

05;12

Влияние легирующих добавок и атомного разупорядочения на физические свойства магнитных сплавов на основе Ni₂MnGa с эффектом памяти формы

© Н.И. Коуров, В.Г. Пушин, А.В. Королев, В.А. Казанцев, Е.Б. Белозеров, Е.Б. Марченкова

Институт физики металлов УрО РАН,
620990 Екатеринбург, Россия
e-mail: kourov@imp.uran.ru

(Поступило в Редакцию 26 апреля 2011 г.)

Приведены результаты исследования влияния атомного разупорядочения путем сверхбыстрой закалки и интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением на физические свойства (тепловое расширение, электросопротивление, термодс, намагниченность) стехиометрического сплава Ni₅₀Mn₂₅Ga₂₅ и нестехиометрических сплавов Ni₅₀Mn_{28.5}Ga_{21.5} с легирующими добавками 2 at.% Cu и Co в интервалах температур $2 \leq T \leq 900$ К и магнитных полей $H \leq 7$ МА/м.

Введение

Функциональные характеристики ферромагнитных сплавов с эффектом памяти формы (ЭПФ) на основе интерметаллидов типа Ni₂MnGa с атомноупорядоченной высокотемпературной кубической L₂₁-сверхструктурой (фазы Гейслера) обусловлены особенностями их кристаллической, магнитной и электронной подсистем. Реализующиеся в них термоупругие мартенситные переходы (ТМП) и связанные с ними ЭПФ происходят при изменении температуры или внешней нагрузки [1]. В исследуемых сплавах они одновременно являются магнитоуправляемыми (или магнитоупругими) [2]. Основными взаимодействующими сторонами в них выступают ферромагнитные и структурные домены и их ансамбли, скоррелированные между собой.

Важное научное и практическое значение таких сплавов, выделяющее их в особый класс функциональных материалов, определяется возможностью управления их формой и размерами, а как следствие, силовыми, деформационными и температурными характеристиками с помощью внешних термомеханических или магнитных воздействий. В качестве основных физических параметров, которые ответственны за структурное и магнитное состояния, а следовательно, поведение физических свойств таких сплавов обычно рассматривают усредненное число валентных электронов, приходящееся на атом (e/a), и величину магнитоупругих взаимодействий (см., например, [2]). Изменение этих параметров, как правило, осуществляется в результате отклонения состава сплавов от стехиометрического или при замене отдельных его компонент другими элементами периодической таблицы Д.И. Менделеева. В настоящей работе использовались оба способа. Исследовался сплав Ni₅₀Mn_{28.5}Ga_{21.5}, полученный путем замены в стехиометрическом сплаве Ni₂MnGa (в at.% Ni₅₀Mn₂₅Ga₂₅) немагнитного галлия, имеющего внешнюю электронную оболочку $4s^2p^1$, наиболее магнитоактивными атомами марганца с внешней оболочкой $3d^54s^2$. Кроме того, на основе этого состава

были синтезированы сплавы, легированные немагнитной медью или магнитным кобальтом. В результате легирования атомы Ni, имеющие внешнюю оболочку $3d^84s^2$, заменялись атомами Cu и Co с внешними оболочками $3d^{10}4s^1$ и $3d^74s^2$ соответственно. Таким образом, в рассматриваемых сплавах изменялась как электронная концентрация e/a (см. таблицу), так и параметры кристаллической и магнитной подсистем, а следовательно магнитоупругие взаимодействия. Диаграммы состояний и особенностей физических свойств тройных нестехиометрических сплавов на основе Ni₂MnGa обсуждались во многих работах (см., например, [2] и литературу в ней). Влияние легирования медью и кобальтом на свойства стехиометрического сплава Ni₂MnGa рассматривалось в [3].

Магнитная и электронная зонные структуры, а соответственно особенности физических свойств на основе Ni₂MnGa существенно изменяются также в результате их структурного и атомного разупорядочения. В настоящей работе разупорядочение сплавов Ni₅₀Mn_{28.5}Ga_{21.5} с легирующими добавками 2 at.% Cu и Co достигалось двумя путями: за счет быстрой (со скоростью $\sim 10^5$ К/с) закалки тонких лент толщиной 30 μ m из расплава (БЗР) на медный вращающийся диск и в результате интенсивной пластической деформации кручением дисков диа-

Химический состав, среднее число валентных электронов на атом e/a , температуры мартенситного T_M и магнитного T_C превращений, ширина гистерезиса мартенситного перехода ΔT , величина спонтанной намагниченности M_S в сплавах на основе Ni₂MnGa, отожженных при $T > 550$ К после КВД

Состав	e/a	T_M , К	ΔT , К	T_C , К	M_S , Ам ² /кг
Ni ₅₀ Mn ₂₅ Ga ₂₅	7.5	140	17	395	91.0
Ni ₅₄ Mn ₂₁ Ga ₂₅	7.62	310	7	340	81.6
Ni ₅₄ Mn ₂₀ Fe ₁ Ga ₂₅	7.63	285	21	345	83.5
Ni ₅₀ Mn _{28.5} Ga _{21.5}	7.64	295	8	395	86.0
Ni ₄₈ Mn _{28.5} Co ₂ Ga _{21.5}	7.62	290	10	410	85.2
Ni ₄₈ Mn _{28.5} Cu ₂ Ga _{21.5}	7.66	220	10	391	85.0

метром 10 mm и толщиной 0.5 mm в наковальнях Бриджмена на 5 оборотов под высоким давлением (КВД). Ранее аналогичные исследования проводились нами на примере трехкомпонентного нестехиометрического сплава $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$ [4–11] и четырехкомпонентного сплава $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_1\text{Ga}_{25}$ легированного 1 at.% железа, имеющего внешнюю оболочку $3d^64s^2$ [12].

Целью настоящей работы является анализ влияния атомного разупорядочения путем сверхбыстрой закалки и интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением на физические свойства (тепловой расширение, электросопротивление, термоэдс, намагниченность) стехиометрического сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ и нестехиометрических сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$ с легирующими добавками 2 at.% Cu и Co в интервалах температур $2 \leq T \leq 900$ K и магнитных полей $H \leq 7$ MA/m.

Материалы и методики экспериментов

Сплавы, состав которых приведен в таблице, были приготовлены индукционной плавкой в атмосфере аргона. Затем поликристаллические слитки гомогенизировались при 1073–1173 K в течение 6 h или более. Интенсивная пластическая деформация кручением под давлением $P = 5$ GPa осуществлялась при комнатной температуре. В ходе эксперимента образцы отжигались в вакууме при $P \sim 1$ Pa. Исследования кристаллической структуры и фазового состава проводились методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения на микроскопах JEM-200 CX (Япония) и CM-30 (Нидерланды), а также с помощью рентгеновского дифрактометра типа ДРОН (Россия). Магнитные характеристики определялись при температурах 400 K и ниже с помощью сквид-магнитометра MPMS-5XL и на установке PPMS-9 фирмы Quantum Design (США) в центре магнитометрии Института физики металлов УрО РАН. Потенциометрическим способом измерялись удельное электросопротивление ρ в интервале $2 < T < 800$ K и абсолютная дифференциальная термоэдс S при $5 < T < 400$ K. Коэффициент теплового расширения регистрировался в диапазоне $80 < T < 900$ K на dilatометре фирмы „ULVAK-RIKO“ (Япония).

Кристаллическая структура

В работах [4–12] показано, что во всех магнитных сплавах на основе Ni_2MnGa при изменении температуры и в результате атомного разупорядочения путем БЗР или КВД происходят практически одинаковые изменения кристаллической структуры. Структура гомогенизированных литых крупнозернистых (с размером зерен 0.3–0.8 mm) сплавов при высоких температурах является атомноупорядоченной по типу $L2_1$. При охлаждении ниже комнатной температуры в литых сплавах наблюдаются последовательные мартенситные переходы

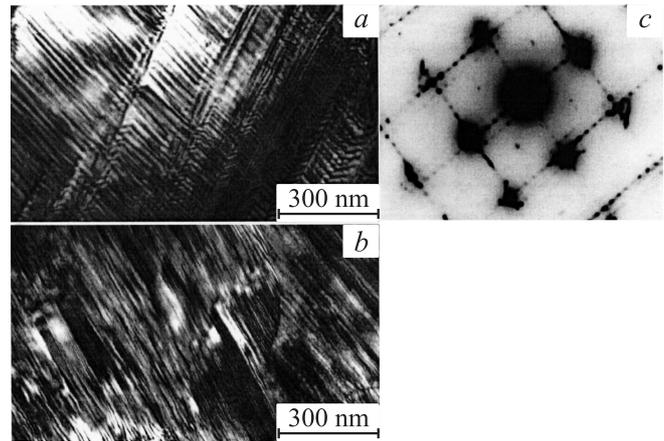


Рис. 1. Типичные светло- (a) и темнопольные (b) электронно-микроскопические изображения 7M-мартенсита в исходном (b) и субмикроструктурном (a) состояниях сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$. Микроэлектронграмма (c) соответствует двойникованному 7M-мартенситу в исходном состоянии (b), ось зоны $[010]_{7M}$.

с образованием 5M и 7M длиннопериодных модулированных структур по схеме $L2_1 \rightarrow 5M \rightarrow 7M$, а при нагреве происходят обратные переходы, как правило, по укороченной схеме $7M \rightarrow L2_1$, минуя 5M-мартенсит [6]. При этом субструктура мартенситных фаз характеризуется пакетным строением попарно двойникованных первичных кристаллов, содержащих вторичные более тонкие нанодвойники и дефекты упаковки (рис. 1). На микроэлектронграммах мартенсита сплавов, как правило, присутствуют экстрарефлексы, которые расположены на эквидистантных расстояниях, практически кратных $1/5$ или $1/7$ периода $\langle 220 \rangle^*$ обратной решетки $L2_1$ для длиннопериодных 5M или 7M мартенситных фаз соответственно (рис. 1).

После БЗР при температурах выше точки мартенситного превращения T_M сплавы имеют мелкозернистую (со средним размером зерна, близким 0.5 μm) структуру типа $L2_1$. В БЗР-образцах отмечается повышение плотность дислокаций и вакансий. При циклировании температуры в БЗР-сплавах в отличие от исходно литых мартенситный переход в низкотемпературную 7M-структуру происходит как при охлаждении, так и при нагреве через промежуточный 5M-мартенсит. Кроме того, при $T < T_M$ в БЗР-образцах наблюдаются также недвойникованные пластинчатые кристаллы мартенсита с достаточно высокой степенью тетрагональности ($c/a \sim 0.94$ в Ni_2MnGa или $c/a \sim 1.2$ в остальных исследованных сплавах, имеющих $e/a > 7.62$).

Электронно-микроскопические исследования показывают, что после воздействия КВД при комнатной температуре в рассматриваемых сплавах реализуется аморфно-нанокристаллическое состояние с содержанием аморфной фазы около 10%. Остальной объем образцов занимают нанокристаллы, имеющие размеры $\sim (10\text{--}20)$ nm (рис. 2). Механически индуцированные нанозерна находятся в состоянии мартенситной

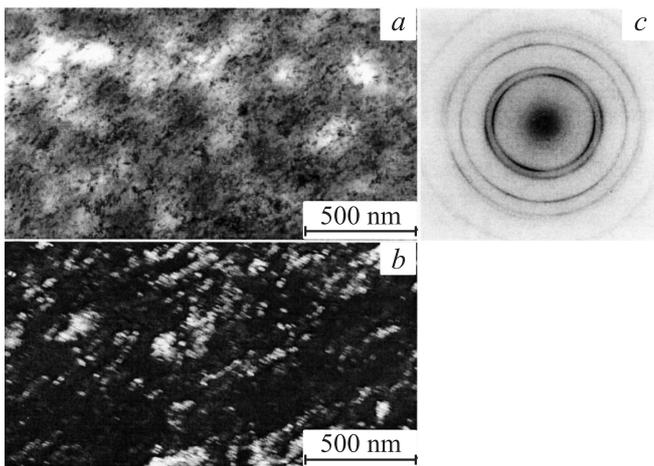


Рис. 2. Типичные светло- (*a*) и темнопольные (*b*) электронно-микроскопические изображения и микроэлектронограмма (*c*) мартенсита с аномальной тетрагональностью в аморфно-нанокристаллическом сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$ после КВД.

фазы с аномально высокой степенью тетрагональности ($c/a \sim 1.4$). В мартенситных нанозернах не обнаруживаются признаки микродвойникования и модуляции периодов кристаллической структуры.

Нагрев данных пластически деформированных сплавов выше комнатной температуры (до 500–550 К) приводит к кристаллизации аморфной фазы и к обратному мартенситному превращению зерен-нанокристаллов с тетрагональной структурой в $L2_1$ -аустенит. Нагрев и выдержка образцов в интервале высоких температур (600–900 К) сопровождается ростом аустенитных зерен как в пределах нанокристаллических (≤ 100 nm), так и затем субмикрокристаллических (300–500 nm) размеров. Аналогичная микроструктура в рассматриваемых сплавах создается после их сверхбыстрой закалки из расплава [6,7,11].

Тепловое расширение

Изменения, происходящие в кристаллической структуре сплавов на основе Ni_2MnGa после атомного разупорядочения в результате БЗР и КВД, отражаются прежде всего на поведении размерных параметров образцов: относительном удлинении $\Delta L(T)/L_0$ и температурном коэффициенте линейного расширения $\alpha = 1/L_0 \cdot \Delta L/\Delta T$. Из экспериментальных данных, приведенных на рис. 3, видно, что зависимости $\Delta L(T)/L_0$ и $\alpha(T)$ в пластически деформированных образцах при циклировании температуры, начиная от комнатной, изменяются необратимым образом, как это наблюдается и в других сплавах [6,8,12,13]. Наибольший эффект необратимости для всех пластически деформированных сплавов на основе Ni_2MnGa происходит в одной и той же области температур (500–550 К), где в основном реализуется переход из аморфно-нанокристаллической в нано-

субмикрокристаллическую структуры. В аморфно-нанокристаллическом состоянии точки мартенситного и магнитного превращений на кривых $\Delta L/L(T)$ и $\alpha(T)$ практически не выявляются.

После нагрева выше 600 К зависимости $\Delta L(T)/L$ и $\alpha(T)$ образцов в кристаллическом состоянии принимают обратимый характер во всем исследованном интервале температур, а точки T_M и T_C обнаруживаются по особенностям, характерным для фазовых переходов первого и второго рода в исходных литых сплавах. Однако поведение размерных параметров в области температур мартенситного превращения существенно зависит от микроструктурного состояния образцов. В исходных крупнозернистых сплавах в интервале мартенситного превращения, как правило, наблюдаются самопроизвольные скачкообразные изменения размеров образцов, что естественно связать с их растрескиванием из-за сильных локальных напряжений в основном на границах зерен [6]. Напротив, мартенситное превращение в образцах в субмикрокристаллическом мелкозернистом состоянии характеризуется более однородным изменением их размеров в достаточно широком интервале температур в окрестности T_M .

Следует отметить, что при отжиге пластически деформированных образцов может происходить как увеличение, так и уменьшение их линейных размеров. Это видно, например, из сравнения величин и направлений изменения относительного удлинения при отжиге пластически деформированных сплавов $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$ и $\text{Ni}_{48}\text{Co}_2\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$, приведенных в [12] и на рис. 3 соответственно. Можно полагать, что наблюдаемая анизотропия теплового расширения обусловлена различием текстуры исследованных образцов, вырезанных в их разных участках (по радиусу или по хорде на периферии диска) после их разупорядочения способом КВД.

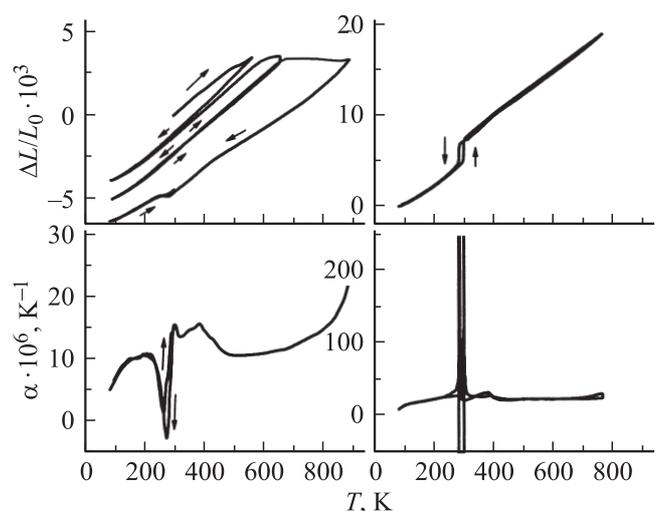


Рис. 3. Относительное удлинение $\Delta L(T)/L_0$ и температурный коэффициент расширения $\alpha(T)$ в сплаве $\text{Ni}_{48}\text{Co}_2\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$. Слева — пластически деформированный, а справа — исходные образцы. Коэффициент $\alpha(T)$ пластически деформированного образца приведен после его нагрева до 900 К. Стрелки указывают направление изменения температуры.

Для выяснения причин анизотропии влияния КВД на размерные параметры рассматриваемых сплавов представляет интерес исследование изменения объемного эффекта теплового расширения при отжиге пластически деформированных образцов.

Электрические свойства

Как видно из экспериментальных данных, приведенных на рис. 4 и в работе [7], все исследованные сплавы на основе Ni_2MnGa в результате интенсивной пластической деформации имеют практически одинаковые особенности в поведении электрического сопротивления $\rho(T)$ и термоэдс $S(T)$. После пластической деформации образцов из-за перехода их в аморфно-нанокристаллическое состояние на кривых $\rho(T)$, как и в тепловом расширении, исчезают особенности, связанные с точками мартенситного T_M и магнитного T_C фазовых превращений, свойственные исходным сплавам. При этом величина удельного сопротивления сплавов возрастает в несколько раз, достигая значений $\rho = 150 \mu\Omega\text{cm}$ и более. Согласно известному эмпирическому правилу Муиджи [14], при указанных значениях ρ длина свободного пробега электронов проводимости l становится сравнимой с параметрами решетки a . При $l/a \sim 1$ происходит инверсия знака температурного коэффициента сопротивления (ТКС) от положительного в низ-

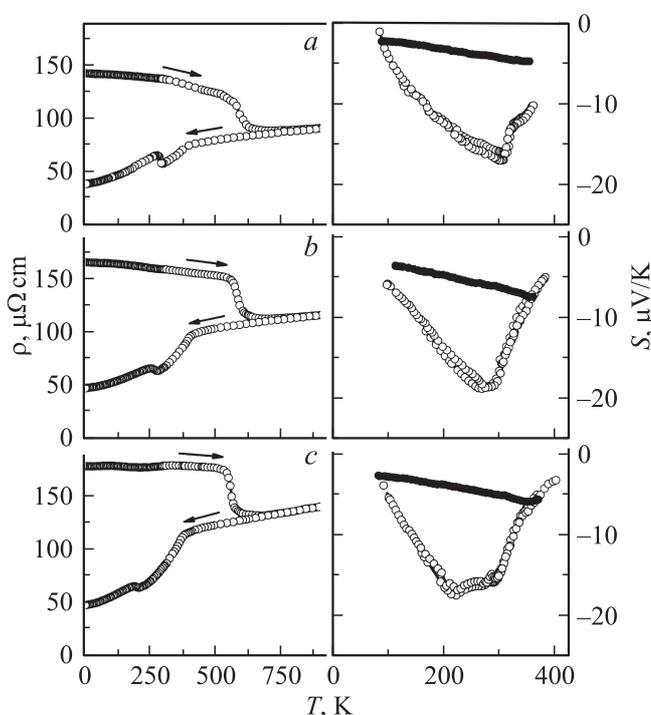


Рис. 4. Электросопротивление $\rho(T)$ и термоэдс $S(T)$ сплавов: $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$ (a), $\text{Ni}_{48}\text{Co}_2\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$ (b) и $\text{Ni}_{48}\text{Cu}_2\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$ (c). Темные точки соответствуют значениям термоэдс в пластически деформированных сплавах, светлые — после их нагрева до 900 К. Стрелки указывают направление изменения температуры.

коомных металлических сплавах на отрицательный в высокооомном пределе. Именно такие особенности $\rho(T)$ наблюдаются на эксперименте в исследованных сплавах после их пластической деформации кручением.

Из экспериментальных результатов, приведенных на рис. 4, в полном согласии с данными работ [8,9,11,12] следует, что температурные зависимости термоэдс пластически деформированных сплавов на основе Ni_2MnGa в широком интервале температур являются линейными функциями, как это обычно наблюдается в аморфных системах. Иногда на кривых $S(T)$ пластически деформированных сплавов вблизи положения точки исходного мартенситного превращения выявляется особенность в виде излома, что связано, скорее всего, с отсутствием полной аморфизации образцов, особенно в центральной части дисков. Абсолютная величина термоэдс в результате пластической деформации образцов, как правило, уменьшается.

В настоящее время существует несколько теоретических моделей, позволяющих объяснить поведение электрических свойств в аморфных или атомно разупорядоченных сплавах (см., например, [15]). При выборе модели необходимо отметить основные особенности исследуемых сплавов: наличие в них магнитного порядка, существование отрицательного ТКС и линейной зависимости $S(T)$ в широком интервале температур, слабое влияние магнитного поля на поведение $\rho(T)$ [8–12]. В нашем случае наиболее пригодными, по-видимому, являются дифракционная модель Займана–Фабера [16], двухзонная модель Мотта [17] и модели, учитывающие вклад от спинового беспорядка в рассеяние электронов [18,19]. Однако все эти приближения дают только качественное объяснение особенностей электрических свойств, обнаруженных в исследуемых пластически деформированных сплавах.

На рис. 4 видно, что при $T \geq 500$ К величина сопротивления всех пластически деформированных сплавов на основе Ni_2MnGa необычно резко и необратимо уменьшается, что обусловлено переходом образцов из высоко неравновесного аморфно-нанокристаллического состояния в существенно более равновесное субмикроструктурное. Дальнейший нагрев сплавов приводит к линейному росту $\rho(T)$, что обычно наблюдается в случае электрон-фононного механизма рассеяния электронов проводимости в металлах при $T > [T_C \text{ и } \theta_D]$ (здесь $\theta_D = 318$ К — температура Дебая в сплаве Ni_2MnGa [20]). При последующих процедурах охлаждения и нагрева образцов зависимость $\rho(T)$ имеет обратимый вид, характерный для литых и БЗР-сплавов. В широкой области температур, за исключением точек Кюри и мартенситного превращения она определяется обычными для магнитных переходных металлов вкладами, обусловленными электрон-электронным, электрон-магнитным и электрон-фононным механизмом рассеяния электронов проводимости. На кривых $\rho(T)$ точка Кюри выявляется по излому при $T \sim 400$ К, а интервал мартенситного превращения вблизи комнатной

температуры в ниже идентифицируется характерной петлей гистерезиса. По результатам проведенных измерений зависимостей $\rho(T)$ для всех отожженных сплавов определяются температуры начала и конца мартенситного перехода.

Следует отметить отсутствие ярко выраженной корреляции между значениями T_M и средним числом валентных электронов на атом n в рассматриваемых сплавах: максимальные T_M соответствуют интервалу $e/a = 7.62-7.64$ (см. таблицу). Величина T_C достаточно сильно возрастает в основном за счет уменьшения концентрации марганца при его замещении никелем или, напротив, увеличения концентрации марганца за счет галлия. Легирование сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$ кобальтом приводит к увеличению T_C , а медью, наоборот, к ее уменьшению, что согласуется с данными, приведенными в [3]. Из данных, приведенных в таблице, видно, что добавление кобальта и меди в нестехиометрический сплав $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$ вызывает уменьшение T_M , в то время как, согласно [3], аналогичные процессы легирования стехиометрического сплава Ni_2MnGa сопровождаются ростом T_M . Отметим также, что добавление железа в сплав $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$ вызывает уменьшение значений T_M и рост величины T_C . Это согласуется в результатами, полученными для сплавов $\text{Ni}_{50.4}\text{Mn}_{28-x}\text{Fe}_x\text{Ga}_{21.5}$ в [21].

На рис. 4 видно, что термоэдс отожженных нестехиометрических сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$ с легирующими добавками 2 at.% Cu и Co имеет вид, обычный для других исходных и быстрозакаленных сплавов на основе Ni_2MnGa [7–12]. В окрестности T_C происходит изменение наклона температурной зависимости термоэдс, как и для электросопротивления. В магнитоупорядоченном состоянии при $T < T_C$ зависимости $S(T)$ имеют достаточно сложный вид. Прежде всего обращает на себя внимание глубокий минимум на кривых $S(T)$, что характерно для магнитных сплавов и обычно объясняется раздвижкой подполос электронов проводимости со спинами, направленными вдоль и против вектора намагниченности [22]. Ниже температуры, совпадающей с точкой T_M по данным $\rho(T)$, на зависимостях $S(T)$ наблюдается подъем разной степени крутизны с гистерезисом в области температур мартенситных переходов. Для всех сплавов на основе Ni_2MnGa термоэдс имеет отрицательный знак, который остается неизменным и после пластической деформации образцов.

Магнитные свойства

Результаты исследований магнитных свойств пластически деформированных сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$ и с легирующими добавками 2 at.% Cu и Co приведены на рис. 5 и 6. Видно, что при $T = 2$ К, много меньшей температуры Кюри, кривые намагничивания образцов после нагрева до 900 К имеют вид обычный для ферромагнитных сплавов на основе Ni_2MnGa [7–12]. В магнитных полях $H \sim 1.5$ MA/m зависимости $M(H)$ становятся

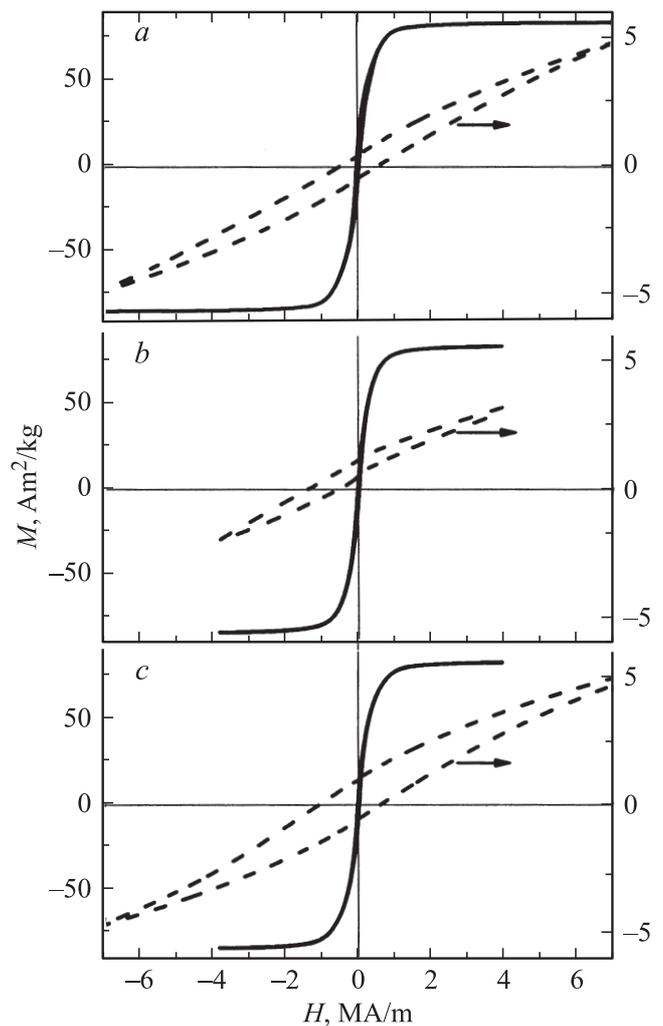


Рис. 5. Полевые зависимости намагниченности сплавов: $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$ (a), $\text{Ni}_{48}\text{Co}_2\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$ (b) и $\text{Ni}_{48}\text{Cu}_2\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$ (c) при $T = 2$ К. Штриховые линии показывают петли гистерезиса пластически деформированных образцов, измеренные после охлаждения их в магнитном поле. Сплошные линии — после нагрева образцов до $T = 900$ К. Стрелки указывают оси координат.

линейными функциями, что характерно для области парапроцесса. Согласно экспериментальным данным, приведенным в таблице, величина спонтанной намагниченности M_S уменьшается при отклонении состава сплавов от стехиометрического Ni_2MnGa и при легировании четвертым компонентом. Напротив, зависимости $M(H)$ пластически деформированных сплавов в исследованных полях $H \leq 7$ MA/m не выходят в насыщение и определяются процессами технического намагничивания. При этом после охлаждения образцов в магнитном поле наблюдаются смещенные петли гистерезиса $M(H)$, характерные для систем с взаимодействующими ферро- и антиферромагнитными подсистемами.

На температурных зависимостях намагниченности образцов, нагретых до 900 К, точки Кюри и мартенситных

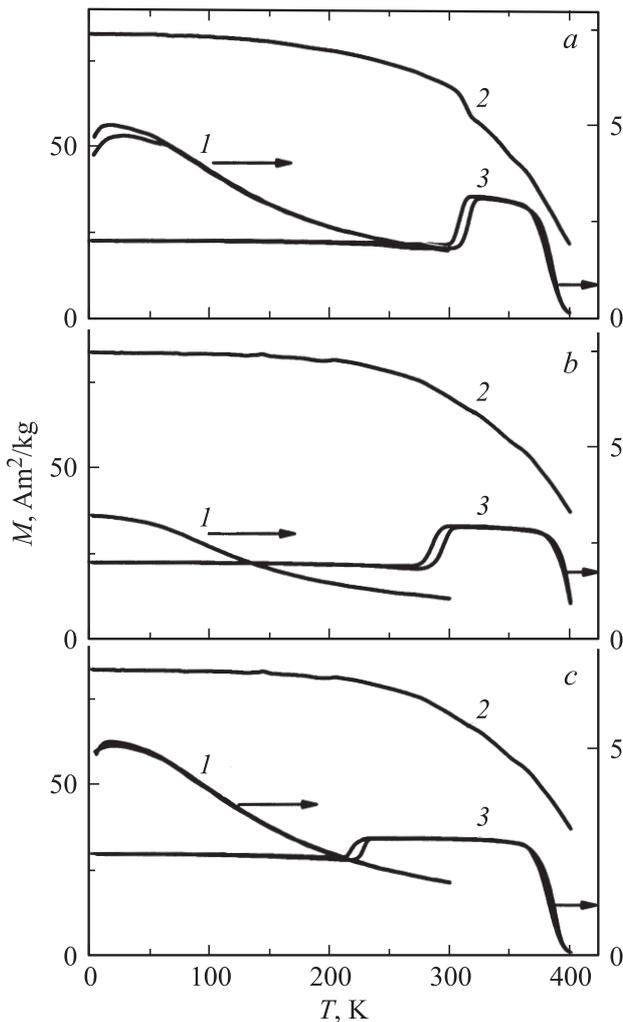


Рис. 6. Температурные зависимости намагниченности сплавов: $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$ (a), $\text{Ni}_{48}\text{Co}_2\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$ (b) и $\text{Ni}_{48}\text{Cu}_2\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$ (c) при $H = 4 \text{ MA/m}$. Кривая 1 получена при охлаждении от комнатной температуры для пластически деформированных образцов при $H = 0.08 \text{ MA/m}$, кривые 2 и 3 — при охлаждении после их нагрева до 900 K при $H = 4$ и 0.08 MA/m соответственно. Стрелки указывают оси координат.

превращений наиболее отчетливо проявляются в условиях слабых магнитных полей при $H = 0.08 \text{ MA/m}$. Наблюдаемое в этих полях резкое уменьшение намагниченности при переходе в мартенситную фазу естественно связать с возрастанием константы магнитокристаллической анизотропии в области технической кривой намагничивания, характеризуются незначительным гистерезисом вблизи T_C и достаточно сильным в окрестности T_M . Однако на кривых $M(T)$, измеренных в области парапроцесса при $H = 4 \text{ MA/m}$, признаки фазового перехода первого рода практически отсутствуют как в точке T_C , так и в точке T_M . При переходе в мартенситную фазу для нестехиометрического сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$ наблюдается резкое возрастание спонтанного момента, что

может быть связано с возможным увеличением степени локализации магнитных моментов или с изменением T_C .

Заключение

Таким образом, результаты исследований магнитных сплавов на основе Ni_2MnGa , приведенные в настоящей работе и в работах [4–12], показывают, что после атомного разупорядочения исходных литых образцов методами БЗР и КВД происходит соответствующее измельчение крупнокристаллической (с размерами зерен $0.3\text{--}0.8 \text{ mm}$) структуры в субмикроструктурное (с размерами зерен $\sim 100\text{--}300 \text{ nm}$) и в аморфно-нанокристаллическое (с размерами нанозерен $\sim 10 \text{ nm}$) состояния. При этом наблюдается скачок степени тетрагональной мартенситной фазы c/a от 0.94 или 1.2 (в зависимости от электронной концентрации e/a) до $c/a \sim 1.4$ в аморфно-нанокристаллическом состоянии. Значения точек Кюри и мартенситного превращения в результате БЗР-сплавов практически не изменяются. Сплавы после КВД находятся в мартенситном состоянии за счет механоиндуцирующего процесса, а их магнитный порядок является существенно неоднородным, характеризуясь явными признаками систем с конкурирующими ферро- и антиферромагнитными взаимодействиями.

Следует отметить, что в исследованных нами сплавах на основе Ni_2MnGa , отожженных при $T > 550 \text{ K}$ после КВД, наблюдается особая корреляция между изменением температуры мартенситного превращения и величиной параметра e/a с максимумом вблизи значений последнего в пределах $7.62\text{--}7.64$. В то же время имеет место достаточно сильная вариация точек Кюри при отклонении состава сплавов от стехиометрического и при добавлении в сплавы на основе Ni_2MnGa четвертого компонента в умеренной концентрации (до 2 at.%).

Поведение тепловых, электрических и магнитных свойств сплавов на основе Ni_2MnGa после БЗР изменяется незначительно, точно так же как в результате легирования четвертым компонентом. Пластическая деформация кручением приводит к уменьшению абсолютных значений термоэдс $S(T)$, при этом величина электросопротивления, напротив, возрастает до значений $\rho = 150 \mu\Omega\text{cm}$ и более. После пластической деформации сплавов зависимости $\rho(T)$ ниже $T_0 = 500\text{--}550 \text{ K}$ изменяют свой наклон с положительного на отрицательный, а в термодс практически исчезает магнитный вклад, связанный с раздвижкой подполос электронов с разными направлениями спинов. В образцах после КВД отсутствуют типичные особенности на температурных зависимостях теплового расширения, электросопротивления и термоэдс вблизи температур, соответствующих значениям T_C и T_M в исходных сплавах. В результате отжига пластически деформированных образцов в зависимости от направления измерения относительного удлинения $\Delta L(T)/L_0$ наблюдается увеличение или уменьшение их линейных размеров.

Список литературы

- [1] Лободюк В.А., Коваль Ю.Н., Пушин В.Г. // ФММ. 2011. Т. 111. № 2. С. 169–194.
- [2] Васильев А.Н., Бучельников В.Д., Тагаки Т., Ховайло В.В., Эстрин Э.И. // УФН. 2003. Т. 173. № 6. С. 577–608.
- [3] Gomes A.M., Khan M., Stadler S., Ali M., Dubenko I., Takeuchi A.Y., Guimarães A.P. // J. Appl. Phys. 2006. Vol. 99. P. 08Q106.
- [4] Пушин В.Г., Валиев Р.З., Гундеров Д.В., Королев А.В., Коуров Н.И., Уксусников А.Н., Юрченко Л.И., Коледов В.В., Шавров В.Г. Нанотехнология и физика функциональных нанокристаллических материалов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. Т. 1. С. 36–49.
- [5] Pushin V.G., Valiev R.Z., Zhu Y.T., Gunderov D.V., Korolev A.V., Kourov N.I., Kuntsevich T.E., Valiev E.Z., Yurchenko L.I. // Mat. Trans. 2006. Vol. 47. N 3. P. 546–549.
- [6] Пушин В.Г., Валиев Р.З., Гундеров Д.В., Королев А.В., Коуров Н.И., Уксусников А.Н., Юрченко Л.И., Коледов В.В., Шавров В.Г. // ФММ. 2005. Т. 99. № 4. С. 64–74.
- [7] Коуров Н.И., Королев А.В., Пушин В.Г., Коледов В.В., Шавров В.Г., Ховайло В.В. // ФММ. 2005. Т. 99. № 4. С. 38–44.
- [8] Коуров Н.И., Пушин В.Г., Королев А.В., Казанцев В.А., Марченкова Е.Б., Уксусников А.Н. // ФММ. 2007. Т. 103. № 3. С. 280–287.
- [9] Коуров Н.И., Пушин В.Г., Князев Ю.В., Королев А.В. // ФТТ. 2007. Т. 49. Вып. 9. С. 1690–1696.
- [10] Коуров Н.И., Марченков В.В., Пушин В.Г., Королев А.В., Марченкова Е.Б., Weber H.W. // ФТТ. 2008. Т. 50. Вып. 11. С. 2037–2042.
- [11] Коуров Н.И., Пушин В.Г., Королев А.В., Коледов В.В., Шавров В.Г., Ховайло В.В., Князев В.А., Казанцев В.А., Белозеров Е.Б., Попов А.Г. // Изв. РАН. Серия физ. 2009. Т. 73. № 7. С. 1004–1007.
- [12] Коуров Н.И., Пушин В.Г., Королев А.В., Марченкова Е.Б., Казанцев В.А., Weber H.W. // ФТТ. 2011. Т. 53. Вып. 1. С. 89–96.
- [13] Имашев Р.Н., Коледов В.В., Мулюков Х.Я., Шарипов И.З., Шавров В.Г. // ФТТ. 2005. Т. 47. Вып. 10. С. 1867–1870.
- [14] Mooij J.H. // Phys. Stat. Sol. (a). 1973. Vol. 17. N 2. P. 521–530.
- [15] Немошкаленко В.В., Романова А.В., Ильинский А.Г. и др. Аморфные металлические сплавы. Киев: Наук. думка, 1987. 248 с.
- [16] Ziman J.M. // Phil. Mag. 1961. Vol. 6. N 68. P. 1013–1034.
- [17] Mott N.F. // Phil. Mag. 1972. Vol. 26. N 6. P. 1249–1261.
- [18] Hasegawa R. // Phys. Lett. A. 1972. Vol. 38. N 1. P. 5–7.
- [19] De Gennaro S., Burchi E. // Sol. Stat. Commun. 1982. Vol. 44. N 8. P. 1293–1296.
- [20] Kreissal M., Neumann K.-U., Spephens T., Ziebeck K.R.A. // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. Vol. 15. P. 3831–3839.
- [21] Liu Z.H., Zhang M., Wang W.Q., Wang W.H., Chen J.L., Wu G.H., Meng F.B., Liu H.Y., Liu B.D., Qu J.P., Li Y.X. // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 92. P. 5006–5010.
- [22] Блатт Ф.Дж., Шредер П.А., Фойлз К.Л., Грейг Д. Термоэлектродвижущая сила металлов / Пер. с англ. Под ред. Д.К. Белашенко. М.: Металлургия, 1980. 248 с.