

DOI: <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2022.9.6>

УДК: 537.622.3

## СКАЧОК ВЕКТОРА НАМАГНИЧЕННОСТИ ПРИ МАРТЕНСИТНОМ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ В СПЛАВАХ ГЕЙСЛЕРА, ОБУСЛОВЛЕННЫЙ ИНВАРИАНТОМ 5-ГО ПОРЯДКА

Л.С. Метлов<sup>1,2</sup>, Е.Д. Дахно<sup>2</sup>, В.В. Коледов<sup>3</sup>, В.Г. Шавров<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина,  
г. Донецк, ул. Розы Люксембург, 72.

<sup>2</sup>Донецкий национальный университет,  
г. Донецк, ул. Университетская, 24

<sup>3</sup>Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,  
125009, Москва, ул. Моховая 11, корп. 7.

Статья поступила в редакцию 7 сентября 2022 г.

**Аннотация.** Предложено для описания влияния структурного фазового перехода на магнитное состояние в сплавах Гейслера дополнительно учитывать в свободной энергии смешанный инвариант пятого порядка. Аналитически и посредством численных расчетов показано, что новый член свободной энергии отвечает за скачкообразное изменение направления вектора намагниченности с главной диагонали куба на главную диагональ параллелепипеда, возникающего в результате тетрагональных искажений при фазовом переходе.

**Ключевые слова:** сплавы Гейслера, фазовые переходы, инварианты 5-го порядка, тетрагональные искажения, параметр порядка.

**Автор для переписки:** Метлов Леонид Семёнович, [lsmet@donfti.ru](mailto:lsmet@donfti.ru)

### Введение

Феноменологическая теория фазовых переходов Ландау в настоящее время не потеряла своей актуальности оперируя понятиями параметра порядка и некоторыми предложениями относительно вида членов свободной энергии она

применяется в теории фазовых полей [1-3], исследования материалов с памятью формы.

В настоящее время особый интерес представляет собой исследование материалов с т. н. эффектом памяти формы, в частности, к ним относятся сплавы Гейслера. Материалы, обладающие эффектом памяти формы, предоставляют широкие возможности по их применению в различных областях человеческой деятельности.

Сплавы Гейслера представляют собой тройное интерметаллическое соединение вида  $X_2YZ$  [4-5]. Основным интересом при их исследовании вызывают так называемые "мартенситные превращения" – структурные фазовые переходы первого рода из исходной высокосимметричной аустенитной структуры (А) в низкосимметричную искаженную структуру (один из вариантов мартенсита М1, М2, М3 и др.), существующую при низкой температуре [6].

## 1. Методы

Для решения поставленной проблемы будем использовать феноменологическую теорию фазовых переходов Ландау. Как было сказано, сплавы Гейслера относятся к соединениям кубической симметрии  $O_h$ , которым свойственны как структурные мартенситные переходы в низкосимметричную фазу  $D_{4h}$ , так и магнитные фазовые переходы. Свободную энергию  $\Phi$  удобно представить в виде суммы следующих слагаемых [7,8]:

$$\Phi = \Phi_m + \Phi_s + \Phi_{sm}, \quad (1)$$

где  $\Phi_{sm}$  – свободная энергия взаимодействия магнитной и структурной подсистемы,  $\Phi_m$  – энергия магнитной подсистемы,  $\Phi_s$  – энергия структурной подсистемы. Причём параметрами порядка в нашей задаче являются компоненты тензора деформации и компоненты тензора намагниченности. В нашей модели вид слагаемых формулы (1) представляет следующий вид:

$$\Phi_s = \frac{1}{2}a(e_2^2 + e_3^2) + \frac{1}{3}be_3(e_2^2 - 3e_3^2) + \frac{1}{4}c(e_2^2 + e_3^2)^2, \quad (2)$$

где  $a, b, c$  – весовые коэффициенты при инвариантах второго, третьего и четвертого порядков,  $e_2, e_3$  – линейные комбинации компонент тензора деформации ответственные за переход решетки из кубической фазы в тетрагональную:

$$\begin{aligned} e_2 &= (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})/\sqrt{2}, \\ e_3 &= (2\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})/\sqrt{6}, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{zz}$  – декартовы компоненты тензора деформации.

$$\Phi_m = \frac{1}{2}\alpha \left( \sum_{i=1}^3 m_i^2 \right) + \frac{1}{4}\beta \left( \sum_{i=1}^3 m_i^2 \right)^2 + K(m_1^2 m_2^2 + m_1^2 m_3^2 + m_2^2 m_3^2), \quad (4)$$

$$\Phi_{sm} = B_2 \left( \frac{e_2}{\sqrt{2}}(m_1^2 - m_2^2) + \frac{e_3}{\sqrt{6}} \left( 3m_3^2 - \left( \sum_{i=1}^3 m_i^2 \right) \right) \right), \quad (5)$$

где  $\alpha, \beta, K$  и  $B_2$  весовые коэффициенты при соответствующих инвариантах.

Отметим следующее важное замечание в данной модели свободной энергии учитываются чисто структурные и чисто магнитные параметры порядка, а член свободной энергии, описывающий взаимодействие структурной и магнитной подсистем, представляет собой сумму т.н. инвариантов 3-го порядка в итоге разложение свободной энергии нашей системы происходит включительно до инвариантов 4-го порядка.

В данной модели анизотропия магнитных свойств описывается инвариантом 4-го порядка содержащего только магнитный параметр порядка

$$K(m_1^2 m_2^2 + m_1^2 m_3^2 + m_2^2 m_3^2), \quad (6)$$

где  $m_i$  – декартовы компоненты вектора намагниченности ( $i = 1, 2, 3$ ),  $K$  – константа анизотропии.

Важно отметить, что этот инвариант в равновесном состоянии неявно учитывает симметрию нашей системы. Это проявляется в том, что при  $K > 0$  в равновесном состоянии вектор намагниченности будет направлен вдоль одной

из главных диагоналей элементарной ячейки (находящейся в высокосимметричной фазе) куба. В мартенситной фазе это будет не так, вектор намагниченности очевидно из симметрии будет направлен вдоль главной диагонали параллелепипеда (элементарной ячейки тетрагональной фазы) однако слагаемое (6) в формуле (4) никак не описывает это явление.

Естественным решением возникшей проблемы является обобщение выражения для свободной энергии путем включения в разложение нового слагаемого, представляющего собой инвариант 5-го порядка (добавление нового слагаемого в свободную энергию, описывающую взаимодействие структурной и магнитной подсистем) [7]

$$K(m_1^2 m_2^2 \varepsilon_{zz} + m_1^2 m_3^2 \varepsilon_{xx} + m_2^2 m_3^2 \varepsilon_{yy}), \quad (7)$$

где  $\varepsilon_{ii}$  – диагональные компоненты тензора деформации ( $i = x, y, z$ )

На изменение направления магнитного момента при мартенситном переходе будут влиять смешанные инварианты третьего порядка, пропорциональные  $B_2$  и пятого порядка, пропорциональные  $K$ . Поэтому, чтобы в чистом виде выделить именно влияние инварианта 5-го порядка, а, именно, то, он определяет ориентацию вектора намагниченности вдоль главной диагонали параллелепипеда в низкосимметричной мартенситной фазе положим  $B_2 = 0$ . Одновременный учет обеих инвариантов рассмотрим в будущем

Итак, исключая из рассмотрения инвариант третьего порядка и минимизируя свободную энергию по каждой компоненте вектора намагниченности получаем следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} m_1 * (\alpha + \beta(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2) + K(2m_2^2 e_{zz} + 2m_3^2 e_{yy})) = 0, \\ m_2 * (\alpha + \beta(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2) + K(2m_1^2 e_{zz} + 2m_3^2 e_{xx})) = 0, \\ m_3 * (\alpha + \beta(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2) + K(2m_2^2 e_{xx} + 2m_1^2 e_{yy})) = 0, \end{cases} \quad (8)$$

где для удобства введены переменные  $e_{ii} = 1 - \varepsilon_{ii}$  ( $i = x, y, z$ ), представляющие собой измененную длину элементарной ячейки куба при переходе в низкосимметричную фазу.

## 2. Результаты и обсуждение

Исключая тривиальное решение системы (8) получим следующее решение:

$$m_1 = \pm \sqrt{\frac{(e_{xx}^2 - e_{xx}e_{yy} - e_{xx}e_{zz})\alpha}{\Delta}}, \quad (9)$$

$$m_2 = \pm \sqrt{\frac{(e_{yy}^2 - e_{xx}e_{yy} - e_{yy}e_{zz})\alpha}{\Delta}}, \quad (10)$$

$$m_3 = \pm \sqrt{\frac{(e_{zz}^2 - e_{xx}e_{zz} - e_{yy}e_{zz})\alpha}{\Delta}}, \quad (11)$$

где:

$$\Delta = 4K(e_{zz}e_{yy}e_{xx}) + \beta \left( 2(e_{xx}e_{zz} + e_{yy}e_{zz} + e_{xx}e_{yy}) - (e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2) \right).$$

Выполняя предельный переход при  $\varepsilon_{ii} \rightarrow 0$  получаем следующее решение:

$$m_1 = m_2 = m_3 = \pm \sqrt{\frac{-\alpha}{4K+3\beta}}, \quad (12)$$

что соответствует случаю кубической симметрии высокосимметричной фазы [7, 8]

Для доказательства факта ориентированности вектора намагниченности вдоль главной диагонали искаженной элементарной ячейки рассмотрим случай одностороннего растяжения элементарной ячейки кубической решетки вдоль оси ОХ:

$$e_{xx} < 1, e_{yy} = 1, e_{zz} = 1.$$

Координаты вектора главной диагонали искаженной решетки равны

$$\vec{OA} = (\varepsilon_{xx} + 1, 1, 1). \quad (13)$$

Подставляя значения величин в формулы (7), (8), (9) получаем следующие координаты вектора намагниченности

$$\vec{M} = \frac{1}{\Delta} (\sqrt{(e_{xx}^2 - 2e_{xx}\alpha)}, \sqrt{-e_{xx}\alpha}, \sqrt{-e_{xx}\alpha}) \quad (14)$$

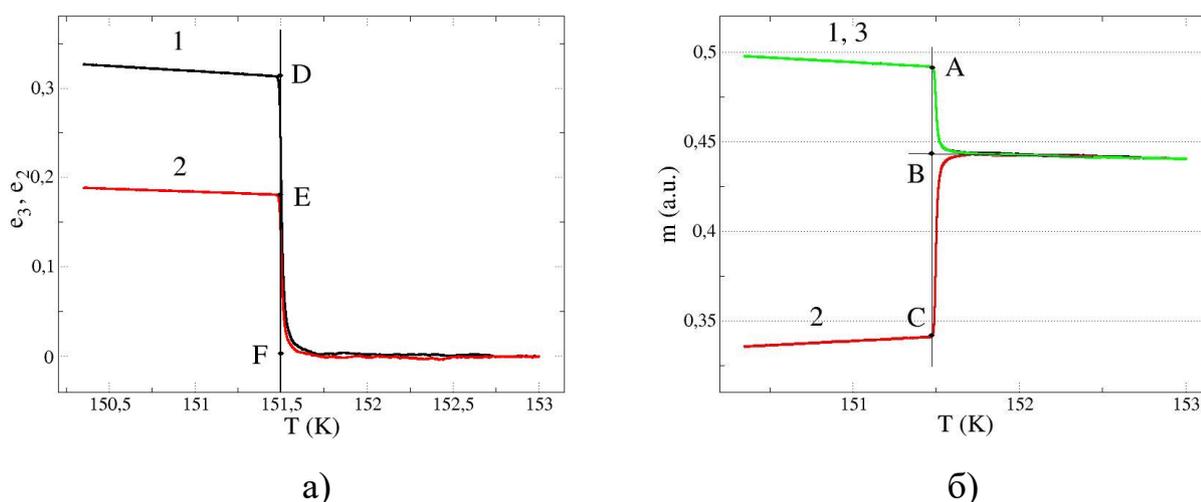


Рис. 1. Кинетика параметров порядка: а) структурных; б) магнитных

Сравнивая координаты векторов (11) и (12), получаем, что данные вектора (в случае малых деформаций) равны с точностью до коэффициента  $\sqrt{-(1 - \varepsilon_{xx})\alpha}$ , т.е. они коллинеарные.

Продемонстрируем на численном примере справедливость этого утверждения. Расчет кинетических кривых для структурных  $e_2$ ,  $e_3$  и магнитных  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$  (обозначения см. в работах [7, 8]) параметров порядка (ПП) для модели с параметрами, приведенными в [7] (температура Кюри  $T_c = 250$  К), показывает, что при понижении температуры в точке близкой к мартенситному фазовому переходу (МФП) имеет место, как скачек структурный ПП, что вполне естественно, так и скачок магнитных ПП (рис. 1). В данном случае переход осуществляется из аустенитной фазы 1 в мартенситную фазу 2, согласно нумерации минимумов свободной энергии (см. рис. 3.2 в [7]).

На рис. 1.а кривая 1 относится к ПП  $e_2$ , кривая 2 –  $e_3$ , а на рис. 1.б кривые 1, 2, 3 относятся к компонентам намагниченности. Соответственно, величины скачков равны  $FE = 0.181$ ,  $FD = 0.313$ ,  $AB = 0.048$ ,  $BC = 0.102$ , а значение намагниченности в условных единицах в точке В равно 0.443. Связь компонентов ПП с компонентами тензора деформации в декартовых координатах имеет вид

$$\varepsilon_{xx} = e_2 \frac{\sqrt{2}}{2} + e_3 \frac{1}{\sqrt{6}}, \quad (15)$$

$$\varepsilon_{yy} = -e_2 \frac{\sqrt{2}}{2} - e_3 \frac{1}{\sqrt{6}}, \quad (16)$$

$$\varepsilon_{zz} = e_3 \sqrt{3}. \quad (17)$$

Согласно (15)-(17) элементарная ячейка при данном МФП сокращается вдоль направления  $y$  и удлиняется вдоль направлений  $x$ ,  $z$ . В качестве меры коллинеарности двух векторов выберем для вектора главной диагонали отношение

$$(1 + \varepsilon_{yy}) / (1 + \varepsilon_{xx}) = 0.615,$$

а для намагниченности  $m_2/m_1 = 0.694$ . Как видим, с учетом флуктуационного характера процесса, а также возможной погрешности при ручном снятии данных с графиков критерий коллинеарности главной диагонали параллелепипеда элементарной ячейки и вектора намагниченности после МФП выполняется достаточно хорошо.

Таким образом, комбинация чисто магнитного инварианта четвертого порядка и смешанного инварианта пятого порядка с единой константой анизотропии позволяет описать изменение направления вектора намагниченности при деформации элементарной ячейки в процессе мартенситного фазового перехода.

## Заключение

В рамках данной работы для объяснения некоторых процессов, происходящих при мартенситных фазовых переходах в системах типа сплав Гейслера, был предложен дополнительный член свободной энергии. Используя новую формулу свободной энергии теоретически установлено, что в процессе мартенситного фазового перехода происходит переориентирование вектора намагниченности вдоль главной диагонали искаженной элементарной ячейки.

## Литература

1. Aranson I.S., Kalatsky V.A., Vinokur V.M. Continuum Field Description of Crack Propagation. *Physical Review Letters*. 2000. V.85. №1. P.118-121. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.118>
2. Rosam J., Jimack P.K., Mullis A.M. Quantitative phase-field modeling of solidification at high Lewis number. *Physical Review E*. 2009. V.79. №3. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.79.030601>
3. Choudhury A., Nestler B. Grand-potential formulation for multicomponent phase transformations combined with thin-interface asymptotics of the double-obstacle potential. *Physical Review E*. 2012. V.85. №2. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.85.021602>
4. Tadaki T., Otsuka K., Shimizu K. Shape memory alloys. *Annual Review of Materials Science*. 1988. V.18. P.25-45. <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.18.080188.000325>
5. Бучельников В.Д., Васильев А.Н., Коледов В.В., Таскаев С.В., Ховайло В.В., Шавров В.Г. Магнитные сплавы с памятью формы: фазовые переходы и функциональные свойства. *Успехи физических наук*. 2006. Т.176. №8. С.900-906. <https://doi.org/10.1070/PU2006v049n08ABEH006081>
6. Бойко В.С., Гарбер Р.И., Косевич А.М. *Обратимая пластичность кристаллов*. Москва, Наука. 1991. 279 с.
7. Метлов Л.С. Флуктуационные и шумовые эффекты в различных физических системах. *Физика и техника высоких давлений*. 2019. Т.29. №1. С.28-63.
8. Vasil'ev A. N., Bozhko A. D., Khovailo V. V., Dikshtein I. E., Shavrov V. G., Buchelnikov V. D., Matsumoto M., Suzuki S., Takagi T., Tani J. Structural and magnetic phase transitions in shape-memory alloys  $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ . *Physical Review B*. 1999. V.59. №2. P.1113-1120. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1113>

**Для цитирования:**

Метлов Л.С., Дахно Е.Д., Коледов В.В., Шавров В.Г. Скачок вектора намагниченности при мартенситном фазовом переходе в сплавах гейслера, обусловленный инвариантом 5-го порядка. *Журнал радиоэлектроники* [электронный журнал]. 2022. №9. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2022.9.6>