

9. *Ядерные испытания СССР* Т. 1, 2 (Под ред. В Н Михайлова и др.) (Саров: Изд-во РФЯЦ — ВНИИЭФ, 1997)
10. Никифоров А Ф, Новиков В Г, Уваров В Б *Квантово-статистические модели высокотемпературной плазмы: Методы расчета росселандовых пробегов и уравнений состояния* (М.: Физматлит, 2000)
11. Альтшулер Л В *УФН* **85** 197 (1965); Альтшулер Л В и др. *УФН* **166** 575 (1996)
12. Latter R *Phys. Rev.* **99** 1854 (1955)
13. Калиткин Н Н, Кузьмина Л В "Таблицы термодинамических функций веществ при высоких концентрациях энергии", Препринт № 35 (М.: ИПМ АН СССР, 1975)
14. Копышев В П "О термодинамике ядер однокомпонентного вещества", в сб. *Численные методы механики сплошной среды* Т. 8, Вып. 6 (Новосибирск: ВЦ ИТПМ СО АН СССР, 1977) с. 54
15. Vildanov V G et al., in *Shock Compression of Condensed Matter — 1995* Vol. 1 (AIP Conf. Proc., No. 370, Eds S C Schmidt, W C Tao) (Woodbury, NY: American Institute of Physics, 1996) p. 121
16. Трунин Р Ф *УФН* **164** 1215 (1994)
17. Жугин Ю Н и др. *Физика Земли* (6) 46 (1999)
18. Petrovtsev A V et al. "Equation of state and phase diagram quartz", in *Shock Compression of Condensed Matter — 2005* (AIP Conf. Proc., CP 845, Ed. M D Furnish) (Melville, NY: American Institute of Physics, 2006) (in press)
19. Симоненко В А "Возможности изучения уравнений состояния плотных веществ в области проявления оболочечных эффектов" *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Теор. и приклад. физ.* (1(1)) 3 (1984)
20. Силько Г В "Расчеты термодинамических функций простых веществ на основе уравнения состояния самосогласованного поля", в сб. *Численные методы механики сплошной среды* Т. 10, Вып. 3 (Новосибирск: ВЦ ИТПМ СО АН СССР, 1979) с. 124
21. Андрияш А В, Симоненко В А "Оценка влияния оболочечных эффектов на термодинамические свойства простых веществ" *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Теор. и приклад. физ.* (2(2)) 52 (1984)
22. Аврорин Е Н и др. *ЖЭТФ* **93** 613 (1987)
23. Вололага Б К, Симоненко В А "Ударные исследования и математическое моделирование", в сб. *Математическое моделирование. Физико-химические свойства вещества* (Отв. ред. А А Самарский, Н Н Калиткин) (М.: Наука, 1989)
24. Симоненко В А и др. *ЖЭТФ* **88** 1452 (1985)
25. Ragan C E (III), Silbert M G, Diven B C *J. Appl. Phys.* **48** 2860 (1977)
26. Simonenko V A et al. "Defending the Earth against impacts from large comets and asteroids", in *Hazards Due to Comets and Asteroids* (Ed. T Gehrels) (Tucson: Univ. of Arizona Press, 1994) p. 929
27. Симоненко В А "О корректировке движения астероидов с помощью ядерных взрывов" *Российский космос* (3) (2002); Симоненко В А, Гаджиева В В, Елсуков В П "Об опасности столкновения космических тел с Землей и ее предотвращении", в сб. *Забабахинские научные чтения: Междунар. конф., 8–12 сент. 2003 г., г. Снежинск, Челяб. обл., Россия. Тезисы* (Снежинск: Изд-во РФЯЦ — ВНИИТФ, 2003) с. 214
28. Симоненко В А "Нейтронные звезды и ядерные взрывы", в сб. *Вопросы современной технической физики: К 70-летию со дня рождения акад. Е.Н. Аврорина. Избранные труды РФЯЦ — ВНИИТФ* (Под ред. Г Н Рыкованова, Сост. Г Н Рыкованов и др.) (Снежинск: Изд-во РФЯЦ — ВНИИТФ, 2002) с. 391
29. Симоненко В А и др. "Термоядерные вспышки нейтронных звезд: условия возникновения и режимы горения", в сб. *Забабахинские научные чтения: Междунар. конф., 8–12 сент. 2003 г., г. Снежинск, Челяб. обл., Россия. Тезисы* (Снежинск: Изд-во РФЯЦ — ВНИИТФ, 2003) с. 5
30. Симоненко В А, Шишкин Н И "Термоядерные вспышки нейтронных звезд: иницирование вторичной волны горения в антиподе области первичного иницирования", в сб. *Забабахинские научные чтения: Междунар. конф., 8–12 сент. 2003 г., г. Снежинск, Челяб. обл., Россия. Тезисы* (Снежинск: Изд-во РФЯЦ — ВНИИТФ, 2003) с. 106

PACS numbers: 75.30.Sg, **75.80.+q**, 81.30.Kf

Магнитные сплавы с памятью формы: фазовые переходы и функциональные свойства

В.Д. Бучельников, А.Н. Васильев, В.В. Коледов, С.В. Таскаев, В.В. Ховайло, В.Г. Шавров

1. Введение

Обнаружение эффекта гигантских деформаций за счет магнитоиндуцируемой перестройки двойников мартенсита в сплавах Гейслера Ni₂MnGa [1] вызвало значительный интерес к сплавам с памятью формы. В результате интенсивных исследований в этой области в монокристаллах Ni-Mn-Ga реализованы магнитодеформации до 10 %, контролируемые магнитным полем порядка 1 Тл, и обнаружен ряд новых семейств ферромагнетиков с памятью формы [2].

В этом докладе дается обзор современного состояния теоретических и экспериментальных исследований фазовых переходов в ферромагнитных сплавах Гейслера с памятью формы и связанных с ними гигантских эффектов изменения энтропии и деформации во внешних магнитных полях. Основное внимание уделяется новым результатам исследований сплавов Ni-Mn-Ga. В частности, анализируются результаты исследований особенностей фазовой диаграммы этих сплавов и их физических свойств в нанокристаллическом состоянии.

2. Магнитные и структурные фазовые переходы

2.1. Феноменологическая теория

Для описания фазовых переходов в сплавах Ni-Mn-Ga рассмотрим функционал Ландау [3–8]

$$\begin{aligned}
 F = & -Ae_1 + \frac{1}{2} A_0 e_1^2 + \frac{1}{2} a_1 (e_2^2 + e_3^2) + De_1 (e_2^2 + e_3^2) + \\
 & + \frac{1}{3} b e_3 (e_3^2 - 3e_2^2) + \frac{1}{4} c (e_2^2 + e_3^2)^2 + \frac{1}{2} A_1 |\psi|^2 + \frac{1}{4} A_2 |\psi|^4 + \\
 & + \frac{1}{6} C_0 |\psi|^6 + \frac{1}{6} C_1 [\psi^6 + (\psi^*)^6] + \\
 & + \left(\frac{1}{\sqrt{3}} D_1 e_1 + \frac{2}{\sqrt{6}} D_2 e_3 + D_3 e_4 \right) |\psi|^2 + \frac{1}{2} \alpha_1 \mathbf{m}^2 + \frac{1}{4} \delta_1 \mathbf{m}^4 + \\
 & + K (m_x^2 m_y^2 + m_y^2 m_z^2 + m_z^2 m_x^2) + \frac{1}{\sqrt{3}} B_1 e_1 \mathbf{m}^2 + \\
 & + B_2 \left[\frac{1}{\sqrt{2}} e_2 (m_x^2 - m_y^2) + \frac{1}{\sqrt{6}} e_3 (3m_z^2 - \mathbf{m}^2) \right] + \\
 & + B_3 (e_4 m_x m_y + e_5 m_y m_z + e_6 m_z m_x) + \\
 & + \left[N_1 \mathbf{m}^2 + N_2 \left(m_z^2 - \frac{1}{3} \mathbf{m}^2 \right) + N_3 m_x m_y \right] |\psi|^2 + Pe_1. \quad (1)
 \end{aligned}$$

Здесь e_i — линейные комбинации компонент тензора деформаций, $e_1 = (e_{xx} + e_{yy} + e_{zz})/\sqrt{3}$, $e_2 = (e_{xx} - e_{yy})/\sqrt{2}$, $e_3 = (2e_{zz} - e_{yy} - e_{xx})/\sqrt{6}$, $e_4 = e_{xy}$, $e_5 = e_{yz}$, $e_6 = e_{zx}$; ψ —

параметр порядка, который описывает модуляцию кристаллической решетки, $\psi = |\psi| \exp(i\varphi)$, параметр ψ связан с вектором смещения \mathbf{u} вдоль оси $[110]$ как $\mathbf{u}(\mathbf{r}) = |\psi| \mathbf{p} \sin(\mathbf{k}\mathbf{r} + \varphi)$, где $\mathbf{k} = (1/3)[110]$, \mathbf{p} — вектор поляризации; A — коэффициент, пропорциональный коэффициенту теплового расширения; $A_0 = (c_{11} + 2c_{12})/\sqrt{3}$ — модуль объемной упругости, a_1, b, D, c_1 — линейные комбинации модулей упругости второго, третьего и четвертого порядков,

$$a_1 = c_{11} - c_{12}, \quad b = \frac{c_{111} - 3c_{112} + 2c_{123}}{6\sqrt{6}},$$

$$D = \frac{c_{111} - c_{123}}{2\sqrt{3}}, \quad c = \frac{c_{1111} + 6c_{1112} - 3c_{1122} - 8c_{1123}}{48};$$

$\mathbf{m} = \mathbf{M}/M_0$ — единичный вектор намагниченности, M_0 — намагниченность насыщения; B_1 — постоянная объемной (обменной) магнитострикции, B_2, B_3 — постоянные анизотропной (релятивистской) магнитострикции; K — первая константа кубической анизотропии; α_1 и δ_1 — обменные постоянные; A_1, A_2, C_0, C_1 — коэффициенты разложения функционала в ряд по степеням модуляционного параметра порядка ψ ; D_i — коэффициенты взаимодействия деформационного и модуляционного параметров порядка; N_i — постоянные взаимодействия модуляционного параметра порядка с намагниченностью; P — гидростатическое давление.

Равновесные состояния кубического ферромагнетика могут быть определены из термодинамического потенциала (1) с помощью стандартной процедуры минимизации. Решение данной задачи, которое может быть найдено как аналитически, так и численно, было получено в нескольких работах (см. [2] и приведенные там ссылки).

Необходимо отметить, что в сплавах $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ знак первой константы кубической анизотропии K зависит от композиции [9, 10]. В связи с этим при теоретическом описании фазовых переходов необходимо рассматривать случаи как $K > 0$, так и $K < 0$ (см. приведенные в списке литературы обзора [2] работы [66, 67, 91, 200–210] и [211–215] соответственно для $K < 0$ и $K > 0$).

Исследование влияния магнитострикции и модуляции кристаллической решетки на фазовые переходы в сплавах Ni-Mn-Ga показало, что при учете модуляционного параметра порядка мартенситное превращение сопровождается или предмартенситными, или межмартенситными фазовыми переходами [7, 11].

Учет магнитоупругого взаимодействия приводит к появлению на фазовой диаграмме $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ области существования совмещенного магнитного и структурного (магнитоструктурного) фазового перехода [12, 13]. Оценки показали, что магнитоструктурный фазовый переход на фазовой диаграмме температура–композиция (T – x) реализуется в очень малом интервале x . Проведенные недавно экспериментальные исследования T – x -фазовой диаграммы сплавов Ni-Mn-Ga в более широком интервале композиций [14] показали, что магнитоструктурный переход реализуется в довольно большом композиционном интервале, от $x = 0,18$ до $x = 0,27$ (рис. 1). В указанной области композиций сплавы испытывают переход из кубической парамагнитной фазы в тетрагональную ферромагнитную фазу. Поэтому при данном превращении можно пренебречь анизотропной магнитострикцией и рассматривать

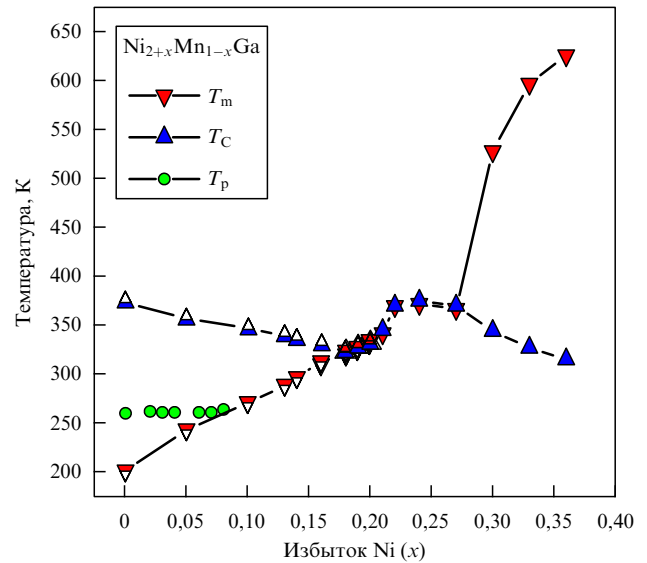


Рис. 1. Температуры мартенситного (T_m), магнитного (T_c) и предмартенситного (T_p) фазовых переходов как функция избытка Ni в сплавах $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ [14–16].

только объемную магнитострикцию, которая обычно велика как раз в области магнитного фазового перехода. Фазовая диаграмма сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ при учете объемной магнитострикции была получена в работе [8]. Для оценки возможности существования интервала магнитоструктурного перехода необходимо знать величину объемной магнитострикции B_1 . Величина B_1 была определена в работах [14, 17] из сравнения теоретического скачка коэффициента теплового расширения $\Delta\chi = \chi_F - \chi_P = B_1\alpha_0/(\sqrt{3}A_0T_C^0\delta)$ [14] и экспериментально определенного значения для стехиометрического сплава Ni_2MnGa . Здесь χ_F, χ_P — коэффициенты термического расширения в ферромагнитной и парамагнитной фазах соответственно, α_0 — коэффициент в разложении перенормированной магнитострикцией постоянной α_1 по температуре вблизи точки Кюри, зависящей от композиции x : $T_C(x) = T_C^0 - \gamma x$, где γ — коэффициент, определяемый из эксперимента, $\alpha_1 = \alpha_0(T - T_C)/T_C^0$, T_C^0 — температура Кюри для стехиометрического состава, δ — перенормированная магнитострикцией постоянная δ_1 . Величина магнитострикции оказалась равной $B_1 = 21 \times 10^9$ эрг см^{-3} . Определенное таким образом значение постоянной магнитострикции позволило теоретически оценить композиционный интервал существования магнитоструктурного фазового перехода: $\Delta x = x_{\text{fin}} - x_{\text{in}} \approx 0,08$. Это значение хорошо согласуется с экспериментальными данными (см. рис. 1).

Теоретическая T – x -фазовая диаграмма при учете только объемной магнитострикции и в предположении линейной зависимости температур мартенситного и магнитного фазовых переходов от композиции представлена на рис. 2 сплошными линиями. Видно, что имеется хорошее согласие теории и эксперимента. Из экспериментальных данных следует, что на линии магнитоструктурного фазового перехода вблизи $x \approx 0,27$ наблюдается существенное отклонение от линейной зависимости, поэтому соответствующий отрезок изображен на рис. 2 пунктиром.

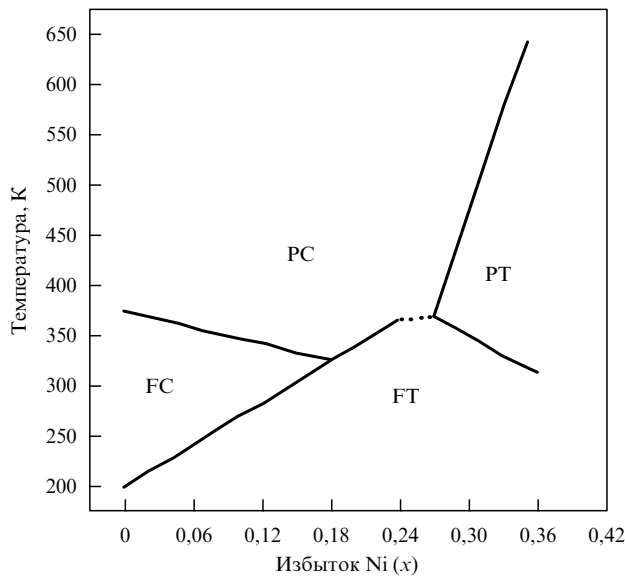


Рис. 2. Теоретическая фазовая диаграмма сплавов $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ при учете объемной магнитострикции в области концентраций $0 < x < 0,36$. Сплошные прямые — линии фазовых переходов [8]; PC, PT — парамагнитные кубическая и тетрагональная фазы, FC, FT — ферромагнитные кубическая и тетрагональная фазы соответственно.

2.2. Магнитоструктурный переход

Проведенный в работах [8, 14, 17] анализ влияния объемной магнитострикции на фазовую диаграмму сплавов $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ показывает, что она может объяснить существование достаточно большой области композиций, в которой имеет место связанный магнито-структурный фазовый переход в этих сплавах.

С экспериментальной точки зрения указанная особенность фазовой диаграммы сплавов $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ может быть объяснена следующим образом. Как следует из опубликованных экспериментальных данных, композиционная зависимость температуры мартенситного перехода T_m в сплавах Ni-Mn-Ga коррелирует с концентрацией валентных электронов e/a , т.е. эти сплавы могут быть отнесены к сплавам Юма–Розери [18]. Мартенситный переход происходит в результате контакта поверхности Ферми и границы зоны Бриллюэна [19]. Такая модель предполагает, что изменение в числе валентных электронов и модификация границы зоны Бриллюэна являются главными факторами возникновения структурных нестабильностей в этих сплавах. Пренебрегая эффектами гибридизации и другими факторами, такими как разница в электроотрицательности [20], можно ожидать линейного изменения T_m с композицией, вызванного изменениями числа валентных электронов и химического давления, что действительно наблюдается в ограниченных композиционных интервалах систем сплавов $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ [15], $Ni_{2+x}MnGa_{1-x}$ [21] и $Ni_2Mn_{1+x}Ga_{1-x}$ [22]. Однако этот сценарий не будет выполняться при приближении к точке Кюри, поскольку объемная магнитострикция существенно влияет на параметры кристаллической решетки. В этом смысле пик коэффициента теплового расширения, наблюдаемый в точке Кюри T_C , можно рассматривать как потенциальный барьер для дальнейшего увеличения температуры мартенситного перехода T_m , которая "блокируется" при температуре этого пика. Дальнейшее изменение T_m будет коррелиро-

вать с изменением температуры Кюри T_C , т.е. T_m и T_C будут связаны в некотором композиционном интервале. Чтобы разделить эти фазовые переходы, необходимо достигнуть значения e/a , достаточного для преодоления барьера, обусловленного объемной магнитострикцией.

Слияние температур мартенситного и магнитного переходов T_m и T_C наблюдается также и в других ферромагнитных сплавах с памятью формы, таких как Co-Ni-X ($X = Al, Ga$) [23, 24], Ni-Fe-Ga [25, 26] и Ni-Mn-X ($X = In, Sn, Sb$) [27, 28]. В Ni-Mn-Ga слияние T_m и T_C наблюдается для различных разрезов тройной фазовой диаграммы. В системе $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ слияние T_m и T_C происходит в сплаве $Ni_{2,18}Mn_{0,82}Ga$ [15]. Этот эффект также имеет место в сплавах $Ni_2Mn_{1+x}Ga_{1-x}$ с добавлением Mn вместо Ga [22] и в сплавах, где атомы Ni частично замещены атомами Ga [21].

2.3. Фазовые диаграммы ферромагнитных сплавов Гейслера с памятью формы

Результаты исследования сплавов $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ и $Ni_2Mn_{1+x}Ga_{1-x}$ показали наличие в них универсальной тенденции к повышению T_m и понижению T_C при отклонении состава сплава от стехиометрического. Повышение T_m в этих сплавах может быть отнесено к увеличению электронной концентрации e/a . Хотя первопринципные расчеты [29] нестехиометрических сплавов Ni_2MnGa показали, что изменение электронной структуры, вызванное отклонением состава сплава от стехиометрического, не вписывается в рамки модели "жесткой зоны", эмпирическая зависимость между электронной концентрацией и температурой мартенситного перехода [18] указывает на допустимость применения этой модели. Понижение T_C , наблюдаемое в $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ и $Ni_2Mn_{1+x}Ga_{1-x}$ с увеличением x , вызвано, вероятно, различными причинами. Поскольку в сплавах Ni-Mn-Ga магнитный момент, составляющий $\sim 4 \mu_B$, обусловлен атомами Mn, понижение T_C в $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ можно объяснить разбавлением магнитной подсистемы с уменьшением содержания Mn. Для сплавов с избытком Mn, $Ni_2Mn_{1+x}Ga_{1-x}$ ослабление обменных взаимодействий может быть обусловлено антиферромагнитным взаимодействием избыточных атомов Mn [30], хотя последнее предположение нуждается в экспериментальной проверке. Систематическое изучение магнитных свойств сплавов $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ [31] показало, что и межатомные расстояния, и перекрытие электронных орбиталей играют важную роль в изменении обменных параметров при структурном превращении и что обменные взаимодействия сильнее в мартенситном состоянии.

Фазовые диаграммы других ферромагнетиков с памятью формы изучены менее детально. Опубликованные экспериментальные результаты указывают на общую тенденцию в поведении структурного фазового перехода при отклонении состава сплава от стехиометрического. А именно, во всех ферромагнитных сплавах Гейслера с памятью формы температура мартенситного превращения возрастает при увеличении электронной концентрации e/a [23, 25, 27]. Эта общность указывает, очевидно, на то, что причина структурной нестабильности в сплавах Гейслера имеет универсальную природу.

Как известно, в сплавах Ni-Mn-Ga наряду с мартенситным превращением наблюдаются предмартенситный и межмартенситные переходы [2]. Предмартенситный переход, выражающийся в модуляции кристаллической

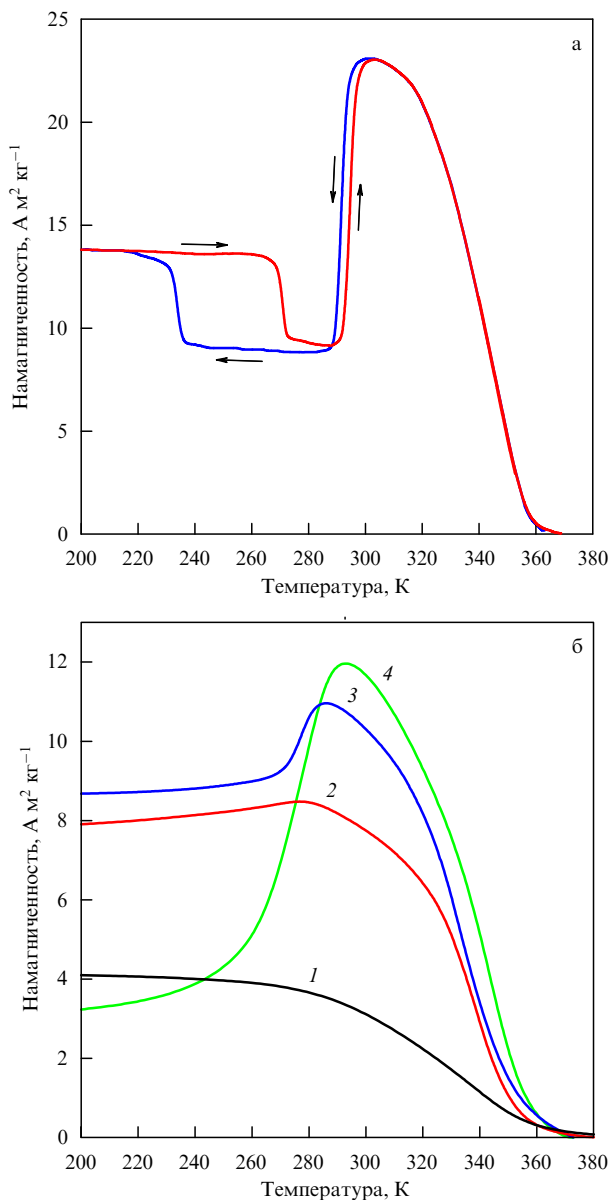


Рис. 3. (а) Температурные зависимости намагниченности крупнокристаллического сплава $Ni_{2,14}Mn_{0,81}Fe_{0,05}Ga$ во внешнем поле $H = 1$ Тл. (б) Температурные зависимости намагниченности сплава $Ni_{2,14}Mn_{0,81}Fe_{0,05}Ga$ во внешнем поле $H = 1$ Тл при различных температурах отжига нанокристаллического образца: 623 К (кривая 1), 673 К (кривая 2), 773 К (кривая 3) и 1073 К (кривая 4) [41].

структуры аустенитной фазы с сохранением симметрии решетки, наблюдается для составов Ni-Mn-Ga, близких к стехиометрическому. Результаты некоторых работ позволяют предположить, что либо предмартенситный переход, либо ярко выраженные предпереходные явления существуют также в некоторых составах системы Ni-Fe-Ga [32–34]. В других ферромагнетиках с памятью формы, насколько нам известно, предмартенситный фазовый переход не наблюдался. Кроме системы Ni-Mn-Ga, о существовании межмартенситных переходов от одной кристаллографической модификации мартенситной фазы к другой сообщалось также для Ni-Fe-Ga [35, 36] и Ni-Mn-X ($X = In, Sn$) [27]. Поскольку и предмартенситная, и, как правило, мартенситные фазы являются модулированными, формирование

сверхструктурных мотивов приписывают к нестинговым особенностям поверхности Ферми [37, 38].

2.4. Фазовые переходы в нанокристаллическом состоянии

Физические свойства твердых тел испытывают радикальные изменения при создании в них нанокристаллической структуры методами интенсивной пластической деформации, т.е. размельчением кристаллитов до размеров порядка 10–100 нм под высоким давлением [39]. В работах [40–42] получены нанокристаллические ферромагнитные сплавы с памятью формы семейства Ni-Mn-Fe-Ga и исследовано воздействие наноструктуры на мартенситное превращение и магнитное упорядочение, а затем влияние на них последующего отжига. Электронная микроскопия показала, что образец, подверженный интенсивной пластической деформации, состоит из кристаллитов очень малых размеров (< 50 нм), не имеющих между собой четких границ. Последующий отжиг постепенно восстанавливает структуру кристаллитов.

На рисунке 3а представлена температурная зависимость намагниченности исходного образца с крупнокристаллической структурой. Аномалии при $T_C = 350$ К, $T_m = 290$ К и $T_I = 230$ К соответствуют точке Кюри, мартенситному и межмартенситному переходам. В нанокристаллическом состоянии исследуемый сплав не проявляет ферромагнитных свойств. Последующий отжиг приводит сначала к восстановлению ферромагнитного упорядочения, а затем и к восстановлению аномалий, связанных со структурным переходом (T_m). Межмартенситный переход, однако, не восстанавливается (рис. 3б), что подтверждают также измерения электропроводности.

Исчезновение дальнего магнитного порядка и подавление структурных фазовых переходов можно объяснить, по-видимому, разупорядочением атомов изучаемого сплава в процессе интенсивной пластической деформации, а также влиянием размеров кристаллитов на формирование магнитоупорядоченного состояния. Подобная ситуация обнаружена в цикле работ [43–45], в которых проводилось исследование влияния степени упорядочения на магнетизм и структурное превращение пленок Ni_2MnGa , полученных в квазиаморфном состоянии с помощью метода вакуумного напыления на охлажденную подложку.

3. Функциональные свойства

3.1. Магнитомеханические эффекты

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 [46]. Этот эффект можно использовать для получения гигантских магнитодеформаций в температурном интервале мартенситного превращения. Исследования с целью создания функциональных материалов на основе сплавов $Ni_{2+x+y}Mn_{1-x}Ga_{1-y}$, в которых гигантская магнитодеформация достигается за счет смещения температуры мартенситного перехода, проводились в [47–49]. Управляемое магнитным полем обратимое смещение темпе-

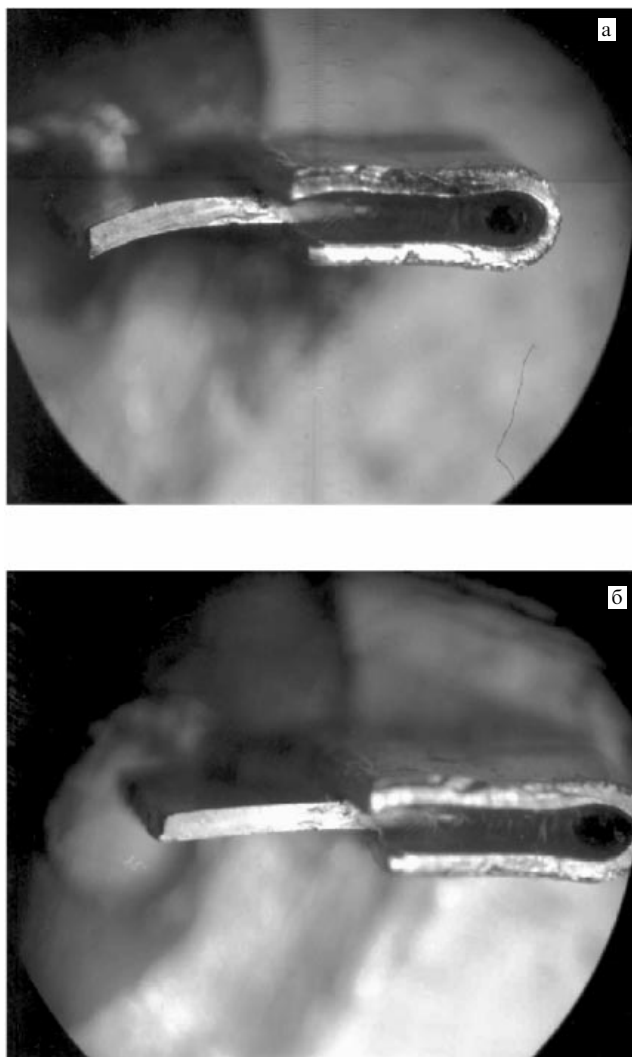


Рис. 4. Фотографии образца в эксперименте по магнитоуправляемой памяти формы при вводе и выводе поля [47].

ратуры мартенситного превращения $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ ($x = 0,16-0,19$) наблюдалось в [48]. Эффект памяти формы, индуцируемый магнитным полем, и связанные с ним гигантские магнитодеформации исследованы в поликристаллических образцах $\text{Ni}_{2+x-y}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Ga}$ [47]. Оказалось, что добавки железа улучшают механические свойства сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$. С целью достижения двухстороннего эффекта памяти формы образцы в виде пластинок "тренировались" посредством термоциклирования под нагрузкой. Такая тренировка приводила к увеличению достижимой изгибной деформации — от 2 % для нетренированного образца до 4,5 % в образцах 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 $H = 10$ Тл. Затем пластинка нагревалась в поле до $T = 315$ К с последующей стабилизацией этой температуры. В этих условиях изгибная деформация составляла ~ 3 %. При выключении магнитного поля пластинка переходила в аустенитное

состояние и полностью разгибалась (рис. 4). Таким образом изгибная деформация $\Delta e = 3$ % была индуцирована магнитным полем $H = 10$ Тл.

Следующий шаг на пути повышения эффективности управления размерами и формой образца за счет смещения температуры мартенситного перехода был сделан в работе [50], в которой было показано, что замещение никеля кобальтом приводит к тому, что в сплаве $\text{Ni}(\text{Co})\text{MnIn}$ переход из аустенита в мартенсит сопровождается переходом из ферромагнитного состояния с большой намагниченностью насыщения в предположительно антиферромагнитное состояние с нулевой спонтанной намагниченностью. Поскольку степень влияния магнитного поля на температуру структурного перехода T_m определяется разницей намагниченностей высокотемпературной и низкотемпературной фаз, в исследуемом сплаве $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36,6}\text{In}_{13,4}$ приложение магнитного поля 7 Тл приводило к понижению T_m на ~ 30 К. Так как температурный гистерезис мартенситного перехода в этом сплаве ~ 8 К, обратимый структурный переход может быть индуцирован магнитным полем, не превышающим 3 Тл. Эксперименты показали, что для получения в монокристаллическом образце 3%-ной деформации, обусловленной смещением температуры мартенситного перехода, достаточно приложить магнитное поле величиной ~ 4 Тл.

Другим механизмом получения гигантских магнитодеформаций является переориентация мартенситных вариантов магнитным полем. Этот механизм был предложен в [51] и впервые реализован в [1], где сообщалось о деформации в 0,2 %, индуцированной магнитным полем 0,8 Тл в монокристалле нестехиометрического сплава Гейслера Ni_2MnGa с температурой мартенситного перехода $T_m \sim 276$ К. В дальнейшем были получены 6%-ные деформации в мартенситной фазе монокристаллов с пятислойной модуляцией [52]. Сообщалось также о наблюдении необратимой 9%-ной деформации в монокристалле с семислойной модуляцией [53]. Анализ динамики движения мартенситных вариантов под действием переменного магнитного поля показывает [54], что отклик системы на внешнее воздействие может наблюдаться до частот порядка 2 кГц.

С точки зрения практических приложений, рассмотренные выше способы получения гигантских магнитодеформаций в ферромагнетиках с памятью формы имеют свои достоинства и недостатки. Например, преимуществами получения магнитодеформаций за счет смещения температуры мартенситного перехода являются возможность использовать дешевые поликристаллы; универсальность деформаций (линейные, деформации изгиба, кручения), возможность осуществлять контролируемые деформации на микронном и субмикронном масштабе размеров актюатора. К недостаткам можно отнести сравнительно узкий рабочий интервал температур и потребность в сильных полях (порядка 10 Тл). Отметим, однако, что результаты, полученные недавно в работе [50], вселяют уверенность в том, что эти недостатки могут быть преодолены.

3.2. Гигантский магнитокалорический эффект при магнитоструктурном переходе

Проблеме изучения магнитокалорического эффекта в материалах с магнитоструктурным переходом посвящено большое количество работ. Наибольший интерес

вызывают сплавы на основе Gd(SiGe), (MnFe)(PAs) и La-Fe-Si [55]. Гигантский магнитокалорический эффект, который в них наблюдается, обусловлен магнитоструктурным переходом. Он протекает при температуре, которая определяется составом и может быть близка к комнатной температуре. Такая возможность открывает перспективы создания рефрижераторов, работающих при комнатной температуре, для широкого применения в промышленности и в быту. Сплавы Гейслера представляют собой особенный интерес, поскольку они экологичны, не содержат ядовитых и дорогих редкоземельных металлов.

В сплавах Ni-Mn-Ga со связанным магнитоструктурным переходом магнитокалорический эффект наиболее детально исследовался для состава $Ni_{2,19}Mn_{0,81}Ga$ [56–59]. Наряду с использованием наиболее распространенного метода определения магнитокалорического эффекта по результатам измерений изотермических кривых намагничивания, для этого состава проводились также прямые измерения адиабатического изменения температуры при приложении магнитного поля [58, 59]. Экспериментальные зависимости $\Delta S(T)$, определенные из прямых измерений, показаны на рис. 5. Кривые имеют два острых пика при значениях температуры 338 и 344 К. В магнитном поле 2,6 Тл наибольшее изменение энтропии составляет $9 \text{ Дж кг}^{-1} \text{ К}^{-1}$ при включении поля при температуре 338 К и $11 \text{ Дж кг}^{-1} \text{ К}^{-1}$ при выключении поля при температуре 344 К. Полученные значения магнитокалорического эффекта (около $10 \text{ Дж кг}^{-1} \text{ К}^{-1}$) близки к наилучшим, наблюдаемым при комнатной температуре для других известных материалов с гигантским магнитокалорическим эффектом [55]. Результаты вычисления на основе теории, описанной в [57, 60, 61], дают кривые, хорошо согласующиеся с результатами экспериментов (см. рис. 5).

Гигантский магнитокалорический эффект наблюдался, кроме сплавов Ni-Mn-Ga, также в Ni-Mn-Sn [62]. Отметим, что в последних сплавах ΔS имеет положительный знак. Это обусловлено тем, что структурный переход происходит из аустенитной ферромагнитной

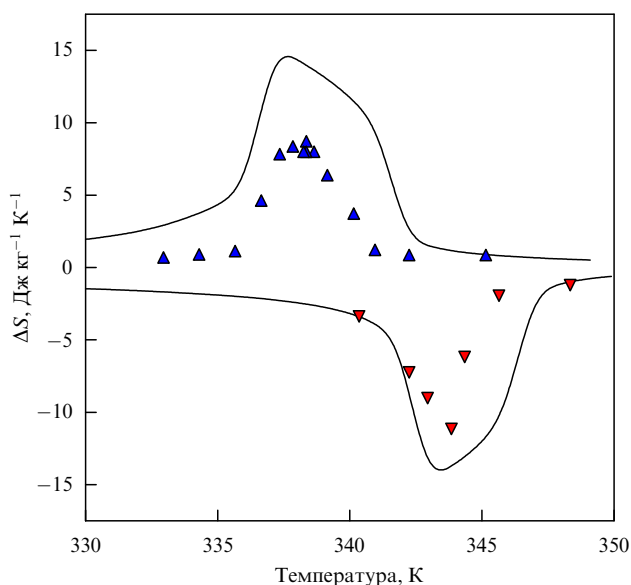


Рис. 5. Прямые измерения магнитокалорического эффекта в сплаве $Ni_{2,19}Mn_{0,81}Ga$ в поле 2,6 Тл. Сплошные кривые — теория [59].

фазы в мартенситную фазу с доминирующим антиферромагнитным обменом.

4. Прикладные возможности функциональных материалов на основе ферромагнитных сплавов с эффектом памяти формы

Открытие в 1996 г. в монокристаллах сплавов Ni-Mn-Ga эффекта гигантских деформаций за счет перестройки мартенситных вариантов магнитным полем [1] привлекло большое внимание. Всего через несколько лет на рынке появились коммерческие образцы актюаторов на его основе [63]. Итог десятилетней работы над повышением предельно достижимых параметров сплавов Ni-Mn-Ga следующий: возможные предельные деформации (сжатие–растяжение) — до 9,5 % [53], преодолеваемое противодействующее механическое напряжение — 2 МПа [52], минимальное время отклика — 150 мкс [54]. Коммерческие актюаторы, производимые фирмой "Adaptamat Inc.", защищенные патентами [64, 65], обеспечивают следующие характеристики: перемещение исполнительного элемента — до 5 мм, частота — до 1000 Гц, сила — до 1000 Н [63]. Эта технология дорогостоящая и сложная ввиду необходимости использования совершенных монокристаллов, однако нельзя отрицать ее перспективности, например, в технике гидроакустических преобразователей.

Очевидно, что прикладной потенциал новых материалов этим не исчерпывается. Большой интерес вызывает возможность управления формой и размерами ферромагнетиков, обладающих памятью формы, за счет магнитоиндуцированного мартенситного перехода [47, 48]. При работе по этому механизму предварительно натренированный на двухсторонний эффект памяти формы исполнительный механизм может изменять свою форму под действием магнитного поля при постоянной температуре произвольным образом — изгибаться, скручиваться, растягиваться и т.д. Эти свойства могут найти применения в электронике, микро- и наномеханике, а также в медицине.

Активные элементы ферромагнетиков с памятью формы обладают свойством менять свою магнитную восприимчивость при мартенситном переходе, а значит, и при псевдопластической деформации. В устройствах, подобных описанному в [66], магнитное состояние самого актюатора служит и причиной, и индикатором его механического состояния. Следовательно, такое устройство сочетает функциональные возможности сенсора и актюатора.

Недавно предложен новый принцип создания обратимых изгибных деформаций, использующий примененные слоистых композитов на основе ферромагнитных или неферромагнитных материалов с эффектом памяти формы. Этот принцип аналогичен действию биметаллической или бимагнитострикционной пластины, но достигаемые обратимые изгибные деформации могут быть, в принципе, на 1–3 порядка выше. На рисунке 6 показан макет композита, изгиб которого управляется разогревом.

Работа поддержана грантами РФФИ (№№ 04-02-81058-Бел, 05-02-19935-ЯФ, 05-08-50341, 06-02-16266, 06-02-16984), грантами Президента Российской Федерации (№№ НШ-8269.2006.2, МК-5658.2006.2), грантом Минобразования РФ и CRDF Y2-P-05-19 и грантом Мини-

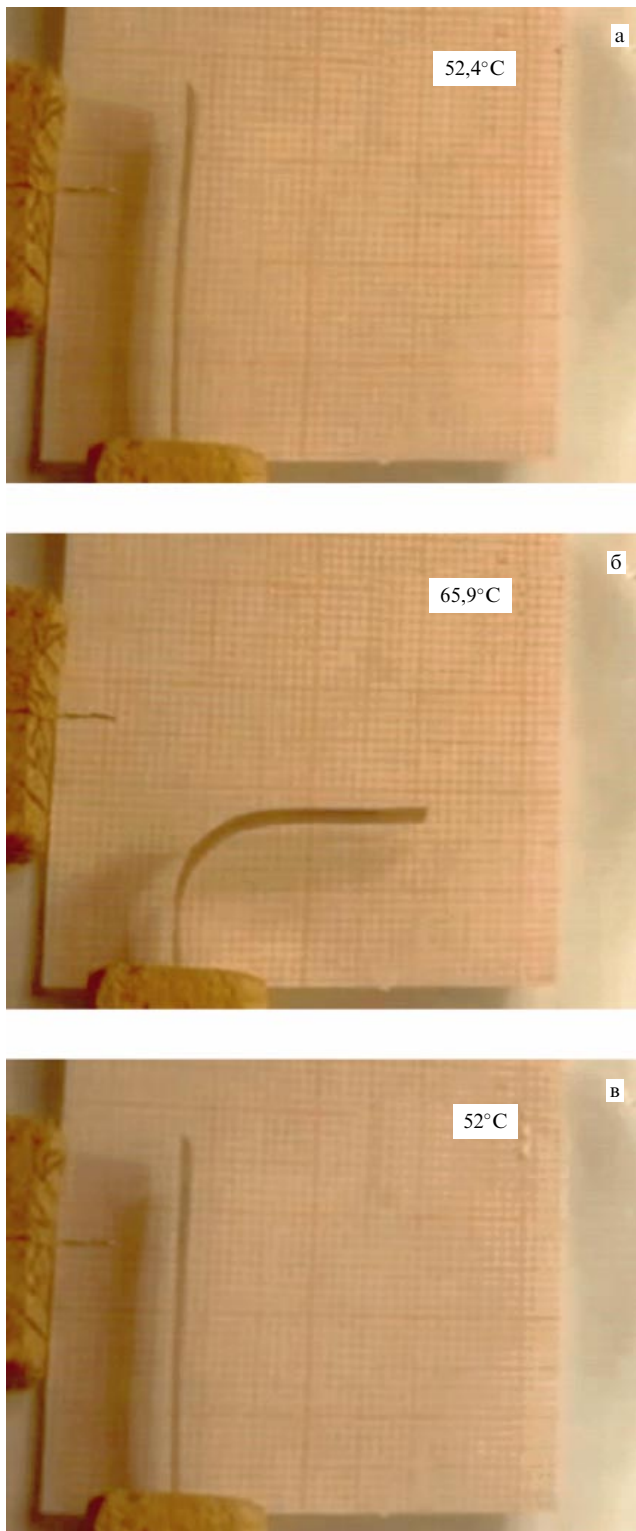


Рис. 6. Изменение формы биметаллического композита на основе сплава с эффектом памяти формы: (а) в низкотемпературной фазе; (б) при нагреве выше температуры мартенситного превращения; (в) при охлаждении в низкотемпературную фазу.

стерства экономического развития Челябинской области.

Список литературы

1. Ullakko K et al. *Appl. Phys. Lett.* **69** 1966 (1996)
2. Васильев А Н и др. *УФН* **173** 577 (2003)

3. Fradkin M A *Phys. Rev. B* **50** 16326 (1994)
4. Изюмов Ю А, Сыромятников В Н *Фазовые переходы и симметрия кристаллов* (М.: Наука, 1984)
5. Krumhansl J A, Gooding R J *Phys. Rev. B* **39** 3047 (1989)
6. Gooding R J, Krumhansl J A *Phys. Rev. B* **38** 1695 (1988)
7. Бучельников В Д и др. *ЖЭТФ* **119** 1166 (2001)
8. Buchelnikov V D et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **290–291** 854 (2005)
9. Tickle R, James R D J. *J. Magn. Magn. Mater.* **195** 627 (1999)
10. Shanina B D et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **237** 309 (2001)
11. Buchelnikov V et al. *Int. J. Appl. Electromagn. Mech.* **12** 19 (2000)
12. Бучельников В Д и др. *ЖЭТФ* **119** 1166 (2001)
13. Zayak A T, Buchelnikov V D, Entel P *Phase Trans.* **75** 243 (2002)
14. Khovaylo V V et al. *Phys. Rev. B* **72** 224408 (2005)
15. Vasil'ev A N et al. *Phys. Rev. B* **59** 1113 (1999)
16. Khovailo V V et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **13** 9655 (2001)
17. Buchelnikov V D, Khovailo V V, Takagi T J. *J. Magn. Magn. Mater.* **300** e459 (2006)
18. Chernenko V A *Scripta Mater.* **40** 523 (1999)
19. Webster P J et al. *Philos. Mag. B* **49** 295 (1984)
20. Watson R E, Weinert M, in *Solid State Physics* Vol. 56 (Eds H Ehrenreich, F Spaepen) (New York: Academic Press, 2001) p. 1
21. Lanska N et al. *J. Appl. Phys.* **95** 8074 (2004)
22. Jiang C et al. *Acta Mater.* **52** 2779 (2004)
23. Oikawa K et al. *Mater. Trans.* **42** 2472 (2001)
24. Oikawa K et al. *Appl. Phys. Lett.* **79** 3290 (2001)
25. Oikawa K et al. *Appl. Phys. Lett.* **81** 5201 (2002)
26. Oikawa K et al. *Mater. Trans.* **43** 2360 (2002)
27. Sutou Y et al. *Appl. Phys. Lett.* **85** 4358 (2004)
28. Krenke T et al. *Phys. Rev. B* **72** 014412 (2005)
29. MacLaren J M J. *Appl. Phys.* **91** 7801 (2002)
30. Enkovaara J et al. *Phys. Rev. B* **67** 212405 (2003)
31. Khovailo V V et al. *Phys. Rev. B* **70** 174413 (2004)
32. Li J Q et al. *Solid State Commun.* **126** 323 (2003)
33. Murakami Y et al. *Appl. Phys. Lett.* **82** 3695 (2003)
34. Oikawa K et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276** 2043 (2004)
35. Sutou Y et al. *Appl. Phys. Lett.* **84** 1275 (2004)
36. Zheng H X et al. *J. Alloys Comp.* **385** 144 (2004)
37. Zheludev A et al. *Phys. Rev. B* **54** 15045 (1996)
38. Великохатный О И, Наумов И И *ФТТ* **41** 684 (1999)
39. Гусев А И, Ремпель А А *Нанокристаллические материалы* (М.: Физматлит, 2000)
40. Имашев Р Н и др. *Докл. РАН* **400** 333 (2005)
41. Imashev R N et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **17** 2129 (2005)
42. Имашев Р Н и др. *ФТТ* **47** 536 (2005)
43. Шарипов И З, Мулюков Р Р, Мулюков Х Я *ФММ* **95** (1) 47 (2003)
44. Kim K W et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276** 1176 (2004)
45. Kim K W et al. *J. Korean Phys. Soc.* **45** 28 (2004)
46. Кривоглаз М А, Садовский В Д *ФММ* **18** 502 (1964)
47. Cherechukin A A et al. *Phys. Lett. A* **291** 175 (2001)
48. Дикштгейн И Е и др. *Письма в ЖЭТФ* **72** 536 (2000)
49. Takagi T et al. *Int. J. Appl. Electromagn. Mech.* **16** 173 (2002)
50. Kainuma R et al. *Nature* **439** 957 (2006)
51. Ullakko K J. *Mater. Eng. Perform.* **5** 405 (1996)
52. Murray S J et al. *Appl. Phys. Lett.* **77** 886 (2000)
53. Sozinov A et al. *Appl. Phys. Lett.* **80** 1746 (2002)
54. Marioni M A, O'Handley R C, Allen S M *Appl. Phys. Lett.* **83** 3966 (2003)
55. Gschneidner K A (Jr), Pecharsky V K, Tsokol A O *Rep. Prog. Phys.* **68** 1479 (2005)
56. Pareti L et al. *Eur. Phys. J. B* **32** 303 (2003)
57. Aliev A et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276** 2040 (2004)
58. Aliev A M et al., in *Proc. of the First IIR Intern. Conf. on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Montreux, Switzerland, 27–30 September 2005*, p. 135
59. Buchelnikov V D et al. *Int. J. Appl. Electromagn. Mech.* (in press)
60. Buchelnikov V D, Bosko S I J. *J. Magn. Magn. Mater.* **258–259** 497 (2003)
61. Bosko S I, Buchelnikov V D, Takagi T J. *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276** 2102 (2004)
62. Krenke T et al. *Nature Mater.* **4** 450 (2005)
63. AdaptaMat, <http://www.adaptamat.com/>
64. O'Handley R C, Ullakko K M, US Patent No. 5958154 (September 28, 1999)
65. Ullakko K M, US Patent No. 6157101 (December 5, 2000)
66. Kohl M et al. *Sensors Actuators A* **114** 445 (2004)