

05,11

Магнитные и структурные фазовые переходы и степень тетрагональности термоупругого мартенсита в квазибинарных сплавах Гейслера $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$

© В.Г. Пушин^{1,2}, Н.И. Коуров¹, А.В. Королев¹, Е.Б. Марченкова¹, Н.Н. Куранова¹, Е.С. Белослудцева¹

¹ Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

E-mail: pushin@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 22 июля 2014 г.)

Приводятся результаты исследований структуры мартенсита, электронных и магнитных свойств сплавов $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ в интервале концентраций $0.12 \leq x \leq 0.39$. Обсуждаются концентрационные зависимости критических температур и аномального поведения степени тетрагонального искажения мартенсита, а также изменения параметров, характеризующих электронную и магнитную подсистемы в области термоупругого перехода $L2_1 \leftrightarrow M$, который осуществляется в атомноупорядоченных по типу $L2_1$ сплавах в зависимости от легирования ($0.12 \leq x \leq 0.39$) при различных температурах. Определены температурные и концентрационные зависимости магнитных свойств в состоянии однофазного $L2_1$ -аустенита (при $T > [T_c \text{ и } A_f]$) и мартенсита при $T < [T_c \text{ и } M_f]$, структура которого изменяется от модулированной по типу $10M$ (или $14M$) к немодулированной тетрагональной.

Работа выполнена по плану ИФМ УрО РАН при частичной поддержке проектами РФФИ № 14-02-00379 и Президиума РАН № 12-П-2-1060. Использовалось аналитическое научное оборудование ЦКП ИФМ УрО РАН.

1. Введение

В последнее время неослабевающий интерес исследователей вызывают интеллектуальные (или smart) сплавы, испытывающие термоупругие мартенситные фазовые переходы (ТМП). Эти материалы обладают большим инновационным потенциалом для разнообразного конструкционного и функционального применения благодаря присущим им эффектам памяти формы (ЭПФ) и сверхупругости [1–5]. Среди большого числа таких сплавов к наиболее практически важным относятся атомноупорядоченные высокопрочные $B2$ -сплавы на основе $TiNi$ и магнитные $L2_1$ — сплавы Гейслера типа Ni_2MnGa [3–5]. Специфическими особенностями ферромагнитных сплавов Гейслера являются возможность управления ТМП и ЭПФ магнитным полем, а не только температурой и внешними механическими усилиями, значительная величина обратимой деформации в магнитном поле и большой магнитокалорический эффект при температурах вблизи комнатной [4–6].

Важно отметить, что низкотемпературная ферромагнитная мартенситная фаза в сплавах, близких по химическому составу к стехиометрическому, имеет длиннопериодную модулированную орторомбическую (или слабо искаженную моноклинную) структуру типа $10M$ или $14M$ [7–12]. Если же ТМП происходит при более высоких температурах, чем комнатная, в сплавах с химическим составом, заметно отличающимся от сте-

хиометрии, то термоупругий мартенсит может иметь немодулированную тетрагональную структуру, а степень его тетрагональности c/a варьирует в широких пределах (1.18–1.23) [4,7,8,13]. Интересно, что в аналогичном тетрагональном описании (установке) кристаллической решетки степень тетрагональности c/a длиннопериодных фаз $10M$ и $14M$, напротив, меньше единицы и близка 0.94 и 0.90 соответственно, что обращает особое внимание [4,7].

Еще одно обстоятельство, играющее принципиально важную роль при осуществлении бездиффузионного сдвигового механизма мартенситного фазового перехода, заключается в наличии глобального предпереходного размягчения модулей упругости, фононных мод и внутрифазовых превращений типа смещений в аустените сплавов типа $TiNi$ и Ni_2MnGa в преддверии собственно ТМП и это, безусловно, является определяющей причиной их термоупругости [1–6,8]. Происхождение длиннопериодной предмартенситной модуляции решетки аустенита и затем решетки мартенситных фаз связывают с особой электронной концентрацией, нестингом участков поверхности Ферми [14] или специфическими решеточными механизмами упругой адаптации путем атомных смещений или искажений, связанных с ТМП [2,3,5,15]. Как известно, параметры электронной структуры и условия образования модулированных фаз можно изменять путем легирования и это один из наиболее эффективных способов управления стабильностью сплавов [4,7,16–18].

Вместе с тем комплексные систематические исследования структуры и электронных свойств сплавов системы $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{1-y}$ в широком интервале концентраций и при различных температурах до сих пор практически отсутствуют. Поэтому представляет интерес дальнейшее изучение кристаллической структуры и уточнение фазовой диаграммы данных сплавов. Важно также исследовать на тех же образцах сплавов поведение электронных и магнитных параметров в области высоких ($T > [T_C \text{ и } A_f]$) и низких ($T < [T_C \text{ и } M_f]$) температур, где в зависимости от концентрации магнитных компонентов не происходит изменения типа их структуры. При $T > [T_C \text{ и } A_f]$ рассматриваемые сплавы во всей области концентраций остаются атомноупорядоченными по типу $L2_1$. При $T < [T_C \text{ и } M_f]$ они находятся в мартенситном состоянии, причем мартенситные фазы могут быть модулированными длиннопериодными (типа $10M$ или $14M$), или немодулированной тетрагональной (NM) в зависимости от химического состава сплава.

Итак, целью настоящей работы является изучение влияния легирования никелем и марганцем в квазибинарных сплавах прецизионного состава $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ на характеристические температуры фазовых магнитного (температуру Кюри T_C) и термоупругого мартенситного переходов (температуры начала и конца прямого ТМП, M_{st} и M_f , и обратного, A_{st} и A_f), их магнитную и кристаллическую структуру, фазовый состав и изменения магнитных свойств. Электронная концентрация, определяющая в том числе критические температуры обоих фазовых переходов [4,7], в исследуемых сплавах изменяется вследствие замещения атомов марганца, имеющих внешнюю оболочку $3d^54s^2$, атомами никеля с внешней оболочкой $3d^84s^2$ при сохранении содержания атомов галлия $4s^24p^1$. При этом предполагается возможность сохранения непрерывного ряда твердых $L2_1$ -растворов по типу $\text{Ni}_{50}(\text{Ni}, \text{Mn})_{25}\text{Ga}_{25}$, что также является предметом настоящего исследования.

2. Материалы и методики экспериментов

В работе были изучены сплавы $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ (при $x = 0.12, 0.16, 0.19, 0.21, 0.23, 0.24, 0.27, 0.3, 0.33, 0.36$ и 0.39), синтезированные индукционной плавкой в атмосфере аргона. Поликристаллические слитки гомогенизировали в вакуумной печи при $1073\text{--}1173\text{ K}$ в течение 30 h . Химический состав и микроструктуру сплавов исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Quanta 200 Regasus (FEI Company, Нидерланды). Фазовый состав и особенности тонкой структуры изучали на трансмиссионных электронных микроскопах (ТЭМ) CM 30, Теснаи G² 30 (FEI Company), JEM 200 CX (JEOL Ltd., Япония), рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (Россия), в том числе при охлаждении и нагреве. Измерения магнитных характеристик проводили на вибромагнитометре VSM (LAKE SHORE,

США) в магнитных полях $H = 5\text{ kOe}$ при высоких температурах $400 < T < 800\text{ K}$. Низкотемпературные измерения намагниченности выполняли при температуре 5 K с помощью СКВИД-магнитометра MPMS-5XL (фирмы Quantum Design, США).

3. Фазовый состав и кристаллическая структура мартенситных фаз

Из данных СЭМ следует, что образцы всех литых сплавов после гомогенизации имели поликристаллическую зеренную микроструктуру с достаточно большим разбросом их размеров ($50\text{--}500\text{ }\mu\text{m}$). По результатам аттестации элементного состава посредством рентгеноспектрального энергодисперсионного анализа для дальнейшего изучения были отобраны сплавы, химический состав которых соответствовал вышеуказанному, а отклонения концентрации галлия от $25\text{ at.}\%$ не превышали $0.25\text{ at.}\%$.

Исследования *in situ* с использованием нагрева методами рентгенофазового анализа и ТЭМ показали, что все сплавы имели атомноупорядоченную по типу $L2_1$ сверхструктуру, а количество возможных избыточных фаз, наблюдаемых в виде отдельных изолированных включений, не превышало $2\text{--}3\%$. Фрагмент типичной дифрактограммы на примере сплава с $L2_1$ -структурой $\text{Ni}_{2.12}\text{Mn}_{0.88}\text{Ga}$ приведен на рис. 1. При комнатной температуре сплавы

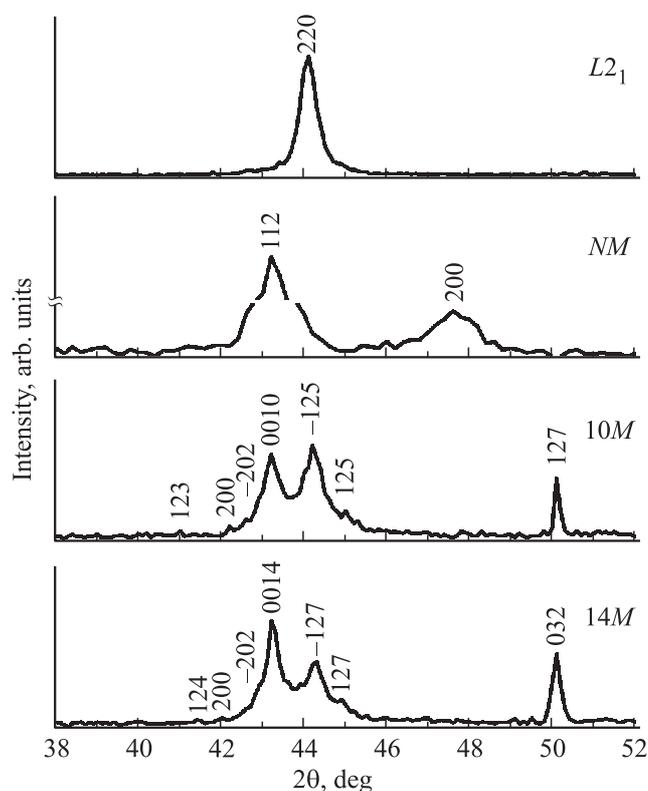


Рис. 1. Фрагменты типичных рентгеновских дифрактограмм фаз, присутствующих в сплавах $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$.

с низкой концентрацией марганца (при $x > 0.27$) имели по данным рентгенодифрактометрии структуру немодулированного тетрагонального мартенсита (типичный фрагмент дифрактограммы *NM*-мартенсита представлен на рис. 1). Рентгенограммы сплавов с пониженными концентрациями марганца ($0.16 \leq x \leq 0.27$), полученные при комнатной температуре, заметно отличались и по данным расшифровки соответствовали структуре длиннопериодного *10M*-мартенсита (см. рис. 1). Лишь сплав $Ni_{2.12}Mn_{0.88}Ga$ ($x = 0.12$) среди исследованных при комнатной температуре находился в аустенитном состоянии. Рентгенограммы ряда сплавов (при $x < 0.27$), полученные при отрицательных температурах, допускали, как и Ni_2MnGa , индентирование в рамках длиннопериодного *14M*-мартенсита (см. рис. 1).

Исследования методами СЭМ и ТЭМ показали, что сплавы в мартенситном состоянии всегда имеют мультипакетную морфологию, пакеты которых состоят из пластинчатых попарнодвойникованных первичных кристаллов. Их внутренняя субструктура в соответствии с данными ТЭМ характеризуется наличием тонких вторичных нанодвойников (рис. 2). Однако для сплавов с умеренно пониженным содержанием марганца ($x < 0.27$) на микроэлектроннограммах, как правило, наблюдались присущие *10M*-мартенситу более слабые экстрарефлексы, расположенные на расстояниях, составляющих 1/5 от расстояний между основными рефлексами (рис. 2, *b*). При охлаждении в ТЭМ можно было увидеть, что в условиях неизменности морфологического вида и тонкой структуры мартенсита на микроэлектроннограммах появилась система экстрарефлексов тип 1/7 от *14M*-мартенсита (рис. 2, *d*). Эти результаты согласуются с рентгено-

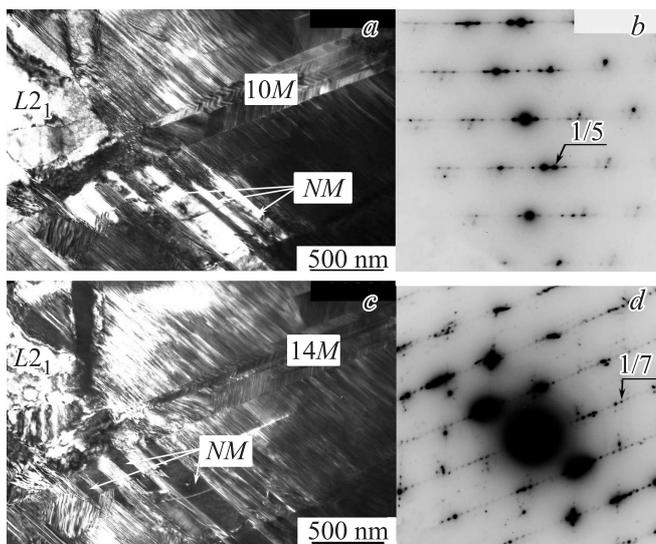


Рис. 2. Типичные светло- (*a*) и темнопольное (*c*) изображения *10M*- (*a, b*) и *14M* (*c, d*) мартенсита и соответствующие электронограммы (*b, d*) в сплаве $Ni_{2.16}Mn_{0.84}Ga$ при 300 К (*a, b*) и 170 К (*c, d*).

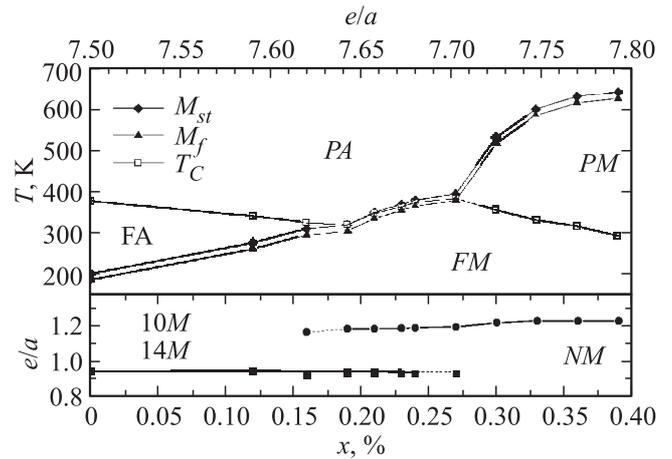


Рис. 3. Диаграмма магнитных и мартенситных переходов сплавов системы $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ и концентрационная зависимость эффективной степени тетрагональности c/a мартенсита. Обозначены фазовые поля парамагнитных *P* и ферромагнитных (*F*) состояний аустенита (*A*) и мартенсита (*M*).

дифрактометрическими результатами, полученными на данных сплавах.

Анализируя более подробно типичные, подобные представленным на рис. 2, электронно-микроскопические изображения, следует отметить еще одну важную особенность. В ТЭМ-исследованиях систематически обнаруживались тонкие прослойки бездефектных кристаллов немодулированного тетрагонального *NM*-мартенсита (см. рис. 2, *a, c*). Здесь важно подчеркнуть, что наличие двухфазной мартенситной структуры (*10M* + *NM*), а затем (*14M* + *NM*) обнаруживается в сплавах с определенным содержанием марганца (см. рис. 3).

Как известно, используя магнитные измерения, для данных сплавов возможно весьма точно установить критические температуры T_C магнитного перехода и M_{st} , M_f , A_{st} и A_f , прямого и обратного ТМП по характерным перегибам температурных кривых и гистерезисным эффектом при измерениях по термоциклу (нагрев-охлаждение), см. рис. 4. С учетом результатов всех выполненных экспериментов и известных литературных данных (для Ni_2MnGa) нами была построена уточненная фазовая диаграмма магнитных и мартенситных переходов в исследованных сплавах ($0 \leq x \leq 0.39$). Обращает на себя внимание качественное согласие с известными данными [4].

Видно, что все изученные сплавы по характеру и последовательности фазовых переходов разбиваются на три группы: 1. При $0 \leq x \leq 0.16$ сплавы испытывают вначале ферромагнитный переход, а затем ТМП с образованием мартенсита *10M* и *14M*. 2. При $x > 0.27$, напротив, предшествует образованию ферромагнитной фазы ТМП с формированием вначале парамагнитного немодулированного мартенсита *NM*. 3. При $0.16 < x \leq 0.27$ в сплавах имеет место „сцепление“ магнитного и мартенситного фазовых переходов.

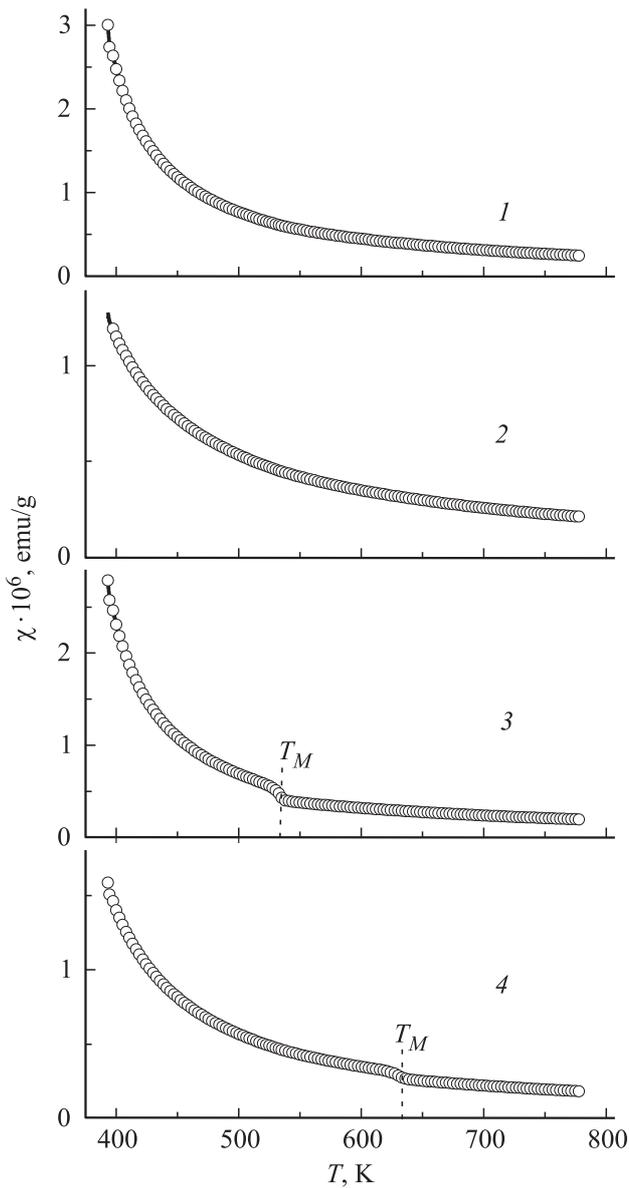


Рис. 4. Температурные зависимости парамагнитной восприимчивости сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$: 1 — $x = 0.12$; 2 — $x = 0.27$; 3 — $x = 0.3$; 4 — $x = 0.39$.

В этом случае нарушается немонотонное снижение T_C и повышение мартенситных точек (обнаруживаемое по двум изломам на концентрационных зависимостях, приходящихся на интервал электронных концентраций 7.64–7.70 [4]). Для данной области концентраций сплавов при доминировании $10M$ (и затем $14M$) мартенсита характерно наличие и немодулированного NM -мартенсита. Поэтому на зависимости c/a от концентрации x изменяющихся легирующих элементов никеля и марганца появляется так называемый „скачок“ степени тетрагональности (рис. 3). Фактически же происходит концентрационно зависящая смена типа структуры мартенситной фазы от орторомбической длиннопериодной $10M$ ($14M$) к немодулированной тетрагональной NM че-

рез область двухфазности. Для длиннопериодных $10M$ и $14M$ фаз параметр c/a является, скорее, эффективным и вряд ли точно отражает реальную анизотропию их решетки.

4. Магнитные свойства сплавов

4.1. Высокие температуры ($T > [T_C \text{ и } A_f]$). Как уже отмечалось, измерения магнитных свойств сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ проводили при высоких температурах $400 < T < 800 \text{ K}$ на вибромагнитометре VSM в магнитных полях $H = 5 \text{ kOe}$.¹ Общий вид нескольких температурных зависимостей парамагнитной ($T > T_C$) восприимчивости $\chi(T)$ приведен на рис. 4. Кривые $\chi(T)$ в сплавах с $x \leq 0.27$, атомноупорядоченных по типу $L2_1$ во всей исследованной области температур, имеют кюри-вейссовский вид, характерный для ферромагнетиков при $T > T_C$ [19]. Однако в сплавах с $x \geq 0.3$ такой вид зависимостей $\chi(T)$ с разными кюри-вейссовскими параметрами наблюдался в двух интервалах температур: $T < M_f$ и $T > A_f$. Вблизи точек мартенситного превращения парамагнитная восприимчивость $\chi(T)$ в исследованных сплавах при увеличении температуры скачком снижалась, а при уменьшении температуры скачком возрастала. Как уже отмечалось, начиная от критической концентрации $x_k \sim 0.27$ ($e/a \sim 7.7$), в области температур $T_C < T < M_f$ сплавы находятся в состоянии только немодулированного парамагнитного тетрагонального мартенсита. При этом происходит спонтанное изменение кристаллической анизотропии с тетрагональностью c/a больше единицы, а также параметров как магнитной, так и электронной подсистем.

На рис. 5 приводятся результаты математической обработки экспериментальных данных $\chi(T)$, полученных при $T > [T_C \text{ и } A_f]$, согласно обобщенному закону Кюри-Вейсса [19]

$$\chi = \chi_0 + N(\mu_{eff}^2 / 3k_B(T - \theta_P)). \quad (1)$$

Здесь N — число Авогадро, k_B — константа Больцмана, μ_{eff} — эффективный магнитный момент, θ_P — константа Вейсса. Температурно-независящая составляющая χ_0 определяется отрицательным диамагнитным χ_{dia} и положительным паулевским $\chi_{Pauli} = 2\mu_B^2 n(E_F)$ вкладами, где μ_B — магнетон Бора, $n(E_F)$ — плотность электронных состояний на уровне Ферми. Следует отметить, что, как правило, для большинства сплавов составляющая $\chi_0 < 0$. Это возможно, если величина диамагнитной составляющей магнитной восприимчивости в основном определяется легкими носителями, имеющими эффективную массу m^* , меньшую, чем масса свободных электронов m_0 ($m^* < \sqrt{3}m_0$). В этом случае парамагнитная паулиевская составляющая, пропорциональная плотности состояний

¹ Авторы благодарны Д.А. Шишкину и А.В. Протасову за проведенные измерения магнитных свойств сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ при высоких температурах.

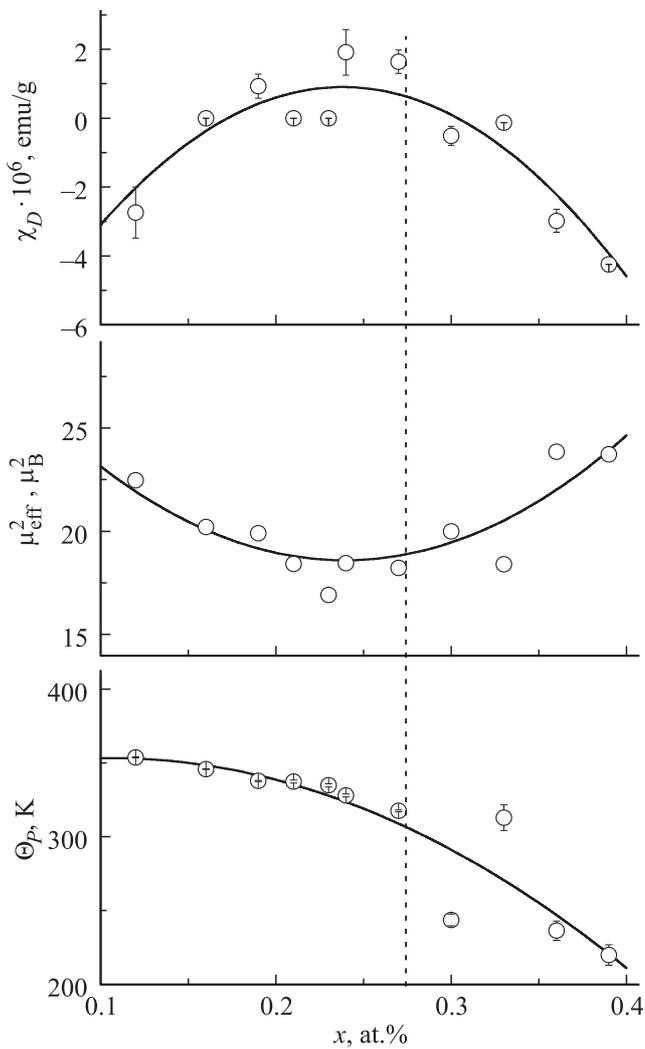


Рис. 5. Концентрационные зависимости паулиевской составляющей магнитной восприимчивости χ_0 , квадрата эффективного момента μ_{eff}^2 и константы Вейсса θ_P , определенных для сплавов $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ согласно (1) при $T > [T_C \text{ и } A_s]$. Сплошные линии показывают результаты описания полученных параметров линейно-квадратичными функциями. Штриховая линия соответствует критической концентрации x_c .

на уровне Ферми, подавляется диамагнетизмом Ландау [$\chi_{dia} = -(m_0/m^*)^2 \chi_{Pauli}/3$] электронов проводимости и диамагнетизмом ионного остова [19].

Для сплавов в однофазном состоянии $L2_1$ -аустенита при критической концентрации $x_c \sim 0.27$ не наблюдается аномального изменения параметров электронной χ_0 и магнитной (μ_{eff} и θ_P) подсистем (рис. 5). Концентрационные зависимости электронных и магнитных параметров исследованных сплавов, атомноупорядоченных по типу $L2_1$, описываются линейно-квадратичными функциями.

Определенный из результатов измерений $\chi(T)$ согласно (1) квадрат магнитного момента сплавов $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ в зависимости концентрации имеет минимум вблизи x_c . В общем случае он описывается

выражением

$$\mu_{eff}^2 = [(2+x)\mu_{Ni}^2 + (1-x)\mu_{Mn}^2 + \mu_{Ga}^2]g^2\mu_B^2, \quad (2)$$

где $g = 2$ — гиромагнитное отношение. Можно считать, что полный квадрат магнитного момента в исследуемых сплавах определяется в основном квадратом момента атомов марганца, так как величина момента атома галлия $\mu_{Ga} = 0$, а момент никеля много меньше момента марганца $\mu_{Ni} \ll \mu_{Mn}$ (т. е. можно допустить, что $\mu_{Ni} \approx 0$). В свою очередь

$$\mu_{Mn}^2 = S(S+1)g^2\mu_B^2. \quad (3)$$

Из рис. 5 видно, что в зависимости от концентрации марганца величина μ_{eff}^2 в $L2_1$ -фазе изменяется в интервале значений (24–17). Оценки, проведенные согласно (2) и (3), показывают, что эти экспериментальные значения μ_{eff}^2 соответствуют примерно $3d$ -состоянию марганца с $S \sim 2$. Следовательно, наблюдаемая вариация квадрата момента $\Delta\mu_{eff}^2$ сопровождается изменением спинового состояния атомов марганца $\Delta S \sim 1$.

Вместе с тем проведенные выше оценки изменения состояния марганца в $L2_1$ -фазе не согласуются с результатами концентрационного поведения константы Вейсса $\theta_P(x)$ (см. рис. 5). Известно [19,20], что константа θ_P , как и точка Кюри T_C , определяются величиной квадрата магнитных моментов атомов и обменным взаимодействием между ними

$$\theta_P = \frac{2zJS(S+1)}{3k_B} = T_C. \quad (4)$$

Это несоответствие можно понять, если предположить, что при постоянном числе ближайших соседей магнитоактивного атома z в зависимости от концентрации x в выражении (4) изменяется константа обменного взаимодействия J .

4.2. Низкие температуры ($T < [T_C \text{ и } M_f]$). В этой области температур при уменьшении концентрации марганца в сплавах $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ имеет место концентрационный переход от модулированного типа $10M$ или $14M$ структуры мартенсита к немодулированному тетрагональному NM . Низкотемпературные измерения намагниченности сплавов в интервале концентраций $0.12 \leq x \leq 0.39$ были выполнены при температуре 5 К с помощью СКВИД-магнитометра MPMS-5XL. Полевые зависимости намагниченности $M(H)$ исследованных образцов имели характерный для ферромагнетиков вид. В магнитных полях $H \geq 15$ кОе они практически выходят в насыщение. Однако даже при $H \geq 20$ кОе с ростом магнитного поля вплоть до его максимального значения 50 кОе наблюдается незначительное уменьшение наклона зависимости $M(H)$. На рис. 6 видно, что результаты измерений намагниченности в области магнитных полей $H \geq 20$ кОе могут быть описаны законом Акулова „приближения к насыщению“ [19,20] при учете

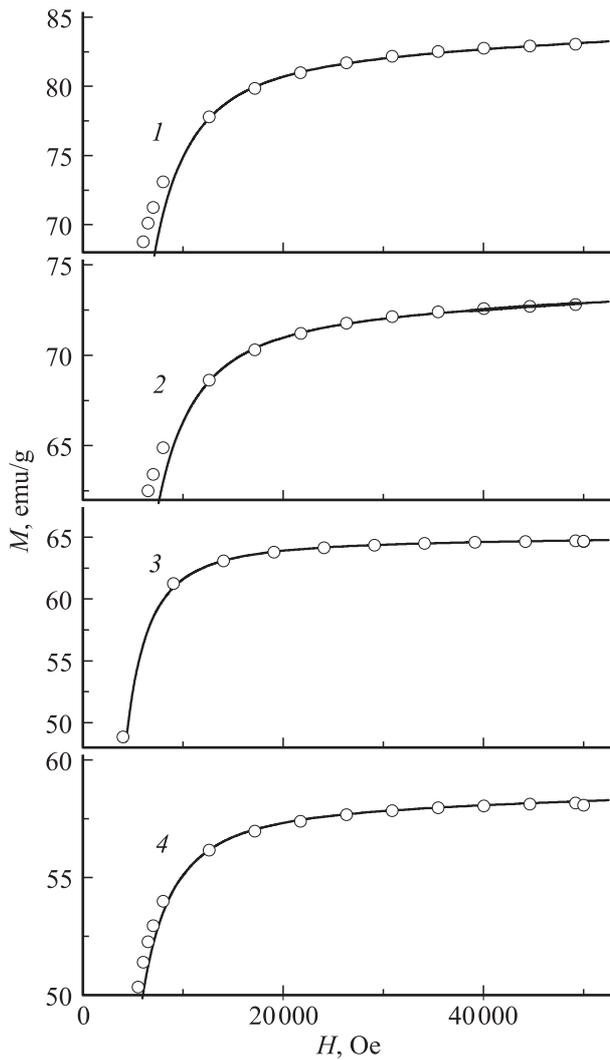


Рис. 6. Полевые зависимости намагниченности сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$: 1 — $x = 0.12$; 2 — $x = 0.27$; 3 — $x = 0.3$; 4 — $x = 0.39$, измеренные при 5 К. Сплошные линии — результаты обработки экспериментальных данных согласно формуле (5).

линейного слагаемого, обусловленного увеличением намагниченности с ростом внешнего магнитного поля (см., например, [21])

$$M(H) = M_s + \chi_p H - (DK^2)/M_s^2 H^{-2}. \quad (5)$$

При этом мы определили изменение с концентрацией величин спонтанной намагниченности M_s , магнитной восприимчивости в сильных полях χ_p и константы магнитокристаллической анизотропии K .² Как следует из рис. 7, зависимости $M_s(x)$ и $\chi_p(x)$ во всей исследованной области концентраций являются линейными функциями. С ростом концентрации x величины как спонтанной намагниченности, так и магнитной воспри-

² В выражении (2) $D = 0.0762$ — численный коэффициент, определенный для поликристаллических образцов кубической сингонии [21].

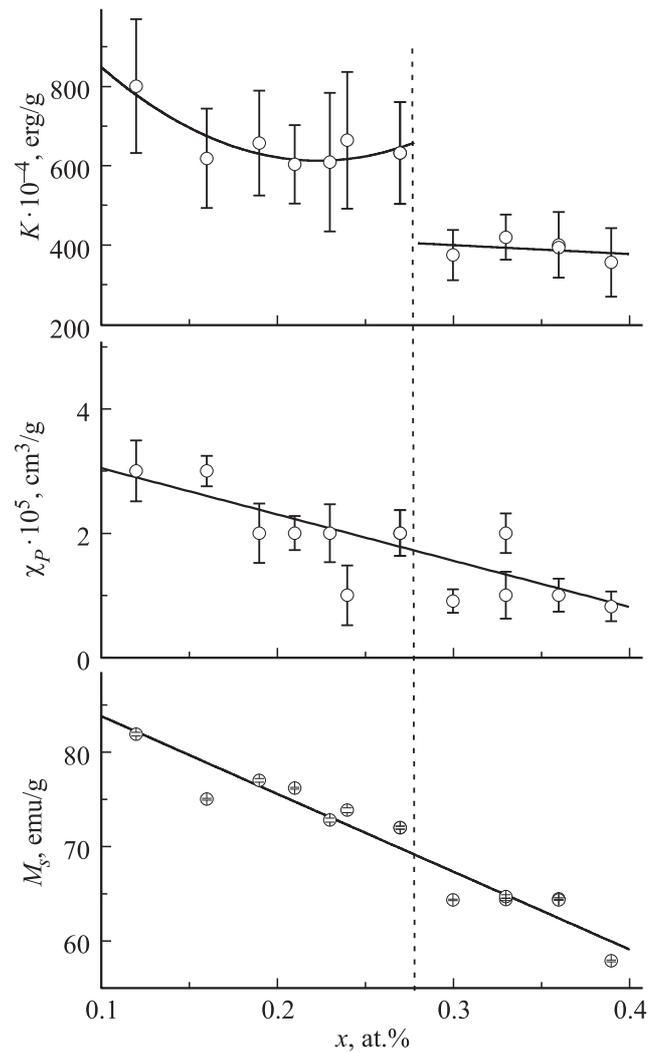


Рис. 7. Концентрационные зависимости спонтанной намагниченности M_s , магнитной восприимчивости χ_p и константы магнитокристаллической анизотропии K , определенные для сплавов $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ согласно (5) при $T < [T_C \text{ и } M_f]$. Штриховая линия соответствует критической концентрации x_k .

имчивости уменьшаются, что объясняется их взаимосвязью $\chi_p \sim M_s^2$ [21]. Все это свидетельствует о том, что спонтанный момент рассматриваемых сплавов в основном определяется независимым от концентрации x магнитным моментом, локализованным на атомах марганца и соответствующим его состоянию со спином $S \sim 2$. Подтверждением этого факта является также то, что степень локализации моментов, определенная по отношению эффективного момента μ_{eff} к спонтанному μ_s , для всех исследованных сплавов $p = \mu_{eff}/\mu_s \leq 2$. Напротив, значения константы анизотропии K сплавов в состоянии длиннопериодного 10M или 14M мартенсита отличаются от значений K сплавов с немодулированным тетрагональным мартенситом по абсолютной величине, превышая последние более чем на 20% скачком в области x_k .

5. Заключение

Таким образом, выполненные исследования показали, что в результате легирования избыточным по отношению к стехиометрическому составу Ni_2MnGa никелем взамен атомов марганца в изученных квазибинарных сплавах системы $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ происходят закономерные изменения их структуры, фазового состава и фазовых магнитных и термоупругих мартенситных переходов и соответственно свойств, свидетельствующих в том числе о формировании в них твердых растворов на основе $L2_1$ -сверхструктуры.

Для сплавов системы $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ построена уточненная фазовая диаграмма магнитных $T_C(x)$ и мартенситных переходов и соответствующих структурно-фазовых состояний. В зависимости от химического состава по никелю и марганцу и электронной концентрации в сплавах данной системы имеет место температурно-концентрационный фазовый переход от сплавов с длиннопериодной мартенситной структурой ($10M$, $14M$) к сплавам с немодулированной тетрагональной структурой (при $e/a \sim 7.7$, $x_k \sim 0.27$). Сплавы с промежуточными концентрациями (при $e/a \sim 7.64-7.7$, $x \sim 0.16-0.27$) в мартенситном состоянии характеризуются наличием обоих типов мартенсита, модулированного $10M$ ($14M$) и немодулированного тетрагонального NM с преобладанием первого типа. В этом случае температуры начала прямого и конца обратного ТМП практически совпадают с температурой Кюри.

Показано, что при $T > [T_C \text{ и } A_f]$ в атомноупорядоченных $L2_1$ -сплавах в исследованном интервале концентраций $0.12 \leq x \leq 0.39$ не наблюдается аномального изменения параметров, характеризующих электронную (χ_0) и магнитную (θ_P и μ_{eff}) подсистемы. Переход сплавов с $L2_1$ -структурой в мартенситное состояние ($x \geq 0.3$) сопровождается скачком степени тетрагонального искажения c/a , а также изменением поведения кривых $\chi_0(x)$, $\theta_P(x)$ и $\mu_{eff}(x)$.

При смене структурного типа мартенсита от модулированного $10M$ или $14M$ к немодулированному тетрагональному мартенситу NM при $T < [T_C \text{ и } M_f]$ константа магнитокристаллической анизотропии уменьшается скачком, тогда как спонтанная намагниченность M_s и высокополевая магнитная восприимчивость χ_P во всей исследованной области концентраций остаются практически непрерывными линейными функциями.

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] V.G. Pushin. Phys. Met. Metallography **90**, Suppl. I, S68 (2000).
- [3] V.G. Pushin. Phys. Met. Metallography **97**, Suppl. I, S1 (2004).
- [4] А.Н. Васильев, В.Д. Бучельников, Т. Тагаки, В.В. Ховайло, Э.И. Эстрин. УФН **173**, 6, 577 (2003).
- [5] В.А. Лободюк, Ю.Н. Коваль, В.Г. Пушин. ФММ **111**, 2, 169 (2011).
- [6] Н.И. Коуров, А.В. Королев, В.Г. Пушин, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, В.В. Ховайло. ФММ **99**, 4, 38 (2005).
- [7] N. Lanska, O. Soderberg, A. Sozinov, Y. Ge, K. Ullakko, V.K. Lindroos. J. Appl. Phys. **95**, 12, 8074 (2004).
- [8] 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).
- [9] L. Righi, F. Albertini, L. Pareti, A. Paoluzi, G. Calestani. Acta Mater. **55**, 5237 (2007).
- [10] L. Righi, F. Albertini, E. Villa, A. Paoluzi, G. Calestani, V. Chernenko, S. Bessini, C. Ritter, F. Passaretti. Acta Mater. **56**, 4529 (2008).
- [11] Z. Li, Y. Zhang, C. Esling, X. Zhao, L. Zuo. Acta Mater. **59**, 3390 (2011).
- [12] L. Straka, O. Heczko, H. Seiner, N. Lanska, J. Drahoukoupil, A. Soroka, S. Kahler, H. Hanninen, A. Sozinov. Acta Mater. **59**, 7460 (2011).
- [13] S. Banik, R. Ranjan, A. Chakrabarti, S. Bhardwaj, N.P. Lalla, A.M. Awasthi, V. Sathe, D.M. Phase, P.K. Mukhopadhyay, D. Pandey, S.R. Barman. Phys. Rev. B **75**, 104 107 (2007).
- [14] Н.И. Коуров, В.Г. Пушин, Ю.В. Князев, А.В. Королев. ФТТ **49**, 9, 1690 (2007).
- [15] S. Kaufmann, U.K. Roßler, O. Heczko, M. Wuttig, J. Buschbeck, L. Schultz, S. Fahler. Phys. Rev. Lett. **104**, 145 702 (2010).
- [16] Н.И. Коуров, В.Г. Пушин, А.В. Королев, В.В. Марченков, Е.Б. Марченкова, В.А. Казанцев, Н.Н. Куранова, А.Г. Попов. ФТТ **55**, 12, 2351 (2013).
- [17] В.Г. Пушин, Н.И. Коуров, А.В. Королев, В.В. Марченков, Е.Б. Марченкова, В.А. Казанцев, Н.Н. Куранова, А.Г. Попов. ФТТ **55**, 12, 2297 (2013).
- [18] S. Fujii, S. Ishida, S. Asano. J. Phys. Soc. Jpn. **58**, 36 (1989).
- [19] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1971). 1032 с.
- [20] N.S. Akulov. Zs. Phys. **69**, 278 (1931).
- [21] С. Тикадзуми. Физика магнетизма. Магнитные характеристики и практические применения. Мир, М. (1987). 419 с.