

# Особенности электронных свойств деформационно-разупорядоченного сплава $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$

© Н.И. Коуров, В.Г. Пушин, Ю.В. Князев, А.В. Королёв

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,  
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: kourov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 16 ноября 2006 г.  
В окончательной редакции 14 февраля 2007 г.)

Исследовано влияние сверхбыстрой закалки из расплава и интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением на кристаллическую структуру и поведение электрических, оптических и магнитных свойств сплава  $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ . Электрические свойства обсуждаются в двухзонной модели Мотта. Особенности магнитных свойств связываются с магнетизмом коллективизированных электронов. Оптические свойства согласуются с изменениями электронного спектра при разупорядочении сплава, которые следуют из результатов имеющихся зонных расчетов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 06-02-16695).

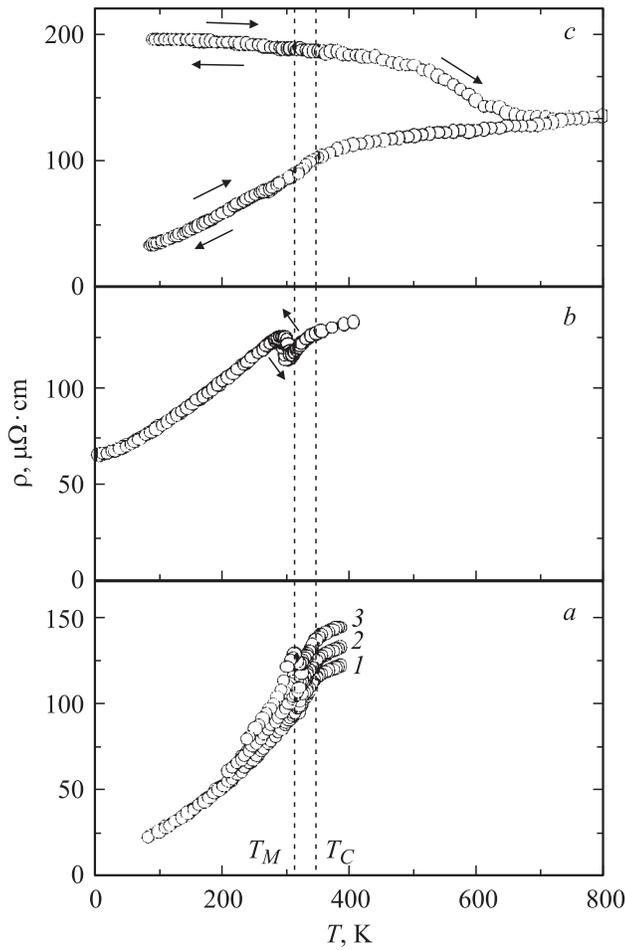
PACS: 73.63.-b, 75.50.-y, 81.40.-z

## 1. Введение

В последние годы большое внимание уделяется исследованию сплавов на основе интерметаллида  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  стехиометрического состава, обладающих интересными с точки зрения практического использования свойствами: управляемым магнитным полем, эффектом памяти формы, большим магнитокалорическим эффектом при температурах вблизи комнатной и значительным изменением размеров образцов в магнитном поле. Важная особенность этих сплавов заключается в том, что низкотемпературная мартенситная фаза, с образованием которой связано явление памяти формы, имеет модулированную структуру. Так, в исходном микрокристаллическом сплаве  $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$  ниже точки мартенситного превращения  $T_M = 310$  К, реализующейся в магнитоупорядоченном состоянии, поскольку точка Кюри  $T_C = 345$  К, последовательно образуются модулированные так называемые  $5M$  ( $10M$ )- и  $7M$  ( $14M$ )-мартенситы [1]. Наличие модулированной структуры при анализе особенностей свойств данных сплавов предполагает необходимость учета электронной составляющей из внутренней энергии. Причины длиннопериодной модуляции кристаллической структуры обычно связывают с электронной концентрацией (числом валентных электронов) [2] или с существованием нестинговых (совпадающих по своей форме) участков поверхности Ферми (см., например, работу [3] и ссылки к ней). Указанные параметры электронной зонной структуры рассматриваемых сплавов, а следовательно, и условия формирования в них модулированного мартенсита можно изменять путем добавления других элементов Периодической таблицы Менделеева или с помощью разупорядочения сплавов. В данной работе исследуется роль последнего фактора в формировании кристаллической структуры и особенностей электронных свойств сплава состава  $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ .

## 2. Кристаллическая структура

Результаты исследований влияния сверхбыстрой (со скоростью  $\sim 10^4$  К/с) закалки из расплава (БЗР) на кристаллическую структуру и свойства сплава  $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$  приведены в [4,5]. Показано, что быстрозакаленный сплав при высоких температурах имеет аустенитную субмикроструктурную структуру  $L2_1$  со средним размером зерна  $\sim (0.3-0.5)$  мкм, что на три порядка величины меньше, чем в исходном литом сплаве. Кроме того, в образцах, полученных в результате обработки методом БЗР, наблюдается несколько повышенная плотность дислокаций и вакансий. При комнатной температуре быстрозакаленный сплав находится в двухфазном аустенитно-мартенситном состоянии. При этом пластины тетрагонального мартенсита имеют пятислойную модулированную тонкодвойникованную структуру  $5M$ -мартенсита. Охлаждение быстрозакаленного сплава ниже комнатной температуры сопровождается переходом остаточной аустенитной фазы и  $5M$ -мартенсита в семислойный модулированный тонкодвойникованный  $7M$ -мартенсит. Однако в образцах ниже температуры мартенситного превращения наблюдается также некоторое количество недвойникованных пластинчатых кристаллов тетрагонального ( $c/a = 1.2$ ) мартенсита. В [4,5] отмечается, что после обработки образцов методом БЗР обеспечивается существенное улучшение механических характеристик материала. В отличие от исходного литого и хрупкого сплава быстрозакаленные образцы не разрушаются даже после многократных циклических изменений их структурного и магнитного состояний. Об этом, в частности, свидетельствует сравнение поведения электросопротивления  $\rho(T)$  при многократном прохождении точек  $T_M$  и  $T_C$  в исходном и в быстрозакаленном сплаве (рис. 1). Рентгеноструктурный анализ *in situ* подтверждает основную



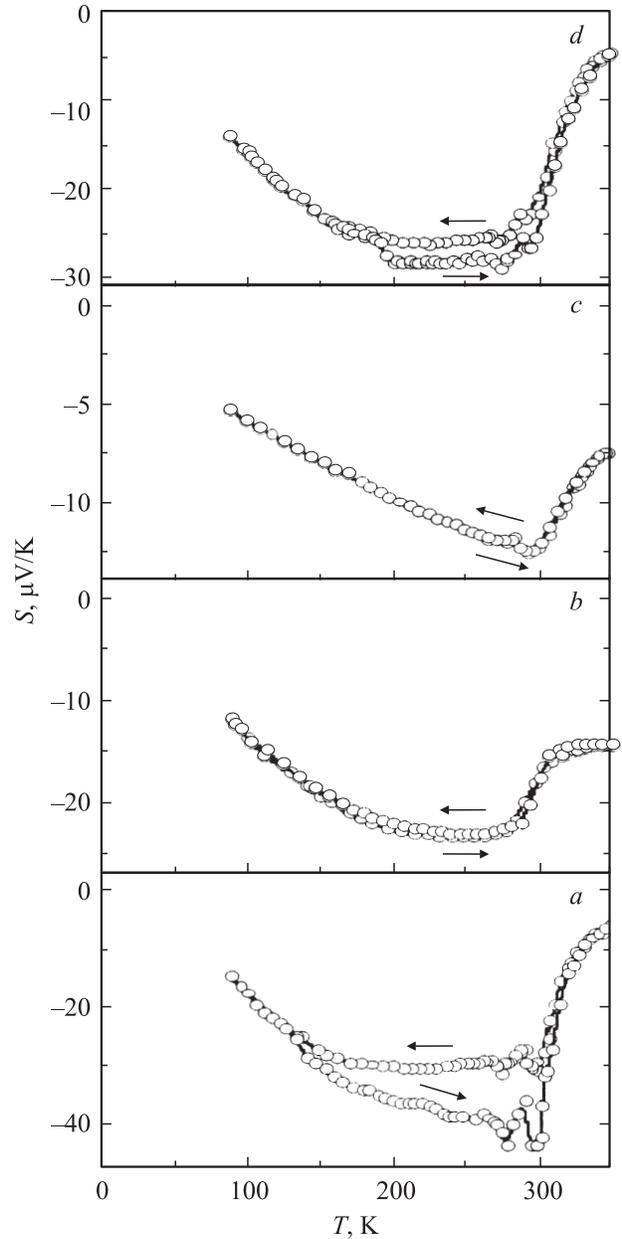
**Рис. 1.** Электросопротивление  $\rho(T)$  исходного литого (a), быстрозакаленного (b), пластически деформированного (c) сплава  $Ni_{2.16}Mn_{0.84}Ga$ . Штриховые линии показывают точки Кюри  $T_C$  и мартенситного превращения  $T_M$ , цифры около кривых показывают последовательность измерительных циклов в исходном сплаве. Стрелками указано необратимое ( $\rightarrow$ ) и обратимое ( $\Leftarrow$ ) изменение сопротивления.

последовательность прямых мартенситных превращений в быстрозакаленном сплаве по схеме  $L2_1 \rightarrow 5M \rightarrow 7M$ , характерной для литого сплава. Однако было обнаружено, что если при нагреве в быстрозакаленном сплаве обратные мартенситные превращения реализуются в той же обратной последовательности  $7M \rightarrow 5M \rightarrow L2_1$ , то в исходном сплаве она иная ( $7M \rightarrow L2_1$ ) и не совпадает с последовательностью превращений при охлаждении.

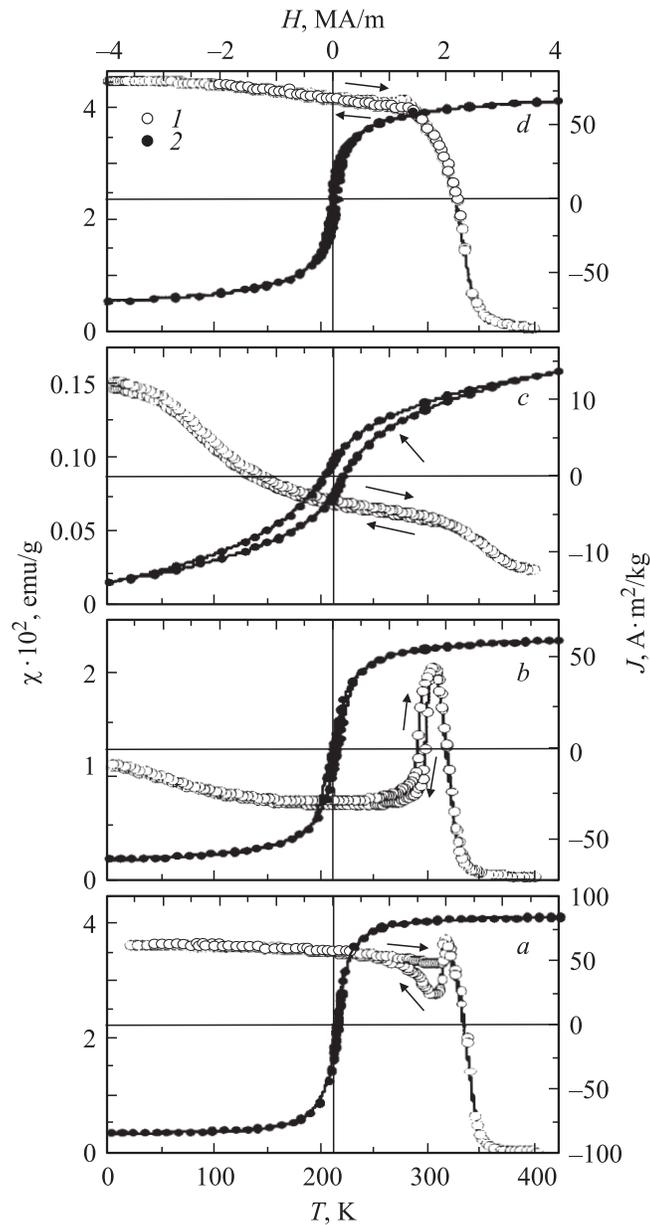
Возрастание механической устойчивости материала в результате сверхбыстрой закалки сплава  $Ni_{2.16}Mn_{0.84}Ga$  сопровождается существенным уменьшением необратимых изменений всех исследованных свойств (рис. 1–3; см. также [5]). При этом значения точек Кюри  $T_C = 330$  К и мартенситного превращения  $T_M \sim 290$  К уменьшаются примерно на 20 К по сравнению с исходным литым сплавом.

С целью дальнейшего атомного разупорядочения образцы сплава  $Ni_{2.16}Mn_{0.84}Ga$  после БЗР были подверг-

нуты интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) под высоким (несколько гигапаскалей) давлением  $P$  путем вращения нижнего бойка наковален Бриджмена на определенное число оборотов  $N$  [6]. Методами рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии показано, что в результате ИПДК при комнатной температуре образуется смесь аморфной ( $\sim 10\%$ ) и высокодефектной нанокристаллической ( $\sim 90\%$ ) фаз. При этом кристаллическая структура нанозерен механически индуцированного мартенсита с размером 10–20 нм имеет аномально высокую степень тетрагональности  $c/a \approx 1.4$ . В нанозернах не



**Рис. 2.** Термомэнт  $S(T)$  исходного литого (a), быстрозакаленного (b), пластически деформированного (c) и затем отожженного при  $T \geq 800$  К (d) сплава  $Ni_{2.16}Mn_{0.84}Ga$ . Стрелки показывают направление изменения температуры.



**Рис. 3.** Кривые намагничивания  $J(H)$  при  $T = 2\text{ K}$  (1) и температурные зависимости восприимчивости  $\chi(T)$ , измеренные при  $H = 80\text{ kA/m}$  (2), для исходного литого (a), быстрозакаленного (b), пластически деформированного (c) и затем отожженного при  $T \geq 800\text{ K}$  (d) сплава  $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ . Стрелки показывают направление изменения температуры.

наблюдается признаков микродвойникования и модуляции мартенситной фазы, что характерно для структуры мартенсита исходного литого и быстрозакаленного сплава. Отжиг сплава, подвергнутого обработке методом ИПДК, начиная с температур нагрева  $\geq 550\text{ K}$  приводит к расстеклованию и к формированию однородной нано-, а затем субмикроструктурной структуры аустенита. Варьирование условий отжига (температуры и длительности) позволяет в широких пределах регулировать характеристики микроструктурного состояния аустенита

и мартенсита, образующегося при последующих мартенситных превращениях  $L2_1 \leftrightarrow 5M \leftrightarrow 7M$ , которые происходят в сплаве при его дальнейшем охлаждении.

### 3. Электрические свойства

Результаты измерений электросопротивления сплава  $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ , приведенные на рис. 1, показывают, что после ИПДК изменяется не только величина сопротивления, но и вид зависимости  $\rho(T)$ . Все образцы, пластически деформированные в разных условиях, при уровне  $\rho(T) \sim (150\text{--}200)\mu\Omega \cdot \text{cm}$  в широком интервале температур имеют отрицательный температурный коэффициент сопротивления (ТКС). В результате интенсивной деформации величина  $\rho$  исследованных образцов возрастает при комнатной и более низких температурах в 2 и более раз. Рост значений параметров, при которых осуществлялась деформация (имеются ввиду величины  $P$  и  $N$ ), особенно числа оборотов  $N$ , сопровождается увеличением  $\rho$ . При этом отрицательный практически линейный наклон кривых  $\rho(T)$  при  $T < 550\text{ K}$  изменяется незначительно. В исследованном сплаве после ИПДК на кривых  $\rho(T)$  отсутствуют характерные аномалии, свидетельствующие о наличии в образцах точек мартенситного или магнитного превращений.

Выше  $T \sim 550\text{ K}$  с ростом температуры происходит необратимое довольно резкое уменьшение  $\rho(T)$  вследствие расстекловывания и атомного упорядочения исходно деформированного сплава. В последующем отожженные рекристаллизованные образцы имеют зависимость  $\rho(T)$  с  $\text{ТКС} > 0$ , обычную как для литого, так и быстрозакаленного сплава  $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$ .

Из рис. 2 видно, что в результате обработки методами БЗР и ИПДК в сплаве не происходит принципиальных изменений общего вида температурных зависимостей термоэдс  $S(T)$ . В исследованном интервале температур термоэдс имеет отрицательный знак. При переходе из аустенитного (парамагнитного) в мартенситное (ферромагнитное) состояние абсолютная величина термоэдс увеличивается в несколько раз. Точки Кюри и мартенситного превращения на зависимостях  $S(T)$  выявляются на изломах разного знака кривизны. Для исходного литого и отожженного после пластической деформации сплава при  $T \leq [T_M \text{ и } T_C]$  на кривых  $S(T)$  наблюдается значительный гистерезис. По мере увеличения структурной однородности образцов особенность на зависимости  $S(T)$  в окрестности  $T_M$  расщепляется на ряд максимумов. При этом в низкотемпературной области  $T \leq [T_M \text{ и } T_C]$  термоэдс по абсолютной величине увеличивается, а в высокотемпературном парамагнитном (аустенитном) состоянии, наоборот, уменьшается. Очевидно, что зависимость  $S(T)$  в данном сплаве определяется в основном особенностями его магнитного и структурного состояний.

Полученные результаты измерений электрических свойств сплава  $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$  естественно рассматри-

вать в двухзонной модели Мотта [7]. Нередко используемая для описания кинетических свойств атомноразупорядоченных сплавов дифракционная теория Займана [8] в данном случае менее пригодна, так как она встречает серьезные трудности при объяснении их основных особенностей: нелинейные температурные зависимости  $\rho(T)$  и  $S(T)$ , а также отрицательный знак термоэдс. Модель Мотта связывает поведение электросопротивления и термоэдс с особенностями электронной зонной структуры сплавов, с присутствием на уровне Ферми ( $E_F$ ) наряду с широкой зоной легких  $s$ -электронов узкой зоны тяжелых  $d$ -носителей тока. В этой модели

$$\rho = \rho(E_F) \left\{ 1 - (\pi^2/6)(k_B T)^2 \left[ 3(n'_d/n_d)^2 - (n''_d/n_d) \right] \right\}_{E_F}, \quad (1)$$

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

Здесь  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $\rho(E_F) \sim n_d$ , а величины  $n_d$ ,  $n'_d$  и  $n''_d$  — плотность состояний, первая и вторая производные функции плотности состояний  $d$ -зоны в точке  $E = E_F$  соответственно. Для магнитоупорядоченного материала стрелки показывают  $d$ -подзоны со спинами электронов вдоль ( $\uparrow$ ) и против ( $\downarrow$ ) направления вектора намагниченности. Из выражений (1) и (2) следует, что в зависимости от особенностей электронной зонной структуры вблизи  $E_F$  в сплавах могут реализоваться различные виды температурного поведения  $\rho(T)$  и  $S(T)$ . При этом электросопротивление, как более „грубая“ характеристика, определяется изменением параметров суммарной плотности  $d$ -зоны в зависимости от температуры и режима деформационной обработки материала. Термоэдс в основном обусловлена раздвижкой  $d$ -подзон с разными направлениями спинов. В свою очередь степень заполнения двух  $d$ -подзон можно выразить через изменение намагниченностей насыщения в зависимости от температуры и атомного порядка [9].

#### 4. Магнитные свойства

Результаты измерений магнитных свойств сплава  $Ni_{2.16}Mn_{0.84}Ga$  после разных условий синтеза и внешних воздействий в разных структурных состояниях представлены на рис. 3. Видно, что сверхбыстрая закалка и последующая ИПДК образцов приводят к резкому уменьшению как низкополевой (определенной при  $H = 80$  кА/м) восприимчивости  $\chi(T)$ , так и намагниченности  $J(T, H)$  (полученной в более сильных полях до  $H = 4$  МА/м). Измеренные магнитные свойства свидетельствуют о том, что после применяемых в данной работе методов интенсивного разупорядочения образцов всегда обнаруживается характерная температура изменения магнитного состояния, близкая к точке Кюри  $T_C = 345$  К исходного сплава  $Ni_{2.16}Mn_{0.84}Ga$ . Кривые намагничивания, измеренные при температурах ниже  $T_C$ , а также зависимости  $\chi(T)$  показывают, что обработки сплава методами БЗР, а затем ИПДК не приводят

к формированию немагнитного аморфного состояния, занимающего весь объем образца, как это отмечается для аналогичных сплавов других составов (см., например, [10]). Однако после ИПДК (когда  $\sim 90\%$  объема образцов занимает высокодисперсная нанокристаллическая магнитоупорядоченная фаза) намагниченность уменьшается практически на порядок по сравнению с ее величиной в субмикрокристаллическом состоянии, возникающем после БЗР. Отжиг пластически деформированных образцов при  $T \geq 800$  К сопровождается резким увеличением намагниченности. При этом на температурных зависимостях низкополевой восприимчивости вблизи  $T_C$  появляется аномалия, характерная для фазовых переходов второго рода. Выше  $T_C$  магнитное состояние всех рассматриваемых образцов, в том числе и отожженных, является истинно парамагнитным.

Из вида петель гистерезиса сплава  $Ni_{2.16}Mn_{0.84}Ga$  следует (рис. 3), что при увеличении степени дефектности (сначала обработка методом БЗР, а затем ИПДК) исходных литых образцов гистерезисные явления в процессе намагничивания усиливаются. В пластически деформированном сплаве они практически сохраняются даже в предельно больших полях, используемых в эксперименте. Петля гистерезиса намагничивания уширяется от значений  $\Delta H_S = 4.0$  кА/м в исходном литом сплаве до  $\Delta H_S = 58$  кА/м в быстрозакаленном и  $\Delta H_S = 310$  кА/м в пластически деформированном сплавах. При охлаждении образцов в магнитном поле  $H \sim 4$  МА/м от температур  $T > T_C$  наблюдается смещение гистерезисных кривых  $J(H)$  в направлении, обратном полю охлаждения. При этом смещение петель гистерезиса остается практически неизменным  $\Delta H \sim (50-60)$  кА/м для образцов разной степени однородности. Экспериментальный материал, полученный в данной работе и приведенный в [4,5], свидетельствует о том, что явление однонаправленной анизотропии, наблюдаемое в рассматриваемых сплавах, связано с наличием разного знака парных обменных взаимодействий типа Рудермана–Киттеля–Касуя–Иосида (РККИ-типа) из-за флуктуации величины расстояния между основными магнитоактивными атомами марганца.

Следует отметить, что экспериментально определенное для сплава  $Ni_{2.16}Mn_{0.84}Ga$  в [5] отношение эффективного момента к спонтанному  $\mu_{эф}/\mu_S \geq 2$  указывает на необходимость учитывать в данном случае при рассмотрении особенностей магнитных свойств магнетизм коллективизированных электронов [11]. В спин-флуктуационной модели магнетизма знак эффективного обменного взаимодействия между соседними моментами зависит в основном от заполнения  $d$ -орбиталей. По этой причине в аморфной фазе зонные параметры могут быть такими, что приводят к реализации антиферромагнитного взаимодействия в данном объеме образца. В то же время для нанокристаллической фазы может оказаться предпочтительной реализация ферромагнитного взаимодействия. Это, по существу, приведет к конкуренции обменных взаимодействий уже между аморфной и нанокристаллической фазами. Если рассматривать зонную

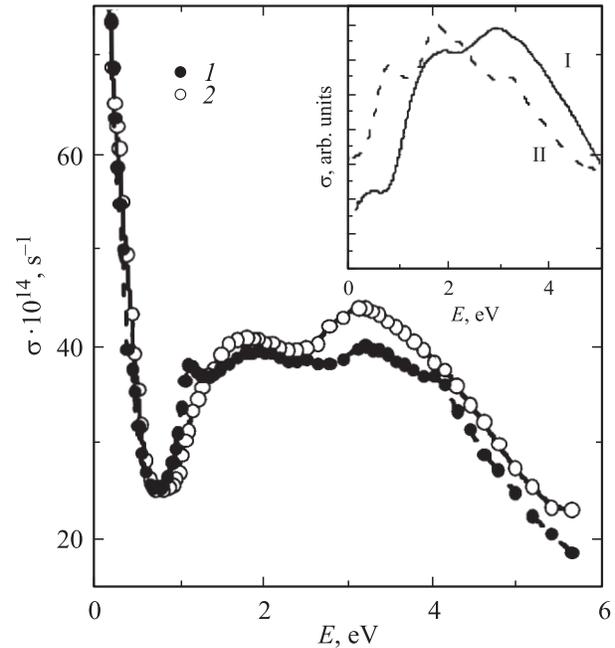
структуру, усредненную по образцу, то можно считать, что в сплаве  $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$  значения ее параметров на уровне Ферми способствуют формированию ферро- и антиферромагнитной компонент намагниченности.

В случае спин-флуктуационной модели магнетизма величина эффективного момента зависит от локального окружения атома и от температуры из-за изменения соотношения между внутриатомной обменной энергией  $U$  и плотностью  $d$ -состояний на уровне Ферми (необходимое условие появления момента на атоме  $U \cdot n_d > 1$  [11]). Отсюда видно, что наблюдаемое на эксперименте уменьшение спонтанной намагниченности при разупорядочении исследуемых сплавов указывает на падение плотности  $d$ -состояний на  $E_F$ .

## 5. Оптические свойства

С целью исследования характера перестройки энергетического спектра сплава  $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$  при переходе в процессе отжига от высокодисперсного разупорядоченного методами БЗР и ИПДК состояния в атомноупорядоченное были изучены оптические свойства. Наиболее чувствительным спектральным параметром, характеризующим интенсивность и частотную зависимость межзонных переходов под действием света, является оптическая проводимость  $\sigma(\omega) = nk\omega/2\pi$  ( $n$  и  $k$  — соответственно показатели преломления и поглощения,  $\omega$  — частота световой волны), конкретный вид которой в области квантового поглощения отражает реальное строение зонного спектра. Оптические постоянные  $n$  и  $k$  сплава определялись поляриметрическим методом в интервале длин волн  $0.22\text{--}15\ \mu\text{m}$  ( $5.64\text{--}0.083\ \text{eV}$ ). Энергетическая зависимость  $\sigma(E)$ , полученная для ферромагнитного сплава, находящегося в упорядоченном и разупорядоченном состояниях, представлена на рис. 4. Дисперсия этих кривых указывает на то, что выше  $1\ \text{eV}$  межзонное поглощение света является доминирующим, а в низкоэнергетическом диапазоне при энергиях ниже  $0.5\ \text{eV}$  преобладает внутризонный (друдевский) механизм возбуждения электронов электромагнитным полем световой волны.

В обоих состояниях сплава формируется интенсивная полоса поглощения с резким краем вблизи  $1\ \text{eV}$ . В упорядоченном состоянии дисперсия  $\sigma(E)$  характеризуется наличием двух максимумов при  $1.8$  и  $3.2\ \text{eV}$ . Сходный вид энергетической зависимости спектра оптической проводимости наблюдался ранее в ферромагнитных сплавах Гейслера  $\text{Ni}_2\text{MnSn}$  [12], а затем в  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  [13] со структурой  $L2_1$  и интерпретировался соответственно на базе теоретических расчетов зонных спектров [3,14]. Формирование двухпиковой структуры  $\sigma(\omega)$  в этих работах связывается с конкретными типами квантовых переходов в обеих спиновых подсистемах. Согласно [3], в соединении  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  за образование максимума при  $1.8\ \text{eV}$  ответственны электронные переходы между гибридами зонами  $3d_{\text{Ni}}(\downarrow) \rightarrow 3d_{\text{Mn}}(\downarrow), 4d_{\text{Ga}}(\downarrow)$ .



**Рис. 4.** Оптическая проводимость сплава  $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$  в пластически деформированном (1), а затем отожженном при  $T \geq 800\ \text{K}$  (2) образце. На вставке показана оптическая проводимость  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  в упорядоченном (I) и разупорядоченном (II) состояниях, рассчитанная из плотности электронных состояний по данным [10].

Стрелки указывают направление спинов электронов относительно вектора намагниченности: вдоль —  $\uparrow$  и против —  $\downarrow$ . В формировании пика при  $3.2\ \text{eV}$  наряду с данным типом переходов равноценный вклад вносят электронные возбуждения в другой спиновой подсистеме  $3d_{\text{Ni}}(\uparrow), 3d_{\text{Mn}}(\uparrow) \rightarrow 4d_{\text{Ga}}(\uparrow)$ . Принимая во внимание, что зонная структура  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ , согласно спектральным расчетам [15], практически идентична структуре близкого по составу к изучаемому в данной работе сплава  $\text{Ni}_{2.17}\text{Mn}_{0.83}\text{Ga}$ , можно заключить, что природа максимумов в спектре  $\sigma(E)$  исследованного нами упорядоченного сплава  $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$  также связана с указанными типами переходов.

Оптическая проводимость сплава  $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$  после ИПДК характеризуется смещением края поглощения в сторону низких энергий почти на  $0.15\ \text{eV}$ , а также образованием третьего максимума при  $1.1\ \text{eV}$ . При этом спектральное положение двух других пиков остается практически неизменным. Полученный результат указывает на существенное изменение энергетических зон вблизи энергии Ферми при разупорядочении сплава. Наблюдаемые изменения в спектральном поведении оптической проводимости сплава  $\text{Ni}_{2.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Ga}$  в пластически деформированном и отожженном состояниях могут быть качественно интерпретированы с учетом данных работы [10], где проведен расчет энергетического спектра соединения  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  в упорядоченном  $L2_1$ -аустените и гипотетически разупорядоченном состо-

янии, характеризуемом взаимной заменой Ni и Mn в атомной цепочке вдоль направления (111). Изменение зонной структуры  $Ni_2MnGa$  при разупорядочении главным образом происходит в интервале  $\sim 1.5$  eV ниже уровня Ферми в обеих спиновых подсистемах. В подзоне со спинами  $\uparrow$  пик плотности состояний, формируемый  $3d$ -электронами Mn, сдвигается на 0.3 eV в сторону  $E_F$ . Перестройка зон в другой спиновой подсистеме более существенна: на месте глубокого минимума при  $\sim 0.8$  eV ниже  $E_F$  появляется интенсивный максимум, связанный с  $3d(\uparrow)$ -электронами Mn. Такие изменения в структуре энергетических зон при разупорядочении сплава вызывают соответствующую модификацию оптического спектра.

На рис. 4 (вставка) показана межзонная оптическая проводимость сплава  $Ni_2MnGa$  в упорядоченном и разупорядоченном состояниях, рассчитанная нами из энергетической зависимости плотности электронных состояний  $n(E)$  [10] без учета вероятностей квантовых переходов. Результаты расчета, носящие вследствие такого приближения качественный характер, показывают, что в результате разупорядочения двухпиковая структура  $\sigma(E)$  трансформируется в трехпиковую, где появляется низкоэнергетический максимум вблизи 1 eV, наблюдаемый также в эксперименте. Таким образом, измерения оптических свойств сплава  $Ni_{2.16}Mn_{0.84}Ga$  свидетельствуют о существенной перестройке его зонного спектра при пластической деформации. Характер такой перестройки качественно соответствует теоретической модели, представленной в работе [10].

Анализ частотной дисперсии оптических постоянных в инфракрасной области спектра, где отсутствуют межзонные переходы, позволяет определить релаксационную  $\gamma$  и плазменную  $\Omega$  частоты электронов проводимости. Величина  $\gamma$  определяет аддитивный вклад всех типов рассеяния электронов, а  $\Omega^2$  пропорциональна плотности состояний на уровне Ферми. В разупорядоченном (пластически деформированном) состоянии сплава значения этих параметров составляют  $\gamma = 2.1 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ,  $\Omega^2 = 37 \cdot 10^{30} \text{ s}^{-2}$ , в упорядоченном (отожженном)  $\gamma = 1.2 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ,  $\Omega^2 = 43 \cdot 10^{30} \text{ s}^{-2}$ . Увеличение частоты релаксации при разупорядочении почти в 2 раза соответствует такому же резкому возрастанию  $\rho$  при комнатной температуре (рис. 1). Наблюдаемое при этом изменение  $\Omega^2$  свидетельствует о падении  $N(E_F)$  почти на 15% и коррелирует с уменьшением спонтанной намагниченности при разупорядочении.

## 6. Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что БЗР и ИПДК под высоким давлением могут эффективно обеспечивать образование однородных мелкодисперсных структур (нано-, субмикроструктурных и даже аморфного состояний) в сплавах Гейслера на основе интерметаллида  $Ni_2MnGa$ .

Обнаружено, что возрастание механической устойчивости сплава  $Ni_{2.16}Mn_{0.84}Ga$ , подвергнутого сверхбыстрой закалке, сопровождается существенным уменьшением необратимых изменений всех исследованных свойств. Полученная в результате комбинированного способа обработки (БЗК + ИПДК) кристаллическая структура нанозерен деформационно индуцированного мартенсита с размером 10–20 nm имеет аномально высокую степень тетрагональности  $c/a \approx 1.4$ .

Результаты измерений электросопротивления свидетельствуют о том, что после ИПДК изменяется не только величина сопротивления, но и вид зависимости  $\rho(T)$ . При уровне  $\rho(T) \sim (150-200) \mu\Omega \cdot \text{cm}$  в широком интервале температур пластически деформированный сплав имеет отрицательный ТКС. Напротив, в результате обработки сплава комбинированным методом БЗК и ИПДК не происходит принципиальных изменений общего вида температурной зависимости термоэдс  $S(T)$ . Очевидно, что поведение электрических свойств в данном сплаве определяется в основном особенностями его магнитного и структурного состояний и описывается в двухзонной модели Мотта.

Показано, что сверхбыстрая закалка и последующая интенсивная пластическая деформация образцов сопровождаются резким уменьшением как низкополевой восприимчивости, так и намагниченности  $J(T, H)$ , измеренной в больших полях. Однако обработка сплава комбинированным методом БЗР, а затем ИПДК не приводит к формированию однородного немагнитного аморфного состояния, занимающего весь объем образца. Отжиг пластически деформированных образцов при  $T \geq 800$  K сопровождается резким увеличением намагниченности. Форма петель гистерезиса намагничивания и смещение гистерезисных кривых  $J(H)$  в направлении, обратном полю охлаждения, свидетельствуют о присутствии в деформированных сплавах однонаправленной анизотропии, что может быть связано с наличием разного знака парных обменных взаимодействий РККИ-типа из-за флуктуаций величины расстояния между основными магнитоактивными атомами марганца.

Измерения оптических свойств  $Ni_{2.16}Mn_{0.84}Ga$  указывают на существенную перестройку зонного спектра сплава при его атомном разупорядочении. Характер такой перестройки в области квантовых переходов качественно соответствует изменению вида электронного спектра, полученного в результате зонных расчетов при разупорядочении сплава [10]. Анализ частотной дисперсии оптических постоянных в инфракрасной области спектра, где отсутствуют межзонные переходы, дает увеличение частоты релаксации  $\gamma$  при разупорядочении почти в 2 раза, что отвечает такому же резкому возрастанию  $\rho$  при комнатной температуре. Наблюдаемое при этом изменение плазменной частоты  $\Omega$  электронов проводимости указывает на падение  $N(E_F)$  почти на 15%, что согласуется с результатами измерений электрических и магнитных свойств.

## Список литературы

- [1] А.Н. Васильев, В.Д. Бучельников, Т. Тагаки, В.В. Ховайло, Э.И. Эстрин. УФН **173**, 577 (2003).
- [2] Х. Сато. В кн.: Монокристаллические пленки / Под ред. З.Г. Пинскера. Мир, М. (1966). С. 371.
- [3] О.И. Великохатный, И.И. Наумов. ФТТ **41**, 684 (1999).
- [4] Н.И. Коуров, А.В. Королев, В.Г. Пушин, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, В.В. Ховайло. ФММ **99**, 38 (2005).
- [5] В.Г. Пушин, Н.И. Коуров, А.В. Королев, В.А. Казанцев, Л.Ю. Юрченко, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, В.В. Ховайло. ФММ **99**, 64 (2005).
- [6] V.G. Pushin, 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).
- [7] N.F. Mott. Phil. Mag. **26**, 1249 (1972).
- [8] J.M. Ziman. Phil. Mag. **6**, 1013 (1961).
- [9] Ф.Дж. Блатт, П.А. Шредер, К.Л. Фойлз, Д. Грейг. Термоэлектродвижущая сила металлов / Пер. с англ. под ред. Д.К. Белашенко. Металлургия, М. (1980). 248 с.
- [10] J.Y. Rhee, Y.V. Kudryavtsev, J. Dudowik, Y.P. Lee. J. Appl. Phys. **93**, 5527 (2003).
- [11] Т. Мория. Спиновые флуктуации в магнетиках с коллективизированными электронами. Наука, М. (1988). 287 с.
- [12] М.М. Кириллова, Ю.И. Кузьмин, Ю.В. Князев, Е.И. Шредер. ФММ **83**, 28 (1997).
- [13] Y.V. Kudryavtsev, Y.P. Lee, J.P. Rhee. Phys. Rev. B **66**, 115 114 (2002).
- [14] S. Ishida, Y. Kubo, J. Ishida, S. Asano. J. Phys. Soc. Jap. **48**, 4814 (1980).
- [15] S. Ishida, M. Furugen, S. Asano. Int. J. Appl. Electromagn. Mechanics **12**, 41 (2000).