

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Ферромагнетики с памятью формы

А.Н. Васильев, В.Д. Бучельников, Т. Такаги, В.В. Ховайло, Э.И. Эстрин

Ферромагнитные сплавы, обладающие эффектом памяти формы, позволяют реализовать большие обратимые деформации за счет перестройки мартенситной доменной структуры в магнитном поле. Намагничивание системы за счет смещения границ структурных доменов возможно в веществах с большой магнитокристаллической анизотропией, когда перестройка мартенситной структуры энергетически выгодна по сравнению с переориентацией магнитных моментов. В ферромагнитных сплавах Гейслера $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ температура Кюри превышает температуру мартенситного превращения. Температуры этих фазовых переходов близки к комнатной температуре, что открывает возможности практического использования магнитного управления формой и размерами ферромагнетиков в мартенситной фазе. На монокристаллах $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ в полях ~ 1 Тл достигнута обратимая деформация $\sim 6\%$.

PACS numbers: 62.20.Fe, 75.30.Kz, 75.80.+q, 81.30.Kf

Содержание

1. Введение (577).
2. Мартенситные превращения и эффект памяти формы (578).
 - 2.1. Термоупругие и нетермоупругие мартенситные превращения.
 - 2.2. Сверхупругость и сверхпластичность.
 - 2.3. Эффект памяти формы.
3. Сплав Гейслера Ni_2MnGa . Упругая подсистема (580).
 - 3.1. Кристаллическая структура.
 - 3.2. Предмартенситные явления.
 - 3.3. Сверхструктурные мотивы.
4. Сплав Гейслера Ni_2MnGa . Магнитная подсистема (584).
 - 4.1. Намагниченность.
 - 4.2. Магнитокристаллическая анизотропия.
 - 4.3. Структура магнитных доменов.
5. Зависимость свойств от состава (587).

- 5.1. Ферромагнитный переход.
- 5.2. Мартенситный переход.
- 5.3. Предмартенситный переход.
- 5.4. Структурные искажения.
6. Магнитодеформации в Ni_2MnGa (589).
 - 6.1. Магнитодеформация при смещении мартенситного перехода.
 - 6.2. Магнитодеформация при переориентации мартенситных вариантов.
7. Интерметаллиды с памятью формы (592).
 - 7.1. Fe–Ni–Co–Ti.
 - 7.2. Fe–Pd.
 - 7.3. Fe–Pt.
 - 7.4. Ni_2MnAl .
 - 7.5. Co–Ni–Al, Co–Ni–Ga.
 - 7.6. Co_2NbSn .
8. Теория фазовых переходов в кубических ферромагнетиках (595).
 - 8.1. Полная энергия.
 - 8.2. Фазовая диаграмма при $T_m < T_C$.
 - 8.3. Фазовая диаграмма при $T_m \approx T_C$.
 - 8.4. T - x фазовая диаграмма при $T_m \approx T_C$.
 - 8.5. T - x фазовая диаграмма при $T_m \approx T_C$ с учетом модуляционного параметра порядка.
 - 8.6. Влияние магнитного поля на мартенситную структуру.
 - 8.7. Смещение температуры структурного фазового перехода под действием магнитного поля.
9. Заключение (605).

Список литературы (605).

А.Н. Васильев. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет
119992 Москва, Воробьевы горы, Российская Федерация
Тел./Факс (095) 939-38-25
E-mail: vasil@lt.phys.msu.ru

В.Д. Бучельников. Челябинский государственный университет,
454021 Челябинск, ул. Бр. Кашириных 129, Российская Федерация
Тел. (3512) 42-03-47
E-mail: buche@cgu.chel.su

Т. Такаги (T. Takagi). Tohoku University, Institute of Fluid Science,
Katahira 2-1-1, Aoba-ku, 980-85-77 Sendai, Japan
Тел./Факс (81-22) 237-52-48

В.В. Ховайло (V.V. Khovailo). National Institute of Advanced Industrial
Science and Technology, Tohoku Center 4-2-1, Nigatake, Miyagino-ku,
983-8551 Sendai, Japan
Тел. (81-22) 237-52-11
Факс (81-22) 237-52-16

Э.И. Эстрин. Центральный научно-исследовательский институт
черной металлургии им. И.П. Бардина,
107005 Москва, 2-я Бауманская ул. 9/23, Российская Федерация
Тел. (095) 777-93-44

Статья поступила 18 октября 2002 г.

1. Введение

В настоящем обзоре рассматриваются свойства ферромагнетиков, обнаруживающих память формы и сверхупругость (сверхпластичность) и допускающих управление этими эффектами с помощью магнитного поля. Память формы в таких веществах связана с мартенситным фазовым переходом, а влияние магнитного поля на параметры мартенситной фазы обусловлено магнитоупругим взаимодействием. Специфика магнитоупругого взаимодействия здесь заключается в том, что взаимодействующими сторонами выступают большие, скоррелированные между собой ансамбли структурных и ферромагнитных доменов. В этом плане магнитоупругое взаимодействие в ферромагнетиках с памятью формы, приводящее к гигантским магнитодеформациям, существенно отличается от магнитострик-

ции, представляющей собой, по сути, одночастичный эффект.

Возможность обратимого управления формой и размерами некоторых веществ с помощью механического напряжения, электрического или магнитного полей позволяет выделить их в отдельный класс функциональных материалов. К ним принадлежат магнитоэлектрические материалы, пьезоэлектрические материалы и вещества с памятью формы. Иерархия достижимых обратимых деформаций кристаллов за счет магнитоэлектрики (MS), пьезоэффекта (PE) и памяти формы (SM) такова:

$$\frac{\Delta L_{MS}}{L} \sim 10^{-3}, \quad \frac{\Delta L_{PE}}{L} \sim 10^{-2}, \quad \frac{\Delta L_{SM}}{L} \sim 10^{-1}.$$

Каждый из указанных способов влияния на геометрические размеры тела имеет свои преимущества и недостатки и свои области практического использования. Магнитоэлектрики применяются как излучатели и приемники звука, стабилизаторы частоты и линии задержки в радиотехнических и акустических устройствах, а также как микроактуаторы (позиционирующие устройства) и магнитомеханические реле. Вещества с памятью формы применяются для изготовления термочувствительных силовых элементов, разъемных и неразъемных соединений, не требующих пайки и сварки, а также в качестве различного рода фиксаторов в медицине. К преимуществам магнитоэлектрических материалов относится малое время отклика, а к достоинствам веществ с памятью формы — большая величина обратимых деформаций.

Исследования ферромагнетиков с памятью формы направлены на получение таких материалов, где быстрый отклик сочетался бы с большими обратимыми деформациями. В качестве таких материалов рассматривались некоторые сплавы Гейслера и интерметаллические соединения Co–Ni, Fe–Pd, Fe–Pt, Fe–Ni–Co–Ti. Высшие достижения в этой области связаны с ферромагнитным сплавом Гейслера Ni₂MnGa. Этот уникальный сплав, а, точнее, целое семейство сплавов Ni_{2+x+y}Mn_{1-x}Ga_{1-y}, позволил добиться управляемого магнитным полем изменения линейных размеров кристаллов до 6%, что отвечает теоретическому пределу деформации для мартенситного превращения в этом материале.

Общие представления о мартенситных превращениях и связанных с ними особенностях механического поведения сплавов с термоупругим мартенситным поведением излагаются в разделе 2. В разделе 3 обсуждается структура, а в разделе 4 — магнитные свойства сплавов Гейслера Ni_{2+x+y}Mn_{1-x}Ga_{1-y}. Раздел 5 содержит описание зависимостей основных физических свойств от состава в Ni_{2+x+y}Mn_{1-x}Ga_{1-y}. В разделе 6 представлены результаты экспериментов по реализации управляемого магнитным полем эффекта памяти формы в Ni_{2+x+y}Mn_{1-x}Ga_{1-y}. Сводка сведений о других материалах, в которых возможно магнитное управление эффектом памяти формы, содержится в разделе 7. В разделе 8 дана теория структурных и магнитных фазовых переходов в кубических ферромагнетиках. В заключении рассматриваются перспективы дальнейших исследований и возможности практического применения этого класса материалов.

2. Мартенситные превращения и эффект памяти формы

2.1. Термоупругие и нетермоупругие мартенситные превращения

Мартенситные превращения — это структурные фазовые переходы бездиффузионного кооперативного типа. Такие превращения характеризуются согласованными смещениями соседних атомов на расстояния меньше межатомных, строгой кристаллографической связью между решетками исходной и конечной фаз, изменением формы превращенной области [1].

Впервые мартенситные превращения были обнаружены в сплавах на основе железа (сталих). Первоначально под ними понимали структурные превращения из высокотемпературной гранцентрированной кубической (ГЦК) фазы (γ-фаза, аустенит) в низкотемпературную объемноцентрированную кубическую (ОЦК) фазу (α-фаза, мартенсит). К настоящему времени основные закономерности этих превращений установлены. Оказалось, что превращения, аналогичные мартенситному превращению в сталях, наблюдаются в твердых телах разнообразной природы (металлах, диэлектриках, полупроводниках, органических соединениях) и являются одним из основных видов фазовых превращений в твердом состоянии [2–4].

Наиболее общей чертой мартенситных превращений является то, что они происходят в твердой среде при низких температурах, когда диффузионные процессы заморожены. Условия протекания мартенситных превращений (упругая среда, низкие температуры) определяют все основные их особенности. Проявления мартенситных превращений чрезвычайно многообразны. Они могут протекать атермически со скоростью звука, или быть термически активируемыми и развиваться с измеримой скоростью, быть обратимыми или необратимыми, приводить к возникновению морфологически разных структур, зависящих от кристаллогеометрии и свойств исходной и конечной фаз, а также от развития релаксационных процессов. Среди превращений, носящих название мартенситных, есть превращения "почти второго рода" и ярко выраженные превращения первого рода, сопровождающиеся большими тепловыми и объемными эффектами и значительным гистерезисом между прямым и обратным превращениями.

Появление кристалла новой фазы внутри исходной матрицы приводит к возникновению упругой и поверхностной энергий. Если различие кристаллических решеток фаз невелико и приспособление (аккомодация) кристаллов новой фазы и матрицы не сопровождается необратимой пластической деформацией, то превращение может иметь полностью обратимый характер. Гистерезис между прямым и обратным превращениями в этом случае невелик, и при обратном превращении полностью восстанавливается структура исходной фазы. Такому обратимому характеру превращения, помимо малого различия решеток исходной и конечной фаз, способствует низкий модуль упругости и высокий предел упругости фаз, что обеспечивает упругую аккомодацию собственной деформации превращения. Мартенситные превращения такого типа называются термоупругими. Обратимый характер превращения является необходимым условием для появления обратимых эффектов при

внешнем нагружении: сверхупругости, резиноподобного поведения, эффекта памяти формы.

Если различие кристаллических решеток фаз велико и не может быть аккомодировано упругим образом, превращение сопровождается пластической деформацией и возникновением структурных дефектов, препятствующих легкому движению межфазных границ. Обратное превращение в этом случае происходит не столько путем постепенного уменьшения размеров кристаллов мартенсита и их исчезновения, сколько путем зарождения и роста кристаллов аустенита внутри мартенситной матрицы. Этот процесс сопровождается увеличением числа ориентировок высокотемпературной фазы в отличие от восстановления исходной ориентировки при термоупругом превращении. Мартенситные превращения такого типа называются нетермоупругими.

Поскольку мартенситные превращения являются фазовыми переходами первого рода, их принято характеризовать температурами начала и конца превращения. Превращение из аустенита в мартенсит (прямое превращение) характеризуется температурой M_s появления зародышей мартенситной фазы в аустенитной матрице и температурой M_f завершения формирования мартенсита. При обратном превращении эти температуры обозначаются как A_s и A_f .

Резкой границы между термоупругими и нетермоупругими превращениями нет: в той или иной мере все мартенситные превращения являются обратимыми, и вопрос скорее заключается в величине гистерезиса между прямым и обратным превращением. В ряде случаев (сплавы Cu–Sn, Fe–Pt, Fe–Co–Ni–Ti) путем термической обработки можно менять величину гистерезиса и таким образом изменять тип мартенситного превращения.

Аномалии механических свойств присущи всем низкотемпературным структурным фазовым превращениям, независимо от природы вещества, магнитных и электрических свойств фаз. Специфические же эффекты, связанные с воздействием электрического или магнитного поля, появляются лишь тогда, когда одна из фаз обладает сегнетоэлектрическими или ферромагнитными свойствами, соответственно.

Если в силу кристаллогеометрии мартенситное превращение является превращением "почти второго рода" и параметром порядка служит собственная деформация при превращении ε , то сопряженная с этой деформацией упругая константа в точке начала превращения обращается в нуль или становится малой. Примером могут служить низкотемпературные структурные переходы в сверхпроводниках Nb₃Sn и V₃Si [5]. В других веществах, в которых кристаллогеометрия превращения такова, что в принципе они могли бы быть переходами второго рода, но происходят как превращения первого рода (превращения в сплавах In–Tl, Au–Cd, Mn–Cu), при приближении к точке начала превращения константы упругости уменьшаются, но остаются конечными [5, 6]. Наконец, если превращение является ярко выраженным переходом первого рода, как это наблюдается, например, в Li, Na и Cs [7] или при переходе гранцентрированной высокотемпературной фазы в низкотемпературную объемноцентрированную фазу в сплавах железа, то упругие константы не имеют аномалий при приближении к мартенситной точке.

2.2. Сверхупругость и сверхпластичность

Выше мартенситной точки превращение может быть вызвано действием внешних напряжений [8]. Внешние напряжения совершают работу на пути, определяемом собственной деформацией при превращении ε . Эта работа дает дополнительный вклад в термодинамическую движущую силу превращения. Сдвиг температуры термодинамического равновесия фаз T_0 и, соответственно, мартенситной точки M_s описывается обобщенным уравнением Клапейрона:

$$\frac{dT_0}{d\sigma_{ij}} = \frac{\varepsilon}{\Delta S},$$

где σ_{ij} — внешние напряжения, сопряженные с ε , ΔS — изменение энтропии при превращении. При фиксированных ε и ΔS сдвиг мартенситной точки тем больше, чем выше внешние напряжения. Однако при напряжениях, превосходящих предел упругости, начинается пластическая деформация, препятствующая термоупругому превращению. Это ограничивает как уровень допустимых напряжений, так и предельно возможное повышение мартенситной точки, при котором еще сохраняется термоупругий характер превращения. Если температура M_σ (температура, при которой превращение может быть вызвано напряжениями, не превосходящими предел упругости) расположена выше температуры конца обратного превращения A_f , то при снятии внешних напряжений мартенсит, возникший под действием напряжений, превращается в исходную фазу, т.е. превращение оказывается механоупругим. Таким образом, в некотором интервале температур, примыкающем к мартенситной точке, при действии внешней нагрузки наблюдается механоупругое мартенситное превращение и обратимая "сверхупругая" деформация, связанная с этим превращением.

В некоторых сплавах под действием внешних напряжений может наблюдаться одно или даже несколько превращений мартенситной фазы в другие мартенситные фазы. В этом случае сверхупругость, обусловленная этими механоупругими превращениями, может наблюдаться и ниже мартенситной точки.

При нагружении сплавов в температурном интервале $M_s - A_s$ мартенсит, возникший под действием внешних напряжений, не исчезает при снятии напряжений, и взамен сверхупругости в этом случае наблюдается остаточная деформация, обусловленная появлением мартенсита (сверхпластичность). При температуре M_s напряжения, вызывающие начало превращения и псевдопластическую деформацию, близки к нулю. По мере повышения температуры напряжения, вызывающие сверхпластическую деформацию, увеличиваются в соответствии с обобщенным уравнением Клапейрона. На некотором удалении от мартенситной точки напряжения, вызывающие превращение, могут превзойти предел текучести материала и наряду с превращением начинается обычная пластическая деформация. При определенных условиях взаимодействие пластической деформации и мартенситного превращения может привести к значительному повышению пластической деформации, предшествующей разрушению материала.

2.3. Эффект памяти формы

В большинстве сплавов с термоупругим мартенситным превращением приложение нагрузки в мартенситной фазе приводит к возникновению остаточной деформа-

ции. Эта деформация осуществляется за счет перестройки мартенситной структуры (путем двойникования, роста благоприятно ориентированных относительно внешней нагрузки кристаллов мартенсита за счет других, менее благоприятно ориентированных кристаллов и пр.). С повышением температуры исходная ориентация и структура высокотемпературной фазы, а тем самым и исходная форма образца, восстанавливаются при обратном превращении. Эффект восстановления формы деформированного образца в результате обратного мартенситного превращения при нагреве называется эффектом памяти формы.

Восстановление формы при обратном превращении наблюдается как при термоупругих, так и при нетермоупругих мартенситных превращениях. Сплавы с термоупругим превращением отличаются тем, что в них степень восстановления формы очень велика и приближается к 100%. Все факторы, благоприятствующие термоупругому характеру мартенситного превращения, благоприятствуют и максимальному проявлению эффекта памяти формы.

Так как образование зародышей низкотемпературной фазы при мартенситном превращении происходит гетерогенно, о чем свидетельствует микроструктурная обратимость превращения, создание наиболее благоприятных мест зарождения мартенсита может определить всю последовательность возникновения кристаллов мартенсита и, соответственно, суммарное изменение формы образца при превращении. Создание и закрепление центров гетерогенного зарождения позволяет управлять ходом мартенситного превращения при циклическом изменении температуры. В результате превращение происходит по одним и тем же путям как при охлаждении, так и при нагреве, и возникает двусторонняя (обратимая) память формы. Получить обратимый эффект памяти формы можно несколькими путями: деформацией, выходящей за пределы обратимой деформации, в аустенитном или мартенситном состоянии [9, 10]; многократным повторением циклов "охлаждение – деформация – нагрев", приводящих к эффекту памяти формы [11]; многократным повторением циклов нагружения при температуре выше температуры конца обратного превращения A_f , приводящих к сверхупругости (псевдоупругости) [11]; повторением циклов "нагружение выше A_f – охлаждение под нагрузкой до температуры конца мартенситного превращения M_f – снятие нагрузки – нагрев выше A_f " [12]; термической обработкой под нагрузкой. После любой из этих обработок возникает спонтанная деформация при охлаждении, причем величина этой деформации меньше, чем при обычном эффекте памяти. Кроме того, усилия, возникающие при прямом превращении, значительно меньше тех, которые характерны для обратного превращения. Обратимость исчезает при малой нагрузке, хотя без нагрузки она воспроизводится сотни раз. Легкое исчезновение эффекта памяти при прямом превращении под нагрузкой объясняется тем, что для прямого превращения имеется выбор из нескольких кристаллографических вариантов, и выбирается тот вариант, который приводит к уменьшению внешних напряжений. В связи с этим в силу данных кристаллографических причин практически невозможно увеличить усилие, возникающее при прямом превращении.

Все перечисленные выше эффекты, реализующиеся в координатах нагрузка – температура, подробно исследо-

ваны в различных классах материалов и образуют базис последующего рассмотрения. Предметом настоящего обзора является описание мартенситных превращений и сопровождающих их эффектов в ферромагнетиках. Присутствие магнитной подсистемы в веществах, испытывающих такие превращения, обогащает картину и позволяет рассматривать происходящие в них явления в координатах нагрузка – магнитное поле – температура. Влияние магнитного поля не сводится лишь к модификации перечисленных эффектов, а открывает новые возможности для управления формой и размерами ферромагнетиков с памятью формы. Магнитным полем можно смещать температуры структурных фазовых переходов и влиять на топологию мартенситной фазы. Параметры магнитной подсистемы ферромагнетика играют при этом решающую роль. Разница в намагниченности аустенита и мартенсита определяет величину смещения температуры фазового перехода в магнитном поле. Константы магнитоупругой связи и магнитокристаллической анизотропии определяют возможность перестройки мартенситных вариантов магнитным полем.

В координатах магнитное поле – температура принципиально возможна реализация тех же явлений, которые наблюдаются в немагнитных материалах в координатах нагрузка – температура. Под действием магнитного поля деформации, выходящие за пределы одноионной магнитострикции, наблюдались в некоторых сплавах Гейслера и в ряде других интерметаллических соединений. Наибольшее внимание в настоящее время привлекает сплав Гейслера Ni_2MnGa , мартенситное превращение в котором происходит в ферромагнитном состоянии [13].

3. Сплав Гейслера Ni_2MnGa . Упругая подсистема

3.1. Кристаллическая структура

Сплавы Гейслера — это тройные интерметаллические соединения с общей формулой X_2YZ . Принадлежащий к этому семейству сплав Ni_2MnGa при комнатной температуре имеет структуру $L2_1$, которую, как показано на рис. 1, можно представить в виде ОЦК решетки, в которой атомы Ni занимают позиции в центре куба, а атомы Mn и Ga, чередуясь, занимают угловые позиции

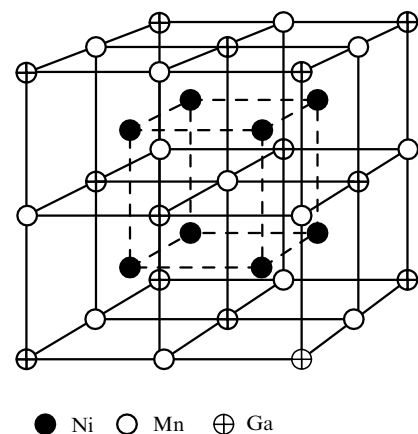


Рис. 1. Структура $L2_1$ аустенитной фазы Ni_2MnGa .

[14]. Формирование такой структуры из расплава (температура плавления $\text{Ni}_2\text{MnGa} \sim 1380$ К) возможно, в принципе, либо из полностью разупорядоченной фазы A_2 ($A_2 \rightarrow L_{21}$), либо через промежуточную частично упорядоченную фазу B_2' ($A_2 \rightarrow B_2' \rightarrow L_{21}$), в которой атомы Ni уже образуют каркас решетки, а атомы Mn и Ga еще занимают произвольные позиции. В Ni_2MnGa , однако, реализуется другая ситуация [15]. Из расплава это соединение сразу же переходит в частично упорядоченную фазу B_2' и с понижением температуры испытывает фазовый переход 2-го рода типа беспорядок – порядок [16]. Температура перехода $B_2' - L_{21}$ в Ni_2MnGa составляет примерно 1070 К. В кубической L_{21} -фазе Ni_2MnGa остается до $T_m \sim 200$ К, когда этот сплав Гейслера испытывает фазовый переход 1-го рода в мартенситную тетрагональную фазу с $c/a < 1$. Постоянная кубической решетки Ni_2MnGa при комнатной температуре $a = 5,825$ Å, и объем элементарной ячейки $V_{\text{cub}} \sim 198$ Å³ (число формульных единиц на элементарную ячейку $Z = 4$). При низких температурах параметры тетрагональной решетки $a = b = 5,920$ Å, $c = 5,566$ Å, $c/a = 0,94$, и объем элементарной ячейки равен 195 Å³ [14]¹.

Последовательность фазовых переходов в системе Ni_2MnGa этим не исчерпывается, поскольку в указанных сплавах наблюдаются также предмартенситный переход и межмартенситные превращения.

Отметим, что при исследовании кристаллической структуры нестехиометрических сплавов Ni_2MnGa методом дифракции рентгеновских лучей (или электронов) рефлексы, соответствующие структуре L_{21} , не наблюдались из-за близости атомных факторов рассеяния химических элементов, составляющих это соединение. Хотя наблюдаемые на рентгенограммах рефлексы отображают только ближний порядок, соответствующий структуре B_2 , кристаллическая структура кубической фазы семейства сплавов $\text{Ni}_{2+x+y}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{1-y}$ традиционно рассматривается как L_{21} . Следует подчеркнуть также, что для образцов нестехиометрического состава сообщалось о наблюдении мартенситной фазы с орторомбическими и моноклинными искажениями (см. раздел 3.3).

Прежде чем перейти к дальнейшему описанию физических свойств Ni_2MnGa , следует сделать замечание о химическом составе этого сплава Гейслера. Практически все параметры сплава Ni_2MnGa оказались очень чувствительны к химическому составу образца. Состав образца существенно сказывается на температурах фазовых превращений и на формировании сверхструктур в аустенитном и мартенситном состояниях. Во многих оригинальных публикациях точный состав исследованных образцов не указан или предполагается стехиометрическим. Это привело к тому, что, например, известные из литературы значения температур мартенситного пре-

вращения лежат в интервале от менее 4,2 К до 626 К [17]. Учитывая это, мы будем указывать, по возможности, не только номинальный состав, но и температуры исследованных фазовых переходов. Несоответствие этих параметров друг другу может означать, в частности, несоответствие химического состава исследованных образцов соотношению компонентов в шихте. Зависимость важнейших параметров сплава Ni_2MnGa от состава обсуждается в разделе 5.

3.2. Предмартенситные явления

Структурным превращениям мартенситного типа, наблюдаемым в широком классе материалов, предшествуют различные предпереходные явления. К таковым относятся формирование мягких мод в решетке, аномальное уширение рефлексов в рентгеновском спектре, появление твидовой структуры и т.д. Предпереходные явления наблюдаются в сверхпроводниках со структурой $A15$ и сегнетоэлектриках со структурой перовскита [5], а также в широком классе сплавов с памятью формы [6, 18]. Сплав Гейслера Ni_2MnGa выделяется среди других соединений, испытывающих мартенситные превращения, тем, что в нем наряду с предпереходными явлениями [19, 20] наблюдается предмартенситный фазовый переход.

Физическая природа предмартенситного перехода стала предметом ряда теоретических [21, 22] и экспериментальных работ, включая нейтронографические исследования [23–25], транспортные [26, 27], магнитные [28], механические [29–31], ультразвуковые измерения [32–35] и электронную микроскопию [36, 37].

Основное внимание в эксперименте по неупругому рассеянию нейтронов на монокристалле Ni_2MnGa с мартенситным переходом при $T_m \sim 220$ К было уделено поперечной акустической фононной моде TA_2 в направлении $[\zeta\zeta 0]$ [20]. Эта мода при $\zeta = 0$ соответствует упругой константе $C' = (C_{11} - C_{12})/2$, которая, в свою очередь, определяется скоростью поперечного звука, распространяющегося в направлении $[110]$ и поляризованного по оси $[1\bar{1}0]$. В отличие от продольной LA и поперечной $[\zeta 00]$ TA мод, дисперсионная зависимость $[\zeta\zeta 0]$ TA_2 моды демонстрирует заметное смягчение при $\zeta_0 = 0,33$. Развитие этой особенности с понижением температуры иллюстрируется на рис. 2а.

Температурная зависимость квадрата частоты мягкой фононной моды представлена на рис. 2б. Эта зависимость немонотонна, частота TA_2 моды достигает минимального значения (хотя и не обращается в нуль) при температуре предмартенситного перехода $T_p \sim 260$ К и возрастает при дальнейшем понижении температуры. Поскольку T_p существенно выше температуры мартенситного превращения T_m , это означает, что между T_p и T_m кристалл Ni_2MnGa находится в промежуточной между аустенитом и мартенситом фазе.

Нетривиальная температурная зависимость мягкой фононной моды указывает на то, что в решетке Ni_2MnGa задолго до перехода в мартенситное состояние развиваются тенденции к образованию микромодулированной сверхструктуры. Электронная микроскопия свидетельствует, что общая кубическая симметрия кристаллической решетки сохраняется в интервале $T_m - T_p$, однако в ней возникают модуляции с периодом, равным шести межатомным расстояниям в направлении $[220]$, $d_{220} \approx 2$ Å [30, 37].

¹ Альтернативное описание структуры данного соединения в мартенситной фазе было предложено в работе [57]. Ее можно трактовать как тетрагональную фазу симметрии I_4/mmm с параметрами кристаллической решетки $a = 4,18$ Å, $c = 5,56$ Å, $c/a = 0,75$ и объемом элементарной ячейки $97,46$ Å³ (число формульных единиц на элементарную ячейку $Z = 2$). Учитывая, что соотношения постоянных a в старой [14] и новой [57] установках отличаются в $\sqrt{2}$ раз, постоянные c равны между собой, а объемы элементарной ячейки в расчете на одну формульную единицу совпадают, при последующем анализе экспериментальных данных мы будем пользоваться установками оригинальных работ.

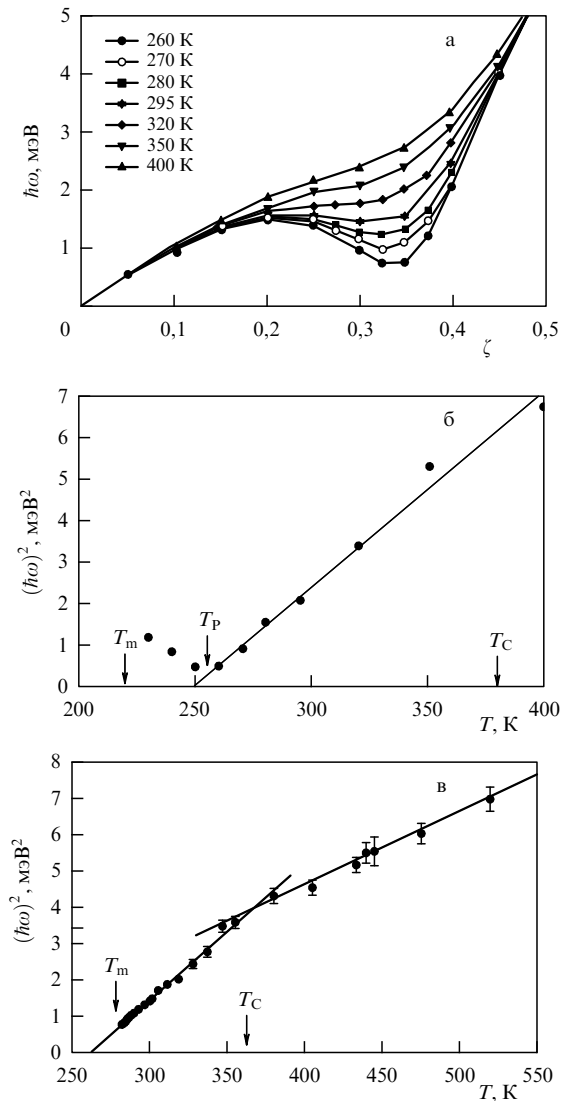


Рис. 2. (а) Дисперсионные зависимости фоновной моды $[\zeta\zeta 0]$ TA_2 в Ni_2MnGa [20]. (б) Температурная зависимость квадрата частоты фоновной моды $0,33[110]$ TA_2 в Ni_2MnGa [20]. (в) Температурная зависимость квадрата частоты фоновной моды $0,33[110]$ TA_2 в $\text{Ni}_{51,5}\text{Mn}_{23,6}\text{Ga}_{24,9}$ [38].

Развитием нейтронографических исследований [20, 23] стала работа по изучению влияния одноосного напряжения на поперечную $[\zeta\zeta 0]$ TA_2 фоновную моду в Ni_2MnGa [24]. Одноосное напряжение прикладывалось вдоль кристаллографической оси $[001]$. В свободном образце минимум на дисперсионной кривой также достигался при $[\zeta_0\zeta_0 0]$, $\zeta_0 = 0,33$. С увеличением напряжения минимум на дисперсионной кривой смещался к более высоким значениям и при $\sigma = 95$ МПа имел место при $\zeta_0 = 0,36$. Зависимость энергии аномальных фононов от температуры оказалась немонотонной. Наибольшее смягчение этой моды достигалось при $T \sim 300$ К, а с дальнейшим понижением температуры энергия аномальных фононов возрастала. Это косвенное указание на повышение температуры предмартенситного превращения было подтверждено данными исследования упругого рассеяния нейтронов.

На микроскопическом уровне смягчение $[\zeta\zeta 0]$ TA_2 моды при некотором значении ζ_0 означает, что $[\zeta_0\zeta_0 0]$ является особым волновым вектором поверхности

Ферми и совпадение этих векторов (нестинг) в фоновной и электронной подсистемах металла приводит к усилению электрон-фононного взаимодействия. Приложение давления к образцу сопровождается изменением параметров элементарной ячейки и приводит к деформации поверхности Ферми. Нестинг при этом достигается при другом значении волнового вектора, а аномалия на фоновной дисперсионной кривой смещается к другому значению ζ [24].

Нейтроннографические исследования монокристаллов Ni_2MnGa со значительным отклонением от стехиометрии выявили несколько интересных особенностей этих сплавов. Температурная зависимость квадрата частоты фоновной моды в образце состава $\text{Ni}_{51,5}\text{Mn}_{23,6}\text{Ga}_{24,9}$ ($T_m = 284$ К, $T_C = 364$ К) при $\zeta = 0,33$ [38] показана на рис. 2в. На этом рисунке видно, что при T_m мягкие акустические фононы обладают конечной энергией, а квадрат фоновной энергии линейно возрастает с температурой вплоть до температуры Кюри T_C . При $T > T_C$ также наблюдается линейная зависимость, однако наклон этой зависимости существенно уменьшается. При $T < T_C$ этот наклон составляет $0,039$ $\text{meV}^2 \text{K}^{-1}$, а при $T > T_C$ — $0,019$ $\text{meV}^2 \text{K}^{-1}$. Температуры, на которые экстраполируются эти зависимости из ферромагнитной и парамагнитной фаз, равны 264 К и 175 К, соответственно. Все это указывает на существенное влияние магнитного упорядочения на упругую подсистему Ni_2MnGa . Смягчение фоновной моды с тем же волновым вектором отмечалось также в образце состава $\text{Ni}_{52,9}\text{Mn}_{26,6}\text{Ga}_{20,5}$ с близкими температурами структурного $T_m = 351$ К и магнитного $T_C = 360$ К фазовых переходов [39]. В отличие от близкого к стехиометрии образца, исследованного в [20, 23], где наблюдалось возрастание энергии мягкой моды при приближении к T_m , в образцах состава $\text{Ni}_{51,5}\text{Mn}_{23,6}\text{Ga}_{24,9}$ и $\text{Ni}_{52,9}\text{Mn}_{26,6}\text{Ga}_{20,5}$ такого явления не наблюдалось. Это указывает на отсутствие в указанных образцах предмартенситного перехода.

Ультразвуковые измерения демонстрируют, что температурные зависимости упругих модулей качественно подобны температурному ходу фоновных мод, обнаруженному в нейтронографических экспериментах. Так, в работе [40] показано, что в нестехиометрическом Ni_2MnGa при приближении со стороны высоких температур к $T_m = 275$ К упругие константы имеют аномальный температурный ход, а именно, наблюдается возрастание C_{12} и уменьшение C_{11} и C_{44} , что указывает на смягчение модуля сдвига $C' = (C_{11} - C_{12})/2$, который характеризует устойчивость решетки к сдвиговой деформации. Аномально низкое значение C' характерно для многих сплавов, претерпевающих мартенситные переходы [41], и является наряду с твидовой структурой, уширением рефлексов в рентгеновском спектре и мягкой фоновной модой одним из предпереходных явлений. Для образца, исследованного в работе [40], предмартенситный переход не наблюдался, по-видимому, из-за сравнительно высокой температуры мартенситного перехода. Ультразвуковые измерения, проведенные на монокристаллических образцах с меньшими отклонениями от стехиометрии, показали наличие дополнительных аномалий на температурных зависимостях упругих констант, обязанных своим возникновением предмартенситному переходу.

Аномалии на температурных зависимостях упругих констант наблюдались при температуре предмартенсит-

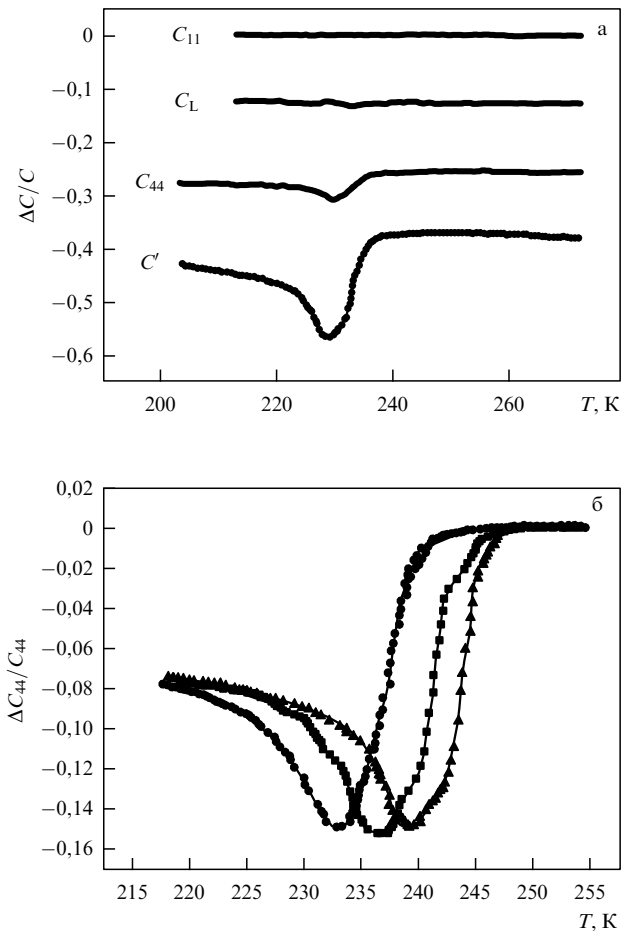


Рис. 3. (а) Температурные зависимости упругих констант в монокристалле Ni₂MnGa с $T_m = 175$ К и $T_p = 230$ К [33]. (б) Температурная зависимость упругой константы C_{44} при одноосной нагрузке (в МПа): 0 (●), 1 (■) и 4,5 (▲) [35].

ного перехода $T_p = 230$ К на образце с составом, близким к стехиометрии ($T_m = 175$ К, $T_C = 381$ К) [33]. Как видно из рис. 3а, при приближении к $T_p = 230$ К происходит существенное смягчение сдвиговых модулей C_{44} и C' . При дальнейшем понижении температуры эти модули возрастают. Такое поведение упругих констант, в особенности C' , аналогично температурной зависимости $[\zeta\zeta 0]$ TA₂ фоновной моды при $\zeta = 0,33$ [20]. Измерения скорости и затухания ультразвука, проведенные на монокристалле Ni₂MnGa с $T_m = 220$ К и $T_p = 265$ К [32, 34], показали, что упругие свойства этого образца в широком температурном интервале качественно похожи на упругие свойства монокристалла с более низкими температурами мартенситного и предмартенситного переходов, исследованного в работе [33].

Исследование влияния одноосного сжатия на температуру предмартенситного перехода в Ni_{49,5}Mn_{25,4}Ga_{25,1} с $T_m = 175$ К и $T_p = 230$ К показало [35], что минимум на температурной зависимости упругого модуля C_{44} смещается в сторону высоких температур при приложении нагрузки вдоль кристаллографического направления $[1\bar{1}0]$ (рис. 3б). Отметим, что в этом эксперименте наблюдались существенные (~ 8 К при 9 МПа) гистерезисные явления при температуре предмартенситного перехода. В отсутствие одноосного сжатия температурный гистерезис вблизи T_p не наблюдался. Появление

гистерезисных явлений при предмартенситном переходе [35] согласуется с данными о влиянии одноосного сжатия на мягкую $[\zeta\zeta 0]$ TA₂ фоновную моду ($\zeta = 0,33$) [24]. Интерпретация этого эффекта была дана в [42], где показано, что приложение внешнего давления приводит к усилению особенностей, характерных для фазовых переходов 1-го рода.

Измерения полевых зависимостей упругих констант C_L , C_{44} и C' монокристалла Ni_{49,5}Mn_{25,4}Ga_{25,1} в магнитных полях до 10 кЭ, приложенных вдоль кристаллографических направлений $[001]$ и $[110]$, показали [35], что упругие константы возрастают в магнитном поле и достигают насыщения в полях ~ 1 кЭ при $\mathbf{H} \parallel [001]$. При $\mathbf{H} \parallel [110]$ насыщение достигалось при ~ 3 кЭ. Результаты измерения намагниченности, проведенные на этом же образце [43], дают основания полагать, что изменение упругих констант в магнитном поле пропорционально квадрату намагниченности M^2 .

3.3. Сверхструктурные мотивы

Практически во всех рентгенографических и нейтронографических исследованиях Ni₂MnGa наряду с основными рефлексами низкотемпературной мартенситной фазы наблюдались дополнительные сверхструктурные рефлексы. Так, еще в первых нейтронографических исследованиях образца стехиометрического состава [14] было выявлено наличие дополнительных рефлексов тетрагональной фазы и сделано предположение, что эта фаза является модулированной, по-видимому, вдоль направления $[100]$. Последующие исследования кристаллической структуры низкотемпературной фазы в нестехиометрических соединениях выявили сложную картину формирования различных мартенситных фаз и наличие межмартенситных фазовых переходов в системе Ni_{2+x+y}Mn_{1-x}Ga_{1-y} [44–57]. На раннем этапе сверхструктурные мотивы описывались как статические волны смещений (модуляции) [44], хотя в последнее время развивается альтернативный подход, где сверхструктурные рефлексы мартенсита трактуются как длиннопериодические перетасовки плотноупакованных плоскостей типа $\{110\}$ [25, 57]. Сравнительный анализ этих двух подходов для описания кристаллических структур мартенсита в Ni–Mn–Ga дан в [56], где показано, что они зачастую приводят к совпадающим результатам.

К настоящему времени установлено наличие немодулированной мартенситной фазы и мартенсита с пятислойной и семислойной модуляцией вдоль кристаллографического направления $[110]$. Сообщалось также о наблюдении более длиннопериодных модуляций и о межмартенситных превращениях в системе Ni_{2+x+y}Mn_{1-x}Ga_{1-y}, индуцированных температурой или одноосной деформацией.

Пятислойная модуляция низкотемпературной тетрагональной фазы наблюдалась методом дифракции электронов и рентгеновских лучей на монокристаллах Ni_{51,5}Mn_{23,6}Ga_{24,9} ($M_s = 293$ К) [44, 48, 53], Ni_{49,2}Mn_{26,6}Ga_{24,2} ($M_s \sim 180$ К) [51, 52], Ni_{52,6}Mn_{23,5}Ga_{23,9} ($M_s = 283$ К) [51], Ni₅₂Mn₂₃Ga₂₅ ($M_s = 227$ К) [25] и Ni_{48,5}Mn_{30,3}Ga_{21,2} ($M_s = 307$ К) [58]. При формировании сверхструктур в мартенситной фазе этих сплавов Гейслера на рентгенограммах, кроме основных дифракционных отражений, наблюдаются дополнительные отражения. Модуляция происходит таким образом, что каждая

пятая плоскость (110) не испытывает смещений, тогда как остальные четыре сдвинуты из регулярных положений объемноцентрированной тетрагональной решетки в направлении $[1\bar{1}0]$.

Семислойная модуляция мартенситной фазы наблюдалась в монокристаллах $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{23}$ ($M_s = 333$ К) [44] и $\text{Ni}_{48,8}\text{Mn}_{29,7}\text{Ga}_{21,5}$ ($M_s = 337$ К) [59]. Результаты рентгеновских исследований $\text{Ni}_{48,8}\text{Mn}_{29,7}\text{Ga}_{21,5}$ показали, что, как и в случае пятислойного мартенсита, наряду с основными рефлексами, дополнительные дифракционные рефлексии лежат вдоль направления $[110]$. Кристаллическая структура семислойного мартенсита в $\text{Ni}_{48,8}\text{Mn}_{29,7}\text{Ga}_{21,5}$ оказалась ромбической с параметрами решетки $a = 6,19$ Å, $b = 5,80$ Å и $c = 5,53$ Å [59]. В отличие от этого, кристаллическая структура семислойного мартенсита в $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{23}$ была интерпретирована как моноклинная с параметрами решетки $a = 6,14$ Å, $b = 5,78$ Å, $c = 5,51$ Å и $\gamma = 90,5^\circ$ [44].

Немодулированный мартенсит наблюдался в монокристаллических образцах и тонких пленках сплавов состава $\text{Ni}_{53,1}\text{Mn}_{26,6}\text{Ga}_{20,3}$ ($M_s = 380$ К) [54, 60] и $\text{Ni}_{48,5}\text{Mn}_{30,3}\text{Ga}_{21,2}$ ($M_s = 307$ К) [58]. Кристаллическая структура немодулированной мартенситной фазы оказалась тетрагональной, но отношение $c/a \sim 1,18$ для нее существенно больше, чем для тетрагональных мартенситных фаз, рассмотренных выше.

Из экспериментальных данных по наблюдению модуляций кристаллической решетки в мартенситной фазе, видно, что тип мартенсита (период модуляции) зависит от состава исследованных сплавов. Их классификацию [56] удобно проводить по температуре мартенситного перехода M_s . Пятислойный мартенсит имеет кристаллическую решетку тетрагональной симметрии и формируется при охлаждении в сплавах, имеющих температуру мартенситного перехода $M_s < 270$ К. Семислойный мартенсит формируется в сплавах с более высокой температурой M_s и имеет кристаллическую структуру, отличающуюся от тетрагональной.

4. Сплав Гейслера Ni_2MnGa . Магнитная подсистема

4.1. Намагниченность

Из расчетов зонной структуры сплавов Гейслера $X_2\text{MnZ}$ следует [61, 62], что 3d-состояния Mn со спином вверх почти полностью заполнены и что 3d-волновые функции Mn перекрываются с 3d-волновыми функциями атомов X. Расчеты показали, что 3d-состояния Mn со спином вниз почти не заполнены. Недавно эти расчеты были подтверждены данными фотоэмиссионной спектроскопии [63–65]. В работе [14] показано, что магнитный момент в сплаве Гейслера Ni_2MnGa локализован в основном на атомах марганца, $\mu_{\text{Mn}} \approx 4,17\mu_B$, а магнитный момент на атомах никеля $\mu_{\text{Ni}} \leq 0,3\mu_B$.

Температурные зависимости намагниченности Ni_2MnGa , измеренные в полях от 1 до 16 кЭ [14], представлены на рис. 4. Видно, что этот сплав переходит в ферромагнитное состояние при температуре Кюри $T_C = 376$ К. В области мартенситного превращения при $T_m = 202$ К в слабых полях наблюдается резкое уменьшение намагниченности, соответствующее возрастанию магнитокристаллической анизотропии, а из измерений в сильных полях видно, что намагниченность насыщения в

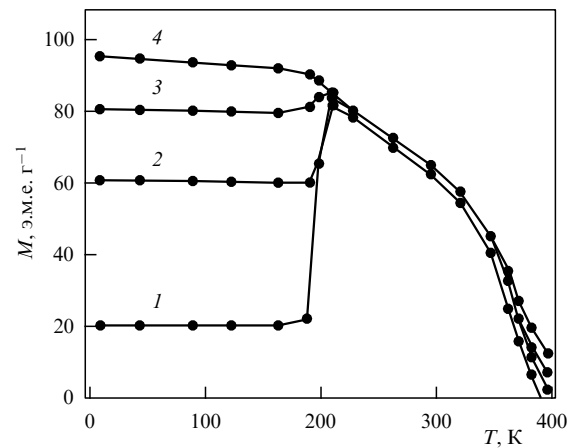


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности Ni_2MnGa . 1 — 1 кЭ, 2 — 4 кЭ, 3 — 8 кЭ, 4 — 16 кЭ [14].

мартенситной фазе несколько превышает намагниченность насыщения в аустенитной фазе.

Систематическое исследование влияния отклонения от стехиометрии на магнитные свойства $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ проведено в [66–68]. Замена части атомов Mn на атомы Ni сопровождается уменьшением намагниченности, ростом T_m и уменьшением T_C . Уменьшение намагниченности и температуры Кюри можно объяснить уменьшением числа атомов-носителей магнитного момента, тогда как рост температуры мартенситного превращения обусловлен, по-видимому, увеличением числа электронов проводимости. Атомы Ni имеют на d-оболочке на три электрона больше, чем атомы Mn. Замещение атомов Mn атомами Ni приводит к увеличению объема поверхности Ферми и тем самым к повышению температуры, при которой происходит структурный фазовый переход. Отметим, что замещение даже небольшого количества ($\sim 10\%$) атомов Mn атомами V приводит к исчезновению мартенситного превращения [69].

Наряду с аномалиями, вызванными мартенситным переходом, наблюдались также особенности на температурных и полевых зависимостях магнитных свойств сплавов Ni_2MnGa , вызванные межмартенситными и предмартенситными переходами. Наиболее ярко аномалии, соответствующие межмартенситным переходам, проявляются на температурных зависимостях низкополевой магнитной восприимчивости [49, 59, 70], что свидетельствует о том, что магнитная анизотропия изменяется при переходе одной мартенситной фазы в другую. Так, в работе [49] последовательность межмартенситных переходов наблюдалась при нагреве предважно сжатого вдоль кристаллографического направления $[110]$ и разгруженного при температуре жидкого азота монокристалла $\text{Ni}_{52,6}\text{Mn}_{23,5}\text{Ga}_{23,9}$. Как видно из рис. 5, наряду с аномалиями низкополевой магнитной восприимчивости χ при температуре Кюри $T_C = 370$ К и температуре мартенситного перехода $T_m = 290$ К, две дополнительные аномалии наблюдаются при температурах 190 и 230 К. Эти аномалии были интерпретированы как следствие межмартенситных переходов из немодулированной мартенситной фазы в семислойный мартенсит при $T = 190$ К и затем из семислойного в пятислойный мартенсит при $T = 230$ К. Измерения намагниченности в поле 15 кЭ,

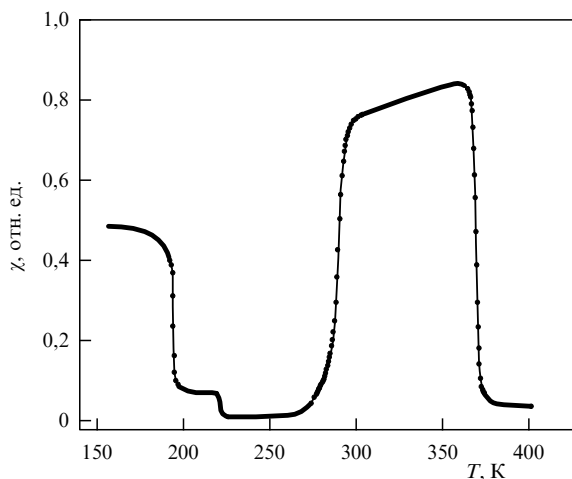


Рис. 5. Температурная зависимость низкополевой магнитной восприимчивости монокристалла $\text{Ni}_{52,6}\text{Mn}_{23,5}\text{Ga}_{23,9}$, предварительно сжатого и разгруженного при температуре жидкого азота [49].

проведенные на монокристаллическом образце такого же состава при тех же условиях опыта (сжатие и разгрузка образца при $T = 77$ К) [71], показали, что мартенситные фазы имеют разную намагниченность. Поскольку, однако, изменение намагниченности было обнаружено только для одного межмартенситного перехода, авторами было высказано предположение, что намагниченности двух других мартенситных фаз имеют близкие значения.

На температурных зависимостях низкополевой магнитной восприимчивости и намагниченности Ni_2MnGa также видны особенности в области предмартенситного фазового перехода [27, 28, 33, 72]. Поскольку формирование предмартенситной фазы сопровождается появлением статической волны смещений [37], можно предположить, что магнитная анизотропия в предмартенситной фазе больше, чем в кубической, что сопровождается уменьшением намагниченности при T_p , как показано на рис. 6.

Перестройка мартенситных доменов с невыгодно ориентированным по отношению к внешнему магнитному полю вектором намагниченности может приводить к аномалиям на полевых зависимостях намагниченности [73–75]. На рисунке 7 показаны полевые зависимости намагниченности монокристаллического образца $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{31}\text{Ga}_{21}$ с температурами ферромагнитного и мартенситного переходов $T_C = 371$ К и $M_S = 300$ К [74]. Измерения, проведенные при $T = 290$ К, показали, что медленный рост намагниченности сменяется на быстрый при критическом значении поля $H \approx 3,5$ кЭ. Намагниченность достигает насыщения в поле порядка 5 кЭ. При последующем уменьшении поля намагниченность остается практически постоянной вплоть до 1,3 кЭ, что приводит к большому гистерезису. Гистерезис наблюдается только при первом цикле намагничивания, при втором цикле намагниченность выходит на насыщение в слабом магнитном поле. Аномальное поведение кривых намагничивания объясняется тем, что при некотором критическом значении поля происходит перераспределение мартенситных доменов еще до того, как вектор намагниченности полностью поворачивается до направления магнитного поля. Перераспределение мартенсит-

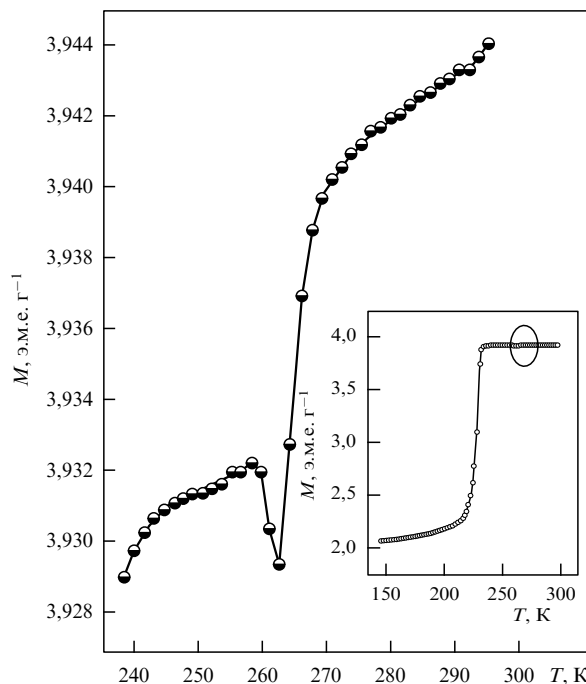


Рис. 6. Температурная зависимость намагниченности M поликристалла $\text{Ni}_{2,02}\text{Mn}_{0,98}\text{Ga}$ в поле $H = 100$ Э в окрестности предмартенситного перехода. На вставке показана $M(T)$ в широком температурном интервале.

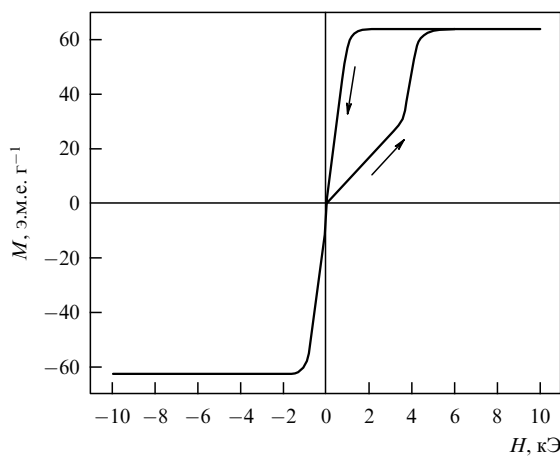


Рис. 7. Полевые зависимости намагниченности мартенситной фазы монокристалла $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{31}\text{Ga}_{21}$ при $T = 290$ К [74].

ных доменов происходит таким образом, что ось c , которая является осью легкого намагничивания тетрагональной мартенситной фазы, ориентируется вдоль направления внешнего магнитного поля.

Хотя в основном сплавы $\text{Ni}_{2+x+y}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{1-y}$ обладают магнитными свойствами, типичными для ферромагнетиков, некоторые сплавы этой системы демонстрируют необычные магнитные характеристики, такие как, например, гистерезис ферромагнитного перехода и "метамангнитные" аномалии в сплавах с совпадающими температурами структурного и магнитного фазовых переходов [76, 77]. Такая ситуация может быть достигнута при замещении либо части атомов марганца на атомы никеля, либо части атомов галлия на атомы никеля. В первом случае магнитоструктурный переход

реализуется в сплавах $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($x = 0,18 - 0,20$) [67, 78], во втором случае он реализуется в сплаве $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}$ [79]. Гистерезис ферромагнитного перехода и метамгнитное поведение намагниченности в области связанного магнитоструктурного перехода свидетельствует о том, что магнитный переход в $\text{Ni}_{2,18}\text{Mn}_{0,82}\text{Ga}$ и $\text{Ni}_{2,19}\text{Mn}_{0,81}\text{Ga}$ имеет характеристики фазового перехода первого рода [76, 77]. Это является следствием того, что указанные сплавы претерпевают переход первого рода из тетрагональной ферромагнитной в кубическую парамагнитную фазу.

4.2. Магнитокристаллическая анизотропия

Магнитокристаллическая анизотропия представляется основным параметром, от которого зависит возможность достижения гигантских деформаций, индуцируемых магнитным полем в ферромагнетиках с памятью формы. Хотя образование и рост выгодно ориентированных по отношению к магнитному полю структурных доменов не имеет, на первый взгляд, отношения к этому параметру, именно им определяется путь, по которому система достигает состояния с наименьшей возможной энергией.

Результаты измерений намагниченности монокристаллического образца $\text{Ni}_{51,3}\text{Mn}_{24,0}\text{Ga}_{24,7}$ показали, что

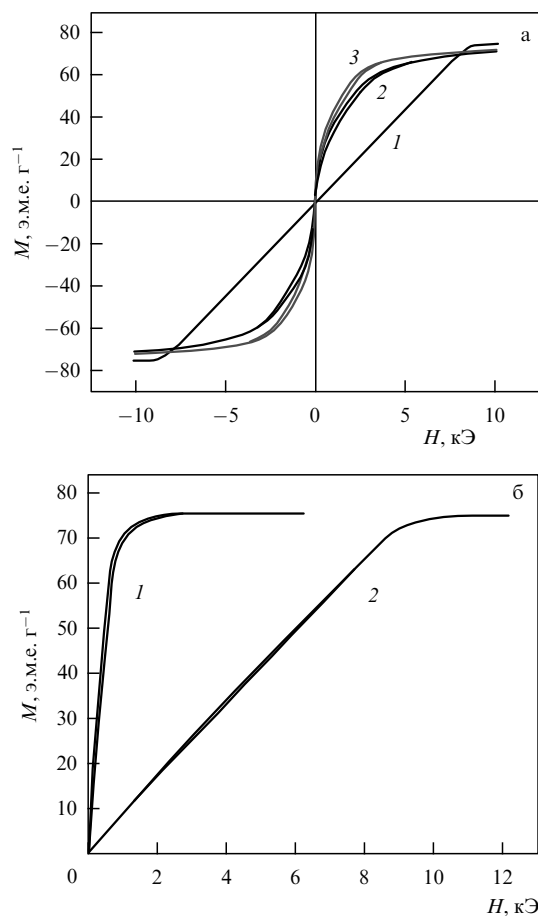


Рис. 8. (а) Полевые зависимости намагниченности монокристалла $\text{Ni}_{51,3}\text{Mn}_{24,0}\text{Ga}_{24,7}$ для поливариантного мартенситного состояния; 1 — $H \parallel [100]$, 2 — $H \parallel [110]$, 3 — $H \parallel [111]$. Ориентировка монокристалла проводилась в аустенитной фазе. (б) Полевые зависимости монокристалла $\text{Ni}_{51,3}\text{Mn}_{24,0}\text{Ga}_{24,7}$ для моновариантного мартенситного состояния; 1 — легкая ось, 2 — трудная ось [80].

легкая ось в кубической фазе ориентирована вдоль кристаллографической оси [100] и что константа магнитокристаллической анизотропии K_1 в этой фазе сравнительно невелика. С переходом в мартенситную фазу магнитокристаллическая анизотропия существенно изменяется. Полевые зависимости намагниченности $\text{Ni}_{51,3}\text{Mn}_{24,0}\text{Ga}_{24,7}$ в мартенситной фазе представлены на рис. 8а. На этих зависимостях можно выделить интервалы, в которых происходит смещение доменных границ и вращение векторов намагниченности в доменах.

Перераспределение вариантов мартенсита, индуцируемое магнитным полем, накладывается на собственно магнитные процессы. Для исключения этого фактора в измерениях магнитокристаллической анизотропии в работе [80] использовалась следующая процедура.

Для измерений была приготовлена тонкая монокристаллическая пластина $5,2 \text{ мм} \times 5 \text{ мм} \times 0,64 \text{ мм}$, грани которой совпадали с кристаллографическими плоскостями типа $\{100\}$. Стратегия эксперимента заключалась в сжатии образца до моновариантного состояния с помощью пружинного минипресса [80]. Измерения зависимости $M(H)$ проводились в магнитном поле, параллельном или перпендикулярном направлению сжатия. Образец вначале охлаждался ниже температуры мартенситного превращения в магнитном поле 6 кЭ, направленном вдоль оси сжатия, таким образом, чтобы и магнитное поле, и приложенное напряжение способствовали формированию одного варианта мартенсита. Размер образца в направлении сжатия подбирался таким, чтобы в мартенситной фазе образец оказался квадратным. В этом случае факторы размагничивания для двух ориентаций магнитного поля оказывались одинаковыми, и константа одноосной анизотропии K_u могла быть рассчитана из площади между кривыми. Полевые зависимости намагниченности моновариантного мартенсита, представленные на рис. 8б, показывают, что ось c действительно является осью легкого намагничивания и кривые демонстрируют одноосную анизотропию.

Результаты измерений под нагрузкой 1,9 МПа использовались для расчета площадей между осью M и кривыми намагничивания вдоль легкой и трудной осей. Рассчитанная таким образом константа одноосной магнитокристаллической анизотропии в мартенситной фазе ($K_u = 2,45 \times 10^6 \text{ эрг см}^{-3}$ при $T = 256 \text{ К}$) оказалась на два порядка больше константы K_1 в аустенитной фазе.

Исследование магнитокристаллической анизотропии на монодоменизированных монокристаллах $\text{Ni}_{2+x+y}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{1-y}$ разных составов показало, что значения K_u при комнатной температуре находятся в интервале от $1,7 \times 10^6 \text{ эрг см}^{-3}$ в $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{31}\text{Ga}_{21}$ [74] до $2,48 \times 10^6 \text{ эрг см}^{-3}$ в $\text{Ni}_{49,7}\text{Mn}_{28,7}\text{Ga}_{21,6}$ [81].

Температурные зависимости константы одноосной магнитокристаллической анизотропии мартенсита были измерены на поликристалле Ni_2MnGa [82] и на монокристалле $\text{Ni}_{48,8}\text{Mn}_{28,6}\text{Ga}_{22,6}$ [83]. Для поликристаллического образца было найдено, что $K_u = 2,5 \times 10^6 \text{ эрг см}^{-3}$ при $T = 220 \text{ К}$. При понижении температуры значение K_u линейно растет и при $T = 77 \text{ К}$ достигает $3,8 \times 10^6 \text{ эрг см}^{-3}$. Повышение K_u при понижении температуры наблюдалось также и на монодоменизированном монокристаллическом образце $\text{Ni}_{48,8}\text{Mn}_{28,6}\text{Ga}_{22,6}$. При $T = 283 \text{ К}$ константа магнитокристаллической анизотропии $K_u = 2 \times 10^6 \text{ эрг см}^{-3}$, а при $T = 130 \text{ К}$ ее значение оказалось равным $2,65 \times 10^6 \text{ эрг см}^{-3}$. Теоретический

анализ магнитокристаллической анизотропии [84] показал, что магнитная анизотропия изменяет знак при $c/a = 1$, что соответствует изменению легкой оси намагничивания с [100] при $c/a < 1$ на [110] при $c/a > 1$.

Как и остальные физические параметры, магнитокристаллическая анизотропия сплавов $Ni_{2+x+y}Mn_{1-x}Ga_{1-y}$ меняется при изменении химического состава этих соединений. На данный момент, однако, недостаток экспериментальных данных не позволяет конкретизировать эту зависимость.

4.3. Структура магнитных доменов

Структура магнитных доменов в $Ni_{2+x+y}Mn_{1-x}Ga_{1-y}$ исследовалась на монокристаллических тонких пленках [85–87] и массивных монокристаллах [88], ограниченных по плоскостям типа {100}. Результаты этих исследований показали, что доменная структура аустенитной фазы формируется, в основном, 180-градусными доменами с векторами намагниченности $\mathbf{M} \parallel [100]$. Магнитная доменная структура качественно изменяется при мартенситном превращении, когда происходит формирование мартенситных вариантов. В низкотемпературной фазе несколько магнитных доменов располагаются в пределах одного мартенситного варианта. Поскольку соседние мартенситные варианты разделены двойниковой границей, это приводит к появлению рельефа на поверхности образца, и векторы намагниченности в соседних мартенситных вариантах оказываются направленными под некоторым углом по отношению друг к другу [85]. Доменная структура в пределах одного мартенситного варианта состоит, как и в аустенитной фазе, из 180-градусных доменов. Ширина магнитных доменов варьируется и находится в пределах 5–40 мкм [88]. Приложение магнитного поля к образцу приводит к изменению как ферромагнитной, так и мартенситной доменных структур. В слабом поле меняется топология ферромагнитных доменов, которые приобретают вид "елочек" с общей доменной стенкой, совпадающей с двойниковой границей [85]. При дальнейшем увеличении магнитного поля процессы переориентации магнитного момента в ферромагнитных доменах и смещения границ мартенситных вариантов конкурируют между собой.

5. Зависимость свойств от состава

Систематическое изучение ферромагнитных сплавов Ni_2MnGa с эффектом памяти формы свидетельствует о том, что магнитный и структурный переходы происходят не только в стехиометрическом сплаве, но и при существенных отклонениях от стехиометрии [17]. Следовательно, уместно рассматривать целую систему сплавов Гейслера $Ni_{2+x+y}Mn_{1-x}Ga_{1-y}$, в которой возможно магнитное управление эффектом памяти формы. Очевидно, что установление композиционных зависимостей основных физических свойств имеет важное значение для эффективного применения этих материалов в практических целях. Поскольку большинство исследованных сплавов $Ni_{2+x+y}Mn_{1-x}Ga_{1-y}$ расположены на тройной фазовой диаграмме этой системы произвольно, их основные свойства рассматриваются в литературе как функции средней электронной концентрации на атом e/a . Такой подход был использован в работе [89], где была построена эмпирическая зависимость температур мартенситного перехода T_m от электронной кон-

центрации e/a . Электронная концентрация сплавов $Ni_{2+x+y}Mn_{1-x}Ga_{1-y}$ рассчитывалась, исходя из следующих конфигураций электронов на внешних оболочках и их количества на атом (в скобках): Ni — $3d^8 4s^2$ (10), Mn — $3d^5 4s^2$ (7), Ga — $4s^2 4p^1$ (3).

5.1. Ферромагнитный переход

При рассмотрении магнитных свойств сплавов $Ni_{2+x+y}Mn_{1-x}Ga_{1-y}$ подход, основанный на использовании суммарной электронной концентрации e/a , имеет определенные ограничения, так как магнитный момент в этих сплавах находится на атомах марганца. Например, электронную концентрацию e/a можно увеличить двумя способами: без изменения содержания Mn (замещающая Ga на Ni) и меняя содержание Mn (замещающая Mn на Ni). Очевидно, что эти два способа изменения электронной концентрации неэквивалентны по влиянию на магнитные свойства $Ni_{2+x+y}Mn_{1-x}Ga_{1-y}$. За исключением сплавов $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ ($y = 0$), систематического изучения зависимостей физических свойств сплавов $Ni_{2+x+y}Mn_{1-x}Ga_{1-y}$ от состава не проводилось. Зависимость температуры Кюри T_C от электронной концентрации e/a для большого количества сплавов $Ni_{2+x+y}Mn_{1-x}Ga_{1-y}$ показана на рис. 9а [89]. Температура Кюри слабо зависит от электронной концентрации в интервале $7,3 \leq e/a \leq 7,6$; при более высоких значениях e/a температура Кюри уменьшается.

Зависимости магнитных свойств от состава для системы сплавов $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ изучались в работах [26, 67,

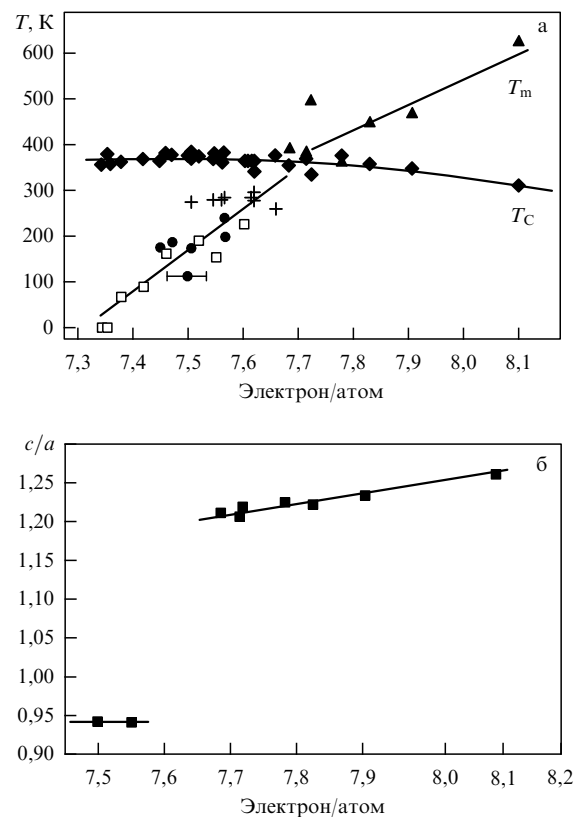


Рис. 9. (а) Концентрационные зависимости температур мартенситного T_m и магнитного T_C переходов в сплавах $Ni_{2+x+y}Mn_{1-x}Ga_{1-y}$ [89]. (б) Концентрационная зависимость величины тетрагонального искажения мартенсита в сплавах $Ni_{2+x+y}Mn_{1-x}Ga_{1-y}$ [97].

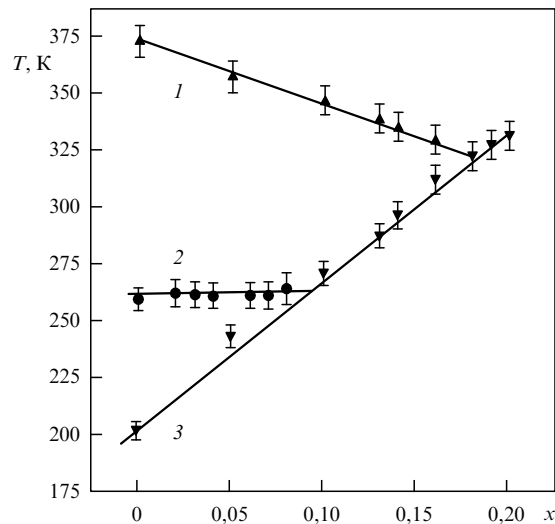


Рис. 10. Температуры Кюри T_C (1), предмартенситного T_P (2) и мартенситного T_m (3) переходов в сплавах $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ в зависимости от состава.

68, 90, 91]. Из фазовой диаграммы этих сплавов (рис. 10) видно, что температура Кюри понижается при замещении Mn на Ni в интервале $0 < x < 0,18$; при дальнейшем увеличении концентрации Ni температура Кюри и температура мартенситного перехода сливаются и наблюдается рост T_C в области $0,18 < x < 0,20$. В работе [68] исследованы сплавы $Ni_{2-x}Mn_{1+x/2}Ga_{1+x/2}$ ($x = 0-0,1$). В указанном интервале концентраций T_C понижается от ~ 384 К ($x = 0$) до ~ 370 К ($x = 0,1$). Понижение температуры Кюри сопровождается уменьшением намагниченности насыщения M_0 и величины магнитного момента на атомах Mn.

Сопоставление экспериментальных данных по магнитным свойствам $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ и $Ni_{2-x}Mn_{1+x/2}Ga_{1+x/2}$ показывает, что любые отклонения от стехиометрии приводят к понижению температуры Кюри и уменьшению намагниченности насыщения. Целый ряд экспериментальных наблюдений, таких как понижение T_C в сплавах $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ [67], рост T_C в сплавах Ni_2MnZ ($Z = Al, Ga, In, Sn, Sb$) под действием давления [92], понижение T_C при изоэлектронном замещении атомов Ga на атомы In, приводящее к увеличению параметра кристаллической решетки [93], могут быть объяснены изменением среднего расстояния между атомами Mn — носителями магнитного момента. Вместе с тем, как следует из результатов работы [68], простое увеличение числа атомов Mn на формульную единицу не приводит к повышению температуры Кюри или к увеличению магнитного момента сплава.

5.2. Мартенситный переход

Температура мартенситного перехода сильно изменяется при отклонении от стехиометрии [17, 67, 68, 91] и при легировании сплавов Гейслера [69, 89, 93–95]. При анализе экспериментальных данных для сплавов $Ni_{2+x+y}Mn_{1-x}Ga_{1-y}$ в [17] было сделано заключение, что при фиксированном значении содержания Mn увеличение содержания Ga понижает температуру мартенситного перехода T_m . Такой же эффект может быть достигнут путем замещения атомов Ni атомами Mn при постоян-

ном содержании Ga. Замещение Ga на Mn при постоянном содержании Ni приводит к повышению температуры мартенситного перехода. Следующий шаг для установления зависимостей T_m от состава был сделан в [89], где температура мартенситного перехода сплавов $Ni_{2+x+y}Mn_{1-x}Ga_{1-y}$ рассматривалась как функция электронной концентрации e/a (рис. 9a). В сплавах с $e/a \leq 7,7$ температура мартенситного перехода повышается с ростом электронной концентрации с коэффициентом ~ 900 К $(e/a)^{-1}$, для сплавов с $e/a \geq 7,7$ этот коэффициент порядка 500 К $(e/a)^{-1}$. В работе [96] зависимость T_m от e/a описывается как $T_m = [702,5(e/a) - 5067]$ К, что позволяет определить эмпирическую зависимость температуры мартенситного перехода T_m от молярного содержания Mn (X_{Mn}) и Ga (X_{Ga}) в виде $T_m = (1960 - 21,1X_{Mn} - 49,2X_{Ga})$ К. При рассмотрении зависимости температуры мартенситного перехода T_m от состава в сплавах $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ ($x = 0-0,2$) (см. рис. 10) также можно пользоваться этим подходом, поскольку замещение Mn на Ni приводит к увеличению электронной концентрации. Исключением из этой эмпирической зависимости являются результаты работы [68], где при изоэлектронном изменении состава в сплавах $Ni_{2-x}Mn_{1+x/2}Ga_{1+x/2}$ ($x = 0-0,1$) температура мартенситного перехода повышается от ≈ 190 К до ≈ 280 К в интервале $0 \leq x \leq 0,06$. При дальнейшем увеличении x температура T_m резко понижается ($T_m \approx 200$ К для $x = 0,08$ и $T_m < 100$ К для $x = 0,1$).

5.3. Предмартенситный переход

Как уже отмечалось в разделе 3.2, предмартенситный переход наблюдается в сплавах $Ni_{2+x+y}Mn_{1-x}Ga_{1-y}$, которые имеют сравнительно небольшие отклонения от стехиометрии и температуру мартенситного перехода $T_m < 270$ К. Фазовые диаграммы для семейства сплавов $Ni_{2+x+y}Mn_{1-x}Ga_{1-y}$, представляющие температуры магнитного, предмартенситного и мартенситного переходов как функции электронной концентрации e/a , показывают, что температура предмартенситного перехода T_P повышается при увеличении электронной концентрации [31, 35, 72].

Четко выраженные аномалии при температуре предмартенситного перехода T_P наблюдались, как показано на рис. 11, на температурных зависимостях сопротивления сплавов $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ ($x = 0-0,09$) [27]. Наблюдение этих особенностей позволило дополнить фазовую диаграмму сплавов $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ с учетом модулированной предмартенситной фазы. Из рисунка 10 видно, что температура предмартенситного перехода T_P слабо зависит от замещения атомов Ni на атомы Mn в сплавах $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$, что приводит к постепенному сужению температурной области существования предмартенситной фазы и ее полному исчезновению в сплаве $Ni_{2,09}Mn_{0,91}Ga$ ($x = 0,09$).

В работе [23] было высказано предположение, что предмартенситный переход возникает за счет нестинговых особенностей поверхности Ферми. Поскольку температура предмартенситного перехода T_P слабо зависит от отклонения от стехиометрии и этот переход наблюдается лишь в сплавах $Ni_{2+x+y}Mn_{1-x}Ga_{1-y}$ с $T_m < 270$ К [31], изменение концентрации электронов проводимости, по-видимому, слабо влияет на нестинговый участок поверхности Ферми. В сплавах с $T_m > 270$ К мартенситное превращение, сопровождающееся ради-

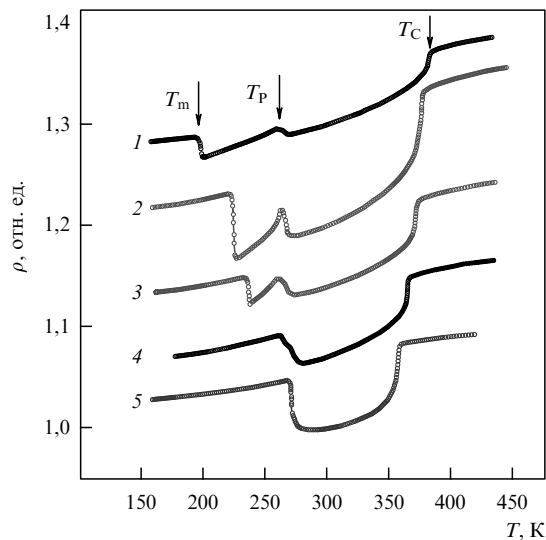


Рис. 11. Температурные зависимости сопротивления в сплавах $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ для $x = 0$ (кривая 1), $x = 0,02$ (2), $x = 0,04$ (3), $x = 0,06$ (4) и $x = 0,09$ (5).

кальной перестройкой поверхности Ферми, происходит до проявления нестинговых особенностей в кубической фазе. Предмартенситный переход при этом не наблюдается.

5.4. Структурные искажения

Данные работ [56, 97, 98] указывают на то, что величина c/a , характеризующая тетрагональное искажение кубической структуры при переходе в мартенситное состояние, зависит от состава сплавов. Как следует из рис. 9б, $c/a \approx 0,94$ для сплавов, имеющих значения электронной концентрации $e/a = 7,4-7,6$. Резкое изменение параметра тетрагональности от $c/a < 1$ к $c/a > 1$ происходит в сплавах с $e/a \geq 7,7$. В отличие от сплавов с $e/a < 7,6$, где $T_m < T_c$, в сплавах с $e/a \geq 7,7$ мартенситный переход происходит в парамагнитном состоянии.

Точное значение границы по электронной концентрации, $e/a = 7,62$, между тетрагональными фазами с $c/a < 1$ и $c/a > 1$, дано в [98]. Это значение e/a характерно для сплавов, в которых наблюдается связанный магнитоупругий переход, т.е. $T_m \approx T_c$. Можно предположить, что именно совпадение T_m и T_c , приводящее к усилению магнитоупругого взаимодействия, ведет к существенному увеличению тетрагональных искажений кубической решетки. В связи с этим интересно отметить, что сплавы $\text{Ni}_{2,16}\text{Mn}_{0,84}\text{Ga}$ ($T_m < T_c$, $e/a = 7,62$) и $\text{Ni}_{2,19}\text{Mn}_{0,81}\text{Ga}$ ($T_m \approx T_c$, $e/a \approx 7,64$) имеют разные механические свойства и, возможно, разную кинетику мартенситного превращения [99]. Экспериментально наблюдалось, что поликристаллические образцы сплава $\text{Ni}_{2,19}\text{Mn}_{0,81}\text{Ga}$ быстро разрушаются при термоциклировании через температуру мартенситного перехода, в то время как приготовленные тем же методом поликристаллические образцы сплава $\text{Ni}_{2,16}\text{Mn}_{0,84}\text{Ga}$ выдерживают многократное термоциклирование через T_m без существенной деградации механических свойств. Возможно, быстрое разрушение образцов $\text{Ni}_{2,19}\text{Mn}_{0,81}\text{Ga}$ обусловлено тем, что они претерпевают большие по сравнению с $\text{Ni}_{2,16}\text{Mn}_{0,84}\text{Ga}$ искажения кубической решетки при мартенситном превращении.

6. Магнитодеформации в Ni_2MnGa

6.1. Магнитодеформация при смещении мартенситного перехода

Существование структурного фазового перехода в ферромагнитной матрице открывает возможность влиять на температуру этого перехода магнитным полем. Степень этого влияния определяется разницей намагниченностей высокотемпературной и низкотемпературной фаз. Максимальное изменение линейных размеров образца, достижимое за счет смещения температуры структурного перехода, равно $\Delta V/3$, где ΔV — изменение объема при структурном переходе. Это выполняется и для структурного перехода мартенситного типа, если распределение мартенситных вариантов, формирующихся при индуцированном магнитным полем превращении из аустенита в мартенсит, изотропно. Однако даже в поликристаллических образцах ферромагнетиков с памятью формы особенности текстуры могут приводить к существенным дилатометрическим эффектам при мартенситном переходе, достигающим 0,2 % [100]. В случае монокристаллических или сильно текстурированных поликристаллических образцов дилатометрические эффекты могут достигать гораздо больших значений. Экспериментальные результаты [101–105], указывают на то, что при термоциклировании через температуру мартенситного перехода в магнитном поле формирование мартенситных вариантов с выгодной по отношению к приложенному магнитному полю ориентацией является доминирующим. Следовательно, изменение линейных размеров, вызванное смещением температуры мартенситного перехода в таких материалах, может значительно превосходить стрижку перехода.

Если намагниченность мартенситной фазы отличается от намагниченности аустенитной фазы, то приложение магнитного поля приводит к смещению температуры структурного превращения, т.е. к стабилизации фазы с большей намагниченностью [106]. Этот эффект можно использовать для получения гигантских магнитодеформаций в температурном интервале мартенситного превращения. Исследования, направленные на развитие функциональных материалов на основе сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{1-y}$, в которых гигантская магнитодеформация достигается за счет смещения температуры мартенситного перехода, проводились в [107–111]. Управляемое магнитным полем обратимое смещение температуры мартенситного превращения в сплавах $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($x = 0,16-0,19$) наблюдалось в [108]. Эффект памяти формы, индуцируемый магнитным полем, и связанные с ним гигантские магнитодеформации исследованы на поликристаллических образцах $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Ga}$ [109]. Оказалось, что добавки железа улучшают механические свойства сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$. Образцы в виде пластинок тренировались на двусторонний эффект памяти формы с помощью термоциклирования под нагрузкой. Тренировка приводила к увеличению достижимой изгибной деформации от 2 % в нетренированном образце до 4,5 % после многократного термоциклирования. Эффект памяти формы, вызванный смещением температуры мартенситного перехода магнитным полем, наблюдался на тренированной пластинке $\text{Ni}_{2,15}\text{Mn}_{0,81}\text{Fe}_{0,04}\text{Ga}$ с $T_m \sim 313$ К. Эксперимент проводился следующим образом. К пластинке,

которая в мартенситном состоянии имела изогнутую форму, при комнатной температуре прикладывалось магнитное поле $H = 100$ кЭ. Затем пластинка подогревалась в поле до $T = 315$ К с последующей стабилизацией этой температуры. В этих условиях изгибная деформация составляла $\sim 3\%$. При выключении магнитного поля пластинка переходила в аустенитное состояние и полностью разгибалась. Таким образом, изгибная деформация $\Delta\epsilon = 3\%$ была индуцирована магнитным полем $H = 100$ кЭ.

Технология приготовления сплавов $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ оказывает существенное влияние на их магнитомеханические свойства. Один из методов приготовления этих сплавов используется в порошковой металлургии и заключается в спекании мелкодисперсного порошка электрическим разрядом под давлением. Обратимое изменение линейных размеров таких образцов при мартенситном превращении достигает $0,2\%$. Гигантские магнитодеформации в сплавах $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ ($x = 0,16-0,20$), приготовленных этим методом, достигались лишь после предварительной тренировки [111,

112]. Процедура тренировки образца $Ni_{2,18}Mn_{0,82}Ga$ заключалась в том, что он в мартенситном состоянии подвергался одноосному сжатию до 2% . После разгрузки образца остаточная деформация составила $1,1\%$. При первом нагреве образец продемонстрировал эффект памяти формы, почти полностью восстановив свои первоначальные размеры. Последующие циклы нагрев–охлаждение показали, что образец имеет двустороннюю память формы. Как видно из рис. 12а, многократное обратимое изменение длины этого образца при мартенситном переходе достигало $0,5\%$. Измерение магнитодеформации в данном образце проводилось при температуре, фиксированной в интервале прямого мартенситного превращения. Оказалось, что увеличение дилатометрического эффекта мартенситного превращения в образце с двусторонней памятью формы приводит к увеличению магнитодеформации. В нетренированном образце $Ni_{2,18}Mn_{0,82}Ga$ магнитодеформация, измеренная в температурном интервале мартенситного перехода, не превышала $0,02\%$, в то время как в образце с двусторонним эффектом памяти формы значения магнитодеформации в тех же условиях опыта достигали $\approx 0,12\%$. Такая деформация, однако, как показано на рис. 12б, наблюдалась лишь при первом цикле ввода–вывода магнитного поля, а при последующих циклах обратимое значение магнитодеформации составило $0,05\%$.

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что величина магнитодеформации, получаемая за счет смещения температуры мартенситного перехода магнитным полем, прямо зависит от дилатометрического эффекта превращения. Хотя получение больших магнитодеформаций посредством смещения температуры мартенситного перехода требует применения достаточно сильных магнитных полей, этот метод имеет определенные перспективы, поскольку получаемые при этом магнитодеформации сопоставимы со стрикцией фазовых переходов, индуцируемых магнитным полем в интенсивно изучаемых в этом отношении сплавах Fe–Rh [113], Mn–As [114], $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ [115] и $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ [116]. Среди этих материалов наибольшее значение линейной магнитострикции, $\Delta L/L \approx 0,3\%$, наблюдалось в $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ в магнитном поле 70 кЭ [115]. Преимуществом сплавов $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ является возможность достижения гигантских магнитодеформаций при температурах, существенно превышающих комнатную температуру, что важно в практических приложениях.

6.2. Магнитодеформация при переориентации мартенситных вариантов

Ферромагнитные сплавы с памятью формы уникальны в том плане, что они допускают достижение гигантских магнитодеформаций за счет переориентации мартенситных вариантов магнитным полем. Этот механизм был предложен в [117] и впервые реализован в [102], где сообщалось о $0,2\%$ -ной деформации, индуцированной магнитным полем 8 кЭ в монокристалле Ni_2MnGa нестехиометрического состава с температурой мартенситного перехода $T_m \approx 276$ К. Далее, в [118] с помощью этого механизма были достигнуты необратимая ($1,3\%$) и обратимая циклическая ($0,5\%$) деформации, индуцируемые магнитным полем $H < 10$ кЭ в монокристалле $Ni_{51,3}Mn_{24,0}Ga_{24,7}$. Наконец, в 2000 г. в [74, 119] было

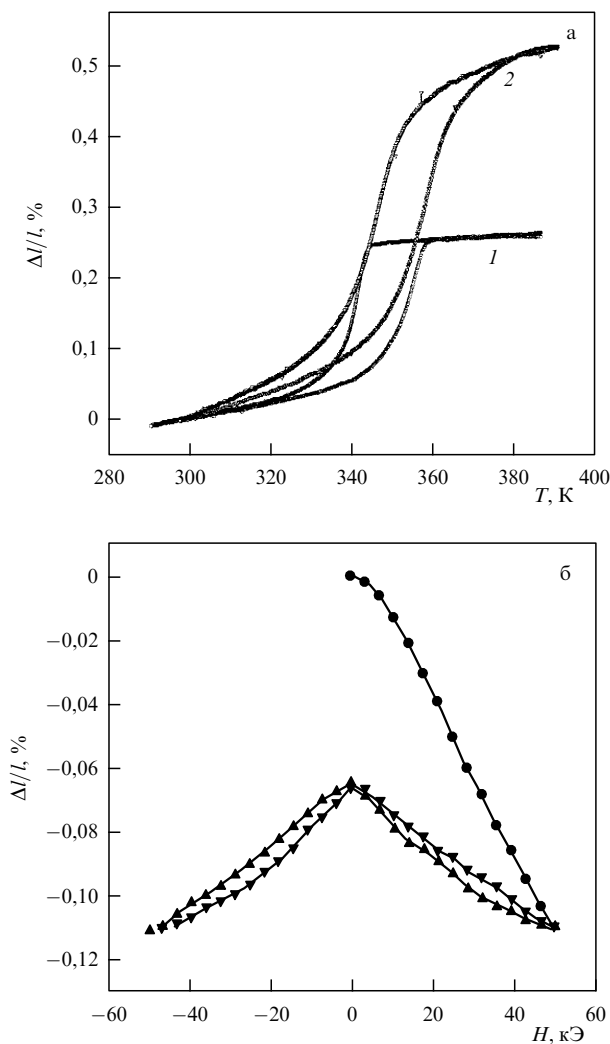


Рис. 12. (а) Температурные зависимости относительного удлинения образца $Ni_{2,18}Mn_{0,82}Ga$, приготовленного методом порошковой металлургии без предварительного сжатия (1) и с предварительным сжатием на 2% в мартенситном состоянии (2). (б) Магнитодеформация образца $Ni_{2,18}Mn_{0,82}Ga$ с эффектом двусторонней памяти формы, измеренная при $T = 351$ К.

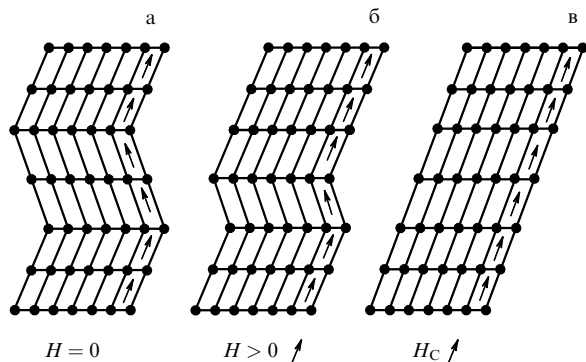


Рис. 13. Перераспределение мартенситных вариантов в магнитном поле. Варианты, выгодно расположенные по отношению к приложенному магнитному полю, растут за счет невыгодно ориентированных вариантов [120].

объявлено о достижении 6%-ной деформации в мартенситной фазе монокристаллических образцов $\text{Ni}_{2+x+y}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{1-y}$ нестехиометрических составов.

Механизм перестройки мартенситных доменов магнитным полем схематически показан на рис. 13 [120]. Известно, что охлаждение сплавов с памятью формы ниже температуры M_f приводит к образованию самоаккомодированных мартенситных вариантов (рис. 13а). В этом представлении границы ферромагнитных доменов совпадают с границами мартенситных вариантов. Магнитное поле H может при некоторых условиях приводить к росту мартенситных вариантов, магнитный момент которых выгодно ориентирован по отношению к магнитному полю (рис. 13б). Этот процесс приводит к изменению формы образца. В идеальном случае при некотором критическом значении магнитного поля H_c все мартенситные варианты выстраиваются вдоль направления магнитного поля (рис. 13в). Такая картина подтверждается прямыми оптическими наблюдениями, проведенными на монокристалле $\text{Ni}_{53,8}\text{Mn}_{23,7}\text{Ga}_{22,5}$ [121]. Действительно, при приложении магнитного поля объемная доля выгодно расположенных мартенситных вариантов возрастала за счет уменьшения доли невыгодно расположенных мартенситных вариантов.

Максимальное значение магнитодеформации, вызванной перераспределением мартенситных вариантов, определяется собственной деформацией исходной кубической решетки при мартенситном переходе, $1 - c/a$. Так, для системы сплавов $\text{Ni}_{2+x+y}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{1-y}$ типичное значение $c/a \approx 0,94$ позволяет получать магнитодеформации порядка 6%. Магнитные поля, необходимые для этого, составляют ~ 10 кЭ. Гигантские значения магнитодеформации, наблюдаемые в этих сплавах, обусловлены не только большими искажениями исходной фазы при мартенситном переходе, но и благоприятным соотношением между эффективным упругим модулем, препятствующим движению границ мартенситных доменов, и константой одноосной магнитокристаллической анизотропии K_u .

Для наблюдения гигантских деформаций, индуцированных магнитным полем в сплавах $\text{Ni}_{2+x+y}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{1-y}$, исследуемые образцы обычно размещаются в опорном магнитном поле или подвергаются предварительной одноосной деформации. Достичь этого эффекта можно также, изменяя ориентацию магнитного поля. Кроме

того, сообщалось о наблюдении циклических воспроизводимых магнитодеформаций на свободных образцах.

При работе со свободными образцами типичные значения магнитодеформаций составляют 0,2–2% [68, 70, 94, 102, 104, 122–128]. Наибольшие магнитодеформации наблюдаются в температурных интервалах $M_s - M_f$ или $A_s - A_f$, за пределами этих интервалов магнитодеформации пренебрежимо малы [104, 123]. Этот факт указывает, что в данном случае подвижность границ мартенситных вариантов играет решающую роль в получении магнитодеформаций. Кроме наблюдения магнитодеформаций в температурном интервале мартенситного перехода, сообщалось о больших ($\sim 5\%$) обратимых изменениях линейных размеров образцов при термоциклировании через температуры мартенситного [103, 104] или межмартенситного [70] переходов в присутствии магнитного поля. Такой двусторонний эффект памяти формы, наблюдаемый в присутствии магнитного поля, объясняется доминирующим ростом выгодно расположенных по отношению к магнитному полю мартенситных вариантов.

При работе с предварительно нагруженными или размещенными в опорном магнитном поле образцами, а также при изменении ориентации магнитного поля магнитодеформации достигают 6% при $T < M_f$ [58, 74, 75, 81, 83, 118, 119, 129–140]. Достижение столь больших значений магнитодеформации обусловлено тем, что одноосное сжатие [119] или приложение опорного поля, направленного перпендикулярно рабочему магнитному полю [118], способствует формированию моновариантного мартенситного состояния. Подготовленный таким способом образец состоит практически из одного (или нескольких эквивалентных) мартенситных вариантов с легкой осью намагничивания, направленной вдоль вектора опорного магнитного поля. Приложение достаточно сильного магнитного поля в перпендикулярном направлении приводит к росту мартенситных вариантов, легкая ось в которых ориентирована вдоль приложенного магнитного поля. Это происходит, если плотность энергии магнитокристаллической анизотропии превосходит эффективный упругий модуль смещения мартенситных доменных границ. Такой процесс приводит к магнитодеформациям порядка $1 - c/a$. При выводе магнитного поля в отсутствие внешней нагрузки или опорного магнитного поля приобретенная магнитодеформация сохраняется. Обратимая магнитодеформация достигается в присутствии внешней нагрузки [119, 129] или опорного магнитного поля [118, 122]. Поскольку магнитодеформация, получаемая за счет перестройки мартенситных вариантов, наблюдается в слабых магнитных полях, она легко подавляется внешними нагрузками, как показано на рис. 14.

Сравнение экспериментальных результатов, полученных на различных монокристаллах, указывает, что эффект перераспределения мартенситных вариантов зависит от многих факторов. Подвижность мартенситных доменных границ зависит от способа приготовления образца и его термообработки. Так, в работе [118] сообщалось об обратимой магнитодеформации 0,5% в монокристалле $\text{Ni}_{51,3}\text{Mn}_{24,6}\text{Ga}_{24,7}$ ($M_s = 263$ К), а в [119] наблюдалась обратимая магнитодеформация 6% в монокристалле $\text{Ni}_{49,8}\text{Mn}_{28,5}\text{Ga}_{21,7}$ ($M_s = 318$ К), хотя предварительная тренировка образцов для получения моновариантного состояния была почти одинаковой

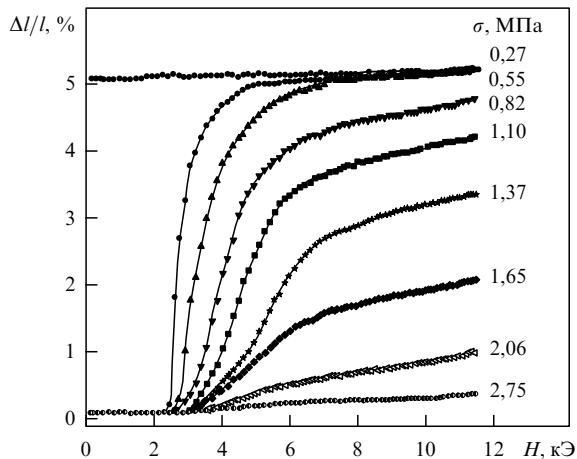


Рис. 14. Магнитодеформации в монокристалле $\text{Ni}_{49,8}\text{Mn}_{28,5}\text{Ga}_{21,7}$ при различных значениях внешней одноосной нагрузки [119].

(внешняя нагрузка ~ 1 МПа). Интересно также отметить, что состав монокристалла, использованного в работе [119], изменялся вдоль направления роста и 6 %-ная магнитодеформация наблюдалась на образце, вырезанном из начала кристалла; на образцах, взятых из середины монокристалла, магнитодеформация не наблюдалась [141].

Имеющиеся данные по магнитодеформации монокристаллов $\text{Ni}_{2+x+y}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{1-y}$, обусловленной перераспределением мартенситных вариантов, систематизированы в таблице. Из этих данных следует, что гигантские магнитодеформации наблюдаются как в сплавах с небольшими отклонениями от стехиометрии, так и в сплавах со значительным избытком Mn. Наибольшие значения магнитодеформаций достигаются в образцах с содержанием Mn более 28 и менее 31 ат. % [58, 74, 75, 81, 83, 119, 131–140].

В работе [81] было высказано предположение, что концентрация свободных электронов имеет важное значение для достижения гигантских магнитодеформаций в сплавах $\text{Ni}_{2+x+y}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{1-y}$. При исследовании нестехиометрических сплавов с различными значениями магнитодеформации было найдено, что сплавы с высокой концентрацией свободных электронов показывают наибольшую магнитодеформацию. Такие сплавы имеют наиболее выраженный металлический характер межатомных связей.

7. Интерметаллиды с памятью формы

Наряду с рассмотренными выше сплавами Гейслера $\text{Ni}_{2+x+y}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{1-y}$ структурные фазовые превращения мартенситного типа в ферромагнитной матрице испытывают также некоторые другие сплавы Гейслера, тройные интерметаллические соединения Co–Ni–Al и Co–Ni–Ga и сплавы на основе Fe, такие как Fe–Pd, Fe–Pt и Fe–Ni–Co–Ti. Ниже кратко упоминаются также некоторые ферромагнетики, мартенситный переход в которых имеет нетермоупругий характер.

Гигантские магнитодеформации, полученные на сплавах $\text{Ni}_{2+x+y}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{1-y}$, стимулировали поиск и интенсивные исследования ферромагнетиков с памятью формы на основе других представителей сплавов Гейслера. В этом отношении наиболее активно изучается

Таблица. Магнитодеформации в сплавах $\text{Ni}_{2+x+y}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{1-y}$

| Состав, ат. % | Температура перехода M_s , К | Магнитодеформация, % | Константа анизотропии K_u , 10^6 эрг см^{-3} | Литература |
|--|--------------------------------|----------------------|---|---------------------|
| Не указан | ~ 276 | 0,2 | 1,2 | [102] |
| $\text{Ni}_{51,3}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24,7}$ | ≈ 264 | 0,5–1,3 | 2,45 | [118, 122] |
| $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{22,2}\text{Ga}_{25,8}$ | 289 | 0,3 | | [123] |
| $\text{Ni}_{49,5}\text{Mn}_{25,4}\text{Ga}_{25,1}$ | ~ 175 | 0,4 | | [124] |
| $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{31}\text{Ga}_{21}$ | 301 | 5,1 | 1,7 | [74, 135] |
| $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{22}$ | 308 | 5, 0 | | [75] |
| $\text{Ni}_{49,8}\text{Mn}_{28,5}\text{Ga}_{21,7}$ | 318 | 6,0 | 1,5 | [119] |
| $\text{Ni}_{47,4}\text{Mn}_{32,1}\text{Ga}_{20,5}$ | | 5,7* | | [130] |
| $\text{Ni}_{52,3}\text{Mn}_{23,1}\text{Ga}_{24,6}$ | 251 | 0,12 | | [94] |
| $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24,4}\text{Ga}_{23,6}$ | 276 | 0,6–1,2 | | [70, 104] |
| $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{23}\text{Ga}_{25}$ | ≈ 310 | 0,27 | | [125] |
| $\text{Ni}_{49,6}\text{Mn}_{28,4}\text{Ga}_{22}$ | ≈ 306 | 0,5–5,0 | 1,86 | [81, 131, 132, 134] |
| $\text{Ni}_{49,7}\text{Mn}_{28,7}\text{Ga}_{21,6}$ | 305 | 5,0–5,3 | 2,48 | [81, 131, 132] |
| $\text{Ni}_{46,6}\text{Mn}_{29,5}\text{Ga}_{23,9}$ | > 300 | 2,2 | | [235] |
| $\text{Ni}_{48,1}\text{Mn}_{29,4}\text{Ga}_{22,5}$ | 270 | 0,3 | 1,5 | [81] |
| $\text{Ni}_{48,2}\text{Mn}_{30,8}\text{Ga}_{21}$ | 307 | 7,3 | 2,13 | [81] |
| $\text{Ni}_{48,7}\text{Mn}_{30,1}\text{Ga}_{21,3}$ | 302 | 4,5 | | [133] |
| $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{22}\text{Ga}_{25}$ | ~ 305 | 1,8 | | [68] |
| $\text{Ni}_{48,8}\text{Mn}_{29,7}\text{Ga}_{21,5}$ | 337 | 9,5** | | [59] |
| $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{29,6}\text{Ga}_{21,4}$ | 306 | 3,8 | | [136, 137] |
| $\text{Ni}_{48,8}\text{Mn}_{28,6}\text{Ga}_{22,6}$ | ≈ 300 | 5,0 | 2,0 | [83] |
| $\text{Ni}_{48,5}\text{Mn}_{30,3}\text{Ga}_{21,2}$ | 297 | 6,0 | 1,7 | [58] |
| $\text{Ni}_{49,7}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21,3}$ | > 310 | 2,6*** | $\approx 1,8$ | [140] |

* Сдвиговая деформация.

** Необратимая деформация в мартенситной фазе с 7-слойной модуляцией.

*** На частоте 2 Гц при внешней нагрузке 1,86 МПа.

сплав Ni_2MnAl . Что касается сплавов Гейслера на основе Cu_2MnAl , то они сохраняют ферромагнитное упорядочение лишь при небольших отклонениях от стехиометрического состава. Значительное понижение содержания Mn в этих сплавах, хотя и приводит к появлению мартенситного перехода, сопровождается деградацией ферромагнитных свойств, так что соединения приобретают черты суперпарамагнетика или спинового стекла.

Целый ряд интерметаллических соединений испытывает ферромагнитные и структурные переходы мартенситного типа. В некоторых из них, однако, тип мартенситного превращения (термоупругий или нетермоупругий) не установлен. Во многих соединениях температура структурного превращения T_m превышает температуру Кюри T_C , что исключает возможность достижения гигантских магнитодеформаций за счет смещения температуры мартенситного перехода. Процесс перераспределения мартенситных вариантов в описанных ниже соединениях не изучались, что позволяет рассматривать их в качестве материалов, в которых возможно магнитное управление эффектом памяти формы.

7.1. Fe–Ni–Co–Ti

Низкотемпературная объемноцентрированная тетрагональная α -фаза в железе и его сплавах ферромагнитна. Поэтому одно из необходимых условий появления деформации, обусловленной перераспределением вариантов мартенсита в магнитном поле, в сплавах железа выполнено. Далее, при добавлении к железу

таких элементов, как никель, марганец, рутений, углерод, азот, температура полиморфного превращения понижается, и при достаточном содержании легирующих элементов это превращение происходит по мартенситному механизму. Казалось бы, сплавы железа должны быть идеальными материалами для получения гигантской деформации, индуцированной магнитным полем. Однако это не так: в сплавах железа не наблюдается ни ярко выраженного эффекта памяти формы, ни гигантской магнитостимулированной деформации. Причина заключается в том, что мартенситное превращение в сплавах железа не является термоупругим. Предел упругости высокотемпературной фазы низок. Деформация Бейна, описывающая перестройку высокотемпературной ГЦК решетки в низкотемпературную объемноцентрированную тетрагональную решетку, включает сжатие на 17 % вдоль кубической оси высокотемпературной фазы и расширение на ~ 12 % в направлениях, перпендикулярных этой оси. Симметрия низкотемпературной фазы допускает возникновение при обратном превращении нескольких кристаллографических вариантов высокотемпературной фазы.

Улучшить ситуацию можно, сблизив решетки аустенитной и мартенситной фаз и повысив предел упругости фаз. Для достижения этих целей сплав следует легировать таким образом, чтобы вызвать выделение в высокотемпературной фазе частиц, когерентно связанных с матрицей. После мартенситного превращения выделения наследуются мартенситом, и низкотемпературная фаза испытывает тетрагональные искажения. Таким образом достигается сближение структур исходной и мартенситной фаз и уменьшение собственной деформации при превращении. Наличие выделений приводит к упрочнению как аустенитной, так и мартенситной фаз и, как следствие, к затруднению протекания в них пластической деформации при превращении. Эта идея была высказана в [142] и вскоре экспериментально подтверждена: в сплаве $\text{Fe}_{57}\text{Ni}_{23}\text{Co}_{10}\text{Ti}_{10}$ после старения низкотемпературной мартенситной фазы реализовано термоупругое мартенситное превращение [143].

В работе [144] сообщалось о наблюдении мартенситного превращения, индуцированного магнитным полем, в сплаве $\text{Fe}_{43}\text{Ni}_{33}\text{Co}_{10}\text{Ti}_4$ (весовые доли) с $M_s = 127$ К. Поскольку магнитное поле прикладывалось при $T > M_s$, повышение температуры мартенситного превращения обусловлено разницей в намагниченности аустенитной и мартенситной фаз. Индуцируемое магнитным полем мартенситное превращение может сопровождаться изменением линейных размеров образца, но магнитодеформация в [144] не измерялась.

7.2. Fe–Pd

Сплавы Fe–Pd, близкие по составу к Fe_3Pd , испытывают термоупругое мартенситное превращение с малым гистерезисом из гранецентрированной кубической в гранецентрированную тетрагональную фазу с $c/a < 1$ [145–147]. Этому структурному превращению предшествует смягчение упругого модуля C' [148, 149]. Максимальная температура начала мартенситного перехода в системе Fe–Pd M_s приблизительно равна 273 К и быстро понижается при увеличении содержания Pd [147, 150]. Добавление Ni или Co также приводит к значительному понижению M_s [150]. Степень тетрагональности мартенситной фазы быстро увеличивается с понижением темпе-

ратуры [151] и достигает $c/a = 0,91$ в $\text{Fe}_{70,3}\text{Pd}_{29,7}$ при $T = 153$ К.

Систематические исследования зависимости температуры Кюри от состава в сплавах Fe–Pd не проводились. Для сплава $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ $T_C = 573$ К [152]; при изменении содержания Pd она меняется незначительно. При $T = 333$ К в аустенитной фазе $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ намагниченность насыщения ~ 1100 э.м.е. см^{-3} , константа магнитокристаллической анизотропии $K_1 \sim -5 \times 10^3$ эрг см^{-3} [152]. Отрицательное значение K_1 свидетельствует о том, что ось легкого намагничивания направлена вдоль оси $\langle 111 \rangle$. Изменение кристаллической структуры при мартенситном превращении существенно влияет на магнитные свойства сплавов Fe–Pd. Слабо зависящая от температуры намагниченность насыщения мартенситной фазы Fe_3Pd равна 1400 э.м.е. см^{-3} [153, 154]. Измерения константы одноосной магнитокристаллической анизотропии мартенситной фазы, проведенные на поликристаллических образцах [155, 156], показали большое значение $K_u \sim 10^7$ эрг см^{-3} , что свидетельствует о сильной связи упругой и магнитной подсистем, достаточной для появления магнитодеформаций, вызванных перераспределением мартенситных вариантов. Отметим, однако, что недавно сообщалось [152] о наблюдении существенно меньшей одноосной магнитокристаллической анизотропии $K_u = 3,1 \times 10^5$ эрг см^{-3} в монокристаллическом образце $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$. Противоречивые сведения приводятся также и для направления оси легкого намагничивания в мартенситной фазе. Так, в работах [155, 157] сообщалось, что ось легкого намагничивания в мартенситной фазе направлена вдоль $[001]$. Напротив, в [152, 154], где измерения проводились на предварительно монодоменизированных монокристаллах, ось $[001]$ оказалась осью трудного намагничивания, а ось легкого намагничивания направлена вдоль $[100]$. Эти противоречия отражают, по-видимому, экспериментальные трудности в определении магнитных параметров низкотемпературной фазы, обусловленные существованием мартенситных вариантов с разной кристаллографической ориентацией.

Изучение магнитодеформаций в мартенситной фазе сплава $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ было проведено в работе [154]. При комбинированном воздействии одноосных напряжений, рабочего и опорного магнитных полей в мартенситной фазе монокристаллического образца достигалась деформация $\sim 0,6$ %, вызванная перераспределением мартенситных вариантов.

Магнитодеформация в монокристалле $\text{Fe}_{68,8}\text{Pd}_{31,2}$ с температурой мартенситного перехода 225 К изучалась в [158]. Эксперимент проводился следующим образом: образец охлаждался до температуры жидкого азота, а затем подвергался воздействию циклического магнитного поля до 40 кЭ (направление магнитного поля изменялось с положительного на отрицательное). При первом вводе поля образец удлинялся на 3 %, при последующих циклах ввода–вывода поля обратимая магнитодеформация составляла $\sim 0,1$ %.

В работах [159, 160] магнитодеформация изучалась на ленточных образцах сплава $\text{Fe}_{70,4}\text{Pd}_{29,6}$, полученных закалкой из расплава. Закаленные образцы имели вытянутые вдоль направления прокатки зерна, варьируемыми параметрами являлись скорость закалки из жидкого состояния и время отжига, определяющие распределение зерен по величине, характер межзеренных границ

и степень текстурированности зерен. Магнитное поле до 10 кЭ прикладывалось перпендикулярно поверхности ленты. Наибольшая деформация наблюдалась в образцах с зернами, плоскость (100) которых была параллельна поверхности образца. Деформация, индуцированная полем, увеличивалась при повышении температуры вплоть до 0,18 % (для сравнения: магнитоstriction сплава Терфенол-Д, $\text{Fe}_2\text{Tb}_{0,37}\text{Dy}_{0,23}$, в поле 10 кЭ составляет 0,17 %).

7.3. Fe–Pt

В неупорядоченных сплавах Fe–Pt, близких по составу к стехиометрическому Fe_3Pt , мартенситное превращение из высокотемпературной ГЦК фазы в низкотемпературную объемноцентрированную тетрагональную фазу происходит со значительным (вплоть до 450 К в сплаве $\text{Fe}_{76}\text{Pt}_{24}$ [161]) гистерезисом. Степень восстановления формы при нагреве деформированного в мартенситном состоянии образца мала. Отжиг приводит к упорядочению данных сплавов по типу Cu_3Au ($L1_2$), которое сопровождается повышением точки Кюри [162] и понижением температуры мартенситного перехода и приводит к существенному уменьшению гистерезиса [161] и появлению эффекта памяти формы [163–168].

В результате атомного упорядочения мартенситное превращение из нетермоупругого становится термоупругим. Переход происходит в низкотемпературную границированную тетрагональную фазу, и ему предшествует смягчение решетки высокотемпературной фазы при приближении к температуре мартенситного превращения [169]. Упорядочение приводит к сближению решеток исходной и мартенситной фаз, облегчению упругой аккомодации и устранению пластической релаксации напряжений, возникающих при образовании в исходной фазе кристаллов мартенсита.

Температура Кюри в Fe_3Pt $T_C \sim 450$ К, так что аустенитная и мартенситная фазы в сплавах, близких по составу к стехиометрии, ферромагнитны [170]. Таким образом, условия для наблюдения магнитодеформаций (термоупругое мартенситное превращение и ферромагнетизм мартенсита) в упорядоченных сплавах Fe–Pt выполнены.

Исследование магнитодеформаций в монокристалле Fe_3Pt с температурой мартенситного превращения 97 К проводилось в [171]. Постоянная решетки кубической фазы $L1_2$ при 100 К $a = 3,73$ Å; параметры решетки объемноцентрированной тетрагональной мартенситной фазы при 77 К: $a = 3,77$ Å, $c = 3,66$ Å, $c/a = 0,97$. Направление легкой оси намагничивания мартенсита в работе не определялось, предполагалось, что, как и в Ni_2MnGa , этой осью является ось c .

Образец, охлажденный до гелиевых температур, был подвергнут воздействию циклического магнитного поля до 40 кЭ. Как показано на рис. 15, при первом включении поля образец сокращался на 1,5 % вдоль направления поля, при выключении поля длина образца увеличивалась на 0,5 %. При последующем циклировании магнитного поля наблюдалось обратимое, но со значительным гистерезисом (~ 10 кЭ) изменение длины образца на 0,5 %.

7.4. Ni_2MnAl

В тройной системе Ni–Mn–Al упорядоченная высокотемпературная фаза испытывает термоупругое мартен-

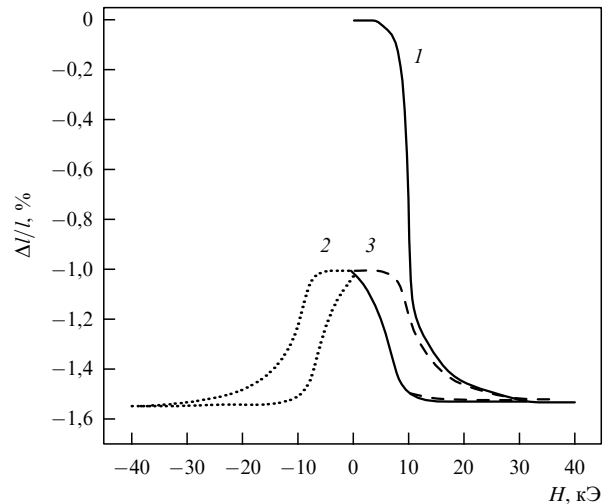


Рис. 15. Магнитодеформации в монокристалле Fe_3Pt при первом (1) и последующих (2, 3) циклах ввода-вывода магнитного поля $H \parallel [001]$, $T = 4,2$ К [171].

ситное превращение при охлаждении [172–174]. Степень упорядочения высокотемпературной фазы зависит от термообработки: при закалке от температур больше 1000 °С аустенит имеет структуру B2, которая, однако, меняется на $L2_1$ после старения образцов при температурах от 350 до 400 °С [174]. Кристаллографическая структура мартенситной фазы и температура мартенситного превращения в сплавах Ni–Mn–Al зависит от состава [172–175]. Так, в сплавах $\text{Ni}_{50+x}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{25-x}$ температура начала мартенситного перехода M_s находится в интервале 200–250 К при $0 \leq x \leq 3$ [176, 177].

Нейтроннографические измерения при гелиевых температурах показали [178], что Ni_2MnAl стехиометрического состава имеет антиферромагнитное упорядочение. Тип магнитного упорядочения в сплавах Ni–Mn–Al сильно зависит от химического упорядочения высокотемпературной фазы, которое изменяется при термообработке. Закаленные образцы имеют структуру аустенитной фазы B2, и в них наблюдается либо антиферромагнетизм, либо состояние спинового стекла. Старение образцов после закалки приводит к формированию структуры $L2_1$ аустенитной фазы, которая имеет ферромагнитное упорядочение с температурой Кюри $T_C \sim 330$ К [176].

Деформация, индуцируемая магнитным полем, изучалась на поликристаллах и монокристаллах $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{22}$ методом емкостного dilatометра [179]. В поликристаллических образцах сплава с $M_f \sim 226$ К величина магнитодеформации зависела от температуры. Максимальная деформация $\sim 0,01$ % наблюдалась при температуре 228 К. Предполагается, что это связано с присутствием вблизи M_f небольшого количества аустенитной фазы, облегчающей движение границ мартенситных вариантов [104]. В монокристаллическом образце магнитодеформация составила 0,1% в поле 70 кЭ.

7.5. Co–Ni–Al, Co–Ni–Ga

Известно, что сплав Ni–Al со структурой B2 демонстрирует эффект памяти формы [180]. Влияние добавки Co на эффект памяти формы в Ni–Al исследовано в [181], где

найден, что Co–Ni–Al испытывает термоупругий мартенситный переход, температура которого понижается с увеличением содержания Co. Было также обнаружено, что аустенит в этих сплавах является по существу двухфазным твердым раствором, благодаря чему поликристаллические сплавы Co–Ni–Al имеют хорошие пластические свойства.

Наряду с Co–Ni–Al, исследовались также тройные сплавы Co–Ni–Ga. Выяснилось, что эти сплавы также обладают эффектом памяти формы и в случае двухфазной микроструктуры характеризуются хорошими пластическими свойствами [182–184]. Эффект памяти формы в $\text{Co}_{45}\text{Ni}_{25}\text{Ga}_{30}$ и $\text{Co}_{40}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{27}$ исследовался методом трехточечного изгиба пластинчатых образцов, которые имели двухфазную микроструктуру аустенитной фазы. Оказалось, что исходная форма образцов после снятия деформации не восстанавливается, что, по-видимому, обусловлено остаточными "фазами включения".

Полевые и температурные зависимости намагниченности Co–Ni–Al и Co–Ni–Ga демонстрируют поведение, типичное для ферромагнитных материалов. Зависимости температур мартенситного и ферромагнитного переходов от состава в Co–Ni–Al и Co–Ni–Ga исследованы в работах [182–185]. При фиксированном (30 ат.%) содержании Al в Co–Ni–Al температура мартенситного перехода T_m повышается, а температура Кюри T_C понижается при увеличении содержания Ni от 30 до 45 ат.%. Важной особенностью полученной фазовой диаграммы является то, что, как и в случае сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$, T_m и T_C сливаются при ~ 250 К, когда содержание Ni достигает ~ 35 ат.%. При дальнейшем увеличении содержания Ni $T_m > T_C$, и мартенситный переход происходит в парамагнитной фазе. Подобные концентрационные зависимости температур T_m и T_C были найдены также в сплавах Co–Ni–Ga. Так, при фиксированном (30 ат.%) содержании Ga температура мартенситного перехода повышается, а температура Кюри понижается при увеличении содержания Ni от 18 до 33 ат.%. Температуры T_m и T_C сливаются при 370 К в сплаве $\text{Co}_{47}\text{Ni}_{23}\text{Ga}_{30}$.

Величина магнокристаллической анизотропии мартенситной фазы Co–Ni–Al, измеренная на монокристалле $\text{Co}_{37}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{29}$, составила $3,9 \times 10^7$ эрг см^{-3} [186]. Это значение сопоставимо по величине с константами магнокристаллической анизотропии в сплавах $\text{Ni}_{2+x+y}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{1-y}$ [81]. Измерения магнитодеформации, вызванной перераспределением мартенситных вариантов, показали, однако, что обратимые магнитодеформации в этом интерметаллическом соединении не превышают 0,06 %, что на два порядка меньше соответствующих значений в сплавах $\text{Ni}_{2+x+y}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{1-y}$. Предполагается [186], что это связано с тем, что образец не находился в моновариантном состоянии и, таким образом, наблюдалась только доля максимально достижимой магнитодеформации. Кристаллическая структура мартенсита в $\text{Co}_{37}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{29}$ ($L1_0$, $c/a = 0,816$) также существенно отличается от кристаллической структуры мартенсита сплавов $\text{Ni}_{2+x+y}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{1-y}$, что может влиять на подвижность мартенситных вариантов.

7.6. Co_2NbSn

Ферромагнитный сплав Гейслера Co_2NbSn претерпевает мартенситное превращение при охлаждении. Температура мартенситного перехода $T_m = 253$ К существенно

выше температуры ферромагнитного упорядочения $T_C = 119$ К [187]. В низкотемпературной фазе это соединение имеет орторомбическую кристаллическую решетку с параметрами $a = 4,436$ Å, $b = 4,397$ Å и $c = 5,939$ Å [69, 188]. Магнитный момент в Co_2NbSn находится на атомах Co и равен $\approx 0,36 \mu_B$ при 4 К [189]. Изучение магнитных свойств мартенситной фазы Co_2NbSn показало [188, 190, 191], что намагниченность не выходит на насыщение в полях до 5 Тл. Подобные измерения, проведенные на сплаве $\text{Co}_{50,4}\text{Nb}_{25}\text{Sn}_{12,9}\text{Ga}_{11,7}$, который не претерпевает мартенситного перехода, показали, что намагниченность насыщается в полях $\approx 0,5$ Тл. На основании этих измерений в [188] сделано предположение, что мартенситной фазе сплавов Co_2NbSn присуща большая магнокристаллическая анизотропия. Изменение состава [188] и легирование Co_2NbSn примесями Ni [69], V, Ga и Al [192] не приводит к повышению температуры Кюри T_C . Температура мартенситного перехода, однако, понижается. Так, в сплаве $\text{Co}_{50}\text{Nb}_{25}\text{Sn}_{20}\text{Ga}_5$ $T_m = 43$ К, а $T_C = 101$ К [192].

8. Теория фазовых переходов в кубических ферромагнетиках

Как следует из экспериментальных данных, в ферромагнитных сплавах с памятью формы происходят как структурные, так и магнитные фазовые превращения. Более того, в некоторых интервалах структурных и магнитных параметров ферромагнетиков эти превращения накладываются друг на друга. Интенсивные экспериментальные исследования ферромагнетиков с памятью формы стимулировали развитие теории связанных структурных и магнитных превращений.

Теоретическое исследование взаимодействия структурного и магнитного параметров порядка в различных кристаллах проводилось в целом ряде работ. Результаты ранних работ обобщены, в частности, в монографии [193]. Переход из кубической фазы в тетрагональную в различных кристаллах также рассматривался во многих теоретических работах. Для описания данного перехода использовалась теория фазовых переходов Ландау. С помощью этой теории исследовались как переходы только в упругой подсистеме [193–198], так и переходы при взаимодействии структурного и магнитного параметров порядка [22, 199]. Применительно к фазовым переходам в сплавах $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ теория Ландау была развита в работах [66, 67, 91, 200–215].

8.1. Полная энергия

Наблюдаемая экспериментально последовательность фазовых превращений в сплавах $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ может быть описана теорией Ландау для связанных структурных и магнитных фазовых переходов. Особенности кристаллической и магнитной структуры ферромагнитных сплавов Гейслера Ni–Mn–Ga требуют введения трех взаимодействующих параметров порядка, описывающих изменение структуры кристаллической решетки, ее модуляцию и намагниченность. В этой системе параметров при низких температурах могут осуществляться как ферромагнитное кубическое, так и ферромагнитное тетрагональное состояния (модулированные или немодулированные).

Искажения кубической решетки при структурных переходах описываются однородными деформациями,

записанными в виде линейных комбинаций компонент тензора деформаций e_{ij} [216]:

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

Деформация e_1 , соответствующая изменению объема, не нарушает симметрию решетки. Нарушение симметрии происходит за счет деформаций e_2 и e_3 , ответственных 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, описывающее переход в тетрагональное состояние, 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.

При описании модулированного состояния в кристалле, обусловленного наличием акустических фононных мод типа $(1/3 \ 1/3 \ 0)$, необходимо учитывать, что существует шесть различных направлений волнового вектора модуляции. Они могут быть записаны как $\mathbf{k}_1 = \zeta(1 \ 1 \ 0)$, $\mathbf{k}_2 = \zeta(0 \ 1 \ 1)$, $\mathbf{k}_3 = \zeta(1 \ 0 \ 1)$, $\mathbf{k}_4 = \zeta(1 \ \bar{1} \ 0)$, $\mathbf{k}_5 = \zeta(0 \ 1 \ \bar{1})$ и $\mathbf{k}_6 = \zeta(\bar{1} \ 1 \ 0)$, где $\zeta = 1/3$. В связи с этим, как правило, должен существовать параметр порядка, содержащий 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 $\mathbf{u}_j(\mathbf{r}) = |\psi_j| \mathbf{p}_j \sin(\mathbf{k}_j \mathbf{r} + \varphi_j)$, где $\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_6$ — единичные векторы поляризации, направленные соответственно вдоль осей $[\bar{1} \ 1 \ 0]$, $[0 \ \bar{1} \ 1]$, $[1 \ 0 \ \bar{1}]$, $[1 \ 1 \ 0]$, $[0 \ 1 \ 1]$, $[1 \ 0 \ 1]$.

Выражение для плотности свободной энергии, описывающее структурные переходы из кубической фазы, должно быть инвариантно по отношению к пространственным преобразованиям точечной группы симметрии O_h . Оно состоит из слагаемых трех типов:

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

Здесь $F_e(e_j)$ — плотность упругой энергии, содержащая члены, ответственные за ангармонизм упругой подсистемы по отношению к параметру порядка (e_2 , e_3). Выражение для нее имеет вид [216]

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

где коэффициенты a , b , c являются линейными комбинациями компонент модулей упругости 2-го, 3-го и 4-го порядков, соответственно:

$$\begin{aligned} a &= C_{11} - C_{12}, \quad b = \frac{1}{6\sqrt{6}}(C_{111} - 3C_{112} + 2C_{123}), \\ c &= \frac{1}{48}(C_{1111} + 6C_{1112} - 3C_{1122} - 8C_{1123}). \end{aligned} \quad (4)$$

Поскольку выражение (3) содержит слагаемые 3-го порядка, то 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 $a = a_0(T - T_m)$, где T_m — температура мартенситного перехода.

Полное выражение для $F_\psi(\psi_j)$ приведено в работах [217, 218]. 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 j опущен для простоты записи), что позволяет представить выражение для плотности модуляционной части свободной энергии в виде

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

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 $\varphi = 0$, $\pm\pi/3$, $\pm 2\pi/3$, π , если $C_1 < 0$. В выражении (5) переобозначим $C' = C_0 - |C_1|$ и для устойчивости положим, что $C' > 0$. Параметр A зависит от температуры и вблизи температуры перехода в модулированное состояние ($T \rightarrow T_p$) может быть представлен в виде $A = A_0(T - T_p)$ [20, 219, 220].

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

$$F_{e\psi}(\psi, e_i) = \left(\frac{1}{\sqrt{3}} D_1 e_1 + \frac{2}{\sqrt{6}} D_2 e_3 + D_3 e_4 \right) |\psi|^2. \quad (6)$$

Выражения (3), (5) и (6) полностью определяют плотность свободной энергии кубического кристалла, которая позволяет описать структурные фазовые переходы из кубической фазы в фазы более низкой симметрии.

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 [14]. Это позволяет описывать сплавы $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ в модели одно подрешеточной магнитной подсистемы с вектором макроскопической намагниченности \mathbf{M} . При описании магнитной подсистемы для удобства 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 слагае-

мое записывается в виде

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

Здесь α и δ_1 — обменные постоянные. Параметр обменного взаимодействия α зависит от температуры и вблизи точки Кюри может быть представлен как $\alpha = \alpha_0(T - T_C)$, где T_C — температура Кюри. Второе слагаемое — энергия магнитной анизотропии кубического ферромагнетика, которую можно записать как

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

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

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

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 ψ и может быть записано в виде

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

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

В итоге окончательное выражение для плотности свободной энергии приобретает вид

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

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

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

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

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

После этого выражение для плотности свободной энергии кубического ферромагнетика принимает вид

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

8.2. Фазовая диаграмма при $T_m < T_C$

В сплавах $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ температуры структурного и магнитного фазовых переходов существенно зависят от состава. В связи с этим представляет интерес исследование фазовых диаграмм, как при $T_m < T_C$ (составы, близкие к стехиометрии), так и при $T_m \sim T_C$ (составы с $x = 0,16-0,20$). Из обзора экспериментальных работ по измерению магнитной анизотропии (см. раздел 4.3) следует, что от состава сплава зависит и первая константа кубической анизотропии K . Так, в сплавах близких к стехиометрии, константа K положительна [80], а в сплавах с большим отклонением от стехиометрии она оказывается отрицательной [81]. В связи с этим при теоретическом описании фазовых переходов в сплавах $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ необходимо рассматривать как случай $K > 0$, так и случай $K < 0$. Выяснилось, что последний случай приводит к более сложным фазовым диаграммам, чем первый (см. работы [66, 67, 91, 200–210] и [211–215] соответственно для $K < 0$ и $K > 0$). В связи с этим остановимся здесь только на случае $K > 0$. Рассмотрение случая $K < 0$ можно найти в указанных работах [66, 67, 91, 200–210]. Для определенности будем полагать в дальнейшем, что константа магнитострикции $B_2 > 0$ (это следует из результатов измерения констант магнитострикции [80]) и модуль упругости четвертого порядка $c > 0$. Положим также сначала, что модуляция решетки отсутствует, т.е. $|\psi| = 0$.

Рассмотрим вначале случай, когда структурный переход происходит в ферромагнитной матрице ($T_m < T_C$). При этом в формуле (12) можно положить $m^2 = 1$ и перейти от декартовых компонент намагниченности m_x , m_y , m_z к полярному θ и азимутальному ϕ углам этого вектора. Минимизация свободной энергии (12) по e_2 , e_3 , θ , ϕ приводит к следующим равновесным состояниям.

1. Кубическая С и тетрагональная Т фазы с намагниченностями вдоль оси [001] ($\theta = 0, \pi$) и с деформациями, определяемыми из уравнений

$$e_2 = 0, \quad a e_3 + b e_3^2 + c e_3^3 + \frac{\sqrt{6}}{3} B_2 = 0, \quad (13)$$

устойчивы при $b \leq 0$ в области, ограниченной неравенством

$$a \geq \frac{\sqrt{6}}{9} \frac{B_2 c}{b} + \frac{2}{3} \sqrt{-b B_2 \sqrt{6}}. \quad (14)$$

При $b \geq 0$ области существования этих фаз разделяются ветвями дискриминантной кривой

$$a^3 - \frac{b^2}{4c} a^2 - \frac{3\sqrt{6}}{2} abB_2 + \frac{9}{2} cB_2^2 + \frac{\sqrt{6}}{3} \frac{b^3}{c} B_2 = 0 \quad (15)$$

кубического уравнения (13). Внутри области, ограниченной ветвями дискриминантной кривой (15) одновременно устойчивы обе фазы.

2. Ромбическая фаза R с намагниченностью вдоль оси [001] ($\theta = 0, \pi$) и с деформациями, определяемыми из уравнений

$$4cbe_3^2 - 2b^2e_3 + ab + \frac{\sqrt{6}}{3} B_2 = 0, \\ e_2 = \pm \sqrt{-e_3^2 - \frac{1}{c} + e_3 \frac{2b}{c}}, \quad (16)$$

устойчива при

$$a \leq \frac{b^2}{4c} - \frac{\sqrt{6}}{3} \frac{B_2c}{b}, \quad b < -\left(\frac{16\sqrt{6}}{9B_2c^2}\right)^{1/3}, \\ a \leq \frac{\sqrt{6}}{9} \frac{B_2c}{b} + \frac{2}{3} \sqrt{-\sqrt{6}bB_2}, \\ -\left(\frac{16\sqrt{6}}{9B_2c^2}\right)^{1/3} < b \leq 0. \quad (17)$$

При $b > 0$ имеется область, в которой устойчива метастабильная фаза R', совпадающая по симметрии с фазой R, а при $b < 0$ — область, в которой устойчива метастабильная фаза C'(T'), совпадающая по симметрии с фазой C(T). Знаки деформаций e_3 в метастабильных фазах противоположны знакам данных деформаций в фазах R и C(T). Области существования метастабильных фаз ограничены следующими кривыми. При $b > 0$ (фаза R')

$$\sqrt{6}cK \frac{1 - \sqrt{1 - B_2^4/cK^3}}{3B_2} \leq b \leq \sqrt{6}cK \frac{1 + \sqrt{1 - B_2^4/cK^3}}{3B_2}, \\ \frac{B_2^4}{cK^3} \leq 1, \\ a \geq -\frac{2K^2c}{3B_2^2} - \frac{B_2^2c}{9b^2K^2} + \frac{\sqrt{6}bK}{3B_2} - \frac{B_2^2}{3K} - \frac{\sqrt{6}B_2c}{b}, \\ a \leq \frac{b^2}{4c} - \frac{\sqrt{6}B_2c}{3b}, \quad (18)$$

а при $b < 0$ (фаза C'(T'))

$$a \geq \frac{\sqrt{6}B_2c}{9b} - \frac{2\sqrt{-\sqrt{6}bB_2}}{3}$$

и дискриминантной кривой (15).

Отметим, что согласно (1) знак деформации e_3 определяет знак величины $c/a - 1$ (c и a — структурные параметры решетки). При $e_3 > 0$ величина $c/a - 1 > 0$, а при $e_3 < 0$, напротив, $c/a - 1 < 0$. Если предположить, что от состава сплавов $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ зависят и модули упругости, то из (16)–(18) следует, что при некоторых x в сплавах могут одновременно существовать стабильные и метастабильные фазы разной симметрии. Данный факт согласуется с экспериментальными результатами работ

[221, 222], в которых наблюдались мартенситные фазы разной симметрии.

Из соображений симметрии следует, что кроме рассмотренных состояний в ферромагнетике могут реализовываться также аналогичные фазы с намагниченностями вдоль осей [100] и [010], энергии и области устойчивости которых совпадают с приведенными выше.

Анализ искажений исходной кубической решетки в фазах C и T показывает, что эти фазы имеют одинаковую, тетрагональную, симметрию и отличаются лишь величиной спонтанных деформаций. В фазе C эти деформации определяются искажениями кубической решетки за счет магнитострикции, а в фазе T — структурными искажениями при переходе в мартенситное состояние. Линии фазовых переходов между состояниями C, T и R определяются из условия равенства энергий фаз (12).

Фазовая диаграмма кубического ферромагнетика в координатах a, b при $T_m < T_C$ приведена на рис. 16. В зависимости от величин упругих модулей второго (a) и третьего (b) порядков в ферромагнетике возможна реализация следующих структурных превращений. При $b > 0$ на линии AE, определяемой уравнением

$$a = \frac{2}{9} \frac{b^2}{c} + \frac{\sqrt{6}B_2c}{b}, \quad (19)$$

происходит фазовый переход 1-го рода из фазы C в фазу T. Этот переход сопровождается скачком деформаций e_3 и является мартенситным превращением. С точки зрения симметрии он является изоструктурным переходом и имеет точку окончания (критическую точку) A с координатами $(18cB_2^2)^{1/3}, (9\sqrt{6}B_2c^2)^{1/3}$. Левее точки A переход из фазы C в фазу T происходит плавно, не сопровождаясь скачком деформаций e_3 . При $b \leq 0$ на линии CH происходит мартенситное превращение (структурный фазовый переход 1-го рода) из кубической фазы C в ромбическую фазу R, сопровождаемое скачком деформаций e_2 и e_3 . На линии CL происходит структурный фазовый переход 2-го

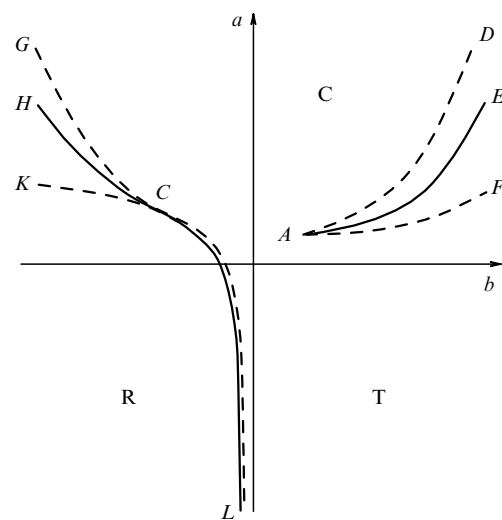


Рис. 16. Фазовая диаграмма кубического ферромагнетика при $T_m < T_C$ в координатах a, b . C — кубическая фаза с малыми тетрагональными искажениями, T — тетрагональная фаза, R — ромбическая фаза. Намагниченность во всех фазах направлена вдоль оси [001]. Сплошные кривые — линии фазовых переходов, штриховые — линии потери устойчивости фаз.

рода между этими фазами. Выражение для линии фазового перехода 1-го рода CH может быть найдено из условия равенства энергий фаз C и R . Линия фазового перехода 2-го рода CL определяется знаком равенства в формуле (14). Критическая точка окончания фазового перехода 1-го рода C имеет координаты

$$\left(\frac{\sqrt{6}}{3} - \frac{1}{2}\right) (B_2^2 c)^{1/3}, \quad -\left(\frac{16\sqrt{6}}{9B_2^2 c^2}\right)^{1/3}.$$

Видно, что координаты точек A и C определяются величиной магнитоэлектрической B_2 . При $B_2 = 0$ фазовая диаграмма совпадает с диаграммой немагнитного кубического кристалла [193].

8.3. Фазовая диаграмма при $T_m \approx T_C$

Рассмотрим теперь фазовую диаграмму кубического ферромагнетика для случая, когда температуры мартенситного T_m и магнитного T_C переходов близки. В этой ситуации для нахождения равновесных состояний кубического ферромагнетика свободную энергию (12) следует минимизировать по отношению к переменным m_x, m_y, m_z, e_2 и e_3 . Для определенности будем здесь полагать, что $b > 0$, а знаки остальных величин остаются такими же, как и в случае $T_m < T_C$ (случай $b < 0$ при $K < 0$, рассмотрен в [207]).

Минимизация выражения (12) приводит к следующим равновесным состояниям ферромагнетика.

1. Парамагнитная кубическая фаза (PC)

$$m_x = m_y = m_z = 0, \quad e_2 = e_3 = 0 \quad (20)$$

устойчива при $\alpha \geq 0, a \geq 0$.

2. Парамагнитная тетрагональная фаза (PT)

$$m_x = m_y = m_z = 0, \quad e_2 = 0, \quad e_3 = -\frac{b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2c} \quad (21)$$

устойчива при

$$\alpha \geq \frac{\sqrt{6} B_2 b}{3c}, \quad a \leq \frac{b^2}{4c}, \quad a \geq \frac{b^2}{4c} - \left(\frac{\sqrt{6}}{4} \frac{\alpha}{B_2} \sqrt{c} - \frac{b}{2\sqrt{c}}\right)^2. \quad (22)$$

3. Ферромагнитная кубическая (FC) и ферромагнитная тетрагональная (FT) фазы с намагниченностью вдоль [001]

$$m_x = m_y = 0, \quad m_z^2 = -\frac{\alpha + (2\sqrt{6}/3)B_2 e_3}{\delta} \quad (23)$$

и с деформациями, определяемыми из уравнений

$$e_2 = 0, \quad a e_3 + b e_3^2 + c e_3^3 + \frac{\sqrt{6} B_2 m_z^2}{3} = 0. \quad (24)$$

Фаза FC устойчива при

$$\alpha \leq a, \quad \alpha \geq \frac{\sqrt{6} b}{54 B_2 c^2} (2\delta b^2 + 12c B_2^2 - 9\delta a c) - \frac{\sqrt{6}}{27 B_2 c^2} (\delta b^2 + 4c B_2^2 - 3\delta a c)^{3/2}, \quad (25)$$

а фаза FT устойчива при

$$\alpha \leq \frac{\sqrt{6} b}{54 B_2 c^2} (2\delta b^2 + 12c B_2^2 - 9\delta a c) + \frac{\sqrt{6}}{27 B_2 c^2} (\delta b^2 + 4c B_2^2 - 3\delta a c)^{3/2}, \\ a \leq \frac{b^2}{4c} - \left(\frac{\sqrt{6}}{4} \frac{\alpha \sqrt{c}}{B_2} - \frac{b}{2\sqrt{c}}\right)^2 \quad (\alpha \geq 0). \quad (26)$$

Область устойчивости фаз FC и FT ограничена также неравенствами

$$\alpha \geq -\delta, \quad a \geq -\frac{3c(\alpha + \delta)^2}{8B_2^2} + \frac{\sqrt{6} b(\alpha + \delta)}{4B_2} + \frac{4B_2^2}{3(\alpha + \delta)}, \quad (27)$$

которые следуют из условия $m_z^2 \leq 1$.

Из соображений симметрии следует, что кроме перечисленных состояний в кристалле могут реализоваться и другие равновесные фазы, энергии и области устойчивости которых совпадают с приведенными выше. Это тетрагональные парамагнитные фазы с деформациями вдоль осей [100] и [010], ферромагнитные кубические фазы с намагниченностями вдоль осей [100] и [010], а также тетрагональные фазы с деформациями и намагниченностью вдоль осей [100] и [010].

Так же, как и в случае $T_m < T_C$, в областях устойчивости стабильных фаз могут находиться метастабильные фазы другой симметрии с энергиями, близкими к энергиям стабильных фаз. Аналогично, анализ искажений кубической решетки в фазах FC и FT, определяемых уравнениями (24), показывает, что с точки зрения симметрии фазы FC и FT имеют одинаковую, тетрагональную, симметрию. Данные фазы отличаются величиной спонтанных деформаций e_3 . В фазе FC они в основном определяются магнитоэлектрической, а в фазе FT — структурными искажениями, которые возникают при переходе в мартенситное состояние.

Фазовая диаграмма кубического кристалла для случая $T_m \sim T_C$ в координатах (α, a) представлена на рис. 17. Из парамагнитной кубической фазы PC возможны следующие фазовые переходы. На линии BK , определяемой уравнением $a = b^2/4c$, имеет место структурный фазовый переход 1-го рода в парамагнитную тетрагональную фазу PT с большими искажениями решетки (мартенситное превращение). Вдоль линии DM ($\alpha = 0$) происходит магнитный фазовый переход 2-го рода в ферромагнитную кубическую фазу FC с малыми тетрагональными искажениями решетки. На линии DB имеет место связанный структурный и магнитный фазовый переход 1-го рода в ферромагнитную тетрагональную фазу FT с большими тетрагональными искажениями решетки. Уравнение этой линии следует из условия равенства энергий фаз PC и FT. Из парамагнитной тетрагональной фазы PT, кроме указанного выше перехода PT–PC на линии BK , может происходить изоструктурный магнитный фазовый переход 2-го рода в ферромагнитную тетрагональную фазу FT вдоль линии BH . Уравнение этой линии следует из второго условия устойчивости фазы FT в (26) при замене знака неравенства на знак равенства. Между ферромагнитными фазами FC и FT может происходить изоструктурный фазовый переход 1-го рода на линии GD . Уравнение

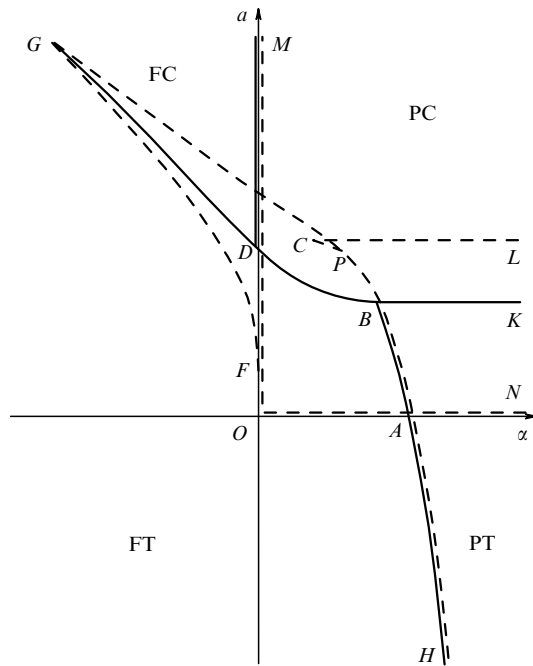


Рис. 17. Фазовая диаграмма кубического ферромагнетика при $T_m \sim T_C$ в координатах a, α . PC — парамагнитная кубическая фаза, PT — парамагнитная тетрагональная фаза, FC — ферромагнитная кубическая фаза с малыми тетрагональными искажениями, FT — ферромагнитная тетрагональная фаза. Намагниченность в фазах FC и FT направлена вдоль оси [001]. Сплошные кривые — линии фазовых переходов, штриховые — линии потери устойчивости фаз.

этой линии имеет вид

$$a = \frac{2}{9} \frac{b^2}{c} + \frac{4}{3} \frac{B_2^2}{\delta} - \frac{\sqrt{6} B_2 c \alpha}{6\delta}. \quad (28)$$

Данный переход сопровождается скачком деформаций e_3 и относится к мартенситному превращению. На диаграмме (α, a) он может иметь точку окончания G . Такая ситуация имеет место в случае, когда точка G находится правее линии устойчивости фаз FC и FT в (27) (для простоты эта линия не показана на фазовой диаграмме). Анализ неравенства (27) и уравнения (28) совместно с условиями устойчивости фаз FC и FT (25) и (26) показывает, что точка окончания фазового перехода FT и FC будет существовать лишь при больших значениях магнитоупругой постоянной $B_2 \sim b^3/c^2$. В этом случае переход между фазами FT и FC левее точки G будет происходить плавно, без скачка деформаций e_3 .

Область абсолютной устойчивости фазы PC ограничена линиями OM и ON . Для фазы PT эта область ограничена линиями LC и CH . Фаза FT абсолютно устойчива в области левее линии GH , а фаза FC — выше линии GFM . Точки D и B являются критическими. В них линии фазовых переходов 2-го рода расщепляются на две линии фазовых переходов 1-го рода. Координаты точек D и B следующие:

$$\left(\frac{2b^2}{9c} + \frac{4B_2^2}{3\delta}, 0 \right), \quad \left(\frac{2b^2}{9c}, \frac{4\sqrt{6} B_2 b}{9c} \right).$$

Проведенный анализ влияния магнитоупругого взаимодействия на фазовые диаграммы кубического ферромагнетика показывает, что структурные фазовые переходы при положительной первой константе анизотропии ($K > 0$) не сопровождаются переориентацией намагни-

ченности. Это объясняется тем, что магнитоупругое взаимодействие уже в кубической фазе, строго говоря, понижает симметрию этой фазы до тетрагональной. Симметрия низкотемпературной фазы оказывается либо тетрагональной ($b > 0$), либо ромбической ($b < 0$). Из-за того, что высокотемпературная и низкотемпературная фазы содержат одинаковые элементы симметрии (например, оси 2-го или 4-го порядков) переориентации намагниченности при структурных переходах не происходит.

В том случае, когда симметрии высокотемпературной и низкотемпературной фаз полностью совпадают ($b > 0$), линия структурного фазового перехода может иметь точку окончания. Правее этой точки структурный переход сопровождается скачком деформаций и гистерезисом и носит характер мартенситного превращения. Левее этой точки такого перехода не происходит, деформации плавно изменяют свой характер от квазикаубических до тетрагональных, и гистерезис отсутствует. При $b < 0$ симметрии высокотемпературной и низкотемпературной фаз не совпадают. В этом случае при больших значениях $|b|$ структурный переход между фазами является переходом 1-го рода (мартенситное превращение), а при малых значениях $|b|$ — переходом 2-го рода. Таким образом, на фазовой диаграмме при $b < 0$ имеется критическая точка, в которой происходит смена типа перехода. Координаты точки окончания структурного перехода при $b > 0$ и критической точки при $b < 0$ определяются постоянной магнитоупругости B_2 . Магнитоупругое взаимодействие приводит к тому, что в определенном интервале параметров кубического ферромагнетика реализуются связанные структурные и магнитные фазовые переходы 1-го рода. Величина интервала на фазовой диаграмме, в котором происходят такие переходы, определяется величиной магнитоупругого взаимодействия.

8.4. $T-x$ фазовая диаграмма при $T_m \approx T_C$

Из экспериментальных данных (см., например, [66, 67, 91]) следует, что в сплавах $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ температуры Кюри и мартенситного превращения изменяются с концентрацией x практически по линейному закону. Этот факт может быть использован для построения теоретической $T-x$ фазовой диаграммы данных сплавов. С этой целью запишем коэффициенты a и α в свободной энергии (12) в виде

$$a = \frac{\alpha_0(T - T_m)}{T_m}, \quad \alpha = \frac{\alpha_0(T - T_C)}{T_C}, \quad (29)$$

где $T_m = T_{m0} + \sigma x$, $T_C = T_{C0} - \gamma x$, T_{m0} и T_{C0} — температуры мартенситного и магнитного переходов при $x = 0$, σ и γ — коэффициенты пропорциональности. Величины T_{m0} , T_{C0} , σ и γ определяются из эксперимента.

Численно построенная фазовая диаграмма сплавов $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ с учетом (29) показана на рис. 18а. При расчете фазовой диаграммы были использованы следующие значения параметров, входящих в (12) и (29) [14, 20, 21, 23, 66, 67, 80, 91, 123, 223]:

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= 10^{11} \text{ эрг см}^{-3}, \quad \alpha_0 = -10^9 \text{ эрг см}^{-3}, \quad T_{m0} = 202 \text{ К}, \\ T_{C0} &= 375 \text{ К}, \quad \sigma = 700 \text{ К}, \quad \gamma = 175 \text{ К}, \quad b = 3 \times 10^{11} \text{ эрг см}^{-3}, \\ c &= 3 \times 10^{12} \text{ эрг см}^{-3}, \quad B_2 = 1,5 \times 10^7 \text{ эрг см}^{-3}, \\ K &= 4 \times 10^4 \text{ эрг см}^{-3}, \quad \delta = 10^9 \text{ эрг см}^{-3}. \end{aligned} \quad (30)$$

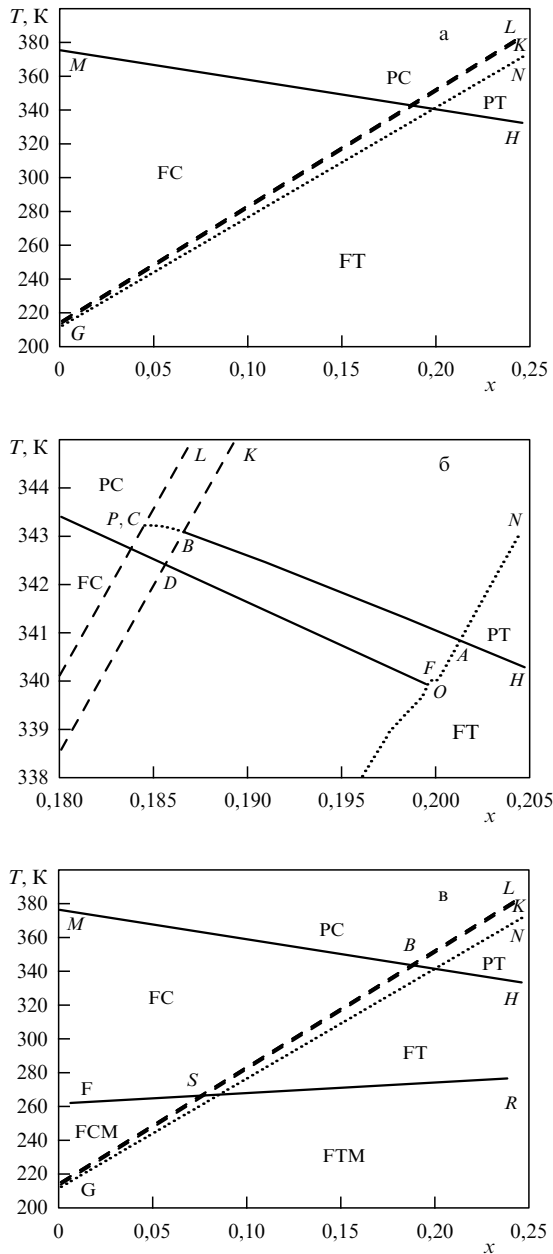


Рис. 18. Теоретическая $T-x$ фазовая диаграмма кубических ферромагнитных сплавов $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ без учета модуляции кристаллической решетки; (а) (на рис. б показана область пересечения температур T_m и T_c в увеличенном масштабе) и с учетом модуляции кристаллической решетки (в).

В силу малости величины магнитоупругой постоянной B_2 область на рис. 18а, отвечающая пересечению температур T_m и T_c в выбранном масштабе не разрешается. На рисунке 18б эта область представлена в большем масштабе. Из рисунков 18а, б следует, что при выбранных значениях параметров (30), область DB , в которой сосуществуют структурный и магнитный фазовый переход 1-го рода, мала и расположена вблизи $x \approx 0,187$. Величина данного интервала определяется магнитоупругой постоянной B_2 . Приведенная на рис. 18а, б фазовая диаграмма хорошо согласуется с экспериментальной $T-x$ диаграммой [66, 67, 91] (см. рис. 10). Отметим также, что в области существования связанного структурного и магнитного фазового перехода (линия DB на рис. 18б),

температура Кюри повышается с увеличением концентрации. Вне этой области (как при уменьшении, так и при увеличении x) температура Кюри уменьшается. Этот факт также согласуется с экспериментальными данными (см. раздел 5.1).

Как отмечалось выше (см. (18)), в области существования стабильных фаз, в которых отношение параметров решетки $c/a < 1$, могут присутствовать также метастабильные фазы (с энергиями, близкими к энергии стабильных фаз), в которых отношение параметров решетки $c/a > 1$. Из рисунков 18а, б следует, что в узком интервале концентраций $x \approx 0,19$ вблизи точки пересечения температур T_m и T_c кроме мартенситных фаз разной симметрии и с разными отношениями c/a могут существовать и фазы с кубической симметрией. Кристаллические фазы с разной симметрией и различными отношениями c/a действительно наблюдались в экспериментах [99, 221, 222] в сплавах с $x \approx 0,19$.

8.5. $T-x$ фазовая диаграмма при $T_m \approx T_c$ с учетом модуляционного параметра порядка

При учете модуляционного параметра порядка для того, чтобы найти все равновесные состояния сплавов $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$, необходимо минимизировать выражение (12) по параметрам порядка: $e_2, e_3, |\psi|, m_x, m_y, m_z$. Решение получающейся системы нелинейных алгебраических уравнений возможно лишь с использованием численных методов. Для проведения численных расчетов, на основании имеющихся экспериментальных данных [14, 20, 21, 23, 66, 67, 80, 91, 123, 223] были выбраны следующие значения параметров, входящих в формулу (12) (в эрг $см^{-3}$):

$$D_2 = 10^3, \quad A_0 = 10^{23}, \quad B' = 10^{38}, \quad C' = 10^{55}, \\ N'_1 = 10^3, \quad N_2 = -100, \quad N'_3 = -100.$$

Остальные параметры были выбраны такими же, как в (30). Как следует из экспериментальных данных (см. рис. 10), температура предмартенситного превращения T_p практически не зависит от состава исследованных сплавов. Это позволяет записать параметр A в формуле (12) в виде $A = A_0(T - T_{p0})/T_{p0}$, где $T_{p0} = 260$ К.

Рассчитанная для данных значений параметров $T-x$ фазовая диаграмма сплавов Гейслера $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ представлена на рис. 18в. Видно, что при выбранных выше параметрах при изменении температуры и концентрации могут реализовываться следующие фазы: парамагнитная кубическая (PC), парамагнитная тетрагональная (PT), ферромагнитная квазикаубическая (FC), ферромагнитная тетрагональная (FT), ферромагнитная квазикаубическая модулированная (FCM) и ферромагнитная тетрагональная модулированная (FTM). Во всех ферромагнитных фазах намагниченность направлена вдоль оси [001]. Линии MB и BH — это линии магнитных фазовых переходов 2-го рода между парамагнитными и ферромагнитными кубическими и тетрагональными фазами, соответственно. Линия PS является линией фазового перехода 1-го рода между ферромагнитными фазами FC и FCM. Линия SR есть линия аналогичного перехода между тетрагональными фазами FT и FTM. Указанные переходы 1-го рода сопровождаются появлением модуляции решетки. Гистерезис данных переходов при выбранных значениях параметров очень мал и поэтому в масштабе рис. 18в не разрешается. Линии GS ,

SB и *BK* — это линии мартенситных фазовых переходов FCM–FTM, FC–FT и PC–PT, соответственно. Данные переходы сопровождаются появлением больших тетрагональных деформаций решетки. Линии *GL* и *GN* являются линиями потери устойчивости фаз FTM, FT, PT и FCM, FC, PC, соответственно. Из рисунка 18в видно, что мартенситный переход, по сравнению с переходом в модулированное состояние, сопровождается большим гистерезисом. Этот факт хорошо согласуется с экспериментальными результатами по измерению сопротивления (см. рис. 11). В интервале концентраций $x \approx 0,06–0,1$ гистерезисные области предмартенситного и мартенситного переходов перекрываются, в результате эти переходы частично накладываются друг на друга и слабо разрешаются в эксперименте.

8.6. Влияние магнитного поля на мартенситную структуру

Как следует из анализа фазовых диаграмм, приведенных в предыдущих разделах, при $T < T_m$ сплавы Гейслера $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ разбиваются на структурные домены. Важную роль в зарождении мартенситных структур играют дефекты кристаллической решетки [224–226]. Детальный анализ мартенситных доменных структур проведен в [226–228]. В работе [229] предложена модель двойниковой границы, разделяющей два тетрагональных варианта. В ферромагнитных сплавах $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ структурные домены, в свою очередь, разбиваются на магнитные домены. При приложении к такому сплаву внешнего магнитного поля происходит перестройка как магнитных, так и структурных доменов [75, 154, 230–238].

В работе [231] температурные зависимости намагниченности ферромагнитного мартенсита рассчитаны для различных значений внешнего магнитного поля. Оказалось, что наличие мартенситной доменной структуры позволяет объяснить наблюдавшиеся экспериментально (см. рис. 4) температурные зависимости намагниченности.

В работе [154] полевая зависимость наводимых в сплаве деформаций определялась путем численной минимизации энергии сплава, усредненной по различным мартенситным вариантам. Предполагалось, что каждый возможный для конкретного образца мартенситный вариант входит в суммарную намагниченность и деформацию со своей объемной долей. Полная энергия выражалась суммой энергий Зеемана, внешних напряжений и энергии размагничивания, которые, в свою очередь, выражались через усредненные намагниченность и деформации. Численная минимизация полной энергии позволила определить объемные доли мартенситных вариантов, оптимальные при данном значении магнитного поля, что позволило построить полевые зависимости наводимых магнитным полем деформаций в рассматриваемых образцах. Более полный анализ влияния внешнего магнитного поля на мартенситную доменную структуру сплавов $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ проведен в [230]. Однако в этой работе не рассматривалась конкретная, наблюдаемая в экспериментах доменная структура.

Экспериментальное наблюдение структурных и магнитных доменов в мартенситной фазе ферромагнитных сплавов Гейслера $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ проводилось с помощью микрофотографии [121] и метода магнитной силовой микроскопии [85]. На основе результатов экспери-

ментальных исследований [85, 121] и теоретического анализа фазовой диаграммы сплавов $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ [66, 67, 91, 200–215] в работах [236–238] была предложена модель самосогласованной структуры мартенситных и магнитных доменов и изучено ее поведение в магнитном поле, а также вычислены деформации, наводимые магнитным полем в сплавах $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$.

С переходом из высокотемпературной кубической в низкотемпературную тетрагональную модификацию монокристалл $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ разбивается на три типа мартенситных доменов, каждый из которых отвечает деформации (сжатию или растяжению) кристаллической решетки вдоль направлений типа $\{100\}$. В ферромагнитном кристалле структурные домены разбиваются, в свою очередь, на магнитные домены. Направление намагниченности в каждом магнитном домене совпадает с главной кристаллографической осью структурного домена. Для определенности в структурном домене 1-го типа тетрагональная ось направлена вдоль оси x , в доменах 2-го и 3-го типов — вдоль осей y и z , соответственно. Подразумевается, что каждый из структурных доменов разбивается на 180-градусные магнитные домены.

В отсутствие внешнего магнитного поля все структурные домены имеют одну и ту же энергию, и соответственно объемы, занимаемые каждым типом доменов, равны между собой. Включение магнитного поля, направленного вдоль оси x , приводит к тому, что объем доменов 1-го типа увеличивается за счет доменов 2-го и 3-го типов. Объемные доли доменов разных типов при наличии поля запишем в следующем виде:

$$f_1 = \frac{1}{3} + \xi, \quad f_{23} = \frac{2}{3} - \xi, \quad (31)$$

где f_1 — объемная доля доменов 1-го типа, f_{23} — объемная доля доменов 2-го и 3-го типов, ξ — параметр, учитывающий изменение объемов доменов при наличии магнитного поля.

Как следует из предыдущих разделов, в отсутствие магнитного поля кубической ферромагнетик может перейти в тетрагональные фазы с намагниченностями вдоль осей типа $\{001\}$. Например, в фазе с $m_z = 1$ ($\mathbf{M}||[001]$) тензор спонтанных деформаций имеет вид

$$e_{ij} = \begin{vmatrix} e_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & e_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & e_{zz} \end{vmatrix}, \quad (32)$$

где

$$e_{xx} = -\frac{B_1}{3(C_{11} + 2C_{12})} - \frac{e_0}{\sqrt{6}},$$

$$e_{zz} = -\frac{B_1}{3(C_{11} + 2C_{12})} + \frac{2e_0}{\sqrt{6}},$$

а константа e_0 определяется из уравнения

$$ae_0 + be_0^2 + ce_0^3 + \frac{2B_2}{\sqrt{6}} = 0.$$

В остальных двух фазах с намагниченностями вдоль осей $[100]$ и $[010]$ тензор спонтанных деформаций получается из (32) циклической перестановкой индексов. Таким образом, в ферромагнетике могут осуществляться три тетрагональные фазы с одинаковой энергией, и как

следствие этого, в кристалле возможны три типа структурных доменов. Первые слагаемые в выражениях для e_{ik} описывают изменение деформаций за счет объемной магнитострикции. По сравнению с эффектами, связанными со структурными искажениями решетки, ими можно пренебречь.

Подстановка формулы (32) в полную энергию кубического ферромагнетика (12) приводит к следующему выражению для энергии каждого типа доменов в собственной кристаллографической системе координат:

$$F = \frac{1}{2} a e_0^2 + \frac{1}{3} b e_0^3 + \frac{1}{4} c e_0^4 + K m_z^2 + K_1 (m_x^2 m_y^2 + m_y^2 m_z^2 + m_z^2 m_x^2) - \mathbf{H} \mathbf{M}, \quad (33)$$

где $K = (\sqrt{6}/2) B_2 e_0$ — наведенная одноосная анизотропия, \mathbf{H} — внутреннее магнитное поле. Измерения магнитной анизотропии сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ показали [80], что одноосная анизотропия намного больше кубической, поэтому в дальнейших расчетах кубическая анизотропия опускается.

Запишем энергию доменной структуры в следующем виде:

$$F = F_e + F_m + F_Z, \quad (34)$$

где F_e — энергия упругой подсистемы, F_m — энергия магнитной подсистемы, F_Z — энергия Зеемана.

Энергию упругой подсистемы представим в виде

$$F_e = \frac{1}{2} \tilde{C} (\langle e_{xx} \rangle^2 + \langle e_{yy} \rangle^2 + \langle e_{zz} \rangle^2) + \tilde{C}_{12} (\langle e_{xx} \rangle \langle e_{yy} \rangle + \langle e_{xx} \rangle \langle e_{zz} \rangle + \langle e_{zz} \rangle \langle e_{yy} \rangle), \quad (35)$$

где символом $\langle \dots \rangle$ обозначено усреднение по объему, \tilde{C}_{ijkl} — тензор эффективных модулей упругости сплава $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ с рассматриваемой доменной структурой. В соответствии с (31) средние значения компонент тензора деформаций сплава могут быть записаны как

$$\langle e_{ij} \rangle = \left(\frac{1}{3} + \xi \right) e_{ij}^{(1)} + \left(\frac{2}{3} - \xi \right) \left(\frac{1}{2} e_{ij}^{(2)} + \frac{1}{2} e_{ij}^{(3)} \right), \quad (36)$$

где $e_{ij}^{(k)}$ — тензор деформаций доменов k -го типа, определяемый формулой (32). Подстановка этих деформаций в (36) приводит в результате к тому, что средний по объему образца тензор деформаций примет вид

$$\langle e_{ij} \rangle = \frac{\sqrt{6}}{4} \begin{pmatrix} 2e_3 \xi & 0 & 0 \\ 0 & -e_3 \xi & 0 \\ 0 & 0 & -e_3 \xi \end{pmatrix}. \quad (37)$$

После подстановки (37) в (35) получим следующее выражение для упругой энергии рассматриваемой доменной структуры:

$$F_e = \frac{9\tilde{C}e_3^2\xi^2}{8}, \quad (38)$$

где $\tilde{C} = \tilde{C}_{11} - \tilde{C}_{12}$.

При выбранном направлении внешнего магнитного поля в доменах 1-го типа намагниченность направлена вдоль или против поля, а в доменах 2-го и 3-го типа — перпендикулярно полю. В связи с этим в доменах 1-го типа при намагничивании возможны лишь процессы

смещения доменных границ, а в доменах 2-го и 3-го типа могут происходить лишь процессы вращения намагниченности. В этом случае энергия анизотропии и энергия Зеемана могут быть записаны как

$$F_m = \left(\frac{2}{3} - \xi \right) K \cos^2 \varphi, \quad F_Z = -H \langle M_x \rangle. \quad (39)$$

Здесь проекция вектора намагниченности на направление магнитного поля имеет вид

$$\langle M_x \rangle = \left(\frac{1}{3} + \xi \right) M^{(1)} + \left(\frac{2}{3} - \xi \right) M_0 \cos \varphi, \quad (40)$$

а внутреннее магнитное поле $H = H_0 - 4\pi N \langle M_x \rangle$, где H_0 — внешнее магнитное поле, N — размагничивающий фактор. В формулах (39) и (40) φ — угол между направлением векторов намагниченности и магнитного поля в доменах 2-го и 3-го типа, $M^{(1)}$ — средняя намагниченность в доменах 1-го типа. Она может быть представлена следующей формулой:

$$M^{(1)} = \begin{cases} \frac{HM_0}{H_C}, & H < H_C, \\ M_0, & H > H_C, \end{cases} \quad (41)$$

где феноменологический параметр H_C отвечает полю, в котором завершаются процессы смещения магнитных доменных границ в мартенситных доменах 1-го типа.

Подставляя выражения (38) и (39) в формулу (34) получим следующее выражение для энергии доменной структуры:

$$F = \frac{9\tilde{C}e_3^2\xi^2}{8} + \left(\frac{2}{3} - \xi \right) K \cos^2 \varphi - H \left[\left(\frac{1}{3} + \xi \right) M^{(1)} + \left(\frac{2}{3} - \xi \right) M_0 \cos \varphi \right]. \quad (42)$$

Равновесные значения параметров ξ и φ рассматриваемой доменной структуры можно найти, минимизируя выражение (42) по этим переменным. В результате получаются следующие уравнения для определения ξ и φ :

$$32\pi N K M_0^2 \cos^3 \varphi - 96\pi N K M_0 M^{(1)} \cos^2 \varphi + [6\tilde{C}e_0^2(8\pi N M_0^2 + 3K) + 64\pi N K (M^{(1)})^2] \cos \varphi - 3\tilde{C}e_0^2 M_0 (3H_0 - 8\pi N M^{(1)}) = 0, \quad (43)$$

$$\xi = -\frac{4}{3} \left[(M^{(1)} - M_0 \cos \varphi) \times (16\pi N M_0 \cos \varphi - 3H_0 + 8\pi N M^{(1)}) - 3K \cos^2 \varphi \right] \times [9\tilde{C}e_0^2 + 32\pi N (M^{(1)} - M_0 \cos \varphi)^2]^{-1}.$$

Подставляя решения уравнений (43) в выражения для тензора деформаций (37) и намагниченности (40), можно получить зависимость этих характеристик сплава $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ от величины внешнего магнитного поля. Результаты численного расчета полевых зависимостей намагниченности, параметра ξ и деформации $\langle e_{xx} \rangle$ при разных значениях эффективного модуля упругости \tilde{C} и размагничивающего фактора N представлены на рис. 19.

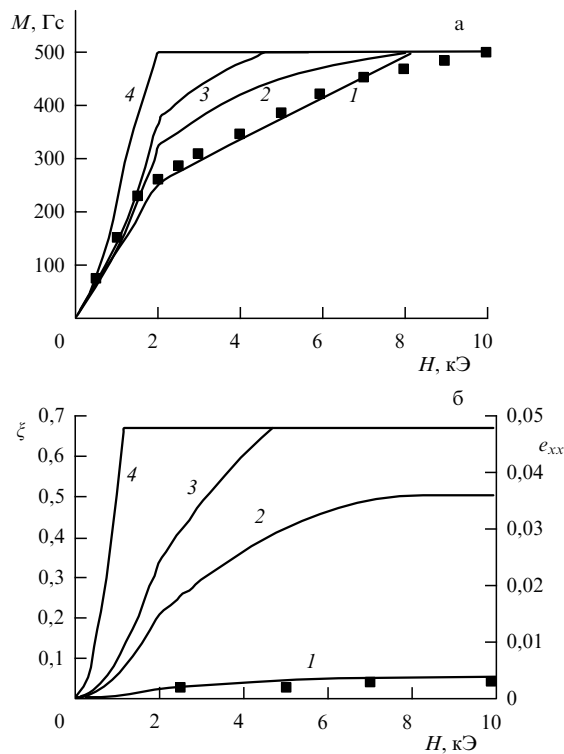


Рис. 19. Полевые зависимости намагниченности M (а) и объемной доли выгодно расположенных мартенситных доменов ξ и наведенных деформаций e_{xx} (б) для различных значений эффективного модуля упругости C (в эрг см^{-3}): 1 — 5×10^9 , 2 — 5×10^8 , 3 — 3×10^8 , 4 — 5×10^7 ; ■ — эксперимент [123].

Для расчета были использованы следующие значения параметров сплава $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ [80, 85]:

$$x \approx 0, \quad M_0 = 500 \text{ Гс}, \quad e_0 = 0,06, \\ K = 2 \times 10^6 \text{ эрг см}^{-3}, \quad N = 0,02, \quad H_C = 2000 \text{ Э}.$$

В расчетах также учитывалось то обстоятельство, что при достижении параметром ξ значения $2/3$ сплав становится монодоменным, а деформация $\langle e_{xx} \rangle$ достигает значений $\sim 0,06$ (это определяется соотношением параметров кристаллической ячейки в тетрагональной фазе $c/a = 0,94$) и дальнейшей деформации сплава под действием магнитного поля не происходит.

В полях $H_0 \sim H_C$ и $H_0 \sim H_1 = H_A + 8\pi N \langle M_x \rangle$, где $H_A = 2K/M_0$, на полевых зависимостях $\langle M_x \rangle$, ξ и $\langle e_{xx} \rangle$ имеются изломы. Это объясняется следующим образом. При $H_0 < H_C$ рост намагниченности происходит как за счет смещения магнитных доменных границ в структурных доменах 1-го типа, так и за счет вращения векторов намагниченностей в структурных доменах 2-го и 3-го типа. При $H_0 = H_C$ магнитные домены в структурных доменах 1-го типа полностью исчезают, и дальнейший рост намагниченности в полях $H_C < H_0 < H_1$ обусловлен только вращением намагниченности в структурных доменах 2-го и 3-го типа. В поле $H_0 = H_1$ векторы \mathbf{M} в структурных доменах 2-го и 3-го типа полностью переориентируются на направление внешнего поля, при этом намагниченность образца достигает насыщения.

Из рисунка 19 следует, что одновременно с перестройкой магнитных доменов под действием внешнего поля происходит и перестройка структурных доменов. С

увеличением магнитного поля происходит рост структурных доменов 1-го типа. В полях больше поля H_1 , когда намагниченность в структурных доменах одинакова, энергии Зеемана в них также сравниваются. Поскольку именно за счет увеличения энергии Зеемана имеет место движение структурных доменных границ под действием магнитного поля, то при $H_0 > H_1$ дальнейший рост структурных доменов 1-го типа за счет доменов 2-го и 3-го типа становится невозможным.

Предельное значение величины объемной доли ξ , которое может быть достигнуто при насыщении намагниченности, равно

$$\xi_{\max} = \frac{2M_0H_A}{9\tilde{C}e_0^2}, \quad (44)$$

а соответствующее ей значение деформации $\langle e_{xx} \rangle$, вызываемой магнитным полем, выражается формулой

$$\langle e_{xx} \rangle_{\max} = \frac{\sqrt{6}M_0H_A}{9\tilde{C}e_0^2}. \quad (45)$$

Из рисунка 19 видно, что при больших значениях эффективного модуля упругости \tilde{C} значения ξ_{\max} и $\langle e_{xx} \rangle_{\max}$ меньше максимальных значений, определяемых изменением решетки. Из формул (44) и (45) следует, что для достижения максимальных деформаций, индуцируемых магнитным полем в сплавах $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$, необходимо, чтобы упругая энергия была порядка энергии анизотропии. Это может быть достигнуто при малых значениях упругого модуля \tilde{C} вблизи точки мартенситного превращения. Результаты рассчитанных полевых зависимостей намагниченности и деформации находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными [80, 19, 123].

8.7. Смещение температуры структурного фазового перехода под действием магнитного поля

Смещение температуры мартенситного превращения под действием магнитного поля H и механических напряжений P исследовано в [108–111, 198, 206, 239–245]. В работах [198, 206, 239–240, 242–245] рассчитаны T – P и T – H фазовые диаграммы некоторых сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$.

Смещение температуры мартенситного перехода в магнитном поле обусловлено двумя причинами. Во-первых, смещением линии фазового перехода при изменении свободных энергий (12) аустенитной и мартенситной фаз при наличии магнитного поля. Во-вторых, изменением термодинамического условия равновесия аустенитной и мартенситной фаз в магнитном поле. Первое обстоятельство приводит к незначительному смещению температуры фазового перехода и к существенному сужению гистерезиса мартенситного перехода в относительно слабых магнитных полях [202, 206, 239]. Это обусловлено малостью энергии магнитоупругого взаимодействия по сравнению с энергией Зеемана уже в полях порядка нескольких килоэрсед. Второе обстоятельство может привести к значительному смещению температуры фазового превращения. Именно этот эффект и рассматривается ниже.

В эксперименте обычно измеряются температуры начала мартенситного $T_{\text{ма}}$ и аустенитного $T_{\text{ам}}$ превращений. Их зависимость от магнитного поля находится из условия фазового равновесия (уравнения Клапейрона–Клаузиуса) [109]. При $T = T_{\text{ам}}$ условие фазового равно-

весия может быть записано как

$$\Phi_m(T_{am}, H) - \Phi_a(T_{am}, H) = \Delta\phi(T_{am}) - (M_m V_m - M_a V_a) H + \phi_e^{am} + \phi_s^{am} = 0. \quad (46)$$

При $T = T_{ma}$ оно имеет вид

$$\Phi_a(T_{am}, H) - \Phi_m(T_{ma}, H) = \Delta\phi(T_{ma}) - (M_a V_a - M_m V_m) H + \phi_e^{ma} + \phi_s^{ma} = 0. \quad (47)$$

Здесь $\Phi_{a,m}$ — термодинамические потенциалы аустенитной и мартенситной фаз, $M_{a,m}$ и $V_{a,m}$ — намагниченности и объемы этих фаз, $\phi_{e,s}$ — добавочные энергии, связанные с появлением дополнительных напряжений из-за согласованного сопряжения фаз на аустенит-мартенситных двойниковых границах и с поверхностной энергией этих двойниковых границ, $\Delta\phi(T) = Q(T - T_m)/T_m$, где Q и T_m — скрытая теплота и температура фазового превращения, соответственно.

Из формул (46) и (47) можно получить полевые зависимости температур T_{ma} и T_{am} :

$$T_{am,ma} = T_m \left\{ 1 + \frac{[(M_m V_m - M_a V_a) H \mp (\phi_e^{am,ma} + \phi_s^{am,ma})]}{Q} \right\}. \quad (48)$$

Для нахождения входящих в (48) неизвестных величин $M_{a,m}$ и T_m в [109] использовались результаты минимизации свободной энергии (12) при учете зеемановского слагаемого $-M_Z H$. Полевые зависимости температур T_{ma} и T_{am} , вычисленные из (48) при принятых в [109] численных значениях параметров, входящих в свободную энергию (12), представлены на рис. 20. Здесь же нанесены экспериментальные результаты, полученные для сплава $Ni_{2,15}Mn_{0,81}Fe_{0,04}Ga$. Видно, что имеется хорошее согласие теории и эксперимента.

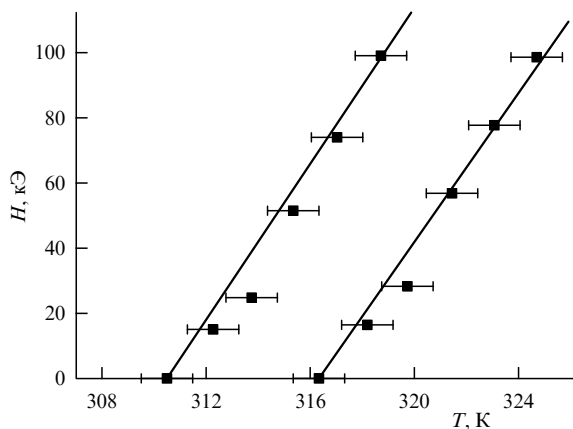


Рис. 20. Экспериментальная и теоретическая зависимости $T_{am}(H)$ и $T_{ma}(H)$ для сплава $Ni_{2,15}Mn_{0,81}Fe_{0,04}Ga$ [109]. Сплошные линии — теория, точки — эксперимент.

9. Заключение

Комплексное исследование ферромагнетиков с памятью формы привело к реализации нового механизма управления размерами и формой вещества с помощью маг-

нитного поля. Достигнутые при этом деформации более чем на порядок превышают рекордные значения магнитодеформаций в магнитодеформаторах. На пути практического применения ферромагнетиков с памятью формы уже имеются значительные достижения (см., например, [246]). Внедрение позиционирующих устройств (актуаторов) и сенсоров на основе этого класса материалов требует, однако, решения еще целого ряда проблем. Это, прежде всего, повышение износостойчивости материалов, воспроизводимость обратимых магнитодеформаций, изучение роли старения и др. Важным направлением исследования сплавов $Ni_{2+x+y}Mn_{1-x}Ga_{1-y}$ является улучшение динамических характеристик актуаторов и сенсоров на основе гигантских магнитодеформаций [140].

В заключение следует отметить, что несмотря на огромный объем уже накопленной информации, некоторые физические свойства сплавов Гейслера $Ni_{2+x+y}Mn_{1-x}Ga_{1-y}$ все еще требуют дальнейшего изучения. В первую очередь это касается фазовой диаграммы данного тройного соединения, информация о которой носит отрывочный характер [15, 141, 247, 248]. Особый интерес вызывает установление основных закономерностей, ответственных за концентрационную зависимость магнитодеформаций в сплавах $Ni_{2+x+y}Mn_{1-x}Ga_{1-y}$. Поскольку многие характеристики сплавов $Ni_{2+x+y}Mn_{1-x}Ga_{1-y}$ зависят от состава, необходимо также выполнить измерения концентрационных зависимостей константы анизотропии, упругих модулей и других характеристик. В области теории необходимо дальнейшее развитие статистической модели фазовых превращений в сплавах $Ni_{2+x+y}Mn_{1-x}Ga_{1-y}$ с тем, чтобы можно было моделировать конкретное поведение образцов во времени (кинетика превращения) под действием внешних напряжений и магнитных полей [249, 250].

Авторы благодарят РФФИ (гранты № 96-02-19755, 99-02-18247, 01-02-07004) и Минобразования РФ (грант № E00-3.4-536) за финансовую поддержку. В.В.Х. выражает благодарность Японскому обществу содействия развития науки (JSPS) за предоставленный для исследований грант.

Список литературы

1. Ройтбурд А Л "Мартенситное превращение", в кн. *Физическая энциклопедия* (Гл. ред. А М Прохоров) Т. 3 (М.: Большая Российская энциклопедия, 1992) с. 49
2. Nishiyama Z *Martensitic Transformation* (New York: Academic Press, 1978)
3. Ооцука К и др. *Сплавы с эффектом памяти формы* (Под ред. Х Фунакубо) (Пер. с япон.) (М.: Металлургия, 1990)
4. Otsuka K, Wayman C M (Eds) *Shape Memory Materials* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1998)
5. Nakanisi N, Nagasawa A, Murakami Y *J. Phys. (Paris)* **43** C4-35 (1982)
6. Кондратьев В В, Пушин В Г *ФММ* **60** 629 (1985)
7. Smith H G, Berliner R, Trivisonno J, in *Proc. of the Intern. Conf. on Martensitic Transformations (ICOMAT-92), Monterey, Calif., USA, July 1992* (Eds C M Wayman, J Perkins) (Monterey, Calif.: Monterey Institute for Advanced Studies, 1993) p. 141
8. Patel J R, Cohen M *Acta Metall.* **1** 531 (1953)
9. Nagasawa A et al. *Scripta Metall.* **8** 1055 (1974)
10. Saburi T, Nenno S *Scripta Metall.* **8** 1363 (1974)
11. Schroeder T A, Wayman C M *Scripta Metall.* **11** 225 (1977)
12. Delacy L, Tienel J, in *Shape Memory Effects in Alloys: Proc. of the Intern. Symp. on Shape Memory Effects and Applications, Toronto, Ontario, Canada, May 19-22, 1975* (Ed. J Perkins) (New York: Plenum Press, 1975) p. 341

13. Кокорин В В, Черненко В А *ФММ* **68** 1157 (1989)
14. Webster P J et al. *Philos. Mag.* **B 49** 295 (1984)
15. Overholser R W, Wuttig M, Neumann D A *Scripta Mater.* **40** 1095 (1999)
16. Khovailo V V et al. *Phys. Status Solidi A* **183** R1 (2001)
17. Chernenko V A et al. *Scripta Metall. Mater.* **33** 1239 (1995)
18. Planes A, Mañosa L, in *Solid State Physics* Vol. 55 (Eds H Ehrenreich, F Spaepen) (San Diego: Academic Press, 2001) p. 159
19. Fritsch G, Kokorin V V, Kempf A J. *Phys.: Condens. Matter* **6** L107 (1994)
20. Zheludev A et al. *Phys. Rev. B* **51** 11310 (1995)
21. Planes A et al. *Phys. Rev. Lett.* **79** 3926 (1997)
22. Castán T, Vives E, Lindgård P-A *Phys. Rev. B* **60** 7071 (1999)
23. Zheludev A et al. *Phys. Rev. B* **54** 15045 (1996)
24. Zheludev A, Shapiro S M *Solid State Commun.* **98** 35 (1996)
25. Mañosa L et al. *Phys. Rev. B* **64** 024305 (2001)
26. Zuo F et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **11** 2821 (1999)
27. Khovailo V V et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **13** 9655 (2001)
28. Wang W H et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **13** 2607 (2001)
29. Segui C et al. *J. Phys. IV* (Paris) **6** C8-381 (1996)
30. Cesari E et al. *Acta Mater.* **45** 999 (1997)
31. Chernenko V A et al. *Acta Mater.* **50** 53 (2002)
32. Worgull J, Petti E, Trivisonno J *Phys. Rev. B* **54** 15695 (1996)
33. Mañosa L et al. *Phys. Rev. B* **55** 11068 (1997)
34. Stenger T E, Trivisonno J *Phys. Rev. B* **57** 2735 (1998)
35. González-Comas A et al. *Phys. Rev. B* **60** 7085 (1999)
36. Kokorin V V et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **8** 6457 (1996)
37. Kokorin V V et al. *Solid State Commun.* **101** 7 (1997)
38. Stuhr U et al. *Phys. Rev. B* **56** 14360 (1997)
39. Stuhr U, Vorderwisch P, Kokorin V V *J. Phys.: Condens. Matter* **12** 7541 (2000)
40. Васильев А Н и др. *ЖЭТФ* **98** 1437 (1990)
41. Nagasawa A, Nakanishi N, Enami K *Philos. Mag. A* **43** 1345 (1981)
42. Mañosa L et al. *Mater. Sci. Eng. A* **273–275** 329 (1999)
43. González-Comas A et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **196–197** 637 (1999)
44. Martynov V V *J. Phys. IV* (Paris) **5** C8-91 (1995)
45. Засимчук И К и др. *ФММ* **69** (6) 110 (1990)
46. Кокорин В В, Мартынов В В, Черненко В А *ФТТ* **33** 1250 (1991)
47. Кокорин В В, Мартынов В В *ФММ* **72** (3) 106 (1991)
48. Martynov V V, Kokorin V V *J. Phys. III* (Paris) **2** 739 (1992)
49. Васильев А Н и др. *Письма в ЖЭТФ* **58** 297 (1993)
50. Vasil'ev A N et al. *Int. J. Appl. Electromagn. Mater.* **5** 163 (1994)
51. Chernenko V A et al. *J. Phys. IV* (Paris) **5** C2-95 (1995)
52. Fritsch G et al. *Phase Transit.* **57** 233 (1996)
53. Chernenko V A et al. *J. Phys. IV* (Paris) **7** C5-137 (1997)
54. Chernenko V A et al. *Phys. Rev. B* **57** 2659 (1998)
55. Chernenko V A et al. *Intermetallics* **6** 29 (1998)
56. Pons J et al. *Acta Mater.* **48** 3027 (2000)
57. Wedel B et al. *J. Alloys Comp.* **290** 137 (1999)
58. Heczko O et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **242–245** 1446 (2002)
59. Sozinov A et al. *Appl. Phys. Lett.* **80** 1746 (2002)
60. Chernenko V A et al. *J. Mater. Res.* **15** 1496 (2000)
61. Kübler J, William A R, Sommers C B *Phys. Rev. B* **28** 1745 (1983)
62. Deb A, Sakurai Y *J. Phys.: Condens. Matter* **12** 2997 (2000)
63. Brown D et al. *Phys. Rev. B* **57** 1563 (1998)
64. Kimura A et al. *Phys. Rev. B* **56** 6021 (1997)
65. Plogmann S et al. *Phys. Rev. B* **60** 6428 (1999)
66. Божко А Д и др. *Письма в ЖЭТФ* **67** 212 (1998)
67. Vasil'ev A N et al. *Phys. Rev. B* **59** 1113 (1999)
68. Wang W H et al. *IEEE Trans. Magn.* **37** 2715 (2001)
69. Endo K, Ooiwa K, Shinogi A *J. Magn. Magn. Mater.* **104–107** 2013 (1992)
70. Wang W H et al. *Appl. Phys. Lett.* **79** 1148 (2001)
71. Кокорин В В и др. *ФТТ* **37** 3718 (1995)
72. Tsuchiya K et al. *J. Phys. IV* (Paris) **11** Pr8-263 (2001)
73. Heczko O, Ullakko K *IEEE Trans. Magn.* **37** 2672 (2001)
74. Heczko O, Sozinov A, Ullakko K *IEEE Trans. Magn.* **36** 3266 (2000)
75. Likhachev A A, Ullakko K *Phys. Lett. A* **275** 142 (2000)
76. Khovailo V V et al. *Phys. Rev. B* **65** 092410 (2002)
77. Filippov D A et al., in *Proc. Moscow Intern. Symp. on Magnetism: MISM'2002, Moscow, June 20–24, 2002* (Moscow: Izd. MGU, 2002) p. 235
78. Vasil'ev A et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **196–197** 837 (1999)
79. Jiang C, Feng G, Xu H *Appl. Phys. Lett.* **80** 1619 (2002)
80. Tickle R, James R D *J. Magn. Magn. Mater.* **195** 627 (1999)
81. Shanina B D et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **237** 309 (2001)
82. Albertini F et al. *J. Appl. Phys.* **89** 5614 (2001)
83. Heczko O et al. *J. Appl. Phys.* **91** 8228 (2002)
84. Enkovaara J et al. *Phys. Rev. B* **65** 134422 (2002)
85. Pan Q, James R D *J. Appl. Phys.* **87** 4702 (2000)
86. De Graef M et al. *IEEE Trans. Magn.* **37** 2663 (2001)
87. Pan Q et al. *J. Appl. Phys.* **91** 7812 (2002)
88. Heczko O, Jurek K, Ullakko K *J. Magn. Magn. Mater.* **226–230** 996 (2001)
89. Chernenko V A *Scripta Mater.* **40** 523 (1999)
90. Perov N et al. *J. Magn. Soc. Jpn.* **23** 626 (1999)
91. Божко А Д и др. *ЖЭТФ* **115** 1740 (1999)
92. Kanomata T, Shirakawa K, Kaneko T *J. Magn. Magn. Mater.* **65** 76 (1987)
93. Кокорин В В, Осипенко И А, Ширина Т В *ФММ* **67** 601 (1989)
94. Tsuchiya K et al. *Mater. Trans. JIM* **41** 938 (2000)
95. Nakamura H, Tsuchiya K, Umemoto M *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **26** 287 (2001)
96. Jin X et al. *J. Appl. Phys.* **91** 8222 (2002)
97. Chernenko V et al. *Mater. Trans.* **43** 856 (2002)
98. Tsuchiya K et al., in *Proc. Fourth Pacific Rim Intern. Conf. on Advanced Materials and Processing (PRICM4), Honolulu, Hawaii, USA, Dec. 11–15, 2001* (Eds S Hanada et al.) (Sendai: The Japan Institute of Metals, 2001) p. 1665
99. Коледов В В, Шавров В Г (будет опубликовано)
100. Vasil'ev A N et al. *Int. J. Appl. Electromagn. Mech.* **12** 35 (2000)
101. Chu S-Y et al. *J. Appl. Phys.* **87** 5777 (2000)
102. Ullakko K et al. *Appl. Phys. Lett.* **69** 1966 (1996)
103. Wang W H et al. *Appl. Phys. Lett.* **77** 3245 (2000)
104. Wang W H et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **12** 6287 (2000)
105. Kokorin V V, Wuttig M *J. Magn. Magn. Mater.* **234** 25 (2001)
106. Кривоглаз М А, Садовский В Д *ФММ* **18** 502 (1964)
107. Dikshtein I et al. *IEEE Trans. Magn.* **35** 3811 (1999)
108. Дикштейн И Е и др. *Письма в ЖЭТФ* **72** 536 (2000)
109. Cherechukin A A et al. *Phys. Lett. A* **291** 175 (2001)
110. Cherechukin A A et al., in *Proc. Fourth Pacific Rim Intern. Conf. on Advanced Materials and Processing (PRICM4), Honolulu, Hawaii, USA, Dec. 11–15, 2001* (Eds S Hanada et al.) (Sendai: The Japan Institute of Metals, 2001) p. 1677
111. Takagi T et al. *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **26** 197 (2001)
112. Takagi T et al. *Int. J. Appl. Electromagn. Mech.* **16** 173 (2002)
113. Ibarra M R, Algarabel P A *Phys. Rev. B* **50** 4196 (1994)
114. Chernenko V A et al. *J. Appl. Phys.* **85** 7833 (1999)
115. Fujieda S et al. *Appl. Phys. Lett.* **79** 653 (2001)
116. Morellon L et al. *Phys. Rev. B* **62** 1022 (2000)
117. Ullakko K *J. Mater. Eng. Perform.* **5** 405 (1996)
118. Tickle R et al. *IEEE Trans. Magn.* **35** 4301 (1999)
119. Murray S J et al. *Appl. Phys. Lett.* **77** 886 (2000)
120. Ullakko K et al. *Scripta Mater.* **36** 1133 (1997)
121. Chopra H D, Ji C, Kokorin V V *Phys. Rev. B* **61** R14913 (2000)
122. James R D, Tickle R, Wuttig M *Mater. Sci. Eng. A* **273–275** 320 (1999)
123. Wu G H et al. *Appl. Phys. Lett.* **75** 2990 (1999)
124. Chernenko V A et al. *Int. J. Appl. Electromagn. Mech.* **12** 3 (2000)
125. Yu C H et al. *J. Appl. Phys.* **87** 6292 (2000)
126. Pasquale M et al. *IEEE Trans. Magn.* **37** 2669 (2001)
127. Matsumoto M et al. *Mater. Sci. Forum* **394–395** 545 (2002)
128. Pasquale M et al. *J. Appl. Phys.* **91** 7815 (2002)
129. Murray S J et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **226–230** 945 (2001)
130. Murray S J et al. *J. Appl. Phys.* **87** 5774 (2000)
131. Ge Y et al. *J. Phys. IV* (Paris) **11** Pr8-317 (2001)
132. Glavatska N et al. *J. Phys. IV* (Paris) **11** Pr8-281 (2001)
133. Sozinov A et al. *J. Phys. IV* (Paris) **11** Pr8-311 (2001)
134. Ullakko K et al. *Scripta Mater.* **44** 475 (2001)
135. Söderberg O et al. *J. Phys. IV* (Paris) **11** Pr8-287 (2001)
136. Glavatska N et al. *Appl. Phys. Lett.* **80** 3533 (2002)
137. Glavatska N et al. *Scripta Mater.* **46** 605 (2002)
138. Zhao Y et al. *Mater. Sci. Forum* **394–395** 557 (2002)
139. Lu X, Qin Z, Chen X *Mater. Sci. Forum* **394–395** 549 (2002)
140. Henry C P et al. *J. Appl. Phys.* **91** 7810 (2002)

141. Schlager D L et al. *J. Alloys Comp.* **312** 77 (2000)
142. Кокорин В В, Чуистов К В, в сб. *Тез. докл. Международной конф. "Мартенситные превращения"* (Киев, 1977) с. 175
143. Кокорин В В, Дисс. ... докт. физ.-мат. наук (Киев, 1978)
144. Kakeshita T et al. *Scripta Metall.* **19** 973 (1985)
145. Sohmura T, Oshima R, Fujita F E *Scripta Metall.* **14** 855 (1980)
146. Matsui M, Yamada H, Adachi K J. *Phys. Soc. Jpn.* **48** 2161 (1980)
147. Sugiyama M, Oshima R, Fujita F E *Trans. JIM* **25** 585 (1984)
148. Sato M et al. *J. Phys. F: Met. Phys.* **12** 2117 (1982)
149. Muto S, Oshima R, Fujita F E *Acta Metall. Mater.* **38** 685 (1990)
150. Taya M et al., in *Proc. Asian Pacific Conf. on Fracture and Strength and Intern. Conf. on Advanced Technology in Experimental Mechanics (APCFS&ATEM-2001)*, Sendai, Japan, Oct. 20–22, 2001 (Sendai, 2001) p. 11
151. Oshima R, Sugiyama M *J. Phys. (Paris)* **43** (Colloq. C-4) C4-383 (1982)
152. Cui J, James R D *IEEE Trans. Magn.* **37** 2675 (2001)
153. Matsui M, Adachi K. *Physica B* **161** 53 (1989)
154. James R D, Wuttig M *Philos. Mag. A* **77** 1273 (1998)
155. Matsui M, Adachi K J. *Magn. Magn. Mater.* **31–34** 115 (1983)
156. Klemmer T et al. *Scripta Metall. Mater.* **33** 1793 (1995)
157. Muto S, Oshima R, Fujita F E *Scripta Metall.* **21** 465 (1987)
158. Koeda J et al. *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **26** 215 (2001)
159. Furuya Y et al. *Mater. Trans. JIM* **39** 1248 (1998)
160. Kubota T et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **239** 551 (2002)
161. Tadaki T *Trans. JIM* **18** 864 (1977)
162. Kakeshita T et al. *Trans. JIM* **25** 837 (1984)
163. Wayman C M *Scripta Metall.* **5** 489 (1971)
164. Dunne D P, Wayman C M *Metall. Trans.* **4** 137 (1973)
165. Dunne D P, Wayman C M *Metall. Trans.* **4** 147 (1973)
166. Kajiwara S, Owen W S *Metall. Trans.* **4** 1988 (1973)
167. Kajiwara S, Owen W S *Metall. Trans.* **5** 2047 (1974)
168. Kajiwara S, Owen W S *Scripta Metall.* **11** 137 (1977)
169. Kästner J et al. *Eur. Phys. J. B* **10** 641 (1999)
170. Wasserman E F, in *Ferromagnetic Materials: A Handbook of the Properties of Magnetically Ordered Substances* Vol. 5 (Eds K H J Buschow, E P Wolfarth) (Amsterdam: North-Holland, 1990) p. 237
171. Kakeshita T et al. *Appl. Phys. Lett.* **77** 1502 (2000)
172. Kainuma R, Ishida K, Nakano H *Metall. Mater. Trans. A* **27** 4153 (1996)
173. Otsuka K, Morito S *Mater. Sci. Eng. A* **208** 47 (1996)
174. Sutou Y et al. *Metall. Mater. Trans. A* **29** 2225 (1998)
175. Inoue T et al. *Mater. Lett.* **19** 33 (1994)
176. Gejima F et al. *Metall. Mater. Trans. A* **30** 2721 (1999)
177. Kainuma R et al. *Mater. Trans. JIM* **41** 943 (2000)
178. Ziebeck K R A, Webster P J J. *Phys. F: Met. Phys.* **5** 1756 (1975)
179. Fujita A et al. *Appl. Phys. Lett.* **77** 3054 (2000)
180. Enami K, Nenno S *Metall. Trans.* **2** 1487 (1971)
181. Kainuma R et al. *Intermetallics* **4** (Suppl. 1) S151 (1996)
182. Oikawa K et al. *Mater. Trans.* **42** 2472 (2001)
183. Wuttig M, Li J, Craciunescu C *Scripta Mater.* **44** 2393 (2001)
184. Oikawa K et al. *Appl. Phys. Lett.* **79** 3290 (2001)
185. Murakami Y et al. *Acta Mater.* **50** 2173 (2002)
186. Morito H et al. *Appl. Phys. Lett.* **81** 1657 (2002)
187. Terada M, Fujita Y, Endo K J. *Phys. Soc. Jpn.* **36** 620 (1974)
188. Ohtoyo D, Tsuchiya K, Umemoto M *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **26** 295 (2001)
189. Ziebeck K R A, Webster P J J. *Phys. Chem. Solids* **35** 1 (1974)
190. Neumann K-U et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 1371 (2002)
191. Wolter A U B et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **242–245** 888 (2002)
192. Garde C S, Ray J J. *Phys.: Condens. Matter* **14** 3775 (2002)
193. Изюмов Ю А, Сыромятников В Н *Фазовые переходы и симметрия кристаллов* (М.: Наука, 1984)
194. Falk F *Acta Metall.* **28** 1773 (1980)
195. Lyakos J K, Saunders G A. *Philos. Mag. A* **46** 217 (1982)
196. Изюмов Ю А, Лаптев В М, Сыромятников В Н *ФТТ* **30** 1623 (1988)
197. Falk F, Конопка Р J. *Phys.: Condens. Matter* **2** 61 (1990)
198. Gomonaj E V, L'vov V A *Phase Transit.* **47** 9 (1994)
199. Hoffmann E et al. *Phys. Rev. B* **47** 5589 (1993)
200. Бучельников В Д и др. *ФММ* **85** (1) 5 (1998)
201. Бучельников В Д и др. *ФММ* **85** (3) 54 (1998)
202. Бучельников В Д и др. *Вест. Челябинского университета. Сер. 6 Физика* (1) 20 (1998)
203. Бучельников В Д и др. *Вест. Челябинского университета. Сер. 6 Физика* (1) 5 (1998)
204. Buchelnikov V D, Romanov V S, Zayak A T *J. Magn. Magn. Mater.* **191** 203 (1999)
205. Бучельников В Д и др. *Журн. радиоэлектроники (электронный журнал)* (5) (2000); <http://jre.cplire.ru/>
206. Buchelnikov V D et al., in *Non-Linear Electromagnetic Systems: ISEM'99* (Studies in Applied Electromagnetics and Mechanics, Vol. 18, Eds P Di Barba, A Savini) (Amsterdam: IOS Press, 2000) p. 23
207. Buchelnikov V D et al., in *Non-Linear Electromagnetic Systems: ISEM'99* (Studies in Applied Electromagnetics and Mechanics, Vol. 18, Eds P Di Barba, A Savini) (Amsterdam: IOS Press, 2000) p. 63
208. Buchelnikov V D et al. *Int. J. Appl. Electromagn. Mech.* **12** 19 (2000)
209. Shanrov V G, Buchel'nikov V D, Zayak A T *Phys. Met. Metallogr.* **89** (Suppl. 1) 84 (2000); Шавров В Г, Бучельников В Д, Заяк А Т, в сб. *Магнетизм переходных металлов и сплавов* (Под ред. Ю А Изюмова) (Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2000) с. 166
210. Бучельников В Д и др. *ЖЭТФ* **119** 1166 (2001)
211. Бучельников В Д и др. *ЖЭТФ* **119** 1176 (2001)
212. Buchelnikov V et al., in *Proc. Fourth Pacific Rim Intern. Conf. on Advanced Materials and Processing (PRICM4)*, Honolulu, Hawaii, USA, Dec. 11–15, 2001 (Eds S Hanada et al.) (Sendai: The Japan Institute of Metals, 2001) p. 1697
213. Zayak A T, Buchelnikov V D, Entel P *Phase Transit.* **75** 243 (2002)
214. Buchel'nikov V D et al. *Phys. Met. Metallogr.* **93** (Suppl. 1) 69 (2002)
215. Buchelnikov V D, Zayak A T, Entel P *J. Magn. Magn. Mater.* **242–245** 1457 (2002)
216. Fradkin M A *Phys. Rev. B* **50** 16326 (1994)
217. Gooding R J, Krumhansl J A *Phys. Rev. B* **38** 1695 (1988)
218. Folkens I, Walker M B *Phys. Rev. B* **40** 255 (1989)
219. Krumhansl J A, Gooding R J *Phys. Rev. B* **39** 3047 (1989)
220. Krumhansl J A *Solid State Commun.* **84** 251 (1992)
221. Inoue K et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **69** 3485 (2000)
222. Inoue K et al. *Int. J. Appl. Electromagn. Mech.* **12** 25 (2000)
223. Zuo F, Su X, Wu K H *Phys. Rev. B* **58** 11127 (1998)
224. Kartha S et al. *Phys. Rev. B* **52** 803 (1995)
225. Krumhansl J A *Phase Transit.* **65** 109 (1998)
226. Cano A, Levanyuk A P *Phys. Rev. B* **62** 12014 (2000)
227. Ройтбурд А Л *УФН* **113** 69 (1974)
228. Hane K F, Shield T W *Philos. Mag. A* **78** 1215 (1998)
229. Curnoe S H, Jacobs A E *Phys. Rev. B* **62** R11925 (2000)
230. O'Handley R C *J. Appl. Phys.* **83** 3263 (1998)
231. L'vov V A, Gomonaj E V, Chernenko V A *J. Phys.: Condens. Matter* **10** 4587 (1998)
232. Chernenko V A, L'vov V A, Cesari E *J. Magn. Magn. Mater.* **196–197** 859 (1999)
233. Likhachev A A, Ullakko K *Eur. Phys. J. B* **14** 263 (2000)
234. O'Handley R C et al. *J. Appl. Phys.* **87** 4712 (2000)
235. Murray S J, O'Handley R C, Allen S M *J. Appl. Phys.* **89** 1295 (2001)
236. Бучельников В Д и др. *ЖЭТФ* **120** 1503 (2001)
237. Бучельников В Д и др., в сб. *Сплавы с эффектом памяти формы и другие перспективные материалы: Материалы 38 семинара "Актуальные проблемы прочности", посвященного памяти В.А. Лихачева Ч. 1* (СПб., 2001) с. 48
238. Buchelnikov V D et al., in *Applied Electromagnetics and Mechanics: Proc. of the 10th Intern. Symp. on Applied Electromagnetics and Mechanics, Tokyo, Japan, May 13–16, 2001* (JSAEM Studies in Applied Electromagnetics and Mechanics, Vol. 9, Eds T Takagi, M Uesaka) (Tokyo: JSAEM, 2001) p. 437
239. Buchelnikov V D, Zayak A T, in *Proc. of the Moscow Intern. Symp. on Magnetism (MISM'99)*, Moscow, June 20–24, 1999 Pt. 2 (Moscow: Izd. MSU, 1999) p. 117
240. Бучельников В Д и др., в сб. *Новые магнитные материалы микроэлектроники: Сб. трудов XVII международной школы-семинара, Москва, 20–23 июня 2000* (М.: УРСС, 2000) с. 784

241. Cherechukin A A et al., in *Proc. Fourth Pacific Rim Intern. Conf. on Advanced Materials and Processing (PRICM4)*, Honolulu, Hawaii, USA, Dec. 11–15, 2001 (Eds S Hanada et al.) (Sendai: The Japan Institute of Metals, 2001) p. 1681
242. L'vov V A, Chernenko V A *Eur. Phys. J.: Appl. Phys.* **8** 25 (1999)
243. Chernenko V et al. *Mater. Sci. Forum* **327–328** 485 (2000)
244. Ge Y et al. *Mater. Sci. Forum* **394–395** 541 (2002)
245. Таскаев С В, Бучельников В Д, в сб. *Новые магнитные материалы микроэлектроники: Труды XVIII Международной школы-семинара, Москва, 24–28 июня 2002* (М.: Изд-во МГУ, 2002) с. 924
246. *Intern. Conf. on Martensitic Transformations: ICOMAT02, Espoo, Finland, June 10–14, 2002; J. Phys. IV* (Paris) (to be publ.)
247. Wedel C *Ph D Thesis* (Sendai, Japan: Tohoku Univ., 2001)
248. Wedel C, Itagaki K *J. Phase Equilib.* **22** 324 (2001)
249. Buchelnikov V D, Bosko S I, in *Moscow Intern. Symp. on Magnetism, Moscow, June 20–24, 2002*, Book of Abstracts (Moscow: Izd. MSU, 2002) p. 230
250. Buchelnikov V D, Bosko S I *J. Magn. Magn. Mater.* **258** 497 (2003)

Shape memory ferromagnets

A.N. Vasil'ev

*M.V. Lomonosov Moscow State University, Physics Department
Vorob'evy Gory, 119992 Moscow, Russian Federation
Tel./Fax (7-095) 939-38 25
E-mail: vasil@lt.phys.msu.ru*

V.D. Buchel'nikov

*Chelyabinsk State University
ul. Br. Kashirinykh 129, 454021 Chelyabinsk, Russian Federation
Tel. (7-3512) 42-03 47
E-mail: buche@cgu.chel.su*

T. Takagi

*Tohoku University, Institute of Fluid Science, Katahira 2-1-1,
Aoba-ku, 980-85 77 Sendai, Japan
Tel./Fax (81-22) 237-52 48*

V.V. Khovailo

*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tohoku Center 4-2-1,
Nigatake, Miyagino-ku, 983-85 51 Sendai, Japan
Tel. (81-22) 237-52 11
Fax (81-22) 237-52 16*

E.I. Éstrin

*I.P. Bardin Central Research Institute of Ferrous Metallurgy
2-ya Baumanskaya ul. 9/23, 107005 Moscow, Russian Federation
Tel. (7-095) 777-93 44*

In ferromagnetic alloys with shape memory large reversible strains can be obtained by rearranging the martensitic domain structure in a magnetic field. Magnetization through displacement of domain walls is possible in the presence of high magnetocrystalline anisotropy, when martensitic structure rearrangement is energetically favorable compared to the reorientation of magnetic moments. In ferromagnetic Heusler alloys $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ the Curie temperature exceeds the martensitic transformation temperature. The fact that these two temperatures are close to room temperature offers the possibility of magnetically controlling the shape and size of ferromagnets in the martensitic state. In $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ single crystals, reversible strain of $\sim 6\%$ is obtained in fields 1 T.

PACS numbers: 62.20.Fe, 75.30.Kz, **75.80.+q**, 81.30.Kf

Bibliography — 250 references

Received 18 October 2002