

Решеточная неустойчивость соединения Ni_2MnGa

© В.В. Кокорин, В.А. Черненко, Д. Понс*, К. Сегуи*, Э. Цезари*

Институт магнетизма Академии наук Украины,
252680 Киев, Украина

*University de les Illes Balears,
E-07071 Palma de Mallorca, Spain

(Поступила в Редакцию 18 апреля 1996 г.
В окончательной редакции 22 октября 1996 г.)

В интервале температур, предшествующих мартенситному превращению, в соединении Ni_2MnGa обнаружены аномалии температурных зависимостей физических свойств, что связывается с конденсацией фононной моды TA_2 при $T = T_I > T_m$ (T_m — температура мартенситного перехода).

Концепция конденсации мягкой моды в колебательном спектре кристаллов широко используется при обсуждении причин структурных фазовых переходов в диэлектриках (см., например, [1]). Однако в металлических системах ранее были неизвестны случаи, когда частота моды $\omega = 0$ при конечном значении волнового вектора $|\mathbf{q}| \neq 0$. Поэтому обнаружение существенного смягчения фононной моды в соединении Ni_2MnGa вызывает интерес в связи с выяснением природы мартенситного превращения.

Наличие мягкой фононной моды TA_2 (с волновым вектором $\mathbf{q} \parallel \langle 110 \rangle$ и вектором поляризации $\mathbf{e} \parallel \langle 110 \rangle$) в соединении Ni_2MnGa впервые было отмечено в [2]. Впоследствии методом неупругого рассеяния нейтронов были получены дисперсионные кривые $\omega(\mathbf{q})$ [3], при этом показано, что на кривой $\omega(\mathbf{q})$ для моды $TA_2[\eta\eta 0]$ существует заметный минимум для $\eta_0 = 0.33$. Следует заметить, что Ni_2MnGa имеет решетку типа $L2_1$ с параметром $a = 5.82 \text{ \AA}$. При рентгеновском исследовании из-за малого различия атомных факторов рассеяния компонент эта структура может рассматриваться как объемноцентрированная кубическая с параметром решетки $a_0 = 2.91 \text{ \AA}$. В этом случае, учитывая вышеприведенное различие $\eta_0 = 1/3$; $2\pi/a = (1/6)2\pi/a_0$. Поэтому на рентгенограммах дополнительные диффузные максимумы расположены вдоль направлений типа $\langle 110 \rangle$ и удалены от основных рефлексов на величину 0.165τ (τ — модуль вектора обратной решетки, соединяющий ближайшие узлы вдоль $\langle 110 \rangle$). Этим максимумам соответствует значение волнового вектора с минимальной ω [3]. При охлаждении максимумы существенно увеличивают свою интенсивность [2]. В то же время увеличение высоты максимумов сопровождается уменьшением ω для рассматриваемого типа фононов [3].

Наблюдение существенного смягчения фононной моды TA_2 решетки высокотемпературной фазы позволяет считать, что в температурном интервале, где заметно меняется ω , возможны аномалии физических свойств. Несмотря на то что ω , согласно [3], не достигает нулевого значения, существует возможность конденсации мягкой моды TA_2 , осуществляющейся как

фазовый переход первого рода. Так, величины частот поверхностных фононов всегда меньше по сравнению со значениями ω , определенными в объеме. Поэтому свободная поверхность является предпочтительным местом для зарождения центров новой фазы [4]; в данном случае в качестве такой фазы могут выступать области решетки, где смещения атомов, связанные с модой TA_2 , являются замороженными.

Поэтому целью данной работы является изучение структуры и свойств соединения Ni_2MnGa в температурном интервале, где ω моды TA_2 приобретает минимальное значение.

В качестве объекта исследования были выбраны монокристаллы этого соединения, причем содержание компонент было близким к тому, которое использовалось в [2,3] ($Ni-26.6 \text{ at.}\% \text{ Mn}-24.2 \text{ at.}\% \text{ Ga}$). Изучались температурные зависимости удлинения, упругого модуля и внутреннего трения. Проводились низкотемпературные электронно-микроскопические исследования. Кроме того, использовались поликристаллические образцы с составом $Ni-25.7 \text{ at.}\% \text{ Mn}-26.7 \text{ at.}\% \text{ Ga}$, в котором из-за резкой зависимости температуры мартенситного превращения T_m от концентрации $T_m < 4.2 \text{ K}$ (мартенситное превращение не было обнаружено при охлаждении до 4.2 K). На этих образцах изучалось температурное поведение упругого модуля.

На рис. 1 представлена температурная зависимость коэффициента термического расширения β монокри-

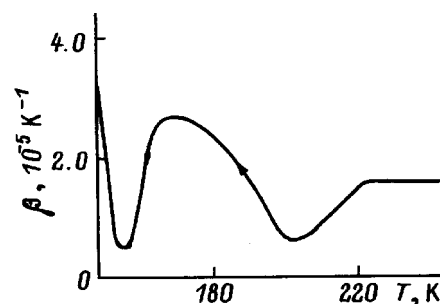


Рис. 1. Температурные аномалии коэффициента термического расширения.

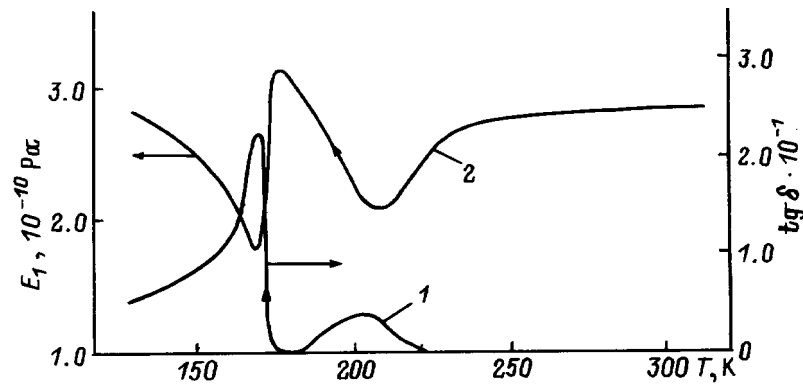


Рис. 2. Температурные зависимости внутреннего трения (1) и модуля упругости (2) при фазовых переходах в Ni_2MnGa .

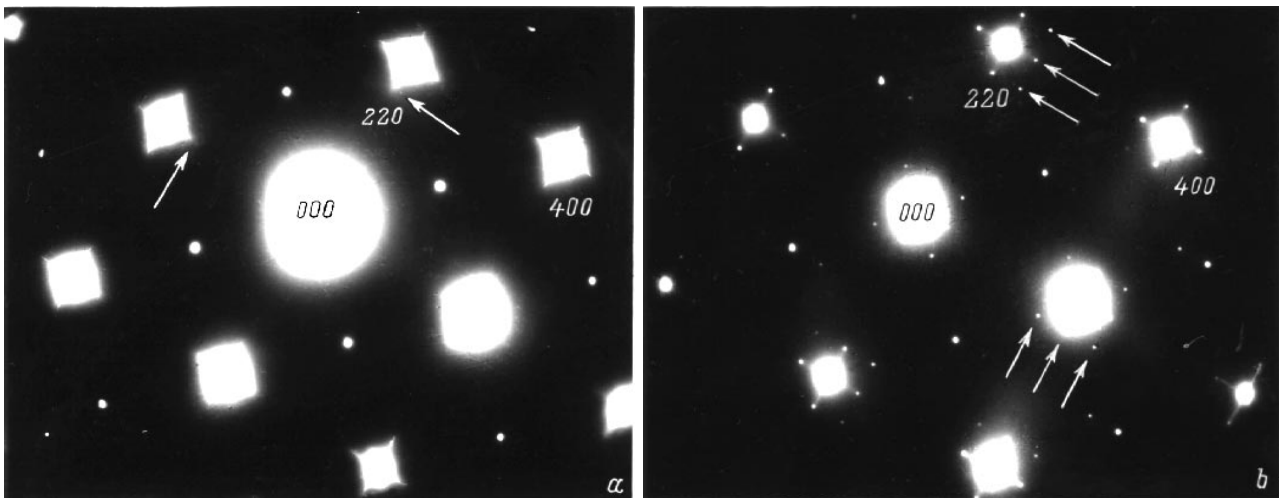


Рис. 3. Дифракционная картина рассеяния электронов при охлаждении. T (К): a — 300, b — 195.

стального образца. Можно видеть два минимума β при $T = T_I \approx 200$ К и при $T = T_m \approx 160$ К. Внутреннее трение ведет себя подобным образом (рис. 2): мартенситному превращению предшествует аномалия (максимум) при $T = T_I$. Величина, характеризующая упругие свойства образца, и внутреннее трение измерялись на установке, где исследуемый образец подвергался изгибным колебаниям (трехточечный изгиб) с частотой $\nu = 2$ Нз, деформация образца изменялась по закону $\varepsilon = \varepsilon_0 \exp i(2\pi\nu t + \delta)$, где δ — сдвиг фаз между нагрузкой и прогибом. Величина $\text{tg } \delta$ (внутреннее трение) представлена на рис. 2 (кривая 1). Кривая 2 (рис. 2) соответствует зависимости величины $E_1 = (\sigma_0/\varepsilon_0) \cos \delta$, где σ_0 — амплитудное значение соответствующего механического напряжения в образце.

Особенности вышперечисленных свойств наблюдаются как при охлаждении, так и при нагреве.

Изучались также распределения интенсивности диффузного рассеяния электронов монокристалла в температурном интервале 300–150 К, охватывающем температуры T_I и T_m .

Если при $T > T_I$ наблюдаются уже ранее описанные диффузные максимумы [2], то при $T_m < T < T_I$ они заменяются четкими острыми рефлексами (рис. 3), которые являются частью системы дополнительных отражений.

Можно видеть (рис. 3), что при охлаждении до $T < T_I$ сохраняется кубическая симметрия кристаллической решетки. Система дополнительных рефлексов (рис. 3, b) указывает на умножение исходной элементарной ячейки. По сравнению со структурой $L2_1$ параметр решетки при $T < T_I$ в 3 раза больше. Если при $T > T_I$ атомы исходной решетки колеблются относительно своих равновесных позиций, совпадающих с узлами решетки $L2_1$, то при $T < T_I$ эти равновесные позиции соответствуют исходной решетке, которая модулирована статическими волнами смещений, соответствующими моде $TA_2(\eta\eta 0)$ ($\eta_0 = 0.33$). Эволюция распределений диффузной интенсивности при изменении температуры может быть объяснена следующим образом. В высокотемпературной фазе при $T > T_I$ в результате присутствия мягкой моды TA_2 существуют динамические области, в которых

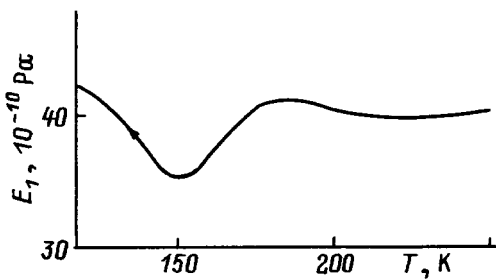


Рис. 4. Температурная зависимость модуля упругости для сплава, в котором отсутствует мартенситное превращение.

атомы смещены со своих равновесных позиций согласно заданным поляризации и волновому вектору указанного типа колебаний. По мере приближения к температуре T_I увеличиваются среднее время жизни и средний размер этих областей. Поэтому при охлаждении увеличивается интенсивность и уменьшается ширина диффузных максимумов, указанных стрелками на рис. 3,а. При $T = T_I$ реализуется фазовый переход, и время жизни указанных областей становятся бесконечно большими, что соответствует возникновению системы дополнительных рефлексов (рис. 3,б).

Зависимость среднеквадратичного смещения атомов от частоты описывается (для $\hbar\omega \ll kT$) выражением (см., например, [5])

$$|u_{\mathbf{q}}|^2 \approx \frac{kT}{NM\omega^2(\mathbf{q})},$$

где $|u_{\mathbf{q}}|^2$ — вклад в среднеквадратичное смещение атомов за счет фонона с волновым вектором \mathbf{q} и частотой ω , N — число атомов с массой M , k — постоянная Больцмана. Отсюда следует, что вклад колебаний с $\mathbf{q} \neq 0$ и $\omega \rightarrow 0$ будет доминирующим. Следовательно, при температурах, которым соответствует минимальное значение ω для моды TA_2 , будут увеличиваться амплитуды тепловых колебаний атомов, что, как известно, будет приводить к некоторому увеличению межатомных расстояний за счет ангармонизма. Как следствие наблюдается минимум β (рис. 1). С увеличением параметра решетки связано также уменьшение упругого модуля (кривая 2, на рис. 2).

Температурная зависимость внутреннего трения описывается кривой 1 с максимумами (рис. 2). Увеличение $\text{tg} \delta$ при $T = T_I$ может быть обусловлено появлением новых доменных границ при образовании низкотемпературной фазы с утроенным параметром решетки. Движение этих границ в поле переменных механических напряжений сопряжено с поглощением энергии, мерой которого и является δ . Природа этих границ в настоящее время неясна.

Характерно, что фаза, которая образуется при $T = T_I$, существует в сравнительно узком темпера-

турном интервале ($T_m < T < T_1$) и при дальнейшем охлаждении превращается в мартенситную фазу, что вызывает особенности свойств, представленные на рис. 1, 2, при $T = T_m$. Мартенситное превращение в данном случае приводит к образованию длиннопериодных кристаллических структур, что следует из результатов низкотемпературной электронной микроскопии.

Следует отметить, что для сплава с другим составом мартенситное превращение не наблюдается. В соответствии с рис. 4 обнаруживается минимум на температурной зависимости модуля упругости такого же вида, как и на рис. 2, но при меньшей температуре, что, по-видимому, указывает на то, что образование фазы с замороженными смещениями не обязательно сопровождается мартенситным превращением.

Таким образом, в соединении Ni_2MnGa обнаружено малоизученное для металлических систем явление — конденсация фононной моды TA_2 $\mathbf{q} \neq 0$, что выглядит как умножение элементарной ячейки исходной высокотемпературной фазы. Минимумы коэффициента термического расширения и упругого модуля при $T = T_I$ связаны с аномальным увеличением среднеквадратичных смещений атомов при температурах, при которых частота мягкой моды TA_2 аномально мала.

Список литературы

- [1] Р. Блинц, Б. Жекш. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Мир, М. (1975). 398 с.
- [2] G. Fritsch, V.V. Kokorin, A. Kempf. J. Phys. Cond. Matter. **6**, L107 (1994).
- [3] A. Zheludev, S.M. Shapiro, P. Wochner, A. Schwartz, M. Wall, L.E. Tanner. Phys. Rev. **B51**, 11310 (1995).
- [4] V.V. Kokorin. Phase Trans. **54**, 143 (1995).
- [5] J.A. Reissland. Physics Phonons. N.Y.-London (1973). 368 p.