

# Влияние интенсивной пластической деформации кручением на свойства и структуру сплавов $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$ и $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_1\text{Ga}_{25}$

© Н.И. Коуров<sup>1</sup>, В.Г. Пушин<sup>1</sup>, А.В. Королев<sup>1</sup>, В.В. Марченков<sup>1</sup>, Е.Б. Марченкова<sup>1</sup>,  
В.А. Казанцев<sup>1</sup>, Н.В. Weber<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики металлов УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Atomic Institute of the Austrian Universities,  
Vienna, Austria

E-mail: kourov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 18 марта 2010 г.  
В окончательной редакции 3 июня 2010 г.)

Исследовано влияние однопроцентного замещения марганца железом на физические (магнитные, электрические, тепловые и гальваномагнитные) свойства и кристаллическую структуру сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$ . Показано, что отклонение состава сплавов от стехиометрического  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$  приводит к формированию смешанного ферро-антиферромагнитного состояния. Атомное разупорядочение и наноструктуризация изученных сплавов методом интенсивной пластической деформации кручением в наковальнях Бриджмена до размеров 10–20 нм приводят к подавлению обратимых магнитоуправляемых эффектов памяти формы.

Работа выполнена по плану РАН (темы „Электрон“ и „Структура“). Один из авторов (В.В.М.) благодарит Австрийскую академию наук за финансовую поддержку.

## 1. Введение

В последние годы большое внимание уделяется исследованию сплавов Гейслера структурой  $L2_1$  на основе стехиометрического состава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ , в которых реализуются управляемые магнитным полем эффекты памяти формы (ЭПФ). Исследования проводятся с целью получения материалов с наилучшими функциональными свойствами: с параметрами, удобными для практического использования магнитоуправляемых ЭПФ, а также высокой обратимой магнитодеформацией, большой величиной магнитокалорического эффекта. Получение необходимых эксплуатационных характеристик сплавов можно ожидать, как при изменении их химического состава, так и в результате дополнительного легирования и измельчения структуры кристаллических зерен. Успешный поиск таких материалов требует комплексного исследования атомно-кристаллической структуры, а также электронных и магнитных свойств.

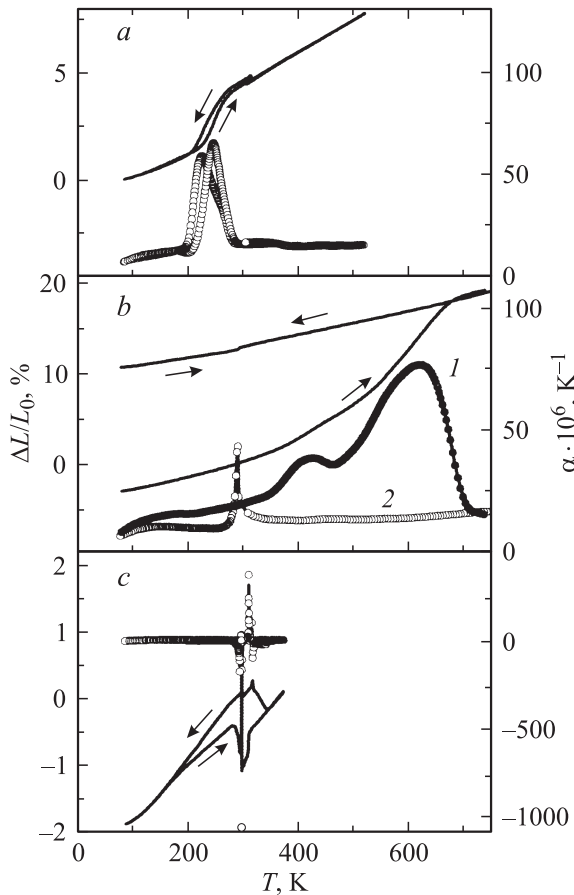
В настоящей работе рассматривается влияние однопроцентного замещения атомов Mn атомами Fe в сплаве  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$ , близком к стехиометрическому составу  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ , и воздействия интенсивной пластической деформации кручением под давлением (ИПДК) на кристаллическую структуру и физические свойства образцов обоих сплавов. Сплав  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$  обладает значениями точек мартенситного превращения  $T_M$  и Кюри  $T_C$ , расположенными вблизи комнатной температуры. Это, в частности, дает возможность практического использования магнитоуправляемых ЭПФ и высоких значений магнитокалорического эффекта. В свою очередь введение железа в сплав  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$  и пластическая де-

формация образцов позволяют существенно изменять их структурные, магнитные и электронные характеристики.

Пластическую деформацию проводили методом кручения образцов в металлических наковальнях Бриджмена на 5 оборотов под внешним давлением  $P \sim 5$  ГПа. В ходе эксперимента образцы отжигали в вакууме при  $P \sim 1$  Па. Структурные исследования выполняли методами рентгеновской дифрактометрии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Измеряли тепловое расширение (относительное удлинение  $\Delta L/L_0$  и температурный коэффициент линейного расширения  $\alpha = (1/L)(\Delta L/\Delta T)$  образцов), электрическое (удельное электросопротивление  $\rho$  и абсолютную дифференциальную термоэдс  $S$ ), гальваномагнитные (магнитосопротивление  $\Delta\rho/\rho_0$  и холловское сопротивление  $\rho_{xy}$ ) и магнитные (намагниченность  $J$  и магнитную восприимчивость  $\chi$ ) свойства в широком интервале температур  $2 < T < 900$  К и магнитных полей  $H \leq 12$  МА/м. Результаты наших исследований трехкомпонентного сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$  частично приведены в [1–4].

## 2. Кристаллическая структура

Электронно-микроскопические и рентгенодифракционные исследования показывают (более полно структурные исследования отражены в [1,4]), что крупнокристаллические литые и субмикроструктурные быстрозакаленные сплавы при охлаждении испытывают прямые мартенситные переходы по схеме  $L2_1 \rightarrow 5M \rightarrow 7M$ , а при нагреве обратные переходы, которые в литых сплавах происходят, как правило, по укороченной схеме  $7M \rightarrow L2_1$ . При этом субструктура мартенситных фаз



**Рис. 1.** Относительное удлинение  $\Delta L/L_0$  (сплошные линии) и температурный коэффициент линейного расширения  $\alpha = (1/L)(\Delta L/\Delta T)$  (точки). *a* — отожженный при  $T = 800$  К сплав  $Ni_{54}Mn_{20}Fe_1Ga_{25}$ ; *b* — сплав  $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$  после пластической деформации (1) и нагрева образца до  $T = 800$  К (2); *c* — исходный (литой) сплав  $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$ . Стрелки показывают направление изменения температуры.

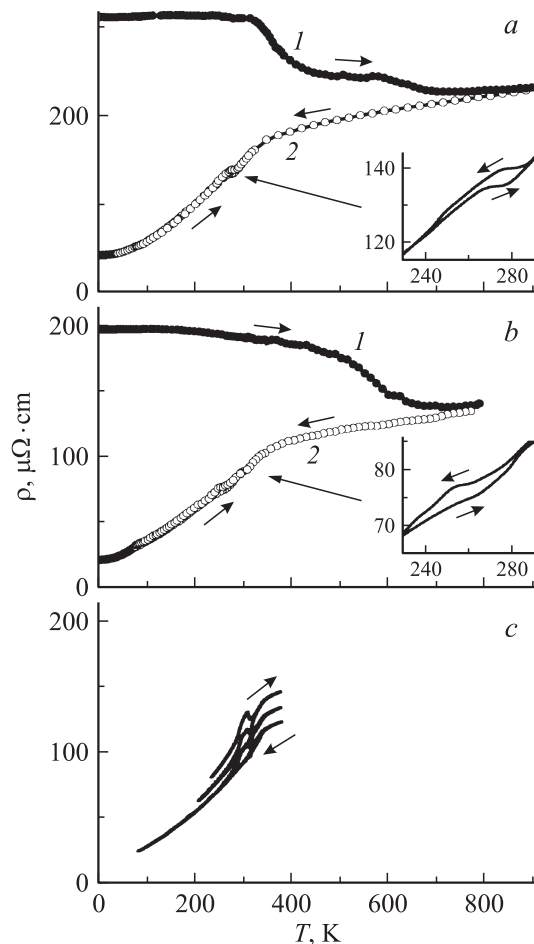
характеризуется пакетным строением попарно двойникованных первичных кристаллов, содержащих вторичные более тонкие двойники и дефекты упаковки. На микроэлектронограммах мартенсита сплавов наблюдаются экстрарефлексы, которые расположены на эквидистантных расстояниях, кратных пяти или семи параметрам решетки соответственно для длиннопериодных  $5M$  или  $7M$  мартенситных фаз. После воздействия ИПДК при комнатной температуре в сплавах реализуется аморфно-нанокристаллическое состояние с содержанием аморфной фазы около 10%. Остальной объем образцов занимают нанокристаллы, имеющие размеры  $\sim 10\text{--}20$  нм. Кристаллическая структура нанозерен механически индуцированной фазы отличается аномально высокой степенью тетрагональности ( $c/a \sim 1.4$ ). В нанозернах не обнаруживаются признаки микродвойникования и модуляции структуры.

Нагрев пластичности деформированных сплавов выше комнатной температуры (до 500–550 К) приводит

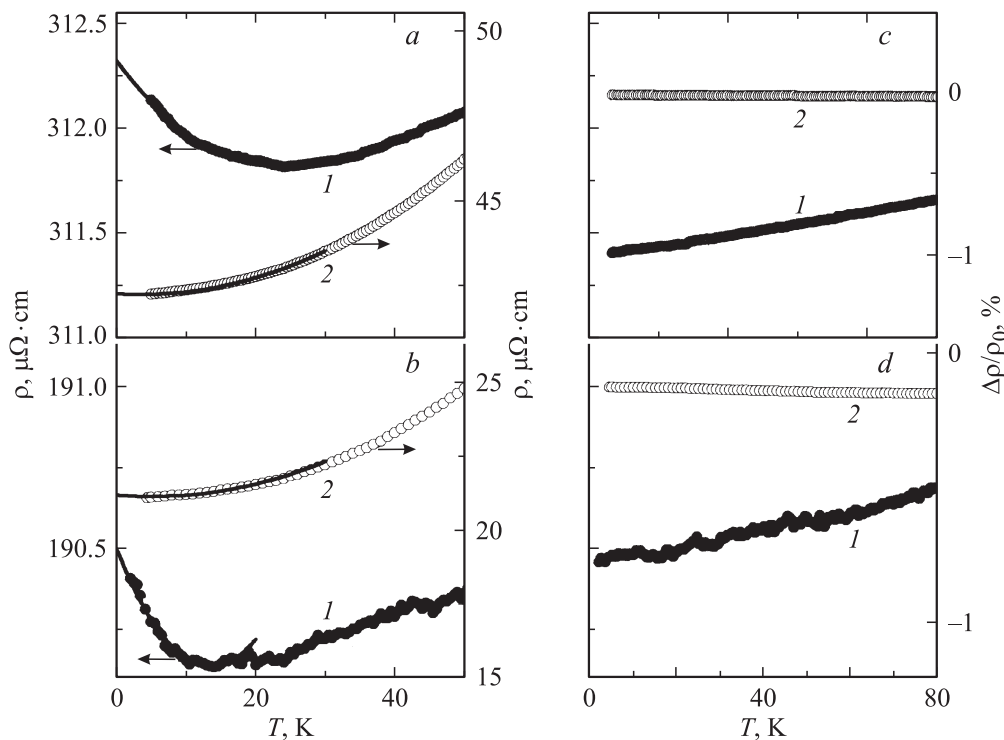
к кристаллизации аморфной фазы, релаксации упругих напряжений и обратному мартенситному превращению зерен-нанокристаллов с тетрагональной структурой в  $L2_1$ -аустенит. Продолжение нагрева образцов в интервале более высоких температур (600–800 К) сопровождается ростом аустенитных зерен до нанокристаллических ( $\leq 100$  нм) и субмикроструктурных (300–500 нм) размеров. Аналогичная микроструктура в сплаве  $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$  создается после их сверхбыстрой закалки из расплава [1,5].

### 3. Тепловые и электрические свойства

Результаты измерений температурных зависимостей тепловых и электрических свойств рассматриваемых сплавов приведены на рис. 1–4. Видно, что точка Кюри  $T_C \leq 350$  К в исходном сплаве  $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$  выделяется по особенностям, характерным для фазовых переходов второго рода: изломом на кривых  $\Delta L/L_0(T)$ ,  $\rho(T)$  и  $S(T)$ . Легирование тройного сплава железом не приводит



**Рис. 2.** Электросопротивление образцов в пластически деформированном состоянии (1) и после нагрева до  $T = 800$  К (2). *a* — сплав  $Ni_{54}Mn_{20}Fe_1Ga_{25}$ , *b* — сплав  $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$ , *c* — исходный (литой) сплав  $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$ . Стрелки показывают направление изменения температуры.



**Рис. 3.** Низкотемпературное электросопротивление (*a, b*) и магнитосопротивление (*c, d*) образцов в пластически деформированном состоянии (1) и после нагрева до  $T = 800$  К (2). *a, c* — сплав  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_1\text{Ga}_{25}$ , *b, d* — сплав  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$ . Сплошные линии — результат обработки экспериментальных данных согласно (1).

к существенному изменению поведения этих свойств вблизи  $T_C$ . В точке мартенситного превращения  $T_M$  — фазовом переходе первого рода — в литом (исходном) сплаве  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$  наблюдается скачкообразное, часто невоспроизводимое изменение длины образца и величины электросопротивления (рис. 1, *c, 2, c*). Это связано с возможным растрескиванием образцов сплава из-за существенной перестройки их кристаллической структуры. Добавление одного процента железа в сплав  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$  приводит к воспроизводимому изменению тепловых и электрических свойств в области существования однофазного состояния. При этом особенности свойств в окрестности  $T_M$  несколько размываются, характеризуясь появлением более значительного температурного гистерезиса, как это видно по поведению коэффициента  $\alpha(T)$  на рис. 1, *a*. Точки  $T_M$  и  $T_C$  при однопроцентном легировании  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$  железом изменяются незначительно, что согласуется с данными [6].

После ИПДК образцов в результате их атомного разупорядочения (вплоть до аморфизации) и наноструктурирования происходят существенные изменения физических свойств рассматриваемых сплавов. Если при отклонении состава сплавов от стехиометрического  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$  до  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$  и последующего однопроцентного легирования железом вместо марганца до состава  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_1\text{Ga}_{25}$  наблюдается возрастание остаточного электросопротивления в несколько раз, то ИПДК образцов увеличивает  $\rho_0$  практически на порядок.

Согласно экспериментальным данным, приведенным на рис. 2, в результате разупорядочения сплавов методом ИПДК при  $T \leq 700$  К наблюдается смена знака температурного коэффициента электросопротивления (ТКС) с положительного на отрицательный. Аналогичные изменения поведения  $\rho(T)$  после атомного разупорядочения и наноструктуризации в сплавах с эффектами памяти формы на основе  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$  приводятся в [4,7].

При температурах ниже комнатной поведение  $\rho(T)$  разупорядоченных сплавов носит обратимый характер и обусловлено особенностями рассеяния электронов проводимости в условиях малых длин их свободного пробега  $l \sim a$  (где  $a$  — параметр решетки). Это сопровождается, в частности, появлением на кривых  $\rho(T)$  низкотемпературного минимума (рис. 3), характерного для систем с двухминимумным потенциалом рассеяния (типа Кондо-систем или их структурного аналога). На рис. 3 показано также, что в пределе наиболее низких температур (в интервале  $2 < T < 20$  К) зависимости  $\rho(T)$  всех исследованных образцов можно описать выражением, обычным для ферромагнитных сплавов

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

Квадратичный по температуре член в (1), как правило, связывают с механизмом электрон-электронного рассеяния, усиленного в сплавах переходных металлов за счет переходов носителей тока из  $s$ - в  $d$ -зону.

**Таблица 1.** Коэффициенты в низкотемпературных зависимостях электросопротивления исследованных сплавов (1)

Сплав		$H$ , МА/м	$\rho_0 \cdot 10^8$ , $\Omega \cdot \text{m}$	$a \cdot 10^{10}$ , $\Omega \cdot \text{m/K}$	$b \cdot 10^{11}$ , $\Omega \cdot \text{m/K}^2$
$\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$	Отожженный	0	21.2	-2.6	1.94
		8	20.7	-3	1.87
	ИПДК	0	190.5	-5.4	2
		8	189	-4.2	1.5
$\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_1\text{Ga}_{25}$	Отожженный	0	42.26	-1.9	1.9
		8	41.68	-3.4	1.27
	ИПДК	0	312.32	-4.5	0.98
		8	311.7	-3.1	0.92

В данном случае необычно большую величину коэффициента  $b$ , по-видимому, можно связать также с дополнительным вкладом от электрон-магнонного рассеяния (см., например, [8]). В определенной мере об этом свидетельствует уменьшение величины квадратичной составляющей  $\rho(T)$  в магнитном поле (см. результаты обработки низкотемпературного электросопротивления сплавов, приведенные в табл. 1).

Линейный по температуре вклад в  $\rho(T)$  металлических ферромагнетиков может быть обусловлен механизмами рассеяния электронов проводимости на спиновых волнах при учете  $s$ - $d$ -обменной связи или благодаря

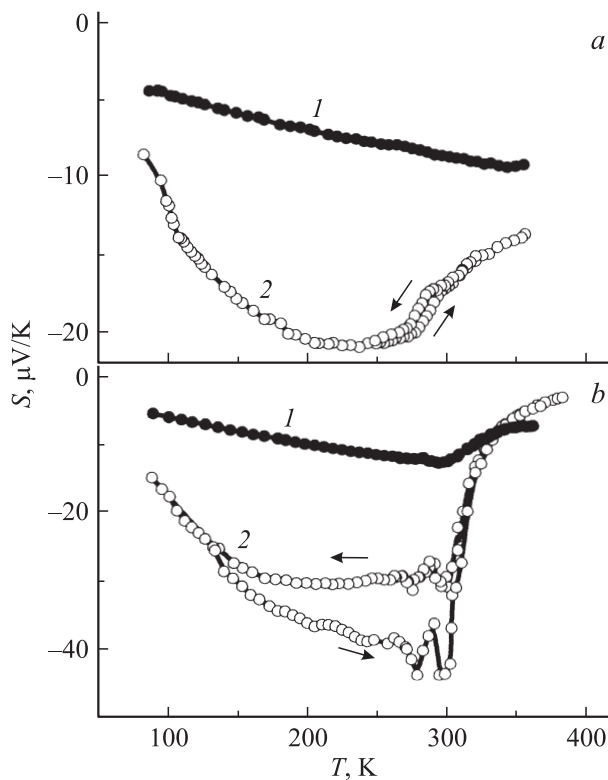
спин-орбитальному взаимодействию [8]. В данном механизме рассеяния коэффициенты  $a$  и  $b$  в соотношении (1) определяются прежде всего параметрами электронной зонной структуры сплавов вблизи поверхности Ферми. Кроме того, определенный вклад в коэффициент  $a$  (особенно в пластически деформированных сплавах) может давать рассеяние электронов проводимости на двухминимумном потенциале. Физическое обоснование линейной по температуре и отрицательной по знаку добавки в зависимости  $\rho(T)$  высокоомных сплавов приводится, например, в [9], где показывается, что область существования такой добавки в низкотемпературное электросопротивление определяется шириной функции распределения двухуровневых состояний ( $T \ll 100$  К).

Аномально сильное увеличение  $\rho_0$  в результате ИПДК сплавов, скорее всего, связано с ростом рассеяния электронов проводимости на границах нанозерен в результате формирования в образцах аморфно-нанокристаллического состояния. Согласно [10], в данном случае величина электросопротивления определяется в основном отношением длины свободного пробега электронов проводимости в объеме нанокристаллитов  $l$  к их размерам  $d$  и коэффициентом отражения электронов на границах  $R$  по формуле

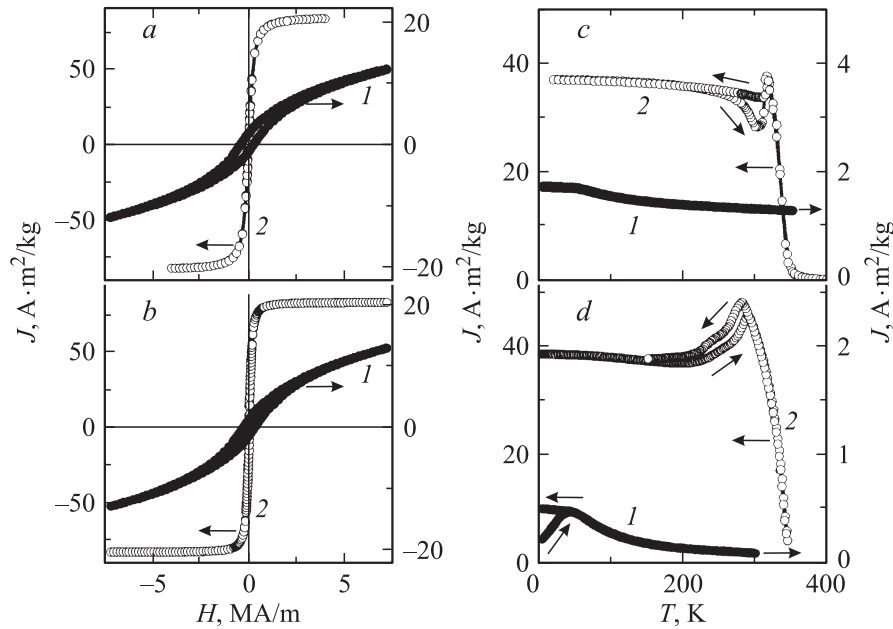
$$\frac{\rho_0}{\rho_i} = 1 - \frac{3}{2} \alpha + 3\alpha^2 - 3\alpha^3 \ln \left( 1 + \frac{1}{\alpha} \right). \quad (2)$$

Здесь  $\alpha = \frac{l}{d} \frac{R}{1-R}$ ,  $\rho_i$  — электросопротивление внутри нанозерен.

Из рис. 2 видно, что при температурах выше комнатной на кривой  $\rho(T)$  пластически деформированного сплава выделяется интервал  $300 < T < 700$  К, в котором увеличение температуры сопровождается аномально сильным стадийным уменьшением электросопротивления. При этих температурах происходят также необратимые изменения  $\rho(T)$ . Структурные исследования показывают, что именно здесь при нагреве исчезает аморфная фаза, релаксируют упругие напряжения и осуществляется обратное превращение тетрагональных нанокристаллов в аустенитную  $L2_1$ -фазу с последующим ростом их размеров. Выход на зависимость  $\rho(T)$  с положительным ТКС, обычную для металлических сплавов,



**Рис. 4.** Термоэдс образцов в пластически деформированном состоянии (1) и после нагрева до  $T = 800$  К (2). *a* — сплав  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_1\text{Ga}_{25}$ , *b* — сплав  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$ . Стрелки показывают направление изменения температуры.



**Рис. 5.** Петли гистерезиса намагниченности  $J(H)$  при  $T \sim 4.2$  К (*a, b*) и температурные зависимости намагниченности при  $H = 0.8$  МА/м (*c, d*) для образцов в пластически деформированном состоянии (1) и после нагрева до  $T = 800$  К (2). *a, c* — сплав  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$ , *b, d* — сплав  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_1\text{Ga}_{25}$ . Стрелки вдоль кривых показывают направление изменения температуры.

происходит при  $T \geq 700$  К. Последующее охлаждение и нагрев образцов во всей области существования однофазного структурного состояния сопровождается обычным для металлических сплавов положительным наклоном зависимости  $\rho(T)$ . Аналогичный характер изменения электросопротивления наблюдается во всех сплавах на основе  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$  (см. например, [4,7]).

Как следует из рис. 4, температурные зависимости термоэдса  $S$  сплавов  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$  и  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_1\text{Ga}_{25}$  при  $T < T_C$  в исходном и отожженном после нагрева до  $T \geq 800$  К состояниях имеют вид, обычный для металлических ферромагнетиков. Термоэдс исследованных сплавов имеет отрицательный знак. Естественно считать, что поведение  $S(T)$  в этих ферромагнитных сплавах определяется главным образом перестройкой с температурой структуры подполос со спинами электронов, направленными вдоль и против вектора намагниченности (см., например, [11]),

$$S = -(\pi^2 k_B T / 3e) \left[ \frac{3}{2} E_F - \frac{n'_d(\uparrow) + n'_d(\downarrow)}{n_d(\uparrow) + n_d(\downarrow)} \right]_{E_F}. \quad (3)$$

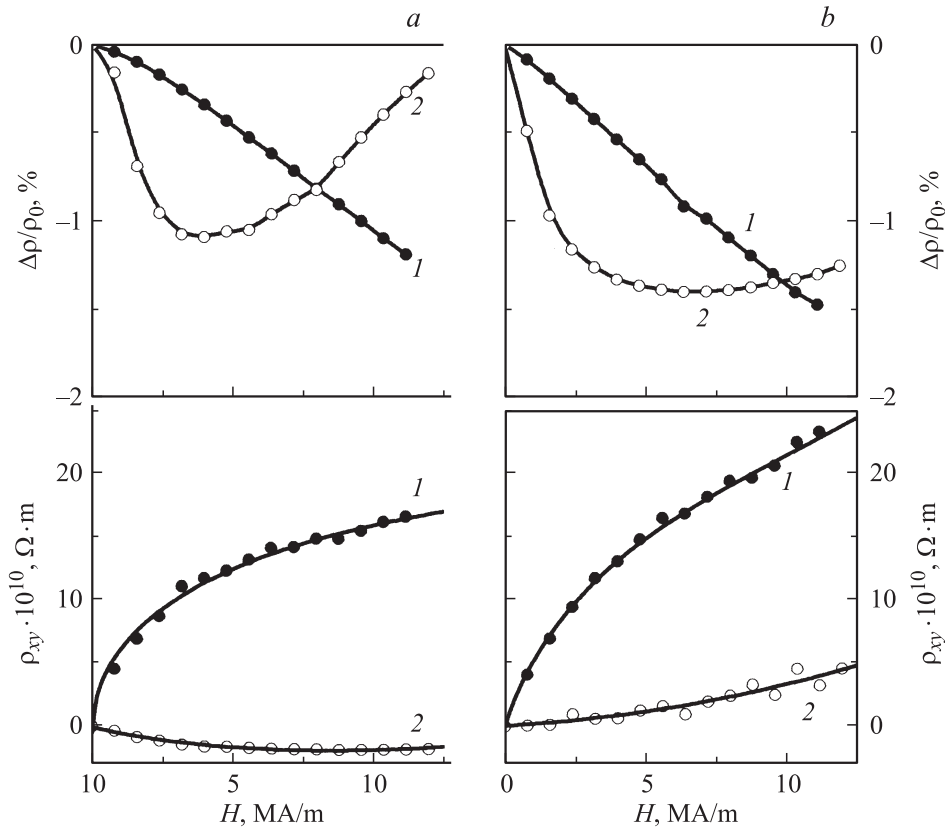
В выражении (3) стрелки указывают плотности состояний  $n_d$  и их первые производные  $n'_d$  на уровне Ферми  $E_F$  для  $d$ -подзон со спинами электронов вдоль ( $\uparrow$ ) и против ( $\downarrow$ ) вектора намагниченности. В интервале критических температур мартенситного превращения на кривых  $S(T)$  наблюдается гистерезисная особенность. В исходном (крупнокристаллическом) состоянии она более выражена, чем в отожженных (субмикроструктурных) сплавах. Точка Кюри выявляется по излому на температурной зависимости термоэдса. Выше  $T_C$  тер-

моэдс становится линейной функцией температуры и определяется первым членом в (3).

Общий вид зависимости  $S(T)$  существенно изменяется в результате наноструктуризации и атомного разупорядочения рассматриваемых сплавов. После пластической деформации образцов отрицательный знак термоэдса сохраняется, при этом она уменьшается по абсолютной величине и в широком интервале температур ( $T < T_C$ ) становится практически линейной функцией температуры. Точка  $T_M$  на кривых  $S(T)$  практически деформированных сплавов не проявляется. Это связано с уменьшением величины магнитного вклада в термоэдс и с отсутствием в исследованном интервале температур обратного мартенситного превращения, первоначально механически индуцированного при наноструктуризации образцов до размеров 10–20 нм. Линейная температурная зависимость термоэдса наблюдается обычно в высокорезистивных аморфных сплавах и может быть описана в рамках дифракционной модели Займана [12]. Следует отметить, что эта модель позволяет объяснить также отрицательный знак ТКС, характерный для разупорядоченных сплавов на основе  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$  в широкой области температур (см. рис. 2 и работы [4,7]).

#### 4. Магнитные свойства

Поведение магнитных свойств сплавов  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$  и  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_1\text{Ga}_{25}$  в пластически деформированном состоянии и после отжига образцов в результате нагрева до  $T \geq 800$  К показано на рис. 5. Видно, что кривые намагничивания отожженных (как и исходных литых)



**Рис. 6.** Полевые зависимости магнитосопротивления и холловского сопротивления при  $T \sim 4.2$  К для образцов в пластически деформированном состоянии (1) и после нагрева до  $T = 800$  К (2). *a* — сплав  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$ , *b* — сплав  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_1\text{Ga}_{25}$ .

сплавов имеют обычный для ферромагнетиков вид с малой шириной петель гистерезиса  $\Delta H < 30$  кА/м и с выходом в область парапроцесса уже при  $H \geq 1.5$  МА/м, когда становится справедливым соотношение [8]

$$J = J_S + \chi_P H. \quad (4)$$

Здесь  $J_S$  — спонтанная намагниченность,  $\chi_P$  — восприимчивость парапроцесса. При отклонении состава сплавов от стехиометрического  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$  в сторону увеличения концентрации слабо магнитных атомов Ni наблюдается уменьшение спонтанной намагниченности  $J_S$  и появление эффекта смещения петель гистерезиса после охлаждения образцов в магнитном поле в направлении, обратном полю охлаждения [3,4]. Частичная замена Mn на Fe приводит к незначительному увеличению  $J_S$ , при этом эффект смещения петель гистерезиса сохраняется. Аналогично другим сплавам на основе  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$  (см., например, [3,4]) эти экспериментальные факты можно объяснить появлением конкурирующих обменных связей в результате случайной замены Ni на Mn и Fe. Согласно данным рис. 5, видно, что при легировании железа в  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$  особенности  $J(T)$  вблизи критических точек  $T_C$  и  $T_M$  „размываются“ на более широкий интервал температур.

Разупорядочение сплавов с помощью ИПДК приводит к значительному уменьшению величины намаг-

ниченности образцов и в то же время к увеличению их магнитной восприимчивости. Ширина петель гистерезиса намагничивания резко возрастает (для сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_1\text{Ga}_{25}$  величина  $\Delta H$  составляет уже  $\sim 600$  кА/м), при этом эффект смещения петель гистерезиса после охлаждения в магнитном поле сохраняется. Область технического намагничивания расширяется практически на весь исследованный интервал магнитных полей. Зависимости  $J(H)$  пластически деформированных образцов можно считать линейными только в пределе наиболее сильных магнитных полей. На температурных зависимостях намагниченности данных образцов в сильном и слабом магнитных полях точки Кюри и мартенситного превращения не проявляются. В то же время на кривой  $J(T)$  в пределе наиболее низких температур наблюдается эффект, обусловленный различием намагниченности при охлаждении образца в магнитном поле и без поля. Эти экспериментальные факты свидетельствуют о присутствии в разупорядоченных сплавах конкурирующих обменных связей.

## 5. Гальваномагнитные свойства

Результаты измерений гальваномагнитных свойств, полученные при низких температурах  $4 < T < 100$  К в магнитных полях  $H < 12$  МА/м, приведены на рис. 3

Таблица 2. Магнитные и гальваномагнитные параметры в исследованных сплавах

Сплав		$J_S$ , Am <sup>2</sup> /kg	$\chi_P \cdot 10^6$ , m <sup>3</sup> /kg	$R_0 \cdot 10^{13}$ , m <sup>3</sup> /A · s	$R_S \cdot 10^{11}$ , m <sup>3</sup> /A · s
Ni <sub>54</sub> Mn <sub>21</sub> Ga <sub>25</sub>	Отожженный	81.6	0.351	0.011	-0.032
	ИПДК	6.34	1.9	-2.95	1.97
Ni <sub>54</sub> Mn <sub>20</sub> Fe <sub>1</sub> Ga <sub>25</sub>	Отожженный	83.5	0.137	0.0395	-0.02
	ИПДК	5.13	1.08	-1.76	2.16

и 6. Видно, что магнитосопротивление рассматриваемых магнитных сплавов имеет отрицательный знак и при  $T < T_C$  в основном определяется процессами упорядочения магнитных неоднородностей в поле [8]

$$\Delta\rho/\rho_0 \sim (J_S^2 - J^2) \sim (-2J_S\chi_P H + \chi_P^2 H^2). \quad (5)$$

В отожженных (как и в литых) сплавах в области технической кривой намагничивания  $\Delta\rho/\rho_0$ -эффект резко возрастает по абсолютной величине. В области парапроцесса для  $\Delta\rho/\rho_0$ -эффекта становится существенной положительная добавка, обусловленная силой Лоренца. В магнитно-неоднородных пластически деформированных сплавах в широком интервале полей магнитосопротивление определяется процессами, аналогичными тем, которые реализуются в области технической кривой намагничивания литых и отожженных сплавов. Как следует из рис. 3, в исследованных сплавах при  $T \ll T_C$  магнитосопротивление, измеренное в сильных полях  $\Delta\rho/\rho_0 = [\rho(T, 0) - \rho(T, H = 8 \text{ MA/m})]/\rho(0, 0)$ , слабо изменяется с температурой.

Полевые зависимости холловского сопротивления при 4.2 К представлены на рис. 6. Для описания эффекта Холла ферромагнетиков в области „парапроцесса“ можно использовать стандартное выражение [8]

$$\rho_{xy} = R_0 B + R_S J \approx \mu_0 [R_0^* H + R_S^* J_S], \quad (6)$$

где  $B \approx \mu_0 [H - N(J_S + \chi_P H)]$  — индукция в образце,  $N$  — его размагничивающий фактор, а  $\mu_0$  — магнитная постоянная. Первый член в (6) соответствует нормальному эффекту Холла, обусловленному силой Лоренца, второй — аномальному (спонтанному) эффекту Холла, определяемому спин-орбитальной связью, которая зависит как от „собственного“  $s-s$ -взаимодействия холловских носителей, так и от „несобственного“ взаимодействия  $s$ -спина с  $d$ -орбитой. Из экспериментальных зависимостей  $\rho_{xy}(H)$ , практически линейных в предельно высоких полях (в области „парапроцесса“), определяются величины: при экстраполяции на нулевое поле  $[R_S + (1 - N)R_0]J_S$ , а по наклону —  $R_0^* = R_0 + \chi_P R_S$ . Так как для ферромагнетиков обычно  $R_S \gg R_0$ , при учете величин  $J_S$  и  $\chi_P$ , полученных из данных по намагниченности, можно определить истинные коэффициенты нормального  $R_0$  и аномального  $R_S$  эффектов Холла. Полученные таким способом значения коэффициентов  $R_0$  и  $R_S$  наряду с величинами  $J_S$  и  $\chi_P$  приведены в табл. 2.

Согласно теории кинетических явлений металлов (см., например, [13]), нормальная составляющая эффекта Холла определяется зонными параметрами на  $E_F$ . При учете двух типов холловских носителей (электронов  $e$  и дырок  $h$ ) имеем

$$R_0 = \frac{1}{e} (n_h \mu_h^2 - n_e \mu_e^2) / (n_h \mu_h + n_e \mu_e)^2. \quad (7)$$

Здесь  $e$  — заряд электрона,  $n_i$  — число соответствующих носителей в единице объема, а  $\mu_i$  — их подвижности. Отсюда следует, что наблюдаемые изменения величины и знака коэффициента  $R_0$  при разупорядочении исследованных сплавов и при легировании Ni<sub>54</sub>Mn<sub>21</sub>Ga<sub>25</sub> железом необходимо связывать как с существенной перестройкой их зонной структуры вблизи  $E_F$ , так и с изменением параметров рассеяния холловских носителей. Необходимо отметить, что обычный эффект Холла в ферромагнетиках обладает особенностями, которые обусловлены спецификой электронной системы в магнитоупорядоченном состоянии (см., например, [8]). Это должно приводить к зависимости числа холловских носителей от спонтанной намагниченности. Однако в данном случае такой зависимости в явном виде определить не удастся.

Известно [8], что аномальная составляющая эффекта Холла зависит главным образом от механизма рассеяния электронов проводимости на статических и динамических возбуждениях магнитной подсистемы. При  $T \leq T_C$  коэффициент  $R_S$  можно записать в виде

$$R_S = \pm \frac{\lambda_{\text{eff}} \rho_m}{E_F J_S}, \quad (8)$$

где знаки (+) и (–) соответствуют дырочной и электронной проводимости,  $\lambda_{\text{eff}}$  — константа спин-орбитальной связи, а  $\rho_m$  — магнитная составляющая сопротивления. Очевидно, что наблюдаемое поведение коэффициента  $R_S$  при легировании сплава Ni<sub>54</sub>Mn<sub>21</sub>Ga<sub>25</sub> железом и в результате ИПДК исследованных образцов в основном обусловлено изменением рассеяния электронов проводимости на возмущениях магнитной подсистемы. Разные знаки коэффициентов  $R_S$  и  $R_0$  в рассматриваемых сплавах свидетельствуют об отрицательном знаке константы спин-орбитальной связи в (8).

## 6. Заключение

Проведенные исследования показывают, что при легировании сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$  железом критические точки Кюри и мартенситного превращения слабо смещаются по оси температур. В отожженных трех- и четырехкомпонентных сплавах каких-либо существенных различий кристаллической структуры не обнаруживается. Однако в сплаве  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_1\text{Ga}_{25}$  наблюдается размытие характерных особенностей физических свойств вблизи точек  $T_C$  и  $T_M$ , существенное изменение величины констант нормального и аномального эффектов Холла, значительное (в разы) увеличение электросопротивления и магнитосопротивления. Намагниченность в результате частичного замещения Mn на Fe также возрастает по величине, при этом эффект смещения петель гистерезиса при охлаждении образцов в магнитном поле сохраняется. Все отмеченные особенности исследованных свойств свидетельствуют о том, что при легировании  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$  железом магнитная неоднородность сплавов усиливается при сохранении в образцах конкурирующих обменных связей между магнитоактивными атомами. В то же время незначительное изменение поведения термоэдс при замещении атомов Mn атомами Ni и Fe указывает на то, что в данном случае не происходит существенной перестройки электронной зонной структуры сплавов вблизи  $E_F$ . Отметим, что разные знаки констант  $R_0$  и  $R_S$  в трех- и четырехкомпонентных сплавах, скорее всего, обусловлены отрицательной величиной константы спин-орбитальной связи  $\lambda_{\text{эф}}$ .

Интенсивная пластическая деформация приводит к атомному разупорядочению и наноструктуризации до размеров нанокристаллов 10–20 nm как исходного сплава  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$ , так и легированного железом  $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_1\text{Ga}_{25}$ . Данный процесс сопровождается механически индуцированным фазовым превращением с образованием нанокристаллической мартенситной фазы, обладающей аномально высокой тетрагональностью и, следовательно, аномально большими по величине эффектами однократной памяти формы ( $\sim 14\%$ ). После ИПДК рассматриваемых сплавов величина их электросопротивления возрастает на порядок. На „полупроводниковом“ фоне зависимостей  $\rho(T)$  выявляется область температур 300–700 K, соответствующая перестройке кристаллической структуры и атомному упорядочению сплавов. После пластической деформации сплавов знак термоэдс сохраняется, а зависимости  $S(T)$  при температурах ниже комнатной становятся линейными функциями, что свойственно высокоомным (аморфным) сплавам. Наблюдается изменение знаков обеих холловских констант, возрастание магнитосопротивления и магнитной восприимчивости. При этом спонтанная намагниченность, наоборот, уменьшается на порядок по величине. Указанное поведение исследованных свойств является следствием кардинального изменения кристаллической,

магнитной и электронной подсистем в результате ИПДК сплавов.

Последующий отжиг образцов при  $T > 700$  K приводит к восстановлению кристаллической структуры и поведения всех свойств, характерных для исходных литых и быстрозакаленных сплавов.

## Список литературы

- [1] В.Г. Пушин, Р.З. Валиев, Д.В. Гундеров, А.В. Королев, Н.И. Коуров, А.Н. Уксуеников, Л.И. Юрченко, В.В. Коледов, В.Г. Шавров. Нанотехнология и физика функциональных нанокристаллических материалов. УрО РАН, Екатеринбург, (2005), Т. 1. С. 36.
- [2] V.G. Pushun, R.Z. Valiev, Y.T. Zhu, D.V. Gunderov, A.V. Korolev, N.I. Kourov, T.E. Kuntsevich, E.Z. Valiev, L.I. Yurchenko. Mater. Trans. **47**, 546 (2006).
- [3] Н.И. Коуров, В.В. Марченков, В.Г. Пушин, А.В. Королев, Е.Б. Марченкова, Н.В. Вебер. ФТТ **50**, 2037 (2008).
- [4] Н.И. Коуров, В.Г. Пушин, А.В. Королев, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, В.В. Ховайло, Ю.В. Князев, В.А. Казанцев, В.Б. Белозеров, А.Г. Попов. Изв. РАН. Сер. физ. **73**, 1004 (2009).
- [5] 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**, 64 (2005).
- [6] D. Kukuchi, T. Kanomata, Y. Yamaguchi, H. Nishichara, K. Koyama, K. Watanabe. Alloys. Comp. **383**, 184 (2004).
- [7] K.W. Kim, J.B. Kim, M.D. Huang, N.N. Lee, Y.P. Lee, Y.V. Kudryavtsev, J.Y. Rhee. J. Korean Phys. Soc. **45**, 28 (2004).
- [8] С.В. Вонсовский. Магнетизм. М. (1971). 1032 с.
- [9] Э.Г. Валиулин, Н.В. Волкенштейн, М.И. Кацнельсон, А.С. Щербаков. ФММ **60**, 499 (1985).
- [10] A.F. Mayadas, M. Shatzkes. Phys. Rev. B **1**, 1382 (1970).
- [11] Ф.Дж. Блатт, П.А. Шредер, К.Л. Фолз, Д. Грейг. Термоэлектродвижущая сила металлов / Пер. с англ. под ред. Д.К. Белашенко. Металлургия, М. (1980). 248 с.
- [12] J.M. Ziman. Phil. Mag. **6**, 1013 (1961).
- [13] Б.М. Аскеров. Электронные явления переноса в полупроводниках. Наука, М. (1985). 320 с.