

# ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ЗОННЫЙ ЭФФЕКТ ЯНА – ТЕЛЛЕРА В ПРОВОДЯЩЕМ ФЕРРОМАГНЕТИКЕ

А. Ф. Попков<sup>a,b\*</sup>, А. И. Попов<sup>b</sup>, А. В. Горячев<sup>a,b\*\*</sup>, В. Г. Шавров<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Научно-исследовательский институт физических проблем им. Ф. В. Лукина  
124460, Москва, Россия

<sup>b</sup> Московский институт электронной техники (технический университет)  
124498, Москва, Зеленоград, Россия

<sup>c</sup> Институт радиотехники и электроники Российской академии наук  
125009, Москва, Россия

Поступила в редакцию 26 декабря 2006 г.

Рассмотрена упрощенная модель зонного эффекта Яна – Теллера в проводящем ферромагнетике с двумя вырожденными подзонами с пиковой плотностью состояний коллективизированных электронов. Установлен немонотонный характер изменения температуры мартенситного перехода в узкозонном проводнике в зависимости от положения уровня Ферми вблизи пика энергетической плотности состояний узкой спиновой подзоны электронов. Проведен анализ зависимости температуры структурного фазового перехода мартенсит–аустенит в ферромагнетике от напряженности магнитного поля. На основе развитой теории и расчетных данных для электронной плотности состояний в  $Ni_2MnGa$  проделаны оценочные расчеты изменения температуры мартенситного перехода с магнитным полем  $\partial T_m / \partial H$ , показавшие его удовлетворительное согласие с экспериментальными данными для сплава Гейслера  $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Fe_yGa_{1-y}$ .

PACS: 71.10.-w, 71.70.Fk, 75.10.Lp, 75.80.+q

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время внимание исследователей привлекают структурные фазовые превращения в магнитных сплавах с памятью формы, таких как магнитные сплавы Гейслера  $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$  [1],  $Ni_{50}Al_xMn_{50-x}$  [2],  $Co_2NbSn$  [3] и др. Сплавы подобного типа обладают магнитной зависимостью структурных превращений [4], сопровождаемых деформацией, достигающей порядка десяти процентов, в связи с чем они очень перспективны, в частности, для приложений в микромеханике и микроэлектромеханических системах (МЭМС) [5]. Большое количество работ посвящено анализу структурных и магнитных фазовых переходов в подобных материалах (см., например, обзор [6] и цитируемую литературу). Имеется ряд работ, основанных на феноменологической теории структурных превращений [7], микроскопическом описании механизмов образования спонтанной деформации [8] и

численном моделировании электронных структур этих материалов [9].

Так, в работе [7] построены диаграммы фазовых переходов в сплаве Гейслера  $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$  при варьировании концентрации замещения  $x$  в области пересечения температур магнитного  $T_C$  и мартенситного  $T_M$  переходов. Теоретический анализ фазовых превращений при изменении температуры и концентрации проведен с использованием феноменологического подхода, основанного на разложении термодинамического потенциала по инвариантным комбинациям, составленным из компонент тензора упругих деформаций и компонент намагниченности с учетом эффекта магнитострикции и ангармонизма вплоть до членов четвертого порядка. Развитая в работе теория позволяет провести удовлетворительную подгонку поведения линий фазовых переходов, обосновать существование линии перехода первого рода между мартенситной и аустенитной фазами, объяснить полевое возрастание критической температуры. Недостатком феноменологического подхода яв-

\*E-mail: popkov@nonlin.msk.ru

\*\*E-mail: gorinich@dinfor.ru

ляется отсутствие конкретного механизма структурной неустойчивости, необходимость введения большого количества феноменологических подгоночных параметров и ограничение теории малыми значениями параметров порядка.

Численные расчеты электронной структуры и спектров сплава  $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$  показали наличие пика в плотности состояний вблизи уровня Ферми в электронном спектре  $d$ -электронов и его существенную роль в структурном переходе [3], что говорит в пользу зонного эффекта Яна–Теллера в этих сплавах. Расчет структуры металлов, основанный на прямом численном расчете зонной структуры, дает неплохое представление о вкладе различных подзон в общую энергию ферромагнитного металла и хорошее согласие расчетных [9,10] и наблюдаемых [11] параметров решетки при низких температурах. Однако при изучении температурных особенностей структурных превращений, в частности, в случае высоких температур, подобный метод вызывает большие затруднения.

В связи со сказанным большую актуальность приобретает разработка упрощенных моделей зонного механизма формирования структурных искажений и магнитного упорядочения, основанных на самосогласованном расчете упругих деформаций и намагниченности. Ранее для объяснения структурных мартенсит-аустенитных превращений предлагался ян-теллеровский механизм перехода, обсуждавшийся применительно к сверхпроводящим сплавам A15, в которых имеется вырождение нескольких  $d$ -подзон [8,12]. В этом механизме физическая причина структурного перехода обусловлена понижением свободной энергии металла, возникающим из-за смещения пиковой плотности состояний вблизи краев  $d$ -зон при изменении параметра решетки. Указанный механизм смещения пиковой плотности состояний выглядит весьма привлекательным для объяснения структурных превращений, так как позволяет получить разумную величину спонтанной деформации, согласующуюся с наблюдаемой в эксперименте для целого ряда сплавов [11].

В работе [13] достаточно детально исследован зонный эффект Яна–Теллера в изотропном ферромагнетике с двумя вырожденными зонами в модели Хаббарда и построена диаграмма фазовых состояний при изменении параметров ян-теллеровского и обменного взаимодействий. Рассмотренный зонный эффект Яна–Теллера и коллективизированный магнетизм Стонера в проводящем магнетике по своему физическому механизму возникновения имеют до-

статочно глубокое сходство. Оба явления обусловлены снятием вырождения подзон в эффективном поле, связанном с параметром упорядочения. В одном случае эффективное поле пропорционально деформационному искажению кристалла, а во втором — соответствует полю обменного происхождения, действующему на спины коллективизированных электронов. В дальнейшем в рамках подобной модели проводилось изучение влияния зонного эффекта Яна–Теллера на упругие модули кристалла [14] и анализировалось воздействие температурного изменения намагниченности на спонтанную деформацию [15].

Следует заметить, что применительно к сплавам Гейслера [3] затруднительно использовать модель зонного эффекта Яна–Теллера в изотропном ферромагнетике, рассмотренную, например в работах [13–15], по нескольким причинам. Во-первых, она не может объяснить сосуществование ферромагнетизма и мартенситной (деформированной) структурной фазы, что противоречит эксперименту. Кроме того, в сплавах Гейслера фазовый переход из кубической фазы (аустенит) в тетрагональную (мартенсит) является фазовым переходом первого рода с достаточно большим температурным гистерезисом. В модели [13] разложение термодинамического потенциала по параметру упругих искажений содержит только четные их степени, так что переход первого рода при этом возможен только если коэффициент при четвертой степени разложения отрицателен. Последний случай соответствует условиям, когда уровень Ферми проходит вблизи минимума в плотности состояний, в то время как численные расчеты [3] показывают, что за структурные искажения в этих сплавах отвечает прохождение уровня Ферми через максимум в одной из подзон. Ниже будет показано, что устранить подобное противоречие можно введя в рассмотрение упругий ангармонизм третьего порядка, допускаемый симметрией кристалла (см. также [7]).

В настоящей работе развивается упрощенная модель структурных искажений в проводящем магнетике с двукратным вырождением  $d$ -зоны проводимости с учетом ангармонизма третьего порядка. Несмотря на простоту модели, она дает возможность качественного предсказания изменения температуры мартенситного перехода в магнитном кристалле под действием внешнего магнитного поля вплоть до очень высоких его значений и позволяет связать это явление с изменением плотности состояний, вызванным смещением химического потенциала в магнитном поле.

## 2. МОДЕЛЬНЫЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Структурные превращения в интересующих нас материалах определяются главным образом особенностями строения их  $d$ -зон проводимости. В высокосимметричной (кубической) фазе эти зоны являются орбитально дважды вырожденными. Данное обстоятельство обусловлено тем, что в кристаллическом поле высокой симметрии орбитальное состояние  $d$ -электрона расщепляется на триплетное  $t_{2g}$ -состояние и на дважды вырожденное  $e_g$ -состояние. Состояния  $t_{2g}$  являются в достаточной мере локализованными, в то время как  $e_g$ -состояния формируют орбитально дважды вырожденную  $d$ -зону проводимости. Полная свободная энергия проводящего магнетика с двумя вырожденными подзонами должна включать в себя энергию свободных электронов с учетом зонного взаимодействия Яна–Теллера и магнитную часть. Согласно статистической теории [16] вклад в свободную энергию электронов проводимости металла в общем виде можно записать следующим образом:

$$F = \sum_{k,l,\sigma} \left\{ -k_B T \ln \left[ 1 + \exp \left( \frac{\mu - \varepsilon_{k,l,\sigma}(k)}{k_B T} \right) \right] + \mu n_{k,l,\sigma} \right\} + F_0, \quad (1)$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $k$  — волновое число электронов,  $l, \sigma$  — соответственно орбитальное и спиновое квантовые числа подзоны ( $l = 1, 2; \sigma = \pm 1$ ),  $\mu$  — химический потенциал электронов,  $n_{k,l,\sigma}$  — число электронов в состоянии с энергией  $\varepsilon_{k,l,\sigma}(k)$ ,  $F_0$  — дополнительный вклад в энергию кристалла, который может быть связан с упругими свойствами решетки, обменными и корреляционными взаимодействиями электронов. В непрерывном пределе при переходе от суммирования к интегрированию по волновым числам

$$\sum_{k,l,\sigma} \rightarrow \int_0^\infty \frac{k^2 dk}{2\pi^2},$$

для записи термодинамического потенциала удобно перейти к интегралу по энергии, введя плотность состояний

$$\rho_i(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(\varepsilon - \varepsilon_i(k)) \frac{k^2 dk}{2\pi^2}, \quad (2)$$

где  $i = \{l, \sigma\}$  нумерует соответствующую энергетическую подзону в металле. Тогда

$$F = \sum_i \left\{ \int_0^{+\infty} -k_B T \ln \left[ 1 + \exp \left( \frac{\mu - \varepsilon}{k_B T} \right) \right] \times \rho_i(\varepsilon) d\varepsilon + \mu N_i \right\} + F_0, \quad (3)$$

где  $N_i$  — число электронов в  $i$ -й подзоне. Все особенности электронного спектра в этом случае определяются зависимостью плотности состояний энергетических зон от энергии  $\rho_i(\varepsilon)$ , а вклад в свободную энергию от локализованных электронов учитывается в энергии  $F_0$ .

Согласно прямым расчетам электронного спектра в сплавах Гейслера  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  и  $\text{Co}_2\text{NbSn}$  [3] определяющим механизмом в эффекте Яна–Теллера является расщепление пиковой плотности состояний в одной из спиновых подзон  $d$ -электронов соответственно никеля либо ниобия, связанное с тетрагональным искажением кубической решетки. Электроны остальных подзон (включая  $s$ - и  $p$ -электроны) оказывают слабое воздействие на зонный эффект Яна–Теллера. Тем не менее они вносят существенный вклад в упругую, магнитоупругую и магнитную части свободной энергии. Поэтому мы разграничим свободную энергию на две части, одна из которых связана с эффектом Яна–Теллера, а другая определяет упругое и магнитное состояние кристалла. При выводе первой части термодинамического потенциала можно использовались следующие соображения. В соответствии с теорией зонного эффекта Яна–Теллера [13] будем считать, что при учете электрон-фононного взаимодействия энергия каждой вырожденной спиновой подзоны энергетического спектра  $d$ -электронов перенормируется вследствие деформационного искажения кристаллического поля в соответствии с формулой

$$\varepsilon_{l\sigma} = \varepsilon_\sigma(k(\varepsilon)) + (-1)^l G e,$$

где  $e$  — актуальная в эффекте Яна–Теллера компонента тензора упругих деформаций, характеризующая искажение решетки,  $G$  — параметр ян-теллеровского взаимодействия. В частности, для кубических кристаллов с пространственной группой симметрии  $O_h^5(F_{m\bar{3}m})$ , как у сплавов Гейслера  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  и  $\text{Co}_2\text{NbSn}$ , она равна

$$e = \frac{1}{\sqrt{6}} (2e_{zz} - e_{xx} - e_{yy}),$$

где принято, что оси  $x, y, z$  совпадают с главными кристаллографическими направлениями кристалла.

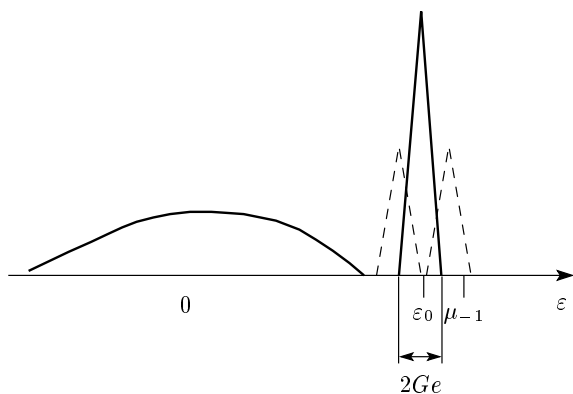


Рис. 1. Модельная схема расщепления вырожденной спиновой подзоны минорных *d*-электронов в эффекте Яна–Теллера для сплава Гейслера Ni<sub>2</sub>MnGa

Кроме того, каждая спиновая подзона в магнитном поле также имеет энергетический сдвиг, связанный с наличием зеемановского и обменного взаимодействий, и в приближении молекулярного поля ее спектр имеет вид

$$\varepsilon_\sigma = \varepsilon_0(k) + \sigma\mu_B(\lambda M + H), \quad (4)$$

где  $\lambda$  — параметр обменного взаимодействия,  $M$  — намагниченность,  $H$  — внешнее магнитное поле,  $\mu_B$  — магнетон Бора ( $\sigma = \pm 1$  — спиновое число). Отсюда следует, что плотность состояний также перенормируется и выражается через невозмущенную следующим образом:

$$\rho_\sigma(\varepsilon) = \rho_0(\varepsilon - (-1)^l G e - \sigma_S \mu_B(\lambda M + H)). \quad (5)$$

Здесь следует заметить, что из-за обменных и корреляционных кулоновских взаимодействий плотность состояний в спиновых подзонах  $\rho_\sigma(\varepsilon)$  может существенно измениться и по своей форме благодаря межзонным перебросам. Это показывают, в частности, расчеты, проведенные в рамках модели Хаббарда для двухзонного проводника [13] и прямые численные расчеты электронных спектров многокомпонентных сплавов Гейслера с памятью формы [3]. Мы учтем этот факт, а также результаты прямых численных расчетов электронного спектра в сплавах типа Ni<sub>2-x</sub>Mn<sub>1+x</sub>Ga в том, что ограничимся приближением жестких зон только для актуальной в зонном эффекте Яна–Теллера спиновой *d*-подзоне, выделяя ее вклад из остальных для рассмотрения интересующего нас мартенситного перехода, реализующегося вдали от температуры Кюри.

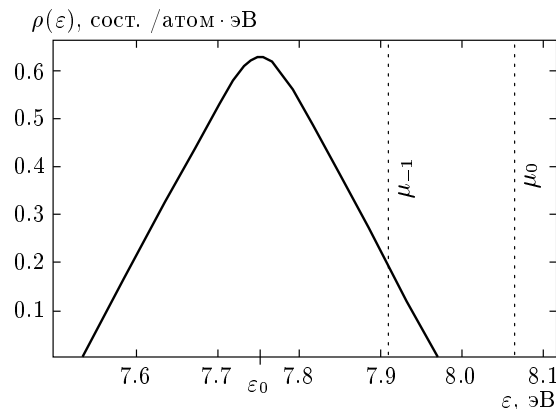


Рис. 2. Пример пиковой плотности состояний электронов для параметров сплава Ni<sub>2</sub>MnGa [3]. Химический потенциал спиновой подзоны минорных электронов расположен на краю пика плотности энергетического распределения

Из сказанного следует, что при интегрировании по энергии в интегральном представлении свободной энергии возникнет соответствующий энергетический сдвиг (см. рис. 1). В результате интегрирования этот сдвиг эквивалентен парциальному изменению химического потенциала (см. рис. 2). В итоге можно получить следующее выражение для термодинамического потенциала, в котором отдельно выделен актуальный в зонном эффекте Яна–Теллера вклад от вырожденных зон, а вклад остальных зон отнесен к слагаемому  $F_0$ :

$$F(e, M) = \sum_{\alpha, \sigma = \pm 1} \left\{ -k_B T \int_0^{+\infty} \ln \left[ 1 + \exp \left( \frac{\mu_\sigma - \varepsilon}{k_B T} \right) \right] \times \right. \\ \left. \times \rho_0(\varepsilon - (-1)^l G e) d\varepsilon + \mu_\sigma N_\sigma \right\} + F_0, \quad (6)$$

где  $\mu_\sigma = \mu + \sigma\mu_B(\lambda M + H)$  — эффективный (парциальный) химический потенциал электронов в соответствующей спиновой *d*-подзоне. Если положить

$$F_0 = -\frac{\lambda}{2} M^2 - M H, \quad N_\sigma = N + \sigma \frac{M}{\mu_B},$$

то представленный термодинамический потенциал в отсутствие зонного эффекта Яна–Теллера (при  $G = 0$ ) переходит в термодинамический потенциал ферромагнетика, описываемого стонеровской моделью коллективизированных электронов с двумя подзонами в приближении молекулярного поля [17], а

при его наличии ( $G \neq 0$ ) согласуется с термодинамическим потенциалом работы [13].

В дальнейшем будем предполагать, что температура магнитного перехода  $T_c$  существенно выше температуры интересующего нас мартенситного перехода  $T_m$  и на этом основании будем считать, что магнитная часть потенциала несущественна для дальнейших рассуждений. В связи со сказанным выделим в термодинамическом потенциале вклад упругих натяжений  $F_0^e$  отдельно и представим  $F_0 = F_0^e + F_0^M$ , полагая

$$F_0^e = \frac{C_2}{2}e^2 + \frac{C_3}{3}e^3 + \frac{C_4}{4}e^4, \quad (7)$$

где  $C_i$  ( $i = 2, 3, 4$ ) — упругие модули, а  $F_0^M$  — оставшая часть потенциала, зависящая от намагниченности. Выражение (7) следует из общего вида разложения термодинамического потенциала кубического кристалла по компонентам тензора упругих деформаций, полученного в работе [7] с учетом симметрии для пространственной группы  $O_h^5(F_{m\bar{3}m})$ . При этом в разложении (7) удержана только одна актуальная для структурного перехода мода, а именно

$$e = \frac{1}{\sqrt{6}}(2e_{zz} - e_{xx} - e_{yy}).$$

Невозмущенная плотность состояний  $\rho_0(\varepsilon)$  может задаваться модельно как узкий пик состояний на широкой зоне вблизи  $\varepsilon = \varepsilon_0$ , как показано на рис. 1 и 2. Анализ зонного эффекта Яна–Теллера, проведенный ранее в ряде работ [13, 14] показывает, что широкие участки с плавным изменением плотности состояний в зоне вносят слабый вклад в ян-теллеровское энергетическое расщепление, поэтому ключевым моментом рассматриваемого механизма влияния поля на зонный эффект Яна–Теллера является близость уровня Ферми к одному из расщепляемых пиков плотности состояний. Рассмотрим этот механизм подробнее.

### 3. ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СТРУКТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ФЕРРОМАГНИТНОМ МЕТАЛЛЕ

Перепишем парциальный вклад в свободную энергию, обусловленный электронами проводимости одной из вырожденных подзон в виде

$$F_{l\sigma} = -kT \int_0^\infty \ln \left[ 1 + \exp \left( \frac{\mu_\sigma - \varepsilon}{kT} \right) \right] \times \\ \times \rho_l(\varepsilon) d\varepsilon + N_\sigma \mu_\sigma = \\ = - \int_0^\infty \frac{\Theta_l(\varepsilon)}{1 + \exp \left( \frac{\varepsilon - \mu_{\sigma s}}{kT} \right)} d\varepsilon + N_\sigma \mu_\sigma, \quad (8)$$

где

$$\Theta_l(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon \rho_l(\tilde{\varepsilon}) d\tilde{\varepsilon}$$

— первообразная плотности состояний. При достаточно низких температурах, когда  $kT \ll \mu$ , этот интеграл можно представить в виде разложения по температуре, используя подстановку  $z = (\varepsilon - \mu)/kT$  (см. [16]). В результате получим

$$F_{l\sigma} = - \left[ \mu_\sigma \int_0^{\mu_\sigma} \rho_l(\varepsilon) d\varepsilon - \int_0^{\mu_\sigma} \varepsilon \rho_l(\varepsilon) d\varepsilon + \right. \\ \left. + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \rho_l(\mu_\sigma) + \dots \right] + N \mu_\sigma, \quad (9)$$

где  $\rho_l = \rho_0(\varepsilon + g_l)$ ,  $g_l = \pm G\varepsilon$ ,  $|g_l| \ll \mu$ . После замены переменных  $\varepsilon = \varepsilon + g_l$  в функционале (2) и учета пикового характера плотности состояний вдали от нулевой энергии найдем, что

$$F_{l\sigma} = - \left[ (\mu_\sigma + g_l) \int_{g_l}^{\mu_\sigma + g_l} \rho_0(\varepsilon) d\varepsilon - \int_{g_l}^{\mu_\sigma + g_l} \varepsilon \rho_0(\varepsilon) d\varepsilon + \right. \\ \left. + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \rho_0(\mu_\sigma + g_l) + \dots \right] + N \mu_\sigma \approx \\ \approx F_\sigma - \frac{g_l^2}{2} \rho_0(\mu_\sigma) - \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \rho_0''(\mu_\sigma) \frac{g_l^2}{2} \dots + \\ + N \mu_\sigma, \quad (10)$$

где опущены члены разложения нечетных степеней в связи с тем, что при суммировании по подзонам они взаимно сократятся, и введено обозначение

$$F_\sigma = -\mu_\sigma \int_0^{\mu_\sigma} \rho_0(\varepsilon) d\varepsilon + \\ + \int_0^{\mu_\sigma} \varepsilon \rho_0(\varepsilon) d\varepsilon - \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \rho_0(\mu_\sigma) + \dots \quad (11)$$

Условие определения химического потенциала  $\partial F_{i\sigma} / \partial \mu_\sigma + N_\sigma = 0$  дает

$$N_\sigma - \int_0^{\mu_\sigma} \rho_0(\varepsilon) d\varepsilon - \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \rho'_0(\mu_\sigma) - \frac{g_i^2}{2} \rho'_0(\mu_\sigma) + \dots = 0. \quad (12)$$

Положим  $\mu_\sigma = \tilde{\mu}_\sigma + \delta\mu_\sigma$ , где  $\tilde{\mu}_\sigma$  удовлетворяет невозмущенному условию

$$N_\sigma - \int_0^{\tilde{\mu}_\sigma} \rho_0(\varepsilon) d\varepsilon = 0.$$

Тогда

$$\delta\tilde{\mu}_\sigma \approx -\frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{\rho'_0(\tilde{\mu}_\sigma)}{\rho_0(\tilde{\mu}_\sigma)} - \frac{g_i^2}{2} \frac{\rho'_0(\tilde{\mu}_\sigma)}{\rho_0(\tilde{\mu}_\sigma)} \dots \quad (13)$$

После подстановки в (10) получаем

$$F_{l\sigma} \approx -\frac{g_i^2}{2} \rho_0(\tilde{\mu}_\sigma) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left( 2 \frac{\rho'_0(\tilde{\mu}_\sigma)^2}{\rho_0(\tilde{\mu}_\sigma)} - \rho''_0(\tilde{\mu}_\sigma) \right) \frac{g_i^2}{2}. \quad (14)$$

С учетом найденного выражения общий термодинамический потенциал принимает вид

$$F = \alpha(T^2 - T_m^2) \frac{e^2}{2} + \frac{C_3}{3} e^3 + \frac{\tilde{C}_4}{4} e^4 + F_0(M), \quad (15)$$

где

$$\alpha = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 G^2 \left( 2 \frac{\rho'_0(\tilde{\mu}_{+1})^2}{\rho_0(\tilde{\mu}_{+1})} - \rho''_0(\tilde{\mu}_{+1}) + 2 \frac{\rho'_0(\tilde{\mu}_{-1})^2}{\rho_0(\tilde{\mu}_{-1})} - \rho''_0(\tilde{\mu}_{-1}) \right),$$

$$T_m^2 = \frac{2(\rho_0(\tilde{\mu}_{+1}) + \rho_0(\tilde{\mu}_{-1})) G^2 - C_2}{\frac{\pi^2}{3} k_B^2 G^2 \left( 2 \frac{\rho'_0(\tilde{\mu}_{+1})^2}{\rho_0(\tilde{\mu}_{+1})} - \rho''_0(\tilde{\mu}_{+1}) + 2 \frac{\rho'_0(\tilde{\mu}_{-1})^2}{\rho_0(\tilde{\mu}_{-1})} - \rho''_0(\tilde{\mu}_{-1}) \right)}, \quad (16)$$

$\tilde{C}_4(T)$  — перенормированный благодаря зонному эффекту Яна–Теллера модуль упругости с учетом результата [13].

В дальнейшем будем считать, что в окрестности структурного перехода перенормированный модуль упругости четвертого порядка положителен, т. е.  $\tilde{C}_4(T) > 0$ . Температурное поведение термодинамического потенциала (15) определяет картину фазовых превращений. Устойчивые равновесные значения деформации определяются условиями

$$\frac{\partial F}{\partial e} = 0, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial e^2} \geq 0. \quad (17)$$

Их анализ показывает, что в области температур  $T > T_m$  устойчива аустенитная фаза, в которой деформационное искажение отсутствует, т. е.  $e = 0$ . А в области температур

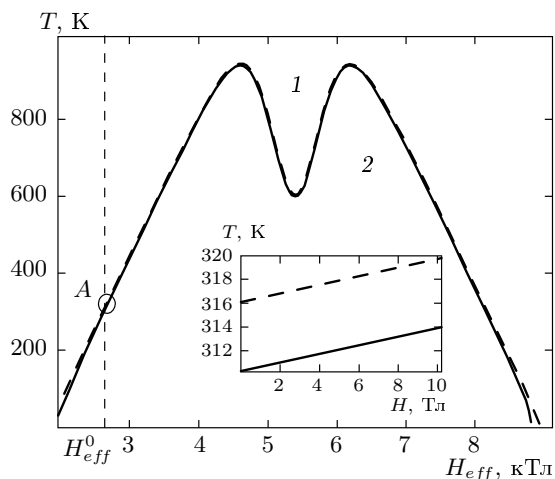
$$T < T'_m = \sqrt{T_m^2 + \frac{C_3^2}{4\tilde{C}_4\alpha}} \quad (18)$$

скачком возникает спонтанное деформационное искажение

$$|e| = \frac{C_3 + \sqrt{C_3^2 + 4\tilde{C}_4\alpha(T_m^2 - T^2)}}{2\tilde{C}_4}. \quad (19)$$

Таким образом, возникает фазовый переход первого рода с линиями потери устойчивости

$T_m(M, H)$  и  $T'_m(M, H)$ , зависящими от магнитного поля в соответствии с формулой (16), в которой  $\tilde{\mu}_{\pm 1} = \tilde{\mu}_0 \pm H_{eff} \mu_B$ , где  $H_{eff} = \lambda M + H$ . Из формулы (16), в частности, видно, что для возникновения фазового перехода плотность состояний на уровне Ферми должна превышать критическую величину  $\rho_0(\tilde{\mu}_{+1}) + \rho_0(\tilde{\mu}_{-1}) > C_2/2G^2$ . В точке фазового перехода  $T_m(M, H)$  перенормированный модуль упругости  $\tilde{C}_2 = \alpha(T^2 - T_m^2)$  обращается в нуль. Изменение температуры мартенситного перехода при отходе от максимальной плотности состояний зависит от остроты пика плотности энергетических состояний. При постоянной кривизне плотности состояний вблизи максимума ее падение приводит к уменьшению температуры перехода, когда химический потенциал отходит от центра пика  $\rho_0(\tilde{\mu}_0 = \varepsilon_0)$ . Если пик достаточно острый и вторая производная по энергии  $\rho''_0(\varepsilon)$  убывает очень быстро, то изменение температуры немонотонное:  $T_m(M, H)$  имеет провал внутри глобального максимума. Предположим, что обменное расщепление  $\Delta E_{ex} = \lambda M \mu_B$  сравнимо с шириной пика плотности состояний и при этом среднее значение химического потенциала  $\tilde{\mu}_0 = 1/2(\tilde{\mu}_{+1} + \tilde{\mu}_{-1})$  лежит на краю этого пика (например, справа от него, как показано на рис. 2 для сплава Ni<sub>2</sub>MnGa). В случае изменения концентрации коллективизированных электронов в спла-



**Рис. 3.** Диаграмма фазовых превращений мартенсит–аустенит в сильном магнитном поле, рассчитанная на примере модельной пиковой плотности электронных состояний минорных *d*-электронов вблизи уровня Ферми, показанной на рис. 2: 1 – область устойчивости аустенитной (кубической) фазы, 2 – область устойчивости мартенситной (тетрагональной) фазы. Линия потери устойчивости аустенитной фазы  $T_m$  показана сплошной линией, а мартенситной  $T'_m$  – штриховой. На вставке в увеличенном масштабе показана полевая зависимость этих температур в окрестности точки *A*, которая соответствует подгоночному значению эффективного обменного поля  $H_{eff}^0 = \lambda M$  для сплава  $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Fe_yGa$  ( $x = 0.19, y = 0.04$ )

вах со сложным замещением таких, например, как  $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Fe_yGa_{1-y}$ , благодаря изменению обменного молекулярного поля  $H_{eff}$  будет происходить изменение химического потенциала и, следовательно, можно ожидать возникновение немонотонной зависимости температуры мартенситного перехода от  $H_{eff}$  (а значит и от температуры Кюри как в работе [7]). На рис. 3 приведен пример полевой зависимости температурных точек потери устойчивости при мартенситном переходе для  $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Fe_yGa$ , рассчитанной на основе формул (16) и (18) с использованием данных для электронного спектра сплава  $Ni_2MnGa$ , взятых из работы [3] (см. ниже). При приближении химического потенциала к пику плотности состояний температура структурного перехода мартенсит–аустенит сначала растет, затем появляется участок локального спада и роста, а при дальнейшем увеличении магнитного поля после прохождения пика плотности состояний должно наблюдаться глобальное уменьшение температуры перехо-

да. Области устойчивости низкотемпературной кубической (аустенитная фаза 1) и высокотемпературной тетрагональной (мартенситная фаза 2) фаз перекрываются, образуя область гистерезиса между линиями потери устойчивости  $T_m(H_{eff})$  и  $T'_m(H_{eff})$ , определяемыми формулами (16) и (18). Масштаб полевого изменения температуры фазового превращения связан с величиной обменного расщепления и шириной пика плотности состояний.

Продедаем теперь некоторые численные оценки. Согласно расчетам электронных спектров в  $Ni_2MnGa$  [3], тетрагональное искажение сопровождается расщеплением пика в плотности состояний одной из спиновых подзон Ni с химическим потенциалом  $\mu_0$ , находящимся на правом краю этого пика (т. е. выше по энергии). Вклад остальных подзон меняется несущественно. Поэтому будем исходить из следующего выражения для температуры мартенситного структурного перехода:

$$T_m^2 \approx \frac{1 - C_2/2\rho_0(\tilde{\mu}_{-1})G^2}{\frac{\pi^2}{6}k_B^2 \left( 2\frac{\rho'_0(\tilde{\mu}_{-1})^2}{\rho_0(\tilde{\mu}_{-1})^2} - \frac{\rho''_0(\tilde{\mu}_{-1})}{\rho_0(\tilde{\mu}_{-1})} \right)}. \quad (20)$$

Из расчетных данных для  $Ni_2MnGa$  [3] следует, что  $\mu_0 = 8.0$  эВ,  $\epsilon_0 = 7.75$  эВ,  $G = 6.2$  эВ, высота пика плотности состояний  $\rho_0 = \rho(\epsilon_0) = 0.6$  сост./атом·эВ, первая производная плотности на краю пика  $\rho'_0 = 3.24$  сост./атом·эВ<sup>2</sup>, вторая производная в центре расщепляемого пика плотности  $\rho'' = 130$  сост./атом·эВ<sup>2</sup>. Это очень острый пик<sup>1</sup>). Его прохождение в магнитном поле займет интервал

$$\Delta H \sim \frac{1}{\mu_B} \sqrt{\frac{\rho}{\rho''}} \sim 4 \cdot 10^2 \text{ Тл.}$$

Упругую постоянную  $C_2$  можно оценить, зная модуль Юнга для стали  $E$  и параметр решетки сплава  $a$ , по формуле  $C_2 \sim Ea^2 = 2.5$  эВ, где  $a = 5.85$  Å. Согласно этим значениям получаем  $C_2/G^2\rho_0(\tilde{\mu}) \ll 1$ . Поэтому вблизи центра пика плотности при  $\tilde{\mu} = \epsilon_0$ , когда  $(\rho'/\rho)^2 \ll |\rho''/\rho|$ , получаем

$$T_m \sim \frac{\sqrt{6}}{\pi k_B} \left| \frac{\rho_0(\epsilon_0)}{\rho'_0(\epsilon_0)} \right|^{1/2}. \quad (21)$$

На периферии пика, когда  $\rho'(\tilde{\mu}_{-1}) \gg \sqrt{\rho(\tilde{\mu}_{-1})\rho''(\tilde{\mu}_{-1})}$ , для критической температуры из формулы (20) получаем

<sup>1</sup>) Если пик более гладкий и вторая производная в действительности меньше, то, видимо, следует считать, что  $C_2/G^2\rho_0(\tilde{\mu}_0) \sim 1$ , т. е.  $G \sim 2.5$  эВ. Тогда основная зависимость  $T_m$  от магнитного поля будет связана с изменением величины плотности состояний вблизи ее критического значения.

$$T_m \sim \frac{\sqrt{3}}{\pi k_B} \left| \frac{\rho_0(\tilde{\mu}_{-1})}{\rho'_0(\tilde{\mu}_{-1})} \right|. \quad (22)$$

Рассчитаем наклон  $\partial T_m / \partial H$  для достаточно высокого и узкого пика плотности состояний, когда  $|\rho'(\mu)| \gg \rho(\varepsilon_0) / |\mu - \varepsilon_0|$ . Полагая

$$\rho \approx \rho(\varepsilon_0) - \rho'|\tilde{\mu}_{-1}^0 - \varepsilon_0|$$

и учитывая, что  $\tilde{\mu}_{-1} = \tilde{\mu}_0 - H_{eff} \mu_B = \tilde{\mu}_{-1}^0 - H \mu_B$ , где  $\tilde{\mu}_{-1}^0 = \tilde{\mu}_0 - H_{eff} \mu_B$  — химический потенциал в отсутствие внешнего магнитного поля, из формулы (21) получим

$$\frac{\partial T_m}{\partial H} \sim \frac{\sqrt{3}}{\pi k_B} \left| \frac{d\tilde{\mu}_{-1}^0}{dH} \right| = \frac{\sqrt{3} \mu_B}{\pi k_B} \sim 0.35 K/Тл. \quad (23)$$

Наблюдаемая в эксперименте [4] для сплава  $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Fe_yGa$  ( $x = 0.19, y = 0.04$ ) величина скорости изменения температуры мартенситного перехода с ростом магнитного поля составляет  $\partial T_m / \partial H \sim 0.78 K/Тл$ , что по порядку величины сравнимо с проведенной выше оценкой. Варьируя параметры высоты и кривизны пика плотности состояний как подгоночные можно получить согласие расчетной и наблюдаемой в эксперименте величин роста температуры перехода с полем. Разумеется, проделанные оценки являются весьма грубыми, что связано прежде всего с модельными приближениями, учитывающими в структурном переходе только ян-теллеровское расщепление пика плотности состояний никелевой подзоны, в предположении, что температура магнитного перехода существенно выше температуры мартенситного перехода. Кроме того, в качестве плотности состояний для  $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Fe_yGa$  были использованы результаты численных расчетов этой величины, проведенных для соединения  $Ni_2MnGa$ . Тем не менее расчеты дают разумный порядок величины  $\partial T_m / \partial H$ .

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проделанный анализ показал, что при учете ангармонизма третьего порядка переход из мартенситного состояния в аустенитное происходит на линии потери устойчивости метастабильной фазы скачком. При этом линия потери устойчивости мартенситной фазы не совпадает с линией потери устойчивости аустенитной фазы и структурный переход является фазовым переходом первого рода. Существенным условием наличия гистерезиса температуры и реализации фазового перехода первого рода является наличие ангармонического чле-

на третьего порядка. Полевая зависимость температурных точек структурного перехода зависит от начального расположения уровня Ферми относительно пика плотности состояний вырожденной подзоны, ответственной за эффект Яна – Теллера, и от величины обменного расщепления спиновых подзон. В рассмотренной модели не учитывались анизотропия кристалла и магнитоstriction. Учет этих эффектов, как показано в работе [7], может привести к появлению дополнительных переходов в магнитной подсистеме и усложнению ее поведения в магнитном поле. Следует заметить, что величина обменного молекулярного поля пропорциональна температуре перехода Кюри

$$\lambda M \sim k_B T_c / \mu_B$$

из парамагнитного в ферромагнитное состояние. Поэтому описанная полевая зависимость температуры мартенситного перехода от эффективного поля  $T_m(H_{eff} = \lambda M + H)$  вдали от точки перехода в парамагнитное состояние может в определенной степени использоваться также для интерпретации концентрационной зависимости этой температуры в сложнзамещенных композитах таких, например, как  $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ , которые показывают уменьшение температуры Кюри и одновременный рост температуры мартенситного перехода с уменьшением концентрации ионов марганца, определяющих магнетизм сплава. В последнем случае однако следует учитывать также, что безобменная часть химического потенциала также меняется с изменением концентрации ионов замещения. Описанная в настоящей работе модель в силу простоты и наглядности может оказаться полезным дополнением для качественного понимания особенностей взаимовлияния зонного магнетизма и структурной неустойчивости при проведении прямых численных расчетов электронных спектров в сплавах с памятью формы.

Авторы благодарят за обсуждение работы В. В. Коледова и В. А. Котова. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 05-02-17152, 05-08-50341, 05-02-19935, 06-02-16266) и в рамках программы поддержки ведущих научных школ (НШ-8269.2006.2).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner et al., *Appl. Phys. Lett.* **69**, (1996).
2. S. Morito and K. Otsuka, *Mater. Sci. Eng. A* **208**, 47 (1996).



3. S. Fujii, S. Ishida, and S. Asano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 3657 (1989).
4. A. A. Cherechukin, I. E. Dikshtein, D. I. Ermakov et al., *Phys. Lett. A* **291**, 175 (2001).
5. I. Aaltio and K. Ulakko, *Proc. 7th Int. Conf. New Actuators, ACTUATOR 2000, Bremen, Germany* (2000).
6. В. Д. Бучельников, А. Н. Васильева, В. В. Колецов, С. В. Таскаев, В. В. Ховайло, В. Г. Шавров, *УФН* **176**, 900 (2006).
7. А. Н. Васильева, А. Д. Божко, В. В. Ховайло и др., *Phys. Rev. B* **59**, 1113 (1999).
8. J. Labbe and J. Friedel, *J. Phys.* **27**, 153 (1966).
9. A. T. Zayak, P. Entel, J. Enkovaara, A. Ayuela, and R. M. Nieminen, *Phys. Rev. B* **68**, 133402 (2003); О. И. Великохатный, И. И. Наумов, *ФТТ* **41**, 684 (1999).
10. S. Ishida, M. Furugen, and S. Asano. *Int. J. Appl. Electromagnetics Mechanics* **12**, 41 (2000).
11. J. C. Suits, *Sol. St. Comm.* **18**, 423 (1976).
12. J. Labbe, *Phys. Rev.* **158**, 647 (1967).
13. D. K. Ray and J. P. Jardin, *Phys. Rev. B* **33**, 5021 (1986).
14. D. K. Ray and S. K. Ghatak, *Phys. Rev. B* **36**, 3868 (1987).
15. G. G. Reddy, A. Ramakanth, S. K. Ghatak, S. N. Behera, W. Nolting and T. V. Rao, *Phys. Rev. B* **74**, 134403-09 (2006).
16. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Наука, Москва (1964).
17. M. Shimizu, *Proc. Phys. Soc.* **86**, 147 (1965).