

Влияние мегапластической деформации кручением на теплоемкость сплава Ni₂MnGa

© Н.И. Коуров, А.В. Королёв, В.Г. Пушин, Е.В. Марченкова

Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: kourov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 12 марта 2012 г.)

В интервале температур $2 \leq T \leq 310$ К измерена теплоемкость ферромагнитного сплава Ni₂MnGa с эффектом памяти формы в субмикроструктурном и аморфно-нанокристаллическом состояниях. Обсуждается изменение электронного, магнитного и решеточного вкладов в $C_P(T)$ в результате мегапластической деформации кручением образцов под высоким давлением.

Работа выполнена по плану РАН (темы „Электрон“ и „Структура“).

1. Введение

В последние три десятилетия проводятся интенсивные исследования ферромагнитных ($T_C \sim 390$ К) сплавов на основе интерметаллида Ni₂MnGa, которые считаются перспективными материалами с магнитоуправляемыми эффектами памяти формы (ЭПФ). Функциональные характеристики этих сплавов с атомно-упорядоченной при высоких температурах L2₁-структурой (фаза Гейслера) определяются особенностями их кристаллической, магнитной и электронной подсистем. В качестве основных физических параметров, которые ответственны за структурное и магнитное состояния, а следовательно, и за поведение физических свойств таких сплавов, обычно рассматривают усредненное число валентных электронов, приходящееся на атом (e/a), и величину магнитоупругих взаимодействий (см., например, [1]). Магнитная и электронная зонная структура и соответственно особенности физических свойств сплавов на основе Ni₂MnGa существенно изменяются в результате их структурного и атомного разупорядочения (см., например, работы [2–6] и ссылки в них).

В настоящей работе исследовалось изменение теплоемкости $C_P(T)$ как одной из наиболее важных характеристик материалов, отражающих особенности электронной, магнитной и решеточной подсистем, после разупорядочения сплава Ni₂MnGa. Исходные образцы были получены из высокочистых компонентов (99.99%) методом электродуговой плавки в инертной атмосфере. Атомное и структурное разупорядочение образцов осуществлялось в результате холодной (при комнатной температуре) мегапластической деформации кручением в наковальнях Бриджмена на пять оборотов под высоким (6 ГПа) давлением (КВД). Согласно [2–6], после КВД исходные микроструктурные (с размерами зерен $\sim 40 \mu\text{m}$) сплавы Ni₂MnGa трансформируются в аморфно-нанокристаллическое (с размерами нанозерен ≤ 20 nm) состояние. Последующий нагрев образцов до температуры ~ 900 К, а затем достаточно медленное

(со скоростью ~ 5 K/min) охлаждение до комнатной температуры переводит их в субмикроструктурное состояние (с размерами зерен $0.2\text{--}0.3 \mu\text{m}$ и более). Как показывают исследования [2–6], физические свойства сплавов на основе Ni₂MnGa в субмикроструктурном и микроструктурном состояниях незначительно отличаются друг от друга. Измерения теплоемкости $C_P(T)$ проводились в области температур от 310 до 2 К на установке PPMS-9 фирмы Quantum Design (США) в отделе магнитных измерений, а микроструктурные исследования — в отделе электронной микроскопии центров коллективного пользования Института физики металлов УрО РАН.

2. Результаты измерений и их обсуждение

Результаты измерений $C_P(T)$ сплава Ni₂MnGa в субмикроструктурном и в аморфно-нанокристаллическом состояниях показаны на рис. 1 и 2. Из данных, приведенных на рис. 1, а, видно, что в пределе наиболее низких температур ($2 \leq T \leq 30$ К) теплоемкость субмикроструктурного сплава описывается стандартным выражением

$$C_P = \gamma T + \beta T^3. \quad (1)$$

Здесь $\gamma = \frac{2\pi^2}{3} k_B^2 N(E_F)$ — электронный коэффициент Зоммерфельда, $\beta = \frac{12}{5} \pi^4 N_A k_B / \theta_D$ — коэффициент, характеризующий фоновую составляющую теплоемкости в модели Дебая, k_B — константа Больцмана, N_A — число Авогадро.

В субмикроструктурном сплаве Ni₂MnGa $\gamma = 2.71$ мДж/г·атом·К₂ и $\beta = 5.9 \cdot 10^{-5}$ Дж/г·атом·К₄. Отсюда вычисляются значения плотности электронных состояний на уровне Ферми $n(E_F) = 1.2$ state/eV·atom и температуры Дебая $\theta_D = 319$ К. Эти значения удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами, полученными в [7] для серии сплавов вблизи

состава Ni_2MnGa . Однако экспериментально полученная величина $n(E_F)$ несколько выше значений плотности состояний, которые следуют из результатов зонных расчетов для Ni_2MnGa в мартенситной фазе [8]. Это, скорее всего, связано с тем, что в экспериментально определенном коэффициенте Зоммерфельда не учитываются эффекты электрон-электронного и электрон-фононного взаимодействий. В свою очередь зонные расчеты в [8] также проведены при определенных приближениях.

Следует отметить, что в субмикроструктурном ферромагнитном сплаве Ni_2MnGa не наблюдается спин-волновая составляющая низкотемпературной теплоемкости $C_M = \delta T^{3/2}$. Оценки, приведенные в [7], показывают, что в исследованном интервале температур для рассматриваемых сплавов она мала. По-видимому, из-за большой константы кристаллографической магнитной анизотропии в магнотном спектре рассматриваемых сплавов присутствует энергетическая щель, приводящая к „вымораживанию“ магнитной составляющей низкотемпературной (при $T \ll T_C$) теплоемкости. Однако, исследуя влияние атомного разупорядочения на теплоемкость сплава Ni_2MnGa в более высокой области температур (5–200 К), авторы [9] учли магнотную составляющую в $C_P(T)$, оценив ее на основе нейтронографических

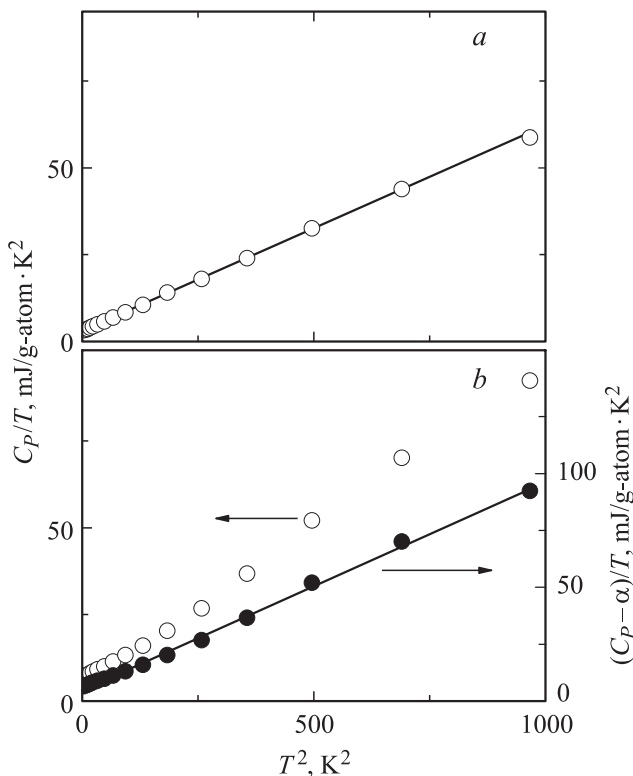


Рис. 1. Зависимости C_P/T от T^2 (светлые точки): в субмикроструктурном (а) и аморфно-нанокристаллическом (б) сплавах Ni_2MnGa . Темными точками представлена зависимость $(C_P - \alpha)/T$ от T^2 . Сплошными линиями показаны результаты обработки экспериментальных данных при $T < 30$ К согласно выражениям (1) и (2).

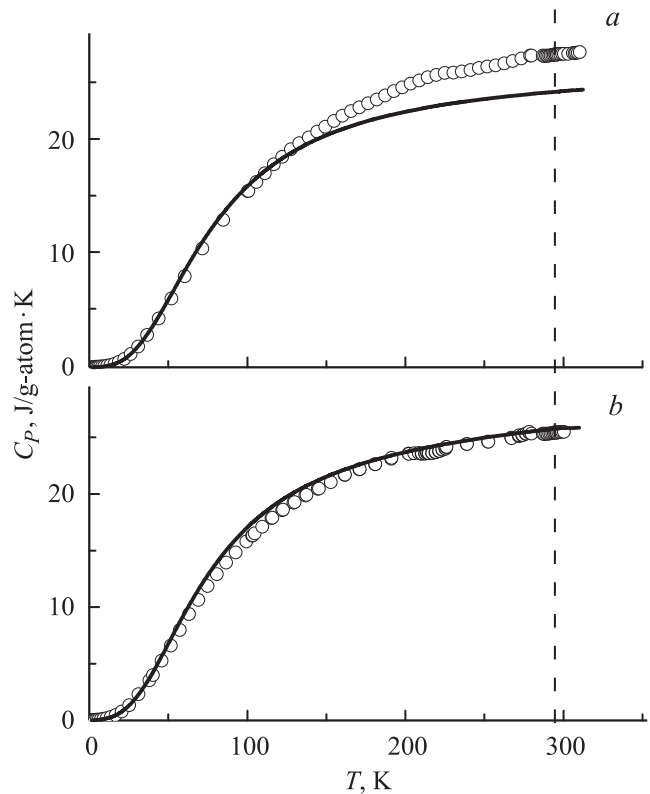


Рис. 2. Теплоемкость сплава Ni_2MnGa : в субмикроструктурном (а) и аморфно-нанокристаллическом (б) состояниях. Сплошные линии показывают расчетные зависимости суммарного дебаевского и электронного вкладов, полученных на основе низкотемпературных измерений $C_P(T)$.

данных. При этом они получили значение коэффициента γ , значительно превышающее найденные в настоящей работе и в [7], а также наблюдали уменьшение электронной составляющей теплоемкости при увеличении степени беспорядка.

В нашем случае после атомного и структурного разупорядочения исходного микрокристаллического сплава Ni_2MnGa методом КВД наблюдается отклонение зависимости $C_P(T)$ в области наиболее низких температур от стандартного закона (1). Как видно из рис. 1, б, низкотемпературная теплоемкость пластически деформированного сплава более точно описывается выражением

$$C_P = \alpha + \gamma T + \beta T^3. \tag{2}$$

Экспериментально обнаруженное отклонение низкотемпературной теплоемкости от зависимости (1) характерно для аморфных металлических систем. Обычно его связывают с появлением дополнительного вклада в $C_P(T)$, обусловленного наличием флуктуаций ближнего порядка в аморфных магнитных сплавах, что приводит к присутствию в них слабосвязанных магнитных моментов. Согласно [10], это сопровождается появлением локальных мод колебаний с малой величиной температуры Эйнштейна ($T_E \sim 0.1$ К), что объясняет

независящий от температуры вклад в измеренную нами теплоемкость.

Температура Дебая, полученная из коэффициента β в мегапластически деформированном сплаве Ni_2MnGa , составляет $\theta_D = 305$ К. Следовательно, после КВД в исследованных образцах θ_D несколько уменьшается по величине. Уменьшение дебаевской температуры при аморфизации сплавов — довольно обычное явление, свидетельствующее о перестройке фононного спектра, приводящей к увеличению низкоэнергетической плотности фононных состояний и к сдвигу граничной частоты ω_D в область более низких частот.

Значение коэффициента $\gamma = 6.78$ мДж/г-атом \cdot К² рассматриваемых сплавов в аморфно-нанокристаллическом состоянии примерно в 2.5 раза превышает его величину в субмикро- и микрокристаллических состояниях [7]. Соответственно в разупорядоченном сплаве Ni_2MnGa плотность состояний на уровне Ферми $n(E_F) = 3$ state/eV \cdot atom. Полученное нами увеличение электронной составляющей теплоемкости при переходе в аморфно-нанокристаллическое состояние для металлической системы можно объяснить размытием пиков на кривой плотности состояний, расположенных в непосредственной окрестности E_F (см., например, [8]). Следует отметить, что возрастание коэффициента γ в результате КВД исследованных образцов указывает на увеличение электронного вклада в общую энергию сплава и, как следствие, на возрастание его структурной неустойчивости. В частности, это может быть одной из причин, приводящей к перестройке структуры от аморфно-нанокристаллической к субмикрокристаллической при нагреве пластически деформированного сплава до $T \sim 550$ К [3–6].

При атомном разупорядочении магнитных сплавов возможна еще одна причина увеличения линейной составляющей низкотемпературной теплоемкости. В [3–6] показано, что после КВД в сплавах на основе Ni_2MnGa появляются особенности магнитных свойств, характерные для возвратных спиновых стекол: 1) значительное уменьшение величины намагниченности; 2) появление смещенных петель гистерезиса после охлаждения образцов в магнитном поле; 3) термоостаточные явления; 4) присутствие конкурирующих ферро- и антиферромагнитных взаимодействий. Наличие фрустраций ближнего порядка должно приводить к появлению в пластически деформированных сплавах магнитных двухуровневых состояний. Квантово-механическое рассмотрение [11] локализованных туннельных состояний таких систем, имеющих определенное распределение по энергиям, предсказывает значительный линейный вклад в низкотемпературную теплоемкость.

Из данных, приведенных на рис. 2, следует, что в интервале температур от 2 до 150 К зависимость $C_P(T)$ субмикрокристаллического сплава Ni_2MnGa в основном описывается суммой электронного и решеточного (дебаевского) вкладов, определенных в низкотемпературном

пределе. Значительное отклонение от указанного поведения в сторону увеличения $C_P(T)$ наблюдается только при более высоких температурах. Известно (см., например, [1,9,12]), что при охлаждении в сплаве Ni_2MnGa реализуется каскад структурных фазовых превращений: $L2_1 \rightarrow L2_{1FM} \rightarrow PM \rightarrow M$. Переход $L2_1 \rightarrow L2_{1FM}$ из немагнитной кубической в ферромагнитную кубическую фазу происходит при $T \sim 390$ К, вне области исследованных нами температур. Переход $L2_{1FM} \rightarrow PM$ из магнитной кубической в предмартенситную фазу с утроенным периодом вдоль направления [110] реализуется при $T \sim 260$ К, а переход $PM \rightarrow M$ из предмартенситной в термоупругую мартенситную тетрагональную фазу с пяти- и семикратной длиннопериодной модуляцией ее решетки вдоль одного из периодов трансляции — при $T \leq 200$ К. Очевидно, что именно с этими структурными мартенситными переходами может быть связано наблюдаемое на рис. 2, а аномальное возрастание $C_P(T)$ при $T > 150$ К. Следует отметить, что переход типа $PM \rightarrow M$ в [9] проявился на кривой $C_P(T)$ даже в виде δ -аномалии.

Как видно из рис. 2, б, после КВД сплава Ni_2MnGa в отличие от субмикро- и микрокристаллического состояний на экспериментально полученной зависимости $C_P(T)$ практически отсутствует дополнительный вклад, обусловленный мартенситными превращениями. Температурная зависимость теплоемкости аморфно-нанокристаллического сплава Ni_2MnGa удовлетворительно описывается в широком интервале температур суммой дебаевского и электронного вкладов, определенных в пределе наиболее низких температур. Ранее проведенные нами структурные исследования [2–6] показали, что при переходе в аморфно-нанокристаллическое состояние при размерах нанокристаллитов 10–30 nm и менее в магнитных сплавах на основе Ni_2MnGa , как и в немагнитных сплавах вблизи состава $NiTi$ [13–17], термоупругие мартенситные превращения, которые определяют ЭПФ, не происходят. Поэтому дополнительный вклад в $C_P(T)$, связанный с перестройкой кристаллической структуры, в этих сплавах, подвергнутых мегапластической деформации, отсутствует.

3. Заключение

Таким образом, выполненные исследования показывают, что после мегапластической деформации методом КВД в ферромагнитных сплавах с ЭПФ на основе Ni_2MnGa в результате перехода их в аморфно-нанокристаллическое состояние происходит значительное изменение теплоемкости в широком интервале температур. При этом наблюдается увеличение электронного и решеточного низкотемпературных вкладов в теплоемкость, а также появление составляющей $C_P(T)$, не зависящей от температуры в интервале $2 < T < 30$ К. Спин-волновой магнитный вклад в $C_P(T)$ в исследованных сплавах не обнаружен. При $T > 150$ К в теп-

лоемкости субмикроструктурного сплава становится существенной дополнительной составляющей, обусловленная термоупругими мартенситными превращениями. В мегапластически деформированном аморфно-нанокристаллическом сплаве эта дополнительная составляющая отсутствует, что обусловлено подавлением мартенситных превращений вследствие размерного эффекта стабилизации аустенитной фазы.

Список литературы

- [1] А.Н. Васильев, В.Д. Бучельников, Т. Тагаки, В.В. Ховайло, Э.И. Эстрин. УФН **173**, 577 (2003).
- [2] Н.И. Коуров, А.В. Королёв, В.Г. Пушин, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, В.В. Ховайло. ФММ **99**, 38 (2005).
- [3] Н.И. Коуров, В.Г. Пушин, Ю.В. Князев, А.В. Королёв. ФТТ **49**, 1690 (2007).
- [4] Н.И. Коуров, В.В. Марченков, В.Г. Пушин, А.В. Королёв, Е.В. Марченкова, Н.W. Weber. ФТТ **50**, 2037 (2008).
- [5] Н.И. Коуров, В.Г. Пушин, А.В. Королёв, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, В.В. Ховайло, Ю.В. Князев, В.А. Казанцев, Е.В. Белозеров, А.Г. Попов. Изв. РАН. Сер. физ. **73**, 1004 (2009).
- [6] Н.И. Коуров, В.Г. Пушин, А.В. Королёв, В.В. Марченков, Е.В. Марченкова, В.А. Казанцев, Н.W. Weber. ФТТ. **53**, 89 (2011).
- [7] V.A. Chernenko, A. Fujita, S. Besseghini, J.J. Perez-Landazabal. J. Magn. Magn. Mater. **320**, e156 (2008).
- [8] О.И. Велихатный, И.И. Наумов. ФТТ **41**, 684 (1999).
- [9] M. Kreissl, K.U. Neumann, T. Stephens, K.R.A. Ziebeck. J. Phys.: Cond. Matter **15**, 3831 (2003).
- [10] G.S. Grest, S.P. Nagel. Phys. Rev. B **19**, 3571 (1979).
- [11] И.Я. Коренблит, Е.Ф. Шендер. Изв. вузов. Физика **10**, 23 (1984).
- [12] В.Г. Пушин, Н.И. Коуров, А.В. Королёв, В.А. Казанцев, Л.И. Юрченко, В.В. Коледов, В.Г. Шавров, В.В. Ховайло. ФММ **99**, 64 (2005).
- [13] V.G. Pushin, V.V. Stolyarov, R.Z. Valiev, N.I. Kourov, N.N. Kuranova, E.A. Prokofiev, L.I. Yurchenko. Ann. de Chem. Sci. Mater. **27**, 77 (2002).
- [14] V.G. Pushin, V.V. Stolyarov, R.Z. Valiev, N.I. Kourov, N.N. Kuranova, E.A. Prokofiev, L.I. Yurchenko. Phys. Met. Metallography **94**, Suppl.1, S54 (2002).
- [15] В.Г. Пушин, Н.Н. Куранова, А.В. Пушин, Н.И. Коуров, В.П. Пилюгин. ФММ **112**, 636 (2011).
- [16] В.Г. Пушин, Н.Н. Куранова, А.В. Пушин, Э.З. Валиев, Н.И. Коуров, А.Е. Теплых, А.Н. Уксуников. ФММ **113**, 286 (2011).
- [17] В.Г. Пушин, Р.З. Валиев, Э.З. Валиев, Н.И. Коуров, Н.Н. Куранова, В.В. Макаров, А.В. Пушин, А.Н. Уксуников. ФММ **113**, 271 (2011).