

01,11

Влияние легирования кобальтом на термоупругие мартенситные превращения и физические свойства магнитных сплавов $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ с эффектом памяти формы

© В.Г. Пушин, Н.И. Коуров, 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 7 июня 2013 г.)

В многокомпонентных магнитных сплавах с эффектом памяти формы $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ (с содержанием Co $x = 0, 1, 2, 3, 10$ at.%) исследованы магнитные и термоупругие мартенситные превращения и физические свойства (намагниченность, электросопротивление, термоэдс, относительное удлинение и коэффициент теплового расширения), определены критические температуры термоупругих мартенситных превращений и магнитных переходов. В сплаве с 10 at.% Co обнаружено мартенситное превращение в интервале температур 6–10 К.

Настоящая 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). Использовано аналитическое научное оборудование ЦКП ИФМ УрО РАН.

1. Введение

Среди сплавов, способных испытывать термоупругие мартенситные превращения (ТМП), атомноупорядоченные $B2$ -сплавы на основе NiTi и $L2_1$ -сплавы на основе Ni_2MnGa образуют особый класс интеллектуальных конструкционных функциональных материалов с большим инновационным потенциалом благодаря обусловленным ТМП эффектам памяти формы (ЭПФ) и сверхупругости (ЭСУ) [1–7]. Практически важными особенностями метастабильных немагнитных сплавов на основе никелида титана являются их высокие прочностные и пластические свойства, большие по величине обратимые ЭПФ и ЭСУ, реализуемые в широком интервале состояний, биосовместимость и коррозионная стойкость. Тогда как специфическим свойством ферромагнитных $L2_1$ -сплавов является возможность управления ТМП и связанными с ними ЭПФ и ЭСУ магнитным полем, а не только температурой и внешними усилиями. В данных сплавах ТМП предшествуют предпереходное размягчение ряда модулей упругости и фононных мод и предмартенситные наноструктурные превращения [1–7].

Закономерности поведения физических и механических свойств, фазовые структурные и магнитные превращения, влияние внешних термических и механических воздействий достаточно подробно исследованы, в том числе и нами, в сплавах Гейслера со сверхструктурой типа $L2_1$ на основе трехкомпонентной стехиометрической системы $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ и в некоторых других [6–21]. Известно, что основные характеристики ферромагнитных сплавов с ЭПФ на основе $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ (везде указаны атомные %) коррелируют с усредненным числом валентных электронов, приходящихся на атом (e/a),

и определяются характером магнитоупругого взаимодействия [6,8]. Обычно в интерметаллидах и твердых растворах на их основе изменение этих параметров достигается за счет отклонения химического состава сплава от стехиометрического или при легировании одними элементами периодической системы за счет других [6–9]. Другим, альтернативным способом их изменения является использование экстремальных внешних воздействий (температурных, деформационных, радиационных), радикально преобразующих дефектность структуры, размеры зерна и параметры дальнего атомного порядка [10–20].

Целью настоящей работы является изучение влияния легирования кобальтом на характеристики фазовых магнитного и мартенситного превращений, магнитной и кристаллической структуры, фазового состава и на изменения физических свойств в магнитных сплавах нестехиометрического состава $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ (at.%) с эффектом памяти формы. В отличие от работы [21], где были исследованы сплавы системы $\text{Ni}_{53-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}$, нами в качестве базового выбран тройной квазибинарный сплав $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ с критическими температурами обоих фазовых переходов выше комнатной. Электронная концентрация, определяющая в том числе температуры магнитного и мартенситного превращений [9], в исследуемом варианте изменяется вследствие замещения атомов никеля, имеющих внешнюю оболочку $3d^84s^2$, атомами кобальта с внешней оболочкой $3d^74s^2$. Параметры кристаллической и, особенно, магнитной структур и, как следствие, величина магнитоупругого взаимодействия в сплавах $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ должны закономерно изменяться в результате замещения атомов слабомагнитного никеля, имеющих эффективный атомный магнитный

момент $\mu_{Ni} \sim 0.3\mu_B$, магнитными атомами кобальта с несколько бóльшим моментом $\mu_{Co} \sim 0.5\mu_B$ [8]. При этом предполагается возможность сохранения непрерывного ряда твердых $L2_1$ -растворов по типу $(Ni,Co)_{50}(Mn,Ga)_{50}$, что также является предметом настоящего исследования.

2. Материалы и методики экспериментов

В работе изучены сплавы $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ с содержанием кобальта $x = 0, 1, 2, 3$ и 10 at.%, синтезированные индукционной плавкой в атмосфере аргона. Поликристаллические слитки гомогенизировали в вакуумной печи при 1073–1173 К в течение 30 h. Фазовый состав и структуру исследовали методами аналитической просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения, в том числе *in situ* при охлаждении, 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 измеряли на сквид-магнитометре MPMS-5XL (Quantum Design, США) при температурах 2–400 К. Электросопротивление ρ и абсолютную дифференциальную термоэдс S определяли потенциометрическим методом в интервале температур 2–800 К. Для изучения теплового расширения образцов в диапазоне 80–800 К применяли кварцевый dilatометр типа DL-1500 RHP (ULVAK-RIKO, Япония) в динамическом режиме нагрева и охлаждения с постоянной скоростью 3 К/min в атмосфере чистого гелия при давлении 55–70 кПа.

3. Кристаллическая структура

По данным рентгенодифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии образцы сплавов после гомогенизации имеют атомноупорядоченную по типу $L2_1$ поликристаллическую микроструктуру в виде полиэдрических зерен с размером 50–500 μm . В качестве избыточной фазы во всех сплавах присутствуют включения оксидов марганца (~ 3 mass.%). Методом магниточувствительного контраста на сканирующем электронном микроскопе была впервые изучена магнитная доменная структура данных сплавов. Установлено, что она в $L2_1$ -аустените имеет преимущественно лабиринтную микроморфологию, тогда как в сплавах в мартенситном состоянии магнитные домены и двойниково ориентированные первичные пластинчатые кристаллы пакетной морфологии практически совпадают (рис. 1 *a, b*).

Тройной сплав с содержанием 21 at.% Ga и четверной с содержанием 1 at.% Co испытывают ТМП при охлаждении до комнатной температуры, тогда как в остальных нестехиометрических, легированных сплавах ТМП происходит при более низких температурах (см. таблицу).

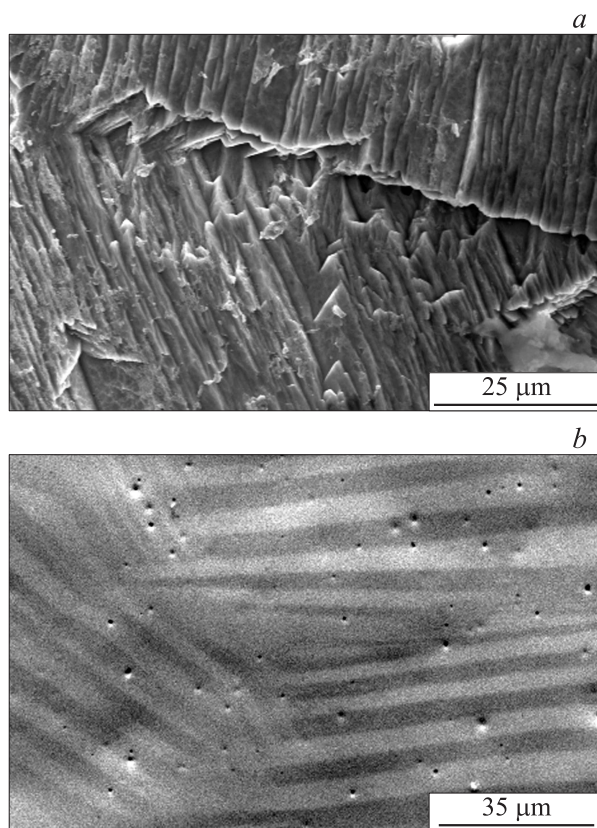


Рис. 1. Электронномикроскопические изображения сплавов $Ni_{49}Co_1Mn_{29}Ga_{21}$ (*a*) и $Ni_{50}Mn_{29}Ga_{21}$ (*b*), полученные во вторичных электронах в режиме сканирования на отражение.

В пределах зерна мартенсит всегда имеет мультипакетную морфологию пластинчатых, попарно двойниковых первичных кристаллов (рис. 1, *a, b*). Но в соответствии с данными просвечивающей электронной микроскопии их габитус близок плоскости типа $\{101\}$ $L2_1$ аустенита, а внутренняя субструктура характеризуется наличием тонких вторичных нанодвойников и дефектов упаковки по системе сдвига $\{101\}\langle 10\bar{1}\rangle$ тетрагонального мартенсита с $c/a \approx 1.2$ (рис. 2, *a, c*). Наличие на рентгено- и микроэлектроннограммах первоначально образующегося тонкодвойникового мартенсита экстрарефлексов между определенными структурными рефлексами на эквидистантных расстояниях, составляющих $1/5$, обусловлено формированием в нем длиннопериодной наноструктурированной фазы типа $10M$ [7,9]. При дальнейшем охлаждении возникают сателлиты на $1/7$ от расстояния между основными структурными рефлексами, что характеризует длиннопериодную фазу $14M$ (рис. 2, *b, d*) [7,9].

Второе межмартенситное превращение $10M \leftrightarrow 14M$ является по своей природе адаптивным, и по нашим и известным из литературы данным просвечивающей электронной микроскопии при охлаждении реализуется по механизму *in situ* и, как следствие, практически не изменяет микроморфологию и кристаллографическую ориентацию мартенситных кристаллов. То есть в кри-

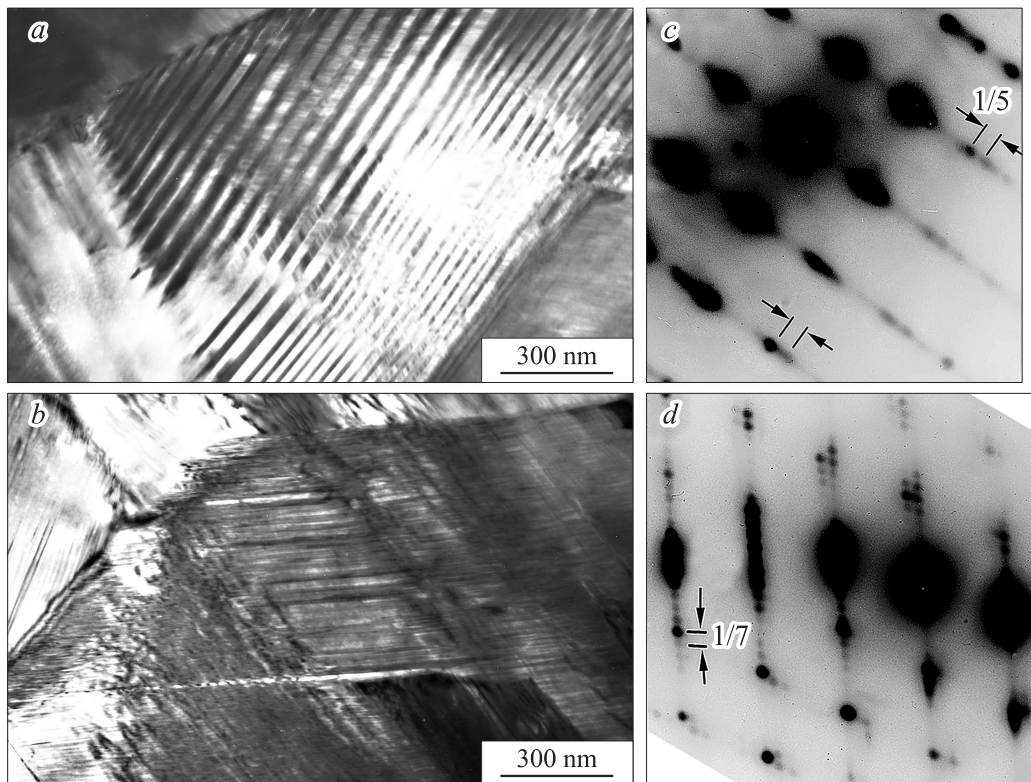


Рис. 2. Электронномикроскопические изображения на просвет (*a, b*) и соответствующие микроэлектронogramмы пакетного 10M- (*c*) и 14M-мартенсита (*d*) сплава $\text{Ni}_{49}\text{Co}_1\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$.

сталлах мартенсита постепенно модифицируется длиннопериодная модуляция укладки базисных плоскостей типа (001) в обозначении Жданова от вида $(3\bar{2})$ к виду $(5\bar{2})$. Соответственно в измерениях физических свойств эти межмартенситные превращения практически не идентифицируются и могут быть выявлены только при прямых структурных дифракционных исследованиях. Таким образом, все сплавы испытывают при охлаждении прямые ступенчатые ТМП $L2_1 \rightarrow 10M \rightarrow 14M$, а при последующем нагреве $14M \rightarrow 10M \rightarrow L2_1$ [6,7,9]. Отметим, что в работе [21] для описания мартенситных фаз был использован другой (тетрагональный) тип кристаллической структуры.

4. Магнитные свойства

Данные магнитных измерений $J(H, T)$ нестехиометрических сплавов $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ представлены на рис. 3 и в таблице. Из них следует, что и в слабых, $H = 80 \text{ kA/m}$, и в сильных, $H = 4 \text{ MA/m}$, магнитных полях, точка Кюри T_C в сплавах обнаруживается по изменению намагниченности $J(T)$ при понижении температуры, типичному для магнитных фазовых переходов второго рода. Превращение аустенитной $L2_1$ -фазы в мартенситную фазу в сильных магнитных полях сопровождается в точке ТМП T_M скачкообразным возрастанием намагниченности. Величина этого скачка на

кривой $J(T)$ с ростом концентрации кобальта несколько уменьшается. При охлаждении в слабых полях в точке начала прямого ТМП T_M при несколько меньших (на градусы) температурах отчетливо выявляется резкое снижение $J(T)$, а при последующем нагреве в точке обратного ТМП T_A , напротив, происходит увеличение намагниченности. Это связано с тем, что при переходе в низкосимметричную мартенситную фазу заметно увеличивается константа магнитокристаллической анизотропии, которая в слабых магнитных полях в основном и контролирует наблюдаемое поведение намагниченности.

Величина спонтанной намагниченности J_S при замене атомов никеля атомами кобальта с большим магнитным моментом возрастает особенно сильно для сплава с его максимальной концентрацией 10 at.%. Легирование кобальтом нестехиометрического сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ приводит к заметному увеличению температуры Кюри и уменьшению коэрцитивной силы H_C (см. данные, приведенные на рис. 3 и в таблице). Данные изменения температуры Кюри и спонтанной намагниченности при росте концентрации кобальта в нестехиометрических сплавах $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ обусловлены в основном уменьшением количества атомов никеля, замещаемого более магнитными атомами кобальта, расположенными в ближайшем друг от друга окружении.

Возрастание концентрации кобальта до 10 at.% сопровождается снижением электронной концентрации в

Химический состав и свойства сплавов $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$

Состав, x	e/a	T_C , К	T_M , К	T_A , К	J_S , Am^2/kg	H_C , kA/m	$\rho_0 \cdot 10^2$, $\mu\Omega \cdot \text{m}$	$a \cdot 10^4$, $\mu\Omega \cdot \text{m/K}$	$b \cdot 10^6$, $\mu\Omega \cdot \text{m/K}^2$
0	7.66	381	312	321	81.1	32.2	38.0	1.35	5.54
1	7.65	391	313	319	79.6	25.0	47.4	1.10	4.05
2	7.64	414	278	294	81.7	23.1	59.3	0.48	7.57
3	7.63	420	242	246	82.4	16.0	63.3	0.85	4.49
10	7.56	495	6	10	107.0	16.1	94.7	0.07	9.83

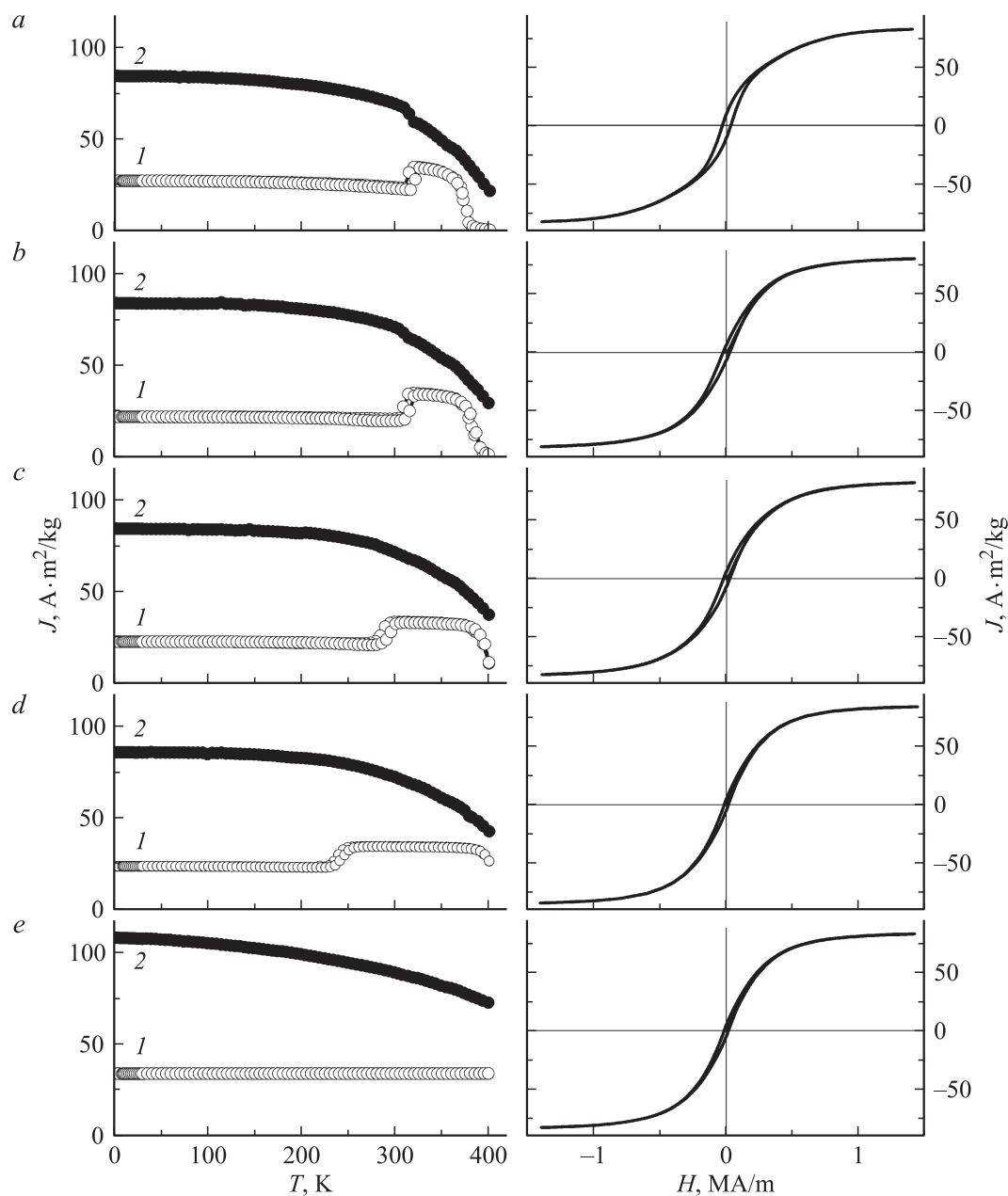


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности $J(T)$, измеренные при $H = 80 \text{ kA/m}$ (кривые 1) и при $H = 4 \text{ MA/m}$ (кривые 2) для сплавов $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$: a — $x = 0$, b — $x = 1$, c — $x = 2$, d — $x = 3$, e — $x = 10$. Сплошные линии показывают для этих же сплавов процесс намагничивания во внешнем магнитном поле.

сплавах $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ на величину $\Delta e/a = 0.1$. Это коррелирует с соответствующим уменьшением температур ТМП, как прямого T_M , так и обратного T_A (см. таблицу). Более того, в исследованном сплаве $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ ТМП не обнаруживается по экспериментальным данным, приведенным на рис. 3. В остальных изученных сплавах в области фазового структурного перехода первого рода, каким является ТМП, естественно, фиксируется температурный гистерезис физических свойств, что обусловлено гистерезисом температур начала прямого и обратного мартенситных превращений $\Delta T_M = T_A - T_M$, определяющим интервал двухфазности сплавов.

5. Электрические свойства

Электросопротивление сплавов $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ вблизи температур структурного и магнитного фазовых переходов характеризуется обычными особенностями: изломом на кривых $\rho(T)$ при T_C и аномалией в виде скачка $\rho(T)$ с гистерезисом в окрестности температуры ТМП (рис. 4). Важно отметить, что для всех сплавов наблюдается также незначительный температурный гистерезис $\rho(T)$ при $T \leq 600$ К, что, по-видимому, связано в основном с некоторым повышением степени дальнего атомного порядка вследствие дополнительного отжига образцов при высоких температурах [22,23]. Явные признаки предпереходного состояния обнаруживаются в исследованных нами сплавах по нелинейному поведению $\rho(T)$ уже в преддверии магнитного перехода.

В области низких температур электросопротивление после дополнительного отжига образцов практически не изменяется. Как видно из рис. 5 и таблицы, при $T \ll [\theta_D, T_M, T_A \text{ и } T_C]$ (здесь θ_D — температура Дебая) зависимости $\rho(T)$ исследованных сплавов в пределах погрешности измерений описываются выражением, характерным для ферромагнитных металлов [24]

$$\rho = \rho_0 + a \cdot T + b \cdot T^2. \quad (1)$$

В этом выражении ρ_0 — остаточное электросопротивление, характеризующее рассеяние носителей заряда на неоднородностях кулоновского потенциала. Можно полагать, что в исследуемых сплавах неоднородности кулоновского потенциала возникают вследствие отклонения химического состава сплавов от стехиометрического, а также из-за замещения слабомагнитных атомов никеля более магнитными атомами кобальта. При увеличении концентрации кобальта величина ρ_0 возрастает достаточно сильно и максимальной становится при содержании 10 at.% Co.

Величина коэффициента b в формуле (1) обусловлена, прежде всего, механизмом электрон-электронного рассеяния, усиленного за счет переходов из s - в d -зону. Однако его величина в исследованных нами сплавах более чем на порядок превышает значения, обычно наблюдаемые в переходных металлах [25]. При этом

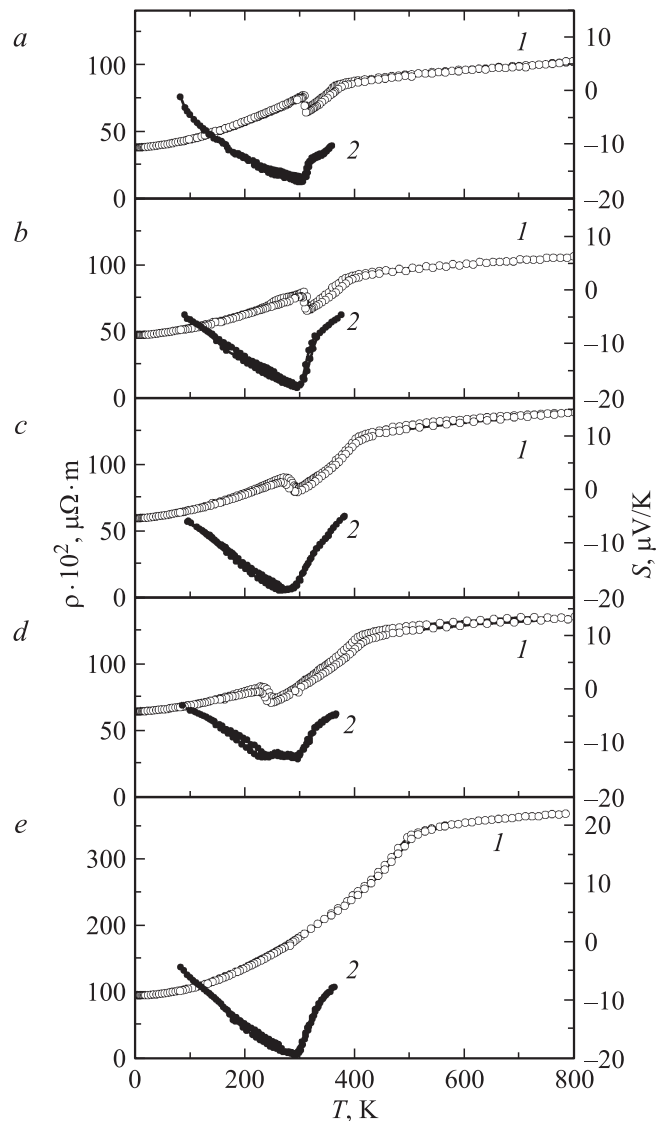


Рис. 4. Температурные зависимости электросопротивления $\rho(T)$ (кривые 1) и термоэнтропии $S(T)$ (кривые 2) для сплавов $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$: *a* — $x = 0$, *b* — $x = 1$, *c* — $x = 2$, *d* — $x = 3$, *e* — $x = 10$.

коэффициент b в целом незначительно изменяется в результате легирования кобальтом нестехиометрического сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$. Зависимость, пропорциональная T^2 , может быть связана и с электрон-магнитным рассеянием, что установлено для ферромагнитных переходных металлов, например в [26].

Природа линейной по температуре составляющей в (1) исследована как теоретически, так и экспериментально [24]. Наиболее известные механизмы, определяющие этот вклад в $\rho(T)$, обусловлены рассеянием подмагнитных электронов проводимости на спиновых волнах, а также учитывают взаимодействия орбиты электрона проводимости со спином локализованного электрона. В данном случае коэффициент $a > 0$ и уменьшается с ростом концентрации кобальта.

Следует отметить, что температурно зависящая часть $\rho(T)$ нестехиометрических сплавов $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.5}$ в области низких температур может быть описана и выражением

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

Вклад в $\rho(T)$, пропорциональный $T^{3/2}$, для ферромагнитных сплавов переходных металлов обычно связывают с рассеянием электронов проводимости на двумерных спиновых волнах, возникающих внутри доменных границ [24]. Однако наши результаты измерения электросопротивления во внешнем магнитном поле для тройного нестехиометрического сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ не выявили существенных изменений коэффициента c при $T^{3/2}$, равного $5.4 \cdot 10^{-5} \mu\Omega \cdot \text{m/K}^{3/2}$ в нулевом поле и $5.55 \cdot 10^{-5} \mu\Omega \cdot \text{m/K}^{3/2}$ при $H = 8 \text{ MA/m}$. Следовательно, вклад в $\rho(T)$, определяемый рассеянием электронов проводимости на спиновых волнах, возникающих внутри границ доменов, в изучаемых сплавах является незначительным. Более сильное влияние магнитное поле оказывает на величину остаточного электросопротивления, что связано с упорядочением магнитных неоднородностей под действием внешнего поля. Для сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ величина $\rho_0 = 38.06 \cdot 10^{-2} \mu\Omega \cdot \text{m}$ в нулевом магнитном поле, $\rho_0 = 37.54 \cdot 10^{-2} \mu\Omega \cdot \text{m}$ при $H = 8 \text{ MA/m}$.

Слабое влияние внешнего магнитного поля на вид температурных зависимостей электросопротивления данных сплавов указывает также на то, что значения коэффициентов a и b в выражении (1) определяются, прежде всего, параметрами электронной зонной структуры вблизи поверхности Ферми. По-видимому, для коэффициента a основным является механизм, учитывающий рассеяние подмагниченных электронов на спиновых волнах, при котором в зависимости от вида закона дисперсии электронов может изменяться даже знак коэффициента a [24]. Соответственно, величина коэффициента b , скорее всего, обусловлена рассеянием s -электронов проводимости в d -зону.

Интересный экспериментальный факт был выявлен нами при низкотемпературных измерениях электросопротивления и заключается в обнаружении аномалии на зависимости $\rho(T)$ при $T \leq 6.6 \text{ K}$ для сплава $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$, наиболее богатого кобальтом. Эффект такого вида на кривых $\rho(T)$ обычно наблюдается в окрестности ТМП, который в исследованных сплавах других составов реализуется в области более высоких температур (см. рис. 3 и 4). Как уже отмечалось, на температурных зависимостях намагниченности, измеренных в сильных и слабых магнитных полях, в области низких температур какие-либо особенности не были выявлены. Однако при измерениях мнимой части динамической магнитной восприимчивости, проведенных в нулевом статическом магнитном поле, обнаружен аномальный рост $\chi''(T)$ при $T \leq 10 \text{ K}$, что свидетельствует о резком усилении поглощения электромагнитного поля и харак-

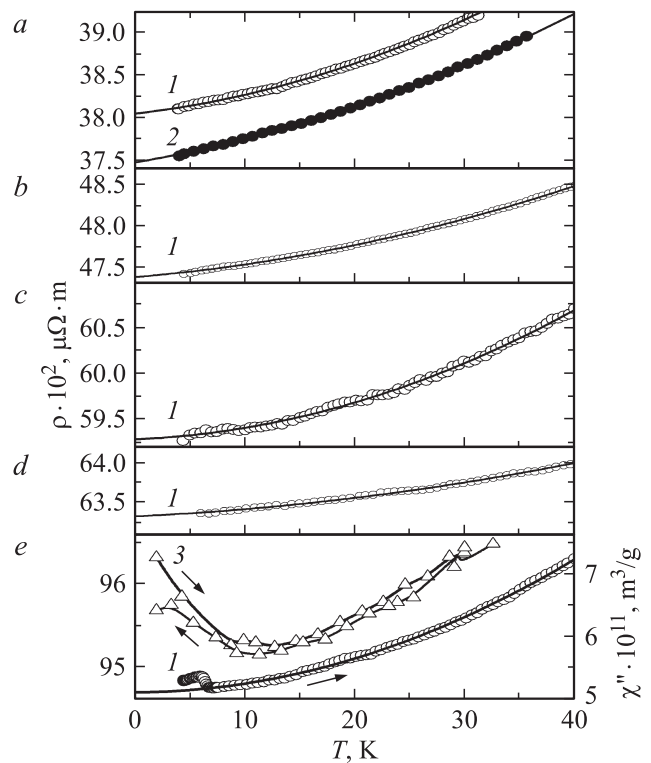


Рис. 5. Низкотемпературное электросопротивление, измеренное в нулевом магнитном поле (кривые 1) и при $H = 8 \text{ MA/m}$ (кривые 2) в сплавах $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$: a — $x = 0$, b — $x = 1$, c — $x = 2$, d — $x = 3$, e — $x = 10$. Сплошные кривые — результат описания экспериментальных данных согласно выражению (1). Для сплава $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ приведена также зависимость мнимой части динамической магнитной восприимчивости (кривая 3).

терно для фазового превращения. Кроме того, на зависимостях $\chi''(T)$, полученных в процессе нагрева и охлаждения образцов, при $T < 10 \text{ K}$ наблюдается гистерезис, типичный для мартенситного механизма структурного фазового перехода. Отмеченные особенности поведения кривых $\rho(T)$ и $\chi''(T)$ указывают на то, что в сплаве с 10 at.% Co при столь необычно низкой температуре в интервале $\leq (6-10) \text{ K}$ реализуется ТМП.

Термоэдс S исследованных сплавов $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ имеет отрицательный знак, то есть основными носителями электрического тока в них являются электроны. Достаточно сложный вид зависимостей $S(T)$, представленных на рис. 4, в магнитоупорядоченном состоянии при $T < T_C$ определяется раздвижкой подполос электронов проводимости со спинами, направленными вдоль и против вектора намагниченности [27,28]. Мартенситные превращения в сплавах тройном (без Co) и четверных (с 1, 2 и 3 at.% Co) выявляются в виде сглаженных изломов и минимумов на кривых $S(T)$ из-за того, что термоэдс измерялась в условиях достаточно большой разницы температур на концах образцов ($\Delta T \sim 10 \text{ K}$). Природа минимума S для сплава с 10 at.% Co не вполне ясна, так как T_M для него гораздо

ниже по температуре (см. рис. 5). Как видно из рис. 4, температурный гистерезис на зависимостях $S(T)$, измеренных при нагреве и охлаждении образцов, в области ТМП слабо выражен и преобладает, в отличие от $\rho(T)$, при температурах ниже T_M , возможно, выявляя слабые эффекты, связанные с завершением ТМП $10M \rightarrow 14M$.

6. Тепловое расширение

Тепловые свойства (относительное удлинение $\Delta L/L$ и коэффициент теплового расширения α) исследованных сплавов $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ приведены на рис. 6. Для сплава $Ni_{40}Co_{10}Mn_{29}Ga_{21}$ с наибольшей концентрацией кобальта и наименьшей величиной коэффициента теплового расширения на зависимости $\alpha(T)$ вблизи точки Кюри наблюдается ожидаемая для фазовых переходов

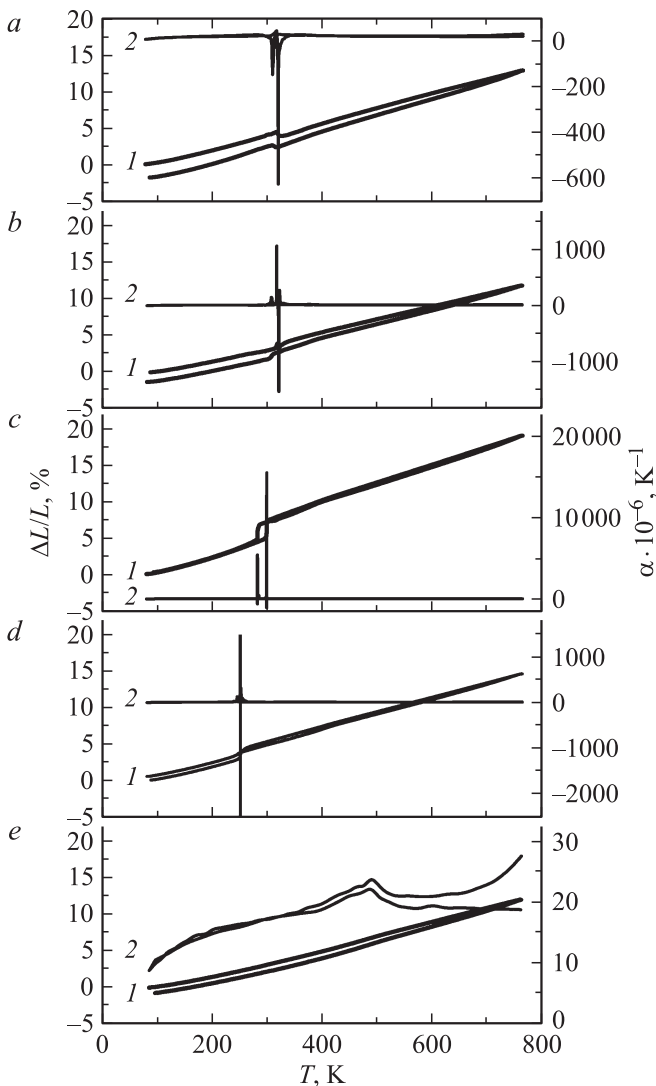


Рис. 6. Относительное удлинение $\Delta L/L$ (кривые 1) и коэффициент теплового расширения α (кривые 2) для сплавов $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$: *a* — $x = 0$, *b* — $x = 1$, *c* — $x = 2$, *d* — $x = 3$, *e* — $x = 10$.

второго рода аномалия, близкая по виду к λ -типу. Для всех других исследованных сплавов $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ температуры Кюри по поведению кривых $\Delta L/L(T)$ и $\alpha(T)$ экспериментально не выявляются. В то же время ТМП вызывает на зависимостях $\Delta L/L(T)$ аномалии в виде скачка (1–2%), а на кривых $\alpha(T)$ обнаруживаются δ -особенности при температурах T_M и T_A . Следует отметить, что структурные изменения при ТМП достаточно велики и иногда приводят к некомпенсируемому удлинению образцов при прямом и обратном ходе температуры. При повышенных температурах ($T > T_M, T_A$ и T_C) в исследованных сплавах при охлаждении после цикла нагрева наблюдается температурный гистерезис, по-видимому, связанный с дополнительным атомным упорядочением в образцах [23].

7. Заключение

Выполненные исследования показывают, что в результате легирования нестехиометрического сплава $Ni_{40}Mn_{29}Ga_{21}$ кобальтом в никелевую подрешетку в изученных сплавах происходят закономерные изменения их структуры и свойств, свидетельствующие о формировании в них твердых растворов на основе сверхструктуры $L2_1$.

В сплавах $Ni_{50-x}Co_xMn_{29}Ga_{21}$ при замещении слабомагнитных атомов никеля более магнитными атомами кобальта (от 1 до 10 at.%) увеличивается спонтанная намагниченность и температура Кюри, тогда как температуры ТМП и электронная концентрация e/a уменьшаются. Обнаружено, что ТМП при охлаждении и отогреве в сплаве с 10 at.% Co происходит при (6–10) K.

Электрические свойства исследованных сплавов при происходящих фазовых переходах также демонстрируют соответствующие особенности. На зависимостях $\rho(T)$ выявляются в области ТМП аномалии типа скачков с температурным гистерезисом, а в окрестности точки Кюри безгистерезисные изломы. При $T > T_C$ электропроводность является практически линейной функцией температуры, что в основном связано с электрон-фононным взаимодействием. В магнитоупорядоченном состоянии $\rho(T)$ отличается более сильной температурной зависимостью, что обусловлено определяющей ролью рассеяния электронов проводимости на тепловых возбуждениях магнитной подсистемы. Величина ρ_0 связана, главным образом, с неоднородностями кулоновского потенциала, возникающими при замещении разнородных магнитных атомов (Ni, Mn и Co). Температурная зависимость термоэдс $S(T)$ в исследованных сплавах определяется раздвижкой подполос электронов проводимости со спином вдоль и против вектора намагниченности и, как правило, имеет сглаженные минимумы в интервале ТМП.

Коэффициент теплового расширения $\alpha(T)$ для всех исследованных сплавов в парамагнитной области температур практически является константой. Среди сплавов

исследованных составов сплав $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{29}\text{Ga}_{21}$ обладает наименьшими величинами теплового расширения. В этом сплаве точка Кюри выявляется по характерной λ -аномалии $\alpha(T)$. В остальных сплавах, в том числе содержащих Co, вблизи T_C какие-либо особенности $\alpha(T)$ не обнаружены. Наиболее существенные аномалии δ -вида демонстрирует коэффициент теплового расширения при температурах ТМП T_M и T_A во всех исследованных сплавах.

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] S. Fujii, S. Ishida, S. Asano. J. Phys. Soc. Jpn. **58**, 36 (1989).
- [9] N. Lanska, O. Soderberg, A. Sozinov, Y. Ge, K. Ullakko, V.K. Lindroos. J. Appl. Phys. **95**, 12, 8074 (2004).
- [10] Н.И. Коуров, А.В. Королев, В.Г. Пушин, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, В.В. Ховайло. ФММ **99**, 4, 38 (2005).
- [11] 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. Transact. **47**, 03, 546 (2006).
- [12] Н.И. Коуров, В.Г. Пушин, А.В. Королев, В.А. Казанцев, Е.Б. Марченкова, А.Н. Уксусников. ФММ **103**, 3, 280 (2007).
- [13] Н.И. Коуров, В.Г. Пушин, Ю.В. Князев, А.В. Королев. ФТТ **49**, 9, 1690 (2007).
- [14] Н.И. Коуров, В.В. Марченков, В.Г. Пушин, А.В. Королев, Е.Б. Марченкова, Н.В. Вебер. ФТТ **50**, 11, 2037 (2008).
- [15] E.B. Marchenkova, N.I. Kourov, V.V. Marchenkov, V.G. Pushin, A.V. Korolev, H.W. Weber. J. Physics: Conf. Ser. **150**, 2, 022054 (2009).
- [16] 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).
- [17] 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).
- [18] Н.И. Коуров, В.Г. Пушин, А.В. Королев, В.В. Марченков, Е.Б. Марченкова, В.А. Казанцев, Н.В. Вебер. ФТТ **53**, 89 (2011).
- [19] Н.И. Коуров, В.Г. Пушин, А.В. Королев, В.А. Казанцев, Е.Б. Белозеров, Е.Б. Марченкова. ЖТФ **82**, 2, 50 (2012).
- [20] Н.И. Коуров, А.В. Королев, В.Г. Пушин, Е.Б. Марченкова. ФТТ **54**, 10, 1999 (2012).
- [21] D.Y. Cong, S. Wang, Y.D. Wang, Y. Ren, L. Zuo, C. Esling. Mater. Sci. Eng. A **473**, 213 (2008).
- [22] M. Kreissl, K-U. Neymann, T. Spethens, K.R.A. Ziebeck. J. Phys.: Cond. Matter. **15**, 3831 (2003).
- [23] R.W. Overholser, M. Wuttig. Scr. 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. Известия АН СССР. Сер. физ. **19**, 4, 474 (1955).
- [27] N.V. Volkenshtain, V.P. Dyakina, V.E. Startsev. Phys. Stat. Sol. **57**, 9 (1973).
- [28] Ф.Дж. Блат, П.А. Шредер, К.Л. Фойлз, Д. Грейг. Термоэлектродвижущая сила металлов. Металлургия. М. (1980). 248 с.