

05
Кристаллическая структура и физические свойства магнитных сплавов $Ni_{50-x}Cu_xMn_{29}Ga_{21}$ с эффектом памяти формы

© Н.И. Коуров, В.Г. Пушин, А.В. Королев, В.В. Марченков, Е.Б. Марченкова, В.А. Казанцев, Н.Н. Куранова, А.Г. Попов

Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: pushin@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 17 апреля 2013 г.)

Проведены исследования фазового состава, кристаллической структуры и физических свойств (намагниченности, электросопротивления, термоэдс, относительного удлинения и коэффициента теплового расширения) стехиометрического сплава $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$ и нестехиометрических сплавов $Ni_{50-x}Cu_xMn_{29}Ga_{21}$ ($x = 0, 1, 2$) с термоупругим мартенситным превращением. Определено влияние химического состава на превращения и физические свойства сплавов.

Работа выполнена по плану УрО РАН при частичной поддержке РФФИ (№ 11-02-00021), Президиума РАН (№ 12-П-2-1060) и УрО РАН (№ 12-У-2-1036).

1. Введение

Сплавы с термоупругими мартенситными превращениями (ТМП) и, прежде всего, сплавы на основе никелида титана составляют особый класс интеллектуальных функциональных материалов и находят все более широкое практическое применение благодаря обусловленным ТМП эффектам памяти формы (ЭПФ) и сверхупругости (ЭСУ) [1–5]. Уникальной специфической особенностью некоторых ферромагнитных сплавов является то, что ТМП и связанными с ними обратимыми деформациями при реализации ЭПФ и ЭСУ можно управлять с помощью магнитного поля, а не только при воздействии температуры и напряжений [6–8]. Как и в других сплавах с ТМП, в ферромагнетиках ТМП предшествуют предпереходное размягчение ряда модулей упругости и фононных мод и предмартенситные наноструктурные превращения [6,7]. Особенности физических свойств, фазовые структурные и магнитные превращения, влияние внешних термических и механических воздействий более подробно изучены в сплавах Гейслера со сверхструктурой типа $L2_1$ на основе трехкомпонентной стехиометрической системы $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$ и в некоторых других [6–19]. Показано, что им присущи высокие значения обратимой магнитодеформации, магнитокалорический эффект, а магнитный переход в ферромагнитное состояние по температуре предшествует бездиффузионному мартенситному превращению.

Известно, что основные параметры ферромагнитных сплавов с ЭПФ на основе $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$ (указаны атомные проценты) коррелируют с усредненным числом валентных электронов, приходящихся на атом (e/a), и определяются характером магнитоупругого взаимодействия [6,20]. В интерметаллидах и твердых растворах на их основе изменение этих параметров достигается только за счет отклонения химического состава сплава от стехиометрического или при замене одних отдельных компонентов другими элементами Периодической

системы. В настоящей работе были использованы оба способа. Ее основной целью является анализ влияния легирования сплавов Гейслера системы $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$ на их фазовый состав, ТМП и физические свойства. Однако в качестве базового для исследования был выбран тройной сплав $Ni_{50}Mn_{29}Ga_{21}$, полученный путем легирования наиболее магнитоактивным марганцем взамен немагнитного галлия по сравнению со стехиометрическим сплавом $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$. Кроме того, этот сплав легировали немагнитной медью (1–2 at.%), атомами которой замещали атомы слабомагнитного никеля. При этом изменяются электронная концентрация e/a , параметры кристаллической и магнитной структур, а следовательно, и магнитоупругое взаимодействие в сплавах.

2. Материалы и методика экспериментов

Все исследованные сплавы были приготовлены с помощью индукционной плавки в атмосфере аргона. Поликристаллические слитки гомогенизировали при 1073–1173К в течение 30 h. Изучение структуры проводилось методами аналитической просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения, в том числе *in situ*, на микроскопах CM-30, Quanta 200 Pegasus (FEI Company, Нидерланды), JEM-200 CX (JEOL Ltd., Япония), а также с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М (Россия). Магнитные характеристики определяли с помощью СКВИД-магнитометра MPMS-5XL (Quantum Design, США) при температурах 400 К и ниже. Стандартным потенциометрическим способом в интервале температур 2–800 К измеряли электросопротивление ρ и абсолютную дифференциальную термоэдс S . Тепловое расширение исследовалось в диапазоне 80–800 К на кварцевом dilatометре типа DL-1500 RHP (ULVAK-RIKO, Япония)

Таблица 1. Химический состав и физические характеристики исследованных сплавов

Формула сплава	Элементный состав сплава,* at.%	e/a	T_C , К	T_M , К	T_A , К	ΔT_M , К	J_S , А · м ² /кг	H_C , кА/м
Ni ₅₀ Mn ₂₅ Ga ₂₅	Ni _{49.9} Mn _{25.2} Ga _{24.9}	7.50	384	140	150	10	93.2	20.4
Ni ₅₀ Mn ₂₉ Ga ₂₁	Ni _{50.2} Mn _{28.5} Ga _{21.3}	7.66	381	312	321	9	81.1	32.2
Ni ₄₉ Cu ₁ Mn ₂₉ Ga ₂₁	Ni _{48.9} Cu _{1.4} Mn _{28.5} Ga _{21.2}	7.67	374	323	329	6	81.6	17.2
Ni ₄₈ Cu ₂ Mn ₂₉ Ga ₂₁	Ni _{48.5} Cu _{1.9} Mn _{28.6} Ga _{21.0}	7.68	389	215	225	10	81.7	23.0

* Представлены статистические данные, усредненные по пяти измерениям химического элементного состава методом рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Quanta 200 Pegasus.

в динамическом режиме нагрева и охлаждения с постоянной скоростью 3 К/мин в атмосфере чистого гелия при давлении 55–70 кПа. Погрешность измерений дифференциального коэффициента теплового расширения во всем интервале температур не превышала $\pm 0.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

3. Кристаллическая структура

Рентгенодифрактометрические и электронно-микроскопические исследования показали, что все сплавы в исходном литом состоянии после гомогенизации имеют

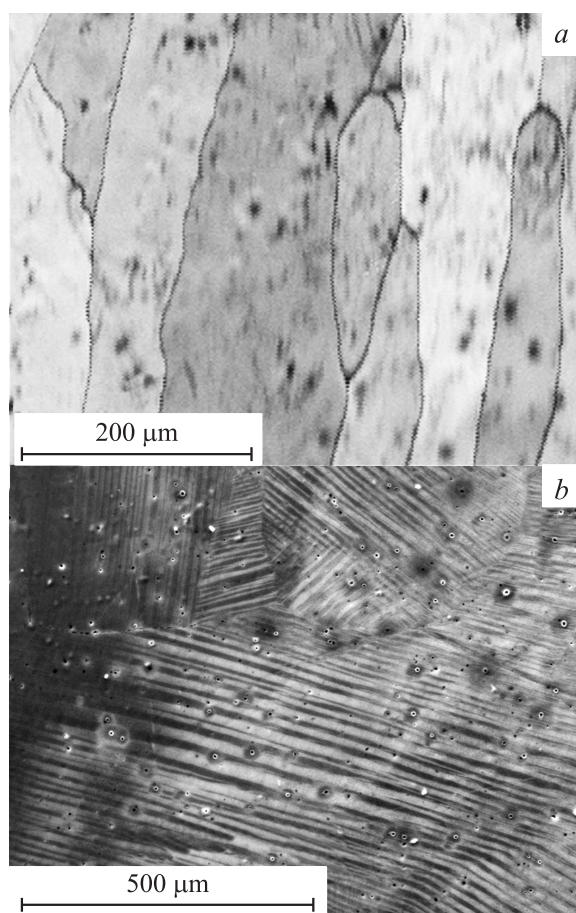


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения на отражение зеренной структуры в исходном состоянии L_{21} -аустенита на периферии слитка сплава Ni₄₈Cu₂Mn₂₉Ga₂₁ (а) и мартенситных пакетов в сплаве Ni₅₀Mn₂₉Ga₂₁ (b).

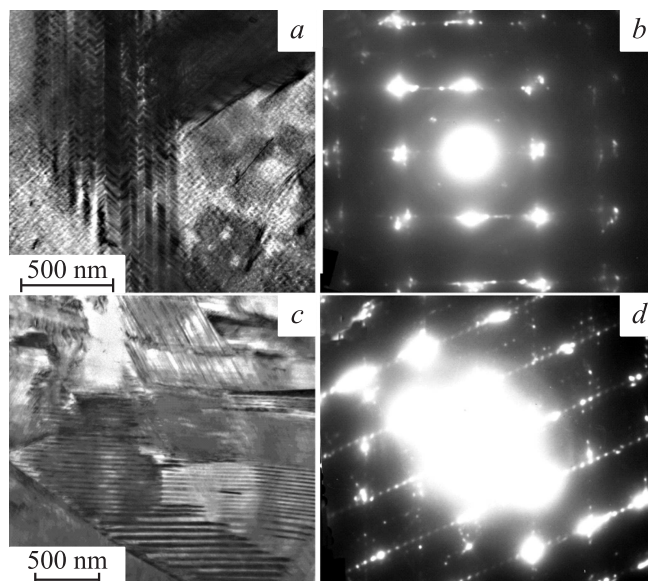


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения (а, с) и соответствующие микроэлектронogramмы (b, d) пакетного 10M- (температура съемки комнатная) (а, b) и 14M-мартенсита (температура съемки 220 К) (с, d) сплава Ni₅₀Mn₂₉Ga₂₁.

атомно-упорядоченную по типу L_{21} структуру в виде радиально ориентированных на периферии слитка и анизотропных по форме зерен шириной 50–100 μm и длиной 500–1000 μm, а в центре слитка — равноосных с размером 50–100 μm (рис. 1). В качестве избыточной фазы во всех сплавах присутствуют включения оксидов марганца (~ 3 wt.%).

При охлаждении до комнатной температуры тройной сплав с содержанием 21 at.% Ga и четверной с содержанием 1 at.% Cu испытывают ТМП, тогда как в тройном стехиометрическом и нестехиометрическом, легированном 2 at.% меди сплавах ТМП происходит при существенно более низких температурах (140 и 215 К соответственно, табл. 1). В целом, для образующегося мартенсита типичной является пакетная морфология пластинчатых, попарно двойниково-ориентированных первичных кристаллов с габитусом, близким $\{101\}$ L_{21} -аустенита (рис. 1, b). Их внутренняя субструктура отличается наличием тонких вторичных микродвойников и дефектов упаковки по той же системе сдвига $\{101\}\{10\bar{1}\}$ L_{21} -аустенита (рис. 2, а, с). Появление

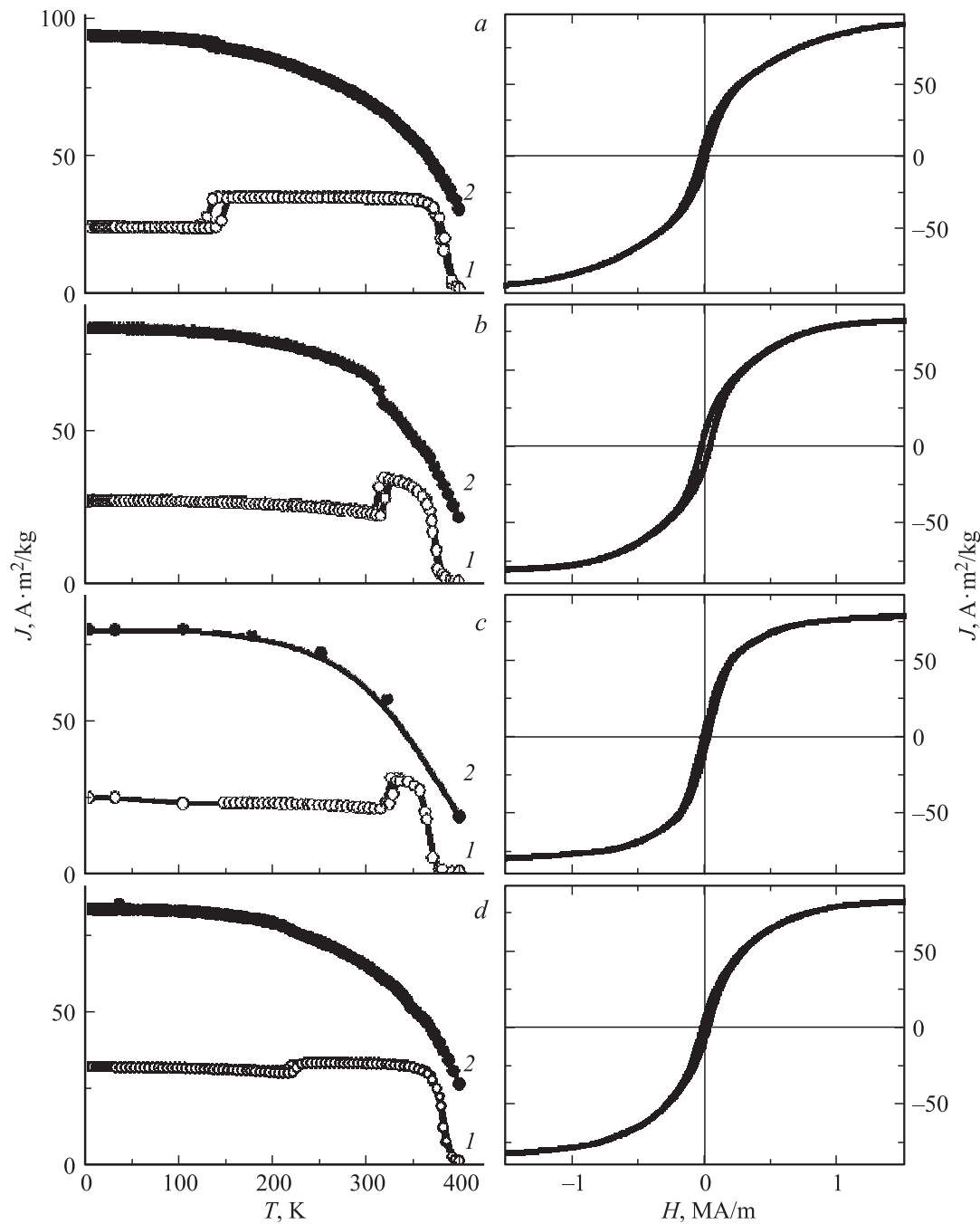


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности $J(T)$, измеренные при $H = 80 \text{ kA/m}$ (1) и 4 MA/m (2) для сплавов $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$ (a), $Ni_{50}Mn_{29}Ga_{21}$ (b), $Ni_{49}Cu_1Mn_{29}Ga_{21}$ (c) и $Ni_{48}Cu_2Mn_{29}Ga_{21}$ (d). Сплошные линии (справа) показывают для этих же сплавов процесс намагничивания во внешнем магнитном поле.

на электронограммах тонкодвойникованного мартенсита экстрарефлексов на эквидистантных расстояниях, составляющих $1/5$, а затем при дальнейшем охлаждении и $1/7$ от расстояния между основными структурными рефлексами, характеризует длиннопериодные наноструктурированные мартенситные фазы $10M$ или $14M$ соответственно (рис. 2, b, d) [7,21].

По данным электронной микроскопии при охлаждении или нагреве второе межмартенситное превраще-

ние $10M \leftrightarrow 14M$, являясь по своей природе адаптивным, происходит *in situ* и практически не приводит к изменению микроморфологии и кристаллографической ориентации мартенситных кристаллов. При этом в кристаллах постепенно изменяется длиннопериодная модуляция укладки базисных плоскостей в обозначении Жданова от типа (32) к типу (52). Поэтому в измерениях физических свойств эти межмартенситные превращения практически не идентифицируются, за исключением

прямых структурных дифракционных исследований. Таким образом, все сплавы испытывают при охлаждении прямые ступенчатые ТМП $L2_1 \rightarrow 10M \rightarrow 14M$, а при последующем нагреве — $14M \rightarrow 10M \rightarrow L2_1$ [6,7,21].

4. Магнитные свойства

Результаты измерений магнитных свойств исследованных сплавов, стехиометрического $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$ и нестехиометрических $Ni_{50-x}Cu_xMn_{29}Ga_{21}$, приведены на рис. 3 и в табл. 1. Из рис. 3 видно, что в слабых ($H = 80 \text{ kA/m}$) и сильных ($H = 4 \text{ MA/m}$) магнитных полях при понижении температуры от точки Кюри T_C этих сплавов наблюдается обычный для фазовых магнитных переходов второго рода рост намагниченности $J(T)$. Происходящее при дальнейшем охлаждении фазовое структурное превращение аустенитной $L2_1$ -фазы в мартенситную фазу в сильных магнитных полях приводит к возрастанию величины $J(T)$ практически скачком. При охлаждении в слабых магнитных полях при тех же температурах точка начала прямого мартенситного превращения T_M определяется по резкому снижению $J(T)$, а при нагреве точка начала обратного мартенситного превращения T_A , напротив, фиксируется по увеличению намагниченности, выявляя температурный гистерезис. Это обстоятельство обусловлено тем, что при образовании мартенситной фазы резко возрастает константа магнокристаллической анизотропии, которая в слабых магнитных полях (в области технического намагничивания) прежде всего и определяет поведение намагниченности.

Спонтанная намагниченность J_S при замене немагнитного галлия сильно магнитным марганцем (согласно [20], атомные магнитные моменты равны $\mu_{Mn} = 3.44 \mu_B$, $\mu_{Ni} = 0.29 \mu_B$, $\mu_{Ga} \sim 0.05 \mu_B$), как ни странно, несколько уменьшается по величине, что, по-видимому, можно связать с появлением в сплаве фрустрированных обменных взаимодействий, индуцирующих антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов тех атомов марганца, которые расположены в „бывших“ позициях атомов галлия. Как следствие, отклонение состава сплава от стехиометрического приводит к изменению суммарного обменного взаимодействия, а следовательно, температуры Кюри T_C и коэрцитивной силы H_C . В сплавах, легированных медью в небольших концентрациях (1–2 at.%) по отношению к сплаву-прототипу, наблюдаются некоторые различия значений T_C , J_S и, особенно, величины коэрцитивной силы H_C , но изменения T_C и H_C несут разнонаправленный характер для сплавов с 1 или 2 at.% Cu.

Отклонение химического состава сплава от стехиометрического $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$ в результате замены атомов галлия, имеющих внешнюю электронную оболочку $4s^2 4p^1$, на атомы марганца с внешней оболочкой $3d^5 4s^2$ приводит к достаточно сильному росту электронной концентрации (на величину $\Delta e/a = 0.16$, табл. 1). Соответственно температуры мартенситных превращений T_M

и T_A увеличиваются более чем на 100 К. Существенно более слабым ростом величины e/a сопровождается легирование в умеренных концентрациях нестехиометрического сплава $Ni_{50}Mn_{29}Ga_{21}$ атомами меди, имеющими внешнюю электронную оболочку $3d^{10} 4s^1$, взамен атомов никеля с внешней оболочкой $3d^8 4s^2$. Однако в этом случае наблюдается заметное разнонаправленное изменение температур мартенситных превращений: некоторое увеличение при легировании 1 at.% Cu и, напротив, заметное снижение при 2 at.% Cu. Следует также отметить, что гистерезис свойств, фиксируемый из-за различия температур прямого и обратного мартенситных превращений $\Delta T_M = T_A - T_M$, типичный для фазовых переходов первого рода, несколько уменьшается с ростом абсолютной величины данных температур.

5. Электрические свойства

Как видно из рис. 4, электросопротивление исследованных сплавов вблизи температур мартенситного и магнитного фазовых переходов имеет характерные особенности: излом на кривой $\rho(T)$ при T_C и аномалию $\rho(T)$ в виде скачка с гистерезисом в окрестности температур T_M и T_A прямого и обратного мартенситного превращения, имеющих разные значения. Кроме того, для всех сплавов (особенно легированных медью) при нагреве до высоких температур (800 К) и последующем охлаждении наблюдается гистерезис $\rho(T)$ в широком интервале температур ниже 600 К. Это, по-видимому, обусловлено некоторым повышением степени дальнего атомного порядка $L2_1$ -матрицы, а возможно, и ее распадом (особенно в сплаве с 2 at.% Cu) в легированных нестехиометрических сплавах вследствие дополнительного отжига образцов [22,23].

Общий вид зависимостей $\rho(T)$ согласуется с тем, который наблюдался ранее для сплавов как стехиометрического, так и нестехиометрического составов (см., например, работы [6–16] и ссылки в них). Отличие, пожалуй, заключается только в том, что в сплаве стехиометрического состава при температурах ТМП в интервале 200–215 К (рис. 4, табл. 1) на кривой $\rho(T)$ не обнаруживается заметной аномалии. Наблюдаемое при температурах несколько выше T_C отклонение $\rho(T)$ от линейного с температурой хода может быть связано с предпереходными явлениями.

В области низких температур электросопротивление при дополнительном отжиге образцов практически не изменяется. Как видно из рис. 5 и табл. 2, при $T \ll \Theta_D$,¹ T_M , T_A и T_C зависимости $\rho(T)$ исследованных сплавов в пределах погрешности измерений описываются выражением, типичным для ферромагнитных металлов [24],

$$\rho = \rho_0 + aT + bT^2. \quad (1)$$

В этом выражении ρ_0 — остаточное электросопротивление, характеризующее рассеяние носителей заряда

¹ Здесь $\Theta_D \sim 318 \text{ K}$ — температура Дебая [22].

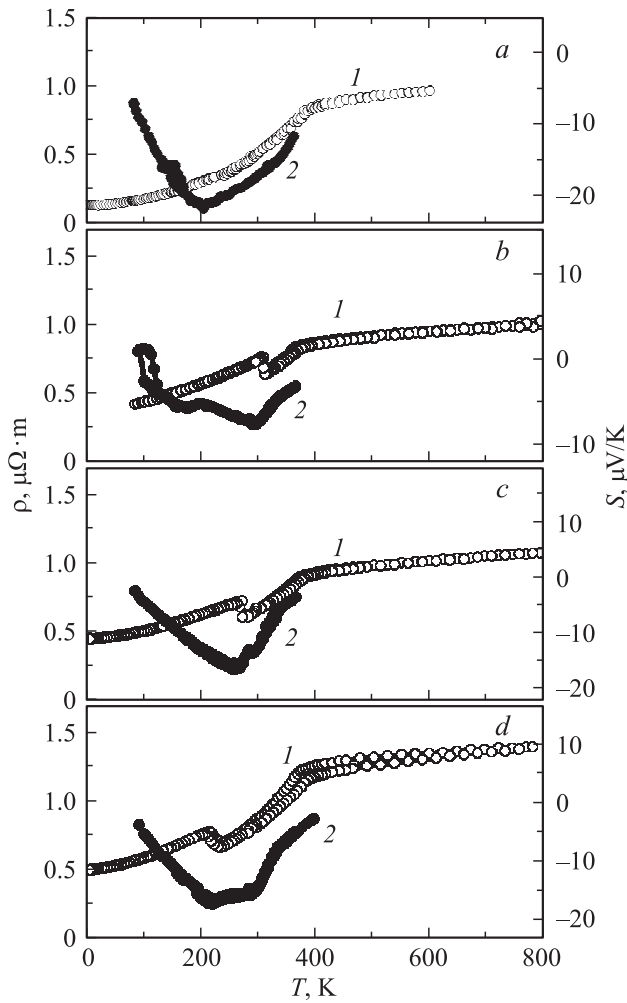


Рис. 4. Электросопротивление $\rho(T)$ (1) и термоэдс $S(T)$ (2) для сплавов $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$ (a), $Ni_{50}Mn_{29}Ga_{21}$ (b), $Ni_{49}Cu_1Mn_{29}Ga_{21}$ (c), $Ni_{48}Cu_2Mn_{29}Ga_{21}$ (d).

на неоднородностях кулоновского потенциала, которые в данном случае возникают вследствие замещения немагнитных атомов Ga сильномагнитными атомами Mn, а затем слабомагнитных атомов Ni немагнитными атомами Cu. Отклонение состава сплава от стехиометрического приводит к возрастанию ρ_0 практически в 3 раза, а последующее легирование медью нестехиометрического

Таблица 2. Коэффициенты на температурных зависимостях электросопротивления исследованных сплавов

Сплав	H , МА/м	ρ_0 $\mu\Omega \cdot m$	$a \cdot 10^4$, $\mu\Omega \cdot m/K$	$b \cdot 10^6$, $\mu\Omega \cdot m/K^2$
$Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$	0	0.1203	-0.79	5.12
	8	0.1177	-0.65	4.76
$Ni_{50}Mn_{29}Ga_{21}$	0	0.3805	1.35	5.54
	8	0.3748	1.95	4.40
$Ni_{49}Cu_1Mn_{29}Ga_{21}$	0	0.4543	1.53	5.21
$Ni_{48}Cu_2Mn_{29}Ga_{21}$	0	0.4969	1.78	3.70

сплава $Ni_{50}Mn_{29}Ga_{21}$ сопровождается его дальнейшим увеличением.

Коэффициент b в формуле (1) определяется прежде всего механизмом электрон-электронного рассеяния, усиленного за счет переходов из s - в d -зону. Однако величина коэффициента b в исследованных нами сплавах более чем на порядок превышает его значения, обычно наблюдаемые в переходных металлах [25]. При этом коэффициент b несколько возрастает при переходе от стехиометрического к нестехиометрическим сплавам, а при легировании сплава $Ni_{50}Mn_{29}Ga_{21}$ медью, напротив, даже уменьшается по величине. В какой-то степени зависимость, пропорциональная T^2 , может быть связана с электрон-магнонным рассеянием, что было установлено для ферромагнитных переходных металлов, например, в [26].

Природа линейной по температуре составляющей в (1) рассматривалась многими исследователями как

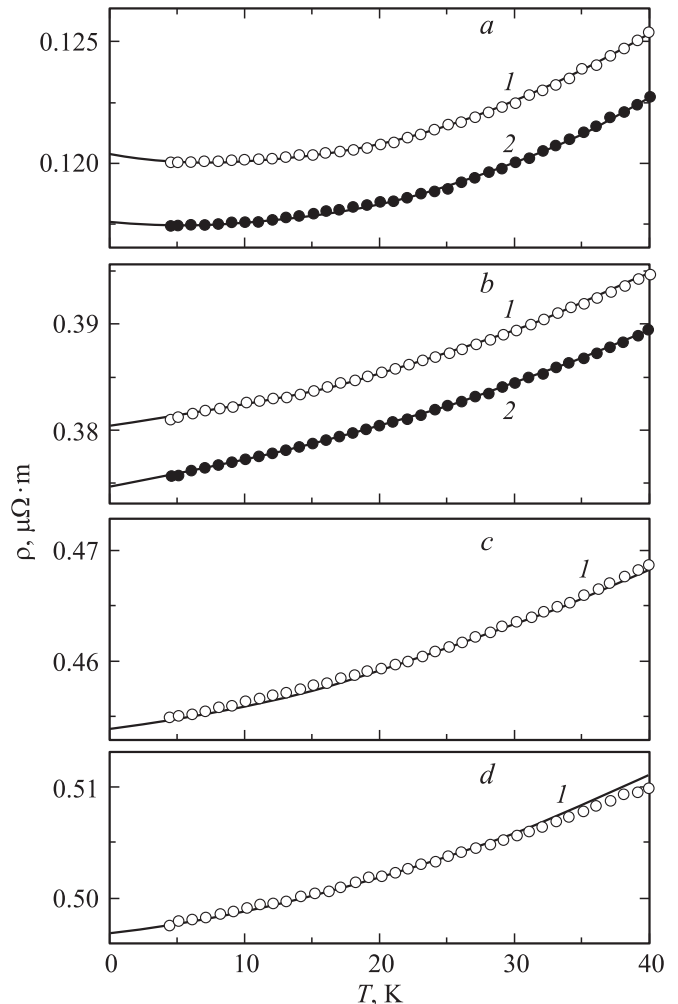


Рис. 5. Низкотемпературное электросопротивление $\rho(T)$ для сплавов $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$ (a), $Ni_{50}Mn_{29}Ga_{21}$ (b), $Ni_{49}Cu_1Mn_{29}Ga_{21}$ (c), $Ni_{48}Cu_2Mn_{29}Ga_{21}$ (d). 1 — в нулевом магнитном поле, 2 — при $H = 8$ МА/м. Сплошные линии — результаты описания экспериментальных данных по формулам (1) и (2).

теоретически, так и экспериментально [24]. Необычным является то, что коэффициент a в формуле (1) для стехиометрического сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ имеет отрицательный знак. В то же время для более химически неоднородных нестехиометрических сплавов $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ коэффициент $a > 0$. Разный знак коэффициента a возможен, если он обусловлен механизмом рассеяния подмагниченных электронов проводимости на спиновых волнах. В этом случае величина и знак коэффициента a зависят от вида закона дисперсии для электронов проводимости. Изменение знака коэффициента a при переходе от стехиометрического к нестехиометрическим сплавам свидетельствует о принципиальных отличиях их электронного спектра в окрестности уровня Ферми.

Необходимо отметить, что зависимости $\rho(T)$ нестехиометрических сплавов $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ в области низких температур могут быть описаны также выражением

$$\rho = \rho_0 + cT^{3/2}. \quad (2)$$

Существование вклада в $\rho(T)$, пропорционального $T^{3/2}$, для ферромагнитных сплавов переходных металлов обычно связывают с рассеянием электронов проводимости на тепловых возбуждениях, возникающих внутри доменных границ [24]. Однако анализ результатов измерения электросопротивления во внешнем магнитном поле, когда в нестехиометрическом сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ доменные границы исчезают, показывает, что коэффициент c при $T^{3/2}$ несущественно изменяется от значения $5.4 \cdot 10^{-5} \mu\Omega \cdot \text{m/K}^{3/2}$ в нулевом поле до $5.55 \cdot 10^{-5} \mu\Omega \cdot \text{m/K}^{3/2}$ при $H = 8 \text{ MA/m}$. Следовательно, вклад в $\rho(T)$, обусловленный рассеянием электронов проводимости на спиновых волнах, возникающих внутри границ доменов, в рассматриваемых сплавах не является значительным. По-видимому, величину коэффициента a в исследованных нами сплавах определяет механизм, учитывающий рассеяние подмагниченных электронов на спиновых волнах [24]. Поэтому, коэффициент b , скорее всего, обусловлен рассеянием s -электронов проводимости в d -зону.

Из рис. 4 также следует, что термоэдс S исследованных сплавов имеет отрицательный знак, т.е. основными носителями электрического тока в них являются электроны. В магнитоупорядоченном состоянии зависимости $S(T)$ имеют достаточно сложный вид с глубоким минимумом при $T \sim 0.5T_C$ и гистерезисными аномалиями в окрестности ТМП. Поведение кривых $S(T)$, наблюдаемое на рис. 4, обусловлено в основном раздвижкой подполос электронов проводимости со спинами, направленными вдоль и против вектора намагниченности, а также изменениями зонной структуры при ТМП [27]. Температуры мартенситных превращений выявляются в виде сглаженных изломов на кривых $S(T)$ из-за того, что термоэдс определялась в условиях достаточно большой разницы температур на концах образцов ($\Delta T \simeq 10 \text{ K}$).

6. Тепловое расширение

Тепловые свойства (относительное удлинение $\Delta L/L$ и дифференциальный коэффициент теплового расширения α) исследованных сплавов приведены на рис. 6. Видно, что вблизи точки Кюри только в стехиометрическом сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ на зависимостях $\Delta L/L(T)$ и $\alpha(T)$ имеются особенности, характерные для фазовых переходов второго рода. Для сплавов нестехиометрических составов температуры T_C по поведению кривых $\Delta L/L(T)$ и $\alpha(T)$ практически не выявляются. В то же время измеренные тепловые свойства для всех сплавов имеют ярко выраженные особенности с гистерезисом на кривых $\Delta L/L(T)$ и $\alpha(T)$ в области температур ТМП, причем для сплавов нестехиометрического состава структурные изменения настолько велики, что приводят к частично некомпенсируемому удлинению образцов при обратном ходе температуры. В области высоких температур ($T > T_M, T_A$ и T_C) для ряда спла-

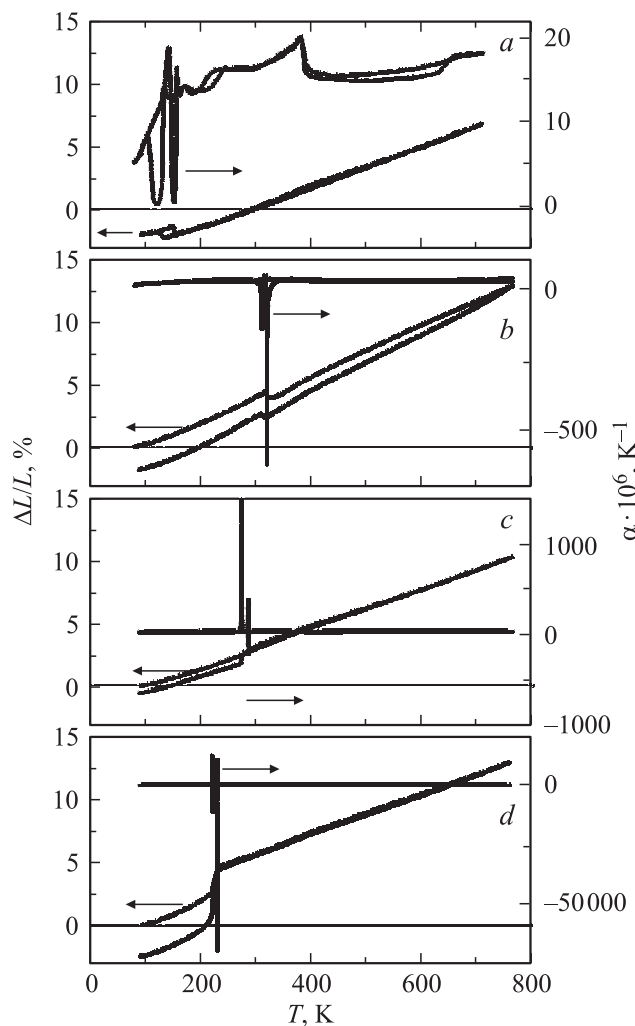


Рис. 6. Относительное удлинение $\Delta L/L$ и коэффициент теплового расширения α для сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ (a), $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ (b), $\text{Ni}_{49}\text{Cu}_1\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ (c), $\text{Ni}_{48}\text{Cu}_2\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ (d). Стрелки указывают соответствие осей координат.

вов наблюдается температурный гистерезис, связанный с дополнительным атомным упорядочением образцов. В сплаве $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$ вблизи 640 К выделяется даже температура атомного упорядочения в виде скачка на кривой $\alpha(T)$.

7. Заключение

Таким образом, проведенные исследования показывают, что во всех изученных сплавах как при отклонении от стехиометрического состава $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$ в нестехиометрическом сплаве $Ni_{50}Mn_{29}Ga_{21}$, так и при замене в нем атомов никеля медью в результате охлаждения образцов при различных температурах происходят прямые ступенчатые ТМП $L2_1 \rightarrow 10M \rightarrow 14M$, а при нагреве — обратные ТМП $14M \rightarrow 10M \rightarrow L2_1$.

Изменение температур термоупругих мартенситных превращений при переходе от стехиометрического сплава $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$ к нестехиометрическому $Ni_{50}Mn_{29}Ga_{21}$ и легированному 1 ат.% Cu $Ni_{49}Cu_1Mn_{29}Ga_{21}$ в целом коррелирует с изменением электронной концентрации e/a . Легирование медью сплава $Ni_{48}Cu_2Mn_{29}Ga_{21}$ в концентрации 2 ат.% слабо влияет на величины удельной электронной концентрации и спонтанной намагниченности, но несколько изменяет температуру Кюри и резко снижает температуры ТМП. При этом увеличение температур ТМП сопровождается некоторым уменьшением гистерезиса температур прямого и обратного переходов $\Delta T_M = T_A - T_M$. Необычное, не согласующееся на первый взгляд с величиной e/a снижение критических температур ТМП, по нашему мнению, вызвано изменением химического состава $L2_1$ -матрицы вследствие ее распада с выделением обогащенных медью и, по-видимому, марганцем включений. В таком случае реальное среднее число e/a $L2_1$ -матрицы твердого раствора данного сплава может быть оценено именно по измеренным мартенситным точкам. Отсюда также следует, что в данном квазибинарном разрезе $L2_1 (Ni,Cu)_{50}(Mn,Ga)_{50}$ граница растворимости меди близка к 1 ат.% и дальнейшее легирование медью нецелесообразно и вызывает, кроме того, резкое охрупчивание сплава.

Наблюдаемое уменьшение температуры Кюри T_C и величины спонтанной намагниченности J_S при отклонении химического состава сплавов от стехиометрии объясняется образованием фрустрированных (антиферромагнитных) взаимодействий между сильно магнитными атомами марганца, замещающими немагнитные атомы галлия.

Электрические свойства исследованных сплавов вблизи температур фазовых переходов первого и второго рода ведут себя типичным образом. На зависимостях $\rho(T)$ и $S(T)$ в области ТМП наблюдаются аномалии типа скачка с температурным гистерезисом, а в окрестности точки Кюри изломы. При $T > T_C$ электросопротивление является практически линейной функцией температуры, так как в основном обусловлено рассеянием электронов

проводимости на температурных возбуждениях кристаллической решетки (фононах). В магнитоупорядоченном состоянии $\rho(T)$ имеет более сильную температурную зависимость, что связано с вкладом от рассеяния электронов проводимости на температурных возбуждениях магнитной подсистемы. Величина остаточного электросопротивления ρ_0 формируется главным образом неоднородностями кулоновского потенциала, возникающими при флуктуации концентрации разнородных магнитных и немагнитных атомов. Температурная зависимость термоэдс $S(T)$ в исследованных сплавах определяется раздвижкой подполос электронов проводимости со спином, направленным вдоль и против вектора намагниченности.

Коэффициент теплового расширения $\alpha(T)$ для всех исследованных сплавов в парамагнитной области температур практически является константой. Наиболее сильные изменения $\alpha(T)$ наблюдаются при $T \leq T_C$ для стехиометрического сплава из-за магнитной составляющей теплового расширения. В отличие от нестехиометрических сплавов точка Кюри в сплаве $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$ выявляется по характерной λ -аномалии $\alpha(T)$. Наиболее существенные особенности в виде δ -аномалии коэффициент теплового расширения испытывает во всех исследованных сплавах в точках мартенситных превращений T_M и T_A .

Список литературы

- [1] К. Ооцука, К. Симидзу, Ю. Судзуки, Ю. Сэкигути, Ц. Табаки, Т. Хомма, С. Миядзаки. Сплавы с эффектом памяти формы. Металлургия, М. (1990). 224 с.
- [2] В.Н. Хачин, В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев. Никелид титана. Структура и свойства. Наука, М. (1992). 160 с.
- [3] V.G. Pushin. Phys. Met. Metallography **97**, Suppl. 1, S1 (2004).
- [4] V.G. Pushin. Phys. Met. Metallography **90**, 1, S68 (2000).
- [5] В.А. Лободюк, Ю.Н. Коваль, В.Г. Пушин. ФММ **111**, 2, 169 (2011).
- [6] А.Н. Васильев, В.Д. Бучельников, Т. Такаги, В.В. Ховайло, Э.И. Эстрин. УФН **173**, 6, 577 (2003).
- [7] В.Г. Пушин, Н.И. Коуров, А.В. Королев, В.А. Казанцев, Л.И. Юрченко, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, В.В. Ховайло. ФММ **99**, 4, 64 (2005).
- [8] Н.И. Коуров, А.В. Королев, В.Г. Пушин, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, В.В. Ховайло. ФММ **99**, 4, 38 (2005).
- [9] V.G. Pushin, R.Z. Valiev, Y.T. Zhu, D.V. Gunderov, A.V. Korolev, N.I. Kourrov, T.E. Kuntsevich, E.Z. Valiev, L.I. Yurchenko. Mater. Trans. **47**, 3, 546 (2006).
- [10] Н.И. Коуров, В.Г. Пушин, А.В. Королев, В.А. Казанцев, Е.Б. Марченкова, А.Н. Уксуников. ФММ **103**, 3, 280 (2007).
- [11] Н.И. Коуров, В.Г. Пушин, Ю.В. Князев, А.В. Королев. ФТТ **49**, 9, 1690 (2007).
- [12] Н.И. Коуров, В.В. Марченков, В.Г. Пушин, А.В. Королев, Е.Б. Марченкова, Н.В. Weber. ФТТ **50**, 11, 2037 (2008).
- [13] В.Г. Пушин, А.Н. Уксуников, Л.И. Юрченко, А.В. Королев, Н.И. Коуров, Е.Б. Марченкова, Н.В. Николаева. Изв. РАН. Сер. физ. **73**, 8, 1095 (2009).

- [14] E.B. Marchenkova, N.I. Kourov, V.V. Marchenkov, V.G. Pushin, A.V. Korolev, H.W. Weber. *J. Phys.: Conf. Ser.* **50**, 2, 022 054 (2009).
- [15] E.B. Marchenkova, V.V. Marchenkov, N.I. Kourov, V.G. Pushin, A.V. Korolev, H.W. Weber. *J. Low Temp. Phys.* **159**, 249 (2010).
- [16] N.I. Kourov, V.G. Pushin, A.V. Korolev, V.V. Marchenkov, E.B. Marchenkova, V.A. Kazantsev, H.W. Weber. *Solid State Phenomena* **168–169**, 553 (2011).
- [17] Н.И. Коуров, В.Г. Пушин, А.В. Королев, В.В. Марченков, Е.Б. Марченкова, В.А. Казанцев, H.W. Weber. *ФТТ* **53**, 89 (2011).
- [18] Н.И. Коуров, В.Г. Пушин, А.В. Королев, В.А. Казанцев, Е.Б. Белозеров, Е.Б. Марченкова. *ЖТФ* **82**, 2, 50 (2012).
- [19] Н.И. Коуров, А.В. Королев, В.Г. Пушин, Е.Б. Марченкова. *ФТТ* **54**, 10, 1999 (2012).
- [20] S. Fujii, S. Ishida, S. Asano. *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 36 (1989).
- [21] N. Lanska, O. Soderberg, A. Sozinov, Y. Ge, K. Ullakko, V.K. Lindroos. *J. Appl. Phys.* **95**, 12, 8074 (2004).
- [22] M. Kreissl, K-U. Neymann, T. Sprehens, K.R.A. Ziebeck. *J. Phys.: Cond. Matter* **15**, 3831 (2003).
- [23] R.W. Overholser, M. Wuttig. *Scripta Mater.* **40**, 10, 1095 (1999).
- [24] С.В. Вонсовский. *Магнетизм*. Наука, М. (1971). 1032 с.
- [25] M.J. Rice. *Phys. Rev. Lett.* **20**, 25, 1439 (1968).
- [26] Е.А. Туров. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **19**, 4, 474 (1955).
- [27] Ф.Дж. Блат, П.А. Шредер, К.Л. Фойлз, Д. Грейг. *Термоэлектродвижущая сила металлов*. *Металлургия*, М. (1980). 248 с.