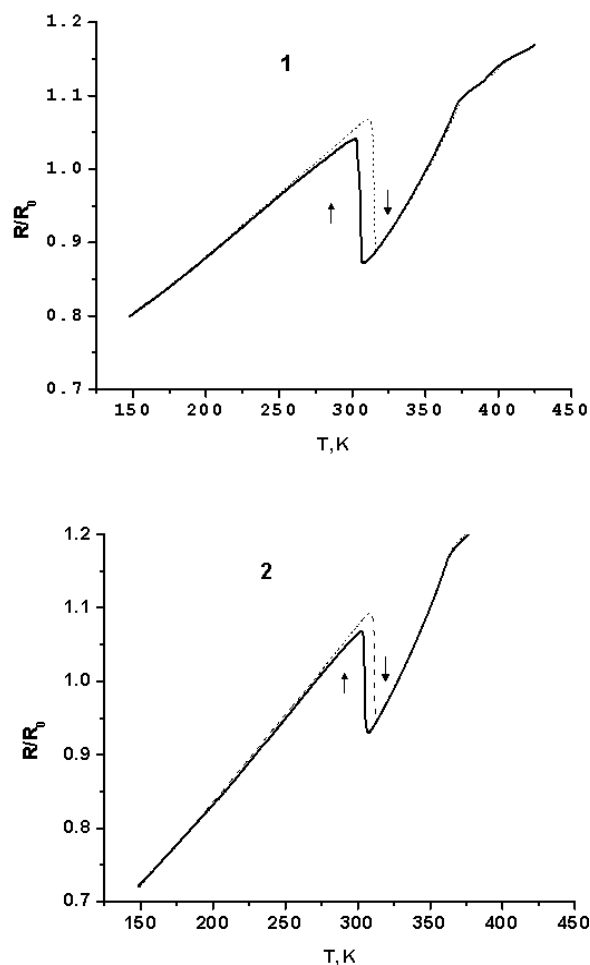


Рис. 3 – Зависимость электрического сопротивления образца $\text{Ni}_{50.9}\text{Mn}_{29.43}\text{Ga}_{19.67}$ от температуры. Сплошная линия соответствует прямому мартенситному переходу, штриховая – обратному, 1 – образец, вырезанный вдоль стороны 4.9 мм, 2 – вдоль 5.9 мм

зависимость рассеяния на фонах близка к линейной. Магنونная составляющая нелинейно зависит от температуры. Остаточное сопротивление от температуры не зависит. Полное сопротивление можно приблизительно аппроксимировать полиномом 2-го порядка:

$$\rho = a_2 T^2 + a_1 T + a_0 \quad (2)$$

В мартенситном состоянии температурная зависимость сопротивления близка к линейной, коэффициенты для 1-го образца $a_1 = 1.4 \times 10^{-3}$, $a_2 = 6.35 \times 10^{-7}$, и $a_1 = 2.1 \times 10^{-3}$, $a_2 = 6.29 \times 10^{-7}$ для 2-го образца, (величины безразмерные, поскольку вычислялись относительные изменения электросопротивления). При мартенситном переходе скачок сопротивления составляет 18.1 % для 1-го направления и 15.4 % – для второго. В аустенитном состоянии зависимость электросопротивления имеет более нелинейный вид, чем в мартенситном состоянии. Для 1-го образца $a_1 = -7.7 \times 10^{-3}$, $a_2 = 1.63 \times 10^{-5}$ и для 2-го образца $a_1 = -1.12 \times 10^{-2}$, $a_2 = 2.32 \times 10^{-5}$. Выше точки Кюри температурная зависимость анализировалась на участке ~ 7 К, где применялась линейная аппроксимация. Для 1-го образца $a_1 = 1.4 \times 10^{-3}$, для 2-го – $a_1 = 1.9 \times 10^{-3}$.

4. ВЫВОДЫ

В проведенных исследованиях мартенситный переход в кристалле $\text{Ni}_{50.9}\text{Mn}_{29.43}\text{Ga}_{19.67}$ наблюдался при всех трёх видах измерений – дилатометрии, измерении относительной магнитной проницаемости и электрического сопротивления. Проведённые опыты показывают наличие скачков линейных размеров, магнитных и электрических свойств монокристалла $\text{Ni}_{50.9}\text{Mn}_{29.43}\text{Ga}_{19.67}$ при мартенситном переходе. Наблюдается температурный гистерезис прямого и

обратного мартенситного перехода $\Delta T = 8,7$ К. Зависимости удельного электросопротивления монокристалла от температуры имеют вид, характерный для ферромагнитных материалов. Скачки электросопротивления при мартенситном переходе зависят от кристаллографического направления, в котором проводились измерения. Заметная анизотропия свойств в зависимости от кристаллографического направления объясняется различной долей структурных доменов вдоль этих направлений.

Особливості фазового переходу у монокристалі $\text{Ni}_{50.9}\text{Mn}_{29.43}\text{Ga}_{19.67}$

Ю.Б. Скірта, А.Л. Созінов, В.В. Невдача

*Інститут магнетизму НАН України та МОН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36-б, 03142 Київ, Україна*

Проведені виміри залежностей лінійних розмірів, електричного опору і магнітної проникності від температури в монокристалі $\text{Ni}_{50.9}\text{Mn}_{29.43}\text{Ga}_{19.67}$ в області мартенситного фазового переходу. Величини стрибків вищезгаданих характеристик при мартенситному переході залежать від кристаллографічного напрямку і співвідношення структурних доменів з осями c і a , b в цьому напрямку.

Ключові слова: Сплав Гейслера, Фазовий перехід, Анізотропія.

Features of the Phase Transition in $\text{Ni}_{50.9}\text{Mn}_{29.43}\text{Ga}_{19.67}$ Single Crystal

Y.B. Skirta, A.L. Sozinov, V.V. Nevdacha

Institute of Magnetism, National Academy of Sciences of Ukraine and Ministry of Education and Science of Ukraine, 36-b, Vernadsky Blvd., 03142 Kyiv, Ukraine

The temperature dependences of the linear sizes, electrical resistance, and magnetic permeability in $\text{Ni}_{50.9}\text{Mn}_{29.43}\text{Ga}_{19.67}$ single-crystal in the area of martensitic transformation were measured. The values of jumps of the above mentioned characteristics during martensitic transition depend on the crystallographic direction and ratio between structural domains and c -, and a -, b -axes along this direction.

Keywords: Heusler alloy, Phase transition, Anisotropy.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРЫ

1. K. Ullakko, J.K. Huang, C. Kantner, R.C. O'Handley, V.V. Kokorin, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1966 (1996).
2. A. Sozinov, A.A. Likhachev, N. Lanska, K. Ullakko, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1746 (2002).
3. O. Soderberg, A. Sozinov, Y. Ge, S.-P. Hannula, V.K. Lindroos, *Giant magnetostrictive materials, Handbook of magnetic materials*, **16**, 1 (Elsevier B.V.: 2006).
4. V.V. Kokorin, V.V. Martynov, V.A. Chernenko, *Scripta Metall. Mater.* **26**, 175 (1992).
5. Min Zeng, Meng-Qiu Cai, Siu Wing Or, Helen Chan, *J. Appl. Phys.* **107**, 083713 (2010).
6. А.Н. Васильев, В.Д. Бучельников, Т. Такаги, В.В. Ховайло, Э.И. Эстрин, *УФН* **173**, 577 (2003) (A.N. Vasil'ev, V.D. Buchel'nikov, T. Takagi, V.V. Khovailo, E.I. Estrin, *Phys. Usp.* **46**, 559 (2003)).
7. В.Д. Бучельников, А.Н. Васильев, В.В. Коледов, В.В. Таскаев, В.В. Ховайло, В.Г. Шапров, *УФН* **176**, 900 (2006). (V.D. Buchel'nikov, A.N. Vasil'ev, V.V. Koledov, S.V. Taskaev, V.V. Khovailo, V.G. Shavrov, *Phys. Usp.* **49**, 871 (2006)).
8. G. Mogylnyy, I. Glavatsky, N. Glavatska, O. Soderberg, Y. Ge, V.K. Lindroos, *Scripta Mater.* **48**, 1427 (2003).
9. І.М. Главацький, Н.І. Главацька, *Космічна наука і технологія* **2**, 15, (2009).
10. С.В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).