

PACS numbers: 61.05.cp, 72.15.Gd, 75.47.Np, 75.50.Tt, 75.60.Ej, 81.07.Wx, 81.40.Rs

## **Влияние электроискрового диспергирования на магнитные и электротранспортные свойства сплава Гейслера Cu–Mn–Al**

В. М. Надутов, А. Е. Перекос, В. В. Кокорин\*, С. М. Коноплюк\*,  
Т. В. Ефимова, В. П. Залуцкий

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 36,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина*  
*\*Институт магнетизма НАН Украины и МОН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 36-б,  
03142 Киев, Украина*

Исследованы высокодисперсные порошки (ВДП) сплава Гейслера Cu–13,1 Mn–12,6 Al (% мас.) после электроискрового диспергирования в разных жидкостях (воде, керосине и этаноле) и компактированные образцы. Обнаружены более мелкая структура и изменения фазового состава ВДП по сравнению с литым сплавом и их влияние на магнитные и транспортные свойства. Рентгеновским методом выявлена упорядоченная фаза  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  в исходных и спрессованных порошках в количествах, меньших, чем в литом сплаве, что в несколько раз снизило их удельную намагниченность насыщения. Магнитные измерения показали, что частицы упорядоченной фазы находятся в суперпарамагнитном состоянии. Обнаружена смена типа электрической проводимости спрессованных порошков сплава с металлического на полупроводниковый, что обусловлено окислением металлических частиц при компактировании порошков и последующем их спекании.

Досліджено високодисперсні порошки (ВДП) Гейслерового стопу Cu–13,1 Mn–12,6 Al (% мас.) після електроіскрового диспергування в різних рідинах (воді, гасі й етанолі) та компактовані зразки. Виявлено більш дрібну структуру і зміни фазового складу ВДП та їх вплив на магнетні й транспортні властивості. Рентгеновою метою виявлено впорядковану фазу  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  у вихідних і спресованих порошках у кількості, меншій, ніж у литому стопі, що в декілька разів знизило їх питому намагнетованість насичення. Магнетні міряння показали, що частинки впорядкованої фази знаходяться в суперпарамагнетному стані. Виявлено зміну типу електричної провідності спресованих порошків стопу з металічного на напівпровідниковий, що зумовлено окисненням металевих частинок при компактуванні порошків і наступному їх спіканні.

The ultrafine powders (UFP) of the Heusler Cu–13.1 Mn–12.6 Al (% wt.) alloy after electrospark dispergation in various liquids (distilled water, kerosene, and ethanol) and compacted samples are studied. The finer structure as well as the changes of the UFP phase composition and their influence on magnetic and transport properties are revealed. The XRD measurements show that amount of the ordered  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  phase in the initial and compacted powders is lower than that in the cast material. Because of this fact, the saturation magnetization is decreased by several times. The magnetic measurements show that the particles of the ordered phase are in the superparamagnetic state. The change of the type of electrical conduction of the compacted powders from metallic to semiconducting one is caused by the oxidation of the metal particles during compacting and subsequent sintering.

**Ключевые слова:** структура, электросопротивление, намагниченность, высокодисперсные порошки, сплав Гейслера, электроискровое диспергирование.

*(Получено 15 мая 2014 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Некоторые сплавы Гейслера обладают уникальными механическими, электрическими и магнитными свойствами, в частности, гигантским магнитосопротивлением. Уже в настоящее время материалы с гигантским магнитосопротивлением широко используются в электронике, медицине и вычислительной технике, что привело к появлению нового направления — спинтроники [1].

Материалами, перспективными для спинтроники, являются сплавы на основе меди с ограниченной взаимной растворимостью компонентов, например, сплавы системы Cu–Mn–Al, неоднократно исследованные в литом состоянии. Установлено, что эти сплавы являются многофазными, существенно зависящими от химического состава. В части диаграммы состояний с большим содержанием Cu (до 14% масс. Al и 15% масс. Mn) присутствуют следующие кристаллические фазы:  $\alpha$ -твёрдый раствор Al и Mn в Cu, твёрдый раствор на основе  $\beta$ -фазы двойной системы Cu–Al, твёрдый раствор на основе  $\gamma$ -фазы двойной системы Cu–Al [2]. Наиболее интересным температурно-концентрационным интервалом с точки зрения практического применения сплавов в качестве материала для магнитных сенсоров является интервал, в котором происходит распад на смесь двух фаз  $\text{Cu}_3\text{Al}$  и  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ , находящихся в разном магнитном состоянии. В сплаве с концентрацией Mn, меньше 12% масс., сосуществуют немагнитная фаза  $\text{Cu}_3\text{Al}$  и ферромагнитные наночастицы упорядоченной фазы  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ , температура Кюри которой равна 360°C [3].

Следует отметить, что практическое использование сплавов Гейслера, в частности, на основе меди с ограниченной растворимо-

стью компонентов в виде массивных сплавов, многослойных покрытий или лент сдерживается их значительной хрупкостью. Одним из путей решения этой проблемы является использование высокодисперсных порошков (ВДП) с последующим их компактированием или спеканием. При этом необходимо решить проблемы, связанные с влиянием условий получения порошков и их компактирования на фазовый состав и дисперсность, а также на магнитные и транспортные свойства.

Таким образом, целью данной работы было установление закономерностей изменения структуры и фазового состава порошков сплава Cu–13,1% масс. Mn–12,6% масс. Al после их получения методом электроискрового диспергирования в разных жидких средах и последующего компактирования прессованием, а также влияние структурно-фазового состояния на магнитные и магнитотранспортные свойства.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования были быстрозакалённые из жидкого состояния ленты, высокодисперсные порошки и компактные образцы сплава Cu–13,1% масс. Mn–12,6% масс. Al. Быстрозакалённые из жидкого состояния ленты толщиной 30 мкм получали методом спиннингования [4], ВДП со средним размером частиц 0,2 мкм — методом электроискрового диспергирования [5] в трёх жидких средах: дистиллированной воде, этаноле и керосине, а компактные образцы — прессованием порошков. После окончания процесса диспергирования частицы порошка осаждали в рабочей среде и высушивали при комнатной температуре на воздухе. В результате на дне стеклянной ёмкости оставались конгломераты частиц, которые формировались вследствие их осаждения и последующего слёживания (с возможным их частичным спеканием). Для изготовления компактных образцов (таблеток) высокодисперсные порошки сначала отжигали при температуре 200°C в течение 1 часа для удаления остатков рабочей жидкости, после чего их прессовали при комнатной температуре и отжигали при 800°C в течение 30 минут в атмосфере аргона.

Для исследования морфологических особенностей структуры порошков, конгломератов и компактных образцов был использован сканирующий электронный микроскоп NeoScope ISM-5000 фирмы JEOL, а также оптический микроскоп Neophot.

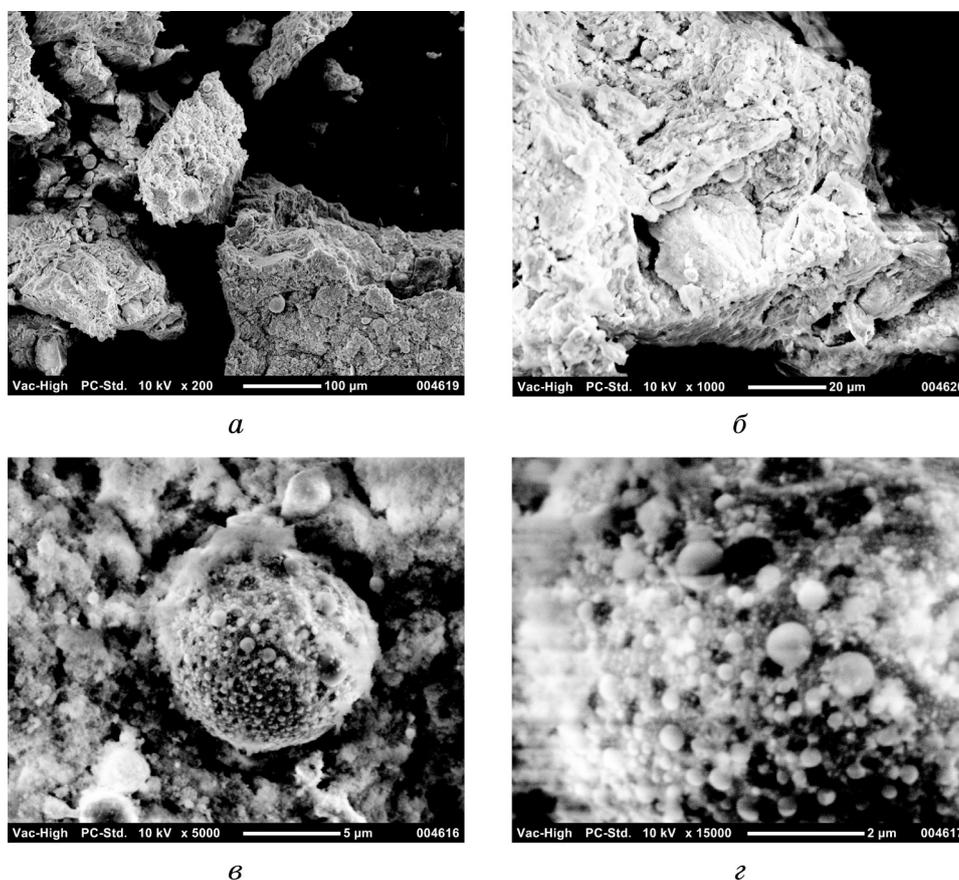
Рентгеноструктурный анализ выполняли с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3.0 с кобальтовым анодом. В настоящей работе фазовый анализ был выполнен по отношению интенсивностей наиболее сильных отражений на дифрактограммах.

Магнитные измерения выполняли при помощи баллистического магнитометра в полях до 800 кА/м при комнатной температуре.

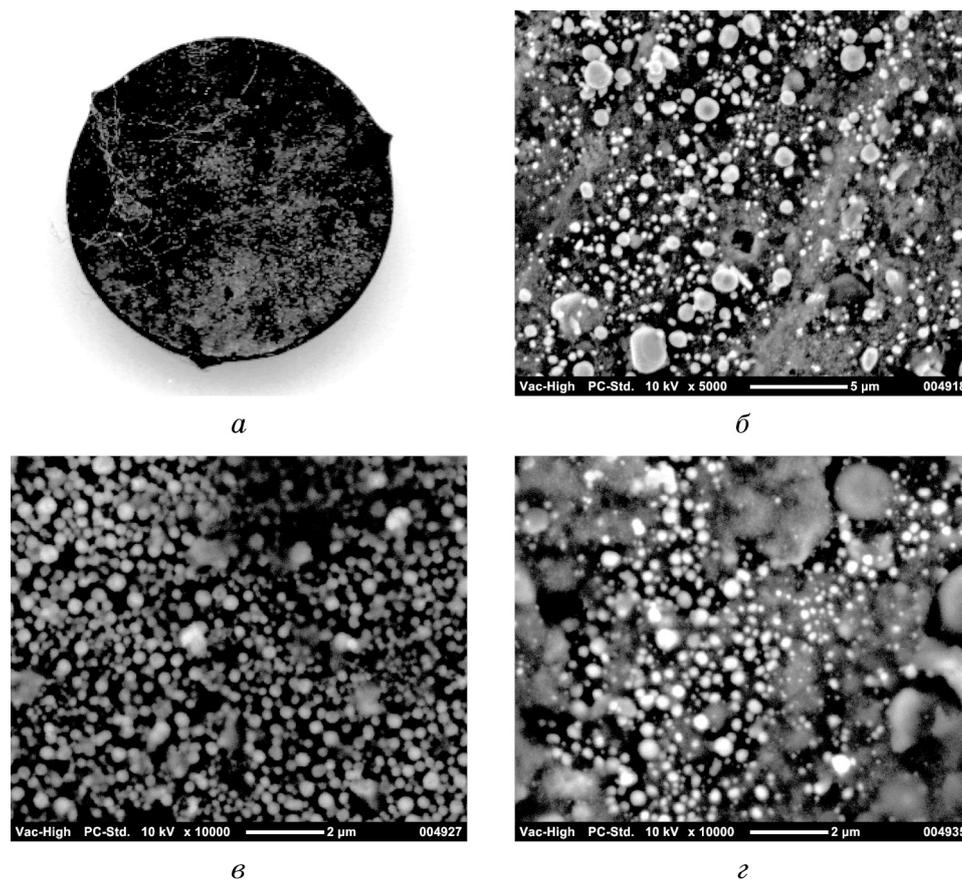
Магнитосопротивление измеряли четырёхточечным методом в магнитном поле, которое варьировали в диапазоне 0–480 кА/м, в интервале температур 77–373 К. Точность измерения электросопротивления составляла 0,01%.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты электронно-микроскопических исследований ВДП сплава Cu–13,1% масс. Mn–12,6% масс. Al, полученных методом электроискрового диспергирования в разных средах, и спрессованных порошков в виде таблеток представлены на рис. 1–3. На электронно-микроскопических снимках хорошо видно, что ВДП представляет собой конгломераты размерами 1–200 мкм (рис. 1, а, б) и



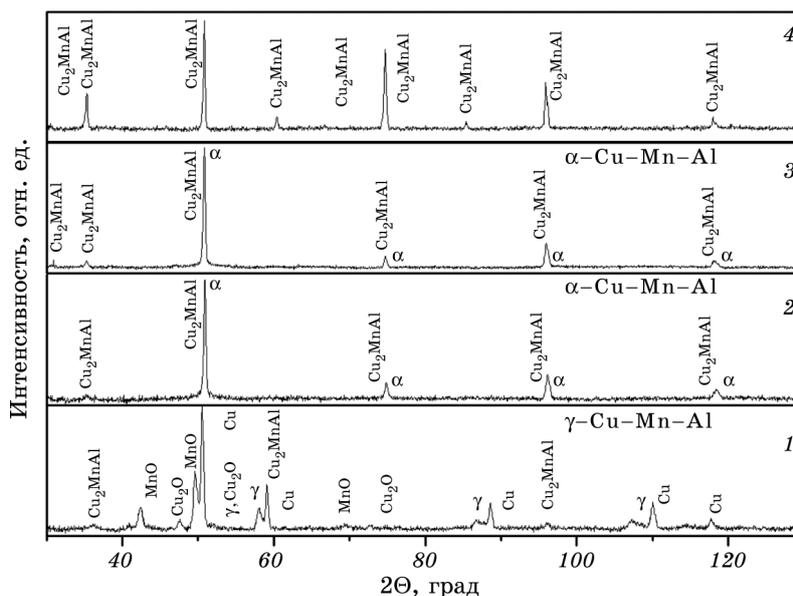
**Рис. 1.** Структура конгломератов порошка сплава Cu–13,1% Mn–12,6% Al, полученного методом электроискрового диспергирования в этаноле.



**Рис. 2.** Фотография таблетки, полученной прессованием порошка сплава Cu–13,1% Mn–12,6% Al, диспергированного в этаноле (*а*); микрофотографии таблеток сплава Cu–13,1% Mn–12,6% Al из порошков, полученных в дистиллированной воде (*б*), этаноле (*в*) и керосине (*г*). Увеличение для (*б*) — 5000, для (*в*), (*г*) — 10000.

металлические частицы, имеющие размеры на 1–2 порядка меньше и составляющие в среднем 0,2 мкм (рис. 1, *в*, *г*).

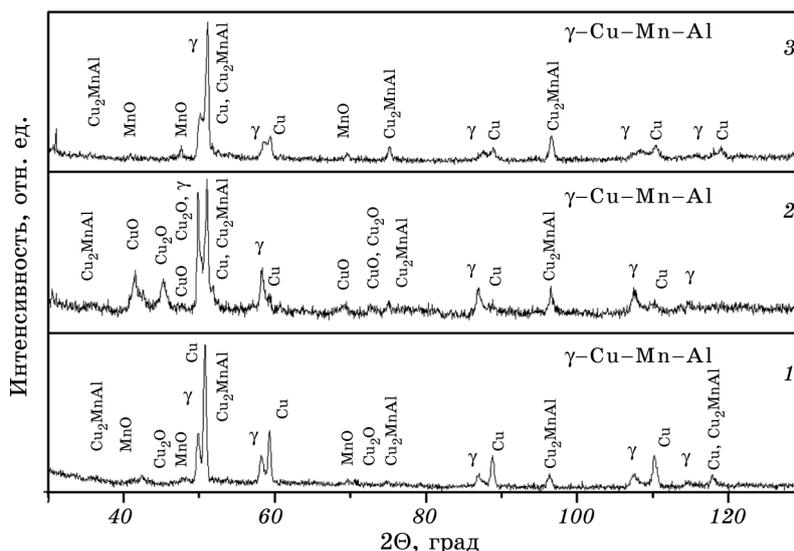
Общий вид таблеток, изготовленных из порошков, полученных в трёх различных жидкостях, после их компактирования и отжига при 800°C показан на рис. 2, *а* на примере спрессованного ВДП, диспергированного в этаноле, а результаты исследований на сканирующем электронном микроскопе при разных увеличениях — на рис. 2, *б–г*. На снимке таблетки, полученной при помощи оптического микроскопа, наблюдается тёмная, без металлического блеска поверхность без видимых дефектов, что свидетельствует о наличии конгломератов, а не монолитной микрозёрненной структуры. На



**Рис. 3.** Дифрактограммы исходных порошков сплава Cu–13,1% Mn–12,6% Al, полученных в дистиллированной воде (1), этаноле (2), керосине (3), и массивного образца до диспергирования (4).

электронно-микроскопических снимках хорошо видно, что поверхность компактированных образцов представляет собой плотноупакованные конгломераты размерами 1–200 мкм (рис. 2, б–г) и металлические частицы, размеры которых находятся в интервале от 0,1 до 0,5 мкм. Форма металлических частиц близка к сферической, а их размеры на поверхности таблеток приблизительно такие же, как и в высушенных порошках. Это свидетельствует о том, что процесс компактирования и отжига при 800°C завершился просто уплотнением конгломератов и частиц без их разрушения и образования монолитной структуры, что важно для сохранения их свойств.

Результаты рентгеноструктурного и фазового анализа порошков и таблеток поданы на рис. 3–4 и в табл. 1–3. Эти результаты свидетельствуют о том, что фазовый состав порошков, полученных в разных средах, имеет некоторые отличия. Так, в порошках, полученных в этаноле и керосине, присутствуют только две кристаллические фазы: твёрдый раствор на основе меди  $\alpha$ -Cu–Mn–Al и упорядоченная по типу  $L2_1$  фаза  $Cu_2MnAl$ , которая, согласно [3, 6–9], является ферромагнитной, в то время как порошок, полученный в воде, кроме этих фаз содержит также ГЦК-твёрдый раствор на основе меди  $\gamma$ -Cu–Mn–Al, чистую медь и оксиды меди  $Cu_2O$  и марганца MnO. Известно [10], что отличия фазового состава порошков, полученных в разных средах, обусловлены влиянием рабочей среды, атомы и



**Рис. 4.** Дифрактограммы таблеток из порошков сплава Cu-13,1% Mn-12,6% Al, полученных в дистиллированной воде (1), этаноле (2) и керосине (3).

молекулы которой, переходя в пароплазменное состояние при искровом разряде, активно взаимодействуют с атомами металлов.

Дисперсность порошков также зависит от используемой жидкости. Это хорошо видно из результатов, полученных рентгеновским методом и приведённых в табл. 1. Так, размеры областей когерент-

**ТАБЛИЦА 1.** Фазовый состав и размеры ОКР (*D*) в массивном образце сплава Cu-13,1% Mn-12,6% Al стехиометрического состава Cu<sub>2</sub>MnAl и в ВДП, полученных из этого сплава в разных средах.

Обработка	Фазовый состав	Содержание фаз, %	<i>D</i> , нм
Литое состояние	Cu <sub>2</sub> MnAl	100	40
Лента	Cu <sub>2</sub> MnAl	100	220
ВДП, вода	γ-Cu-Mn-Al	34	20
	Cu	32	60
	Cu <sub>2</sub> MnAl	14	10-30
ВДП, этанол	Cu <sub>2</sub> O	14	20
	MnO	6	30
	Cu <sub>2</sub> MnAl	25	20
ВДП, керосин	α-Cu-Mn-Al	75	120
	Cu <sub>2</sub> MnAl	25	20
	α-Cu-Mn-Al	75	130

**ТАБЛИЦА 2.** Фазовый состав и размеры ОКР ( $D$ ) в таблетках спрессованных порошков сплава Cu–13,1% Mn–12,6% Al из ВДП, полученных в разных средах.

Среда	Фазовый состав	Содержание фаз, %	$D$ , нм
Вода	Cu	52	30
	$\gamma$ -Cu–Mn–Al	25	30
	$\text{Cu}_2\text{MnAl}$	16	30
	$\text{Cu}_2\text{O}$	4	30
	MnO	3	30
Этанол	$\text{Cu}_2\text{MnAl}$	38	20
	$\gamma$ -Cu–Mn–Al	37	20
	CuO	12	15
	Cu	7	20
	$\text{Cu}_2\text{O}$	6	20
Керосин	$\text{Cu}_2\text{MnAl}$	48	20
	$\gamma$ -Cu–Mn–Al	24	20
	Cu	22	20
	MnO	6	20

ного рассеяния (ОКР) фазовых составляющих  $\gamma$ -Cu–Mn–Al, Cu,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , MnO порошка, полученного в воде, находятся в интервале 20–60 нм, что приблизительно вдвое меньше, чем размеры ОКР фазы  $\alpha$ -Cu–Mn–Al в порошках, полученных в этаноле или керосине (120–130 нм). Однако это не касается ферромагнитной фазы  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ , размеры ОКР которой во всех порошках, полученных в разных жидкостях, близки и лежат в интервале 10–30 нм.

Следует обратить внимание на присутствие в порошках двух фазовых составляющих на основе меди:  $\alpha$ -Cu–Mn–Al с ОЦК-структурой и  $\gamma$ -Cu–Mn–Al с ГЦК-структурой. Эти кристаллические фазы являются высокотемпературными неупорядоченными модификациями сплавов Гейслера Cu–Mn–Al [2], которые при охлаждении переходят

**ТАБЛИЦА 3.** Параметры решёток некоторых кристаллических фаз сплава Cu–13,1% Mn–12,6% Al в литом состоянии и в ВДП после диспергирования в разных средах по сравнению с табличными значениями.

Фаза, среда	$a$ , нм (эксперимент)	$a$ , нм (табличные значения [2])
$\text{Cu}_2\text{MnAl}$ : ВДП, вода	5,890	5,949
$\gamma$ -Cu–Mn–Al: ВДП, вода	3,685	3,615
$\text{Cu}_2\text{MnAl}$ : ВДП, этанол	5,890	5,949
$\text{Cu}_2\text{MnAl}$ : ВДП, керосин	5,898	5,949
$\text{Cu}_2\text{MnAl}$ : массив	5,901	5,949

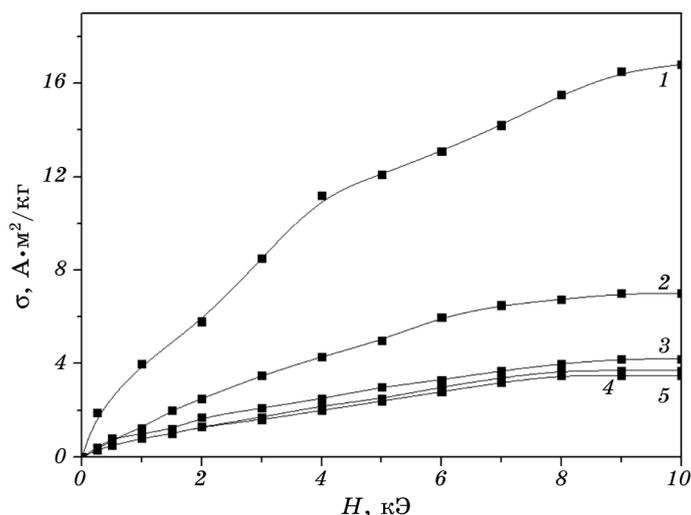
в упорядоченную кристаллическую фазу  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ . Присутствие этих фаз в порошках при комнатной температуре можно объяснить сверхвысокими скоростями охлаждения ( $10^6$ – $10^9$  К/с), характерными для метода электроискрового диспергирования [5, 10]. Следует подчеркнуть, что количество ферромагнитной фазы  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  во всех трёх порошках приблизительно одинаковое и составляет 14–25% (табл. 1).

В таблице 3 приведены результаты расчёта параметров решётки для некоторых кристаллических фаз в порошках и литом сплаве. В большинстве случаев (кроме  $\gamma$ -Cu–Mn–Al) параметры решёток сплава в порошках меньше табличных значений для литого сплава того же состава [2], что может быть обусловлено перераспределением атомов Mn и Al в  $\gamma$ -твёрдом растворе при их изготовлении электроискровым методом по сравнению с равновесным состоянием этого сплава.

Результаты рентгеновского фазового анализа таблеток, изготовленных прессованием порошков, полученных в разных средах, приведены в табл. 2, а на рис. 4 — соответствующие дифрактограммы. Видно, что отличия фазового состава таблеток, спрессованных из разных порошков, значительно меньше, чем в исходных порошках (табл. 1). В таблетках присутствуют одни и те же кристаллические фазы  $\gamma$ -Cu–Mn–Al,  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ , Cu и оксиды меди и марганца. Отличия наблюдаются только в количествах этих фаз. Так, количество ферромагнитной фазы  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  в таблетке из порошка, полученного в воде, составляет 16%, в таблетке из порошка, полученного в этаноле, — 38%, а в таблетке из порошка, полученного в керосине, — 48% (табл. 2). Следует отметить, что эти изменения фазового состава (расслоение и образование оксидов) таблеток по сравнению с исходными порошками происходили при отжиге таблеток после прессования порошков. Несмотря на то, что отжиг при 800°C происходил в атмосфере аргона, имело место в разной степени окисление порошков. Мало отличаются также размеры ОКР всех трёх таблеток — они находятся в интервале размеров от 15 до 30 нм (табл. 2).

Наблюдаемые изменения фазового состава после изготовления порошков в разных средах и их компактирования отобразились на их магнитных и транспортных свойствах. Следует отметить, что влияние структуры и атомного порядка на физические свойства быстрозакалённых лент и тонких плёнок сплава Гейслера  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  было изучено в работах [11–14]. В этих работах было показано, что разупорядочение структуры оказывает радикальное воздействие на магнитные и транспортные свойства исследованных объектов, в частности, на характер и знак температурного коэффициента электросопротивления — он от характерного для металлических материалов положительного значения становится отрицательным из-за эффекта разупорядочения.

Результаты магнитных измерений представлены на рис. 5 и в табл. 4. Удельная намагниченность порошков (рис. 5, кривые 3–5, табл. 4) меньше по величине по сравнению с намагниченностью литого



**Рис. 5.** Полевые зависимости удельной намагниченности литого состояния (1), быстрозакалённой ленты (2) и исходных ВДП сплава Cu–13,1% Mn–12,6% Al, полученных в разных средах: 3 — вода, 4 — этанол, 5 — керосин.

образца и быстрозакалённой ленты сплава (рис. 5, кривые 1, 2, табл. 4), что очевидно обусловлено меньшим содержанием в них упорядоченной фазы  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  — 14–25% (табл. 1). Разное содержание частиц упорядоченной фазы в массивном образце, ленте и диспергированных порошках связано с существенно разными скоростями охлаждения исходных образцов (для литого образца скорость охлаждения  $\cong 10$  К/с, для ленты  $\cong 10^5$  К/с, для ВДП  $\cong 10^6$ – $10^9$  К/с [4, 5, 10]).

Вместе с тем, кривая полевой зависимости удельной намагниченности быстрозакалённой ленты сплава отличается от кривой для литого состояния (рис. 5, кривые 1, 2). Кроме того, наблюдается небольшое различие между кривыми полевой зависимости удельной

**ТАБЛИЦА 4.** Магнитные свойства массивного образца, ленты и исходных порошков сплава Cu–13,1% Mn–12,6% Al, полученных в разных средах.

Образец	$\sigma_s, \text{A} \cdot \text{m}^2 / \text{кг}$
Литой сплав	16,8*
Лента	7,7
ВДП, вода	4,2
ВДП, этанол	3,7
ВДП, керосин	3,5

\* значение удельной намагниченности насыщения  $\sigma_s^\phi$  сплава стехиометрического состава  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ .

намагниченности (рис. 5, кривые 3–5) и примерно одинаковые численные значения намагниченности насыщения (табл. 4) порошков сплава Cu–13,1% Mn–12,6% Al, полученных в разных средах. По нашему мнению, наблюдаемое различие между магнитными свойствами образцов, полученных в разных средах с разными скоростями охлаждения, может быть связано не только с разным содержанием в них ферромагнитной фазы  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ , но и с разной степенью её атомного упорядочения [15–16].

В нулевом магнитном поле удельная намагниченность в образцах  $\sigma_0$  отсутствует, а при увеличении магнитного поля  $H$  она возрастает почти линейно в полях до значений  $H = 8 \text{ кЭ}$  ( $\cong 6,5 \cdot 10^5 \text{ кА/м}$ ) и выходит на насыщение лишь при больших значениях  $H$ . Учитывая то, что в закалённой ленте сплава Cu–13,1% Mn–12,6% Al обнаружено фазу  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ , которая по литературным данным является ферромагнитной [3, 6–9], наблюдаемая линейная полевая зависимость  $\sigma$  свидетельствует о том, что металлические частицы сохранившейся в ВДП упорядоченной фазы  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  находятся в суперпарамагнитном состоянии [17, 18].

По магнитным кривым можно оценить размеры суперпарамагнитных частиц. Существует известная процедура определения размеров по наклону кривых полевой зависимости намагниченности в области малых полей [17, 18]. Намагниченность ансамбля суперпарамагнитных частиц в зависимости от напряжённости приложенного магнитного поля и температуры описывается функцией Ланжевена:

$$I/I_0 \cong L(MH/\{kT\}) = \text{cth}(MH/\{kT\}) - kT/(MH), \quad (1)$$

где  $I$  — намагниченность образца в магнитном поле  $H$  при температуре  $T$ ,  $I_0$  — намагниченность насыщения образца при температуре  $T$ ,  $M$  — магнитный момент частицы,  $k$  — постоянная Больцмана,  $L$  — функция Ланжевена, которая в области малых полей  $H \ll kT/M$  допускает аппроксимацию:

$$\frac{I}{I_0} \cong \frac{MH}{3kT} = I_s \frac{VH}{3kT}, \quad (2)$$

где  $V$  — объём частицы,  $I_s = \rho \sigma_s^\Phi$  — намагниченность насыщения ферромагнитного материала частиц при температуре  $T$ . Из последней формулы можно определить объём ферромагнитной частицы  $V$ . Если частицы имеют сферическую форму, то для её радиуса получаем выражение:

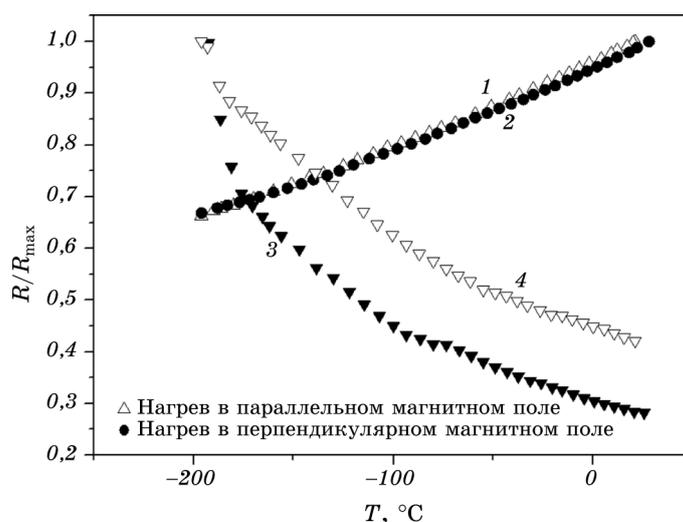
$$R = \sqrt[3]{\frac{9}{4\pi} \frac{\sigma_H}{\sigma_s} \frac{kT}{\sigma_s^\Phi \rho H}}, \quad (3)$$

где  $\sigma_H$  — удельная намагниченность ансамбля  $n$  суперпарамагнит-

ных частиц при температуре  $T$  для конкретного поля  $H$ ,  $\sigma_s = nM$  — удельная намагниченность насыщения ансамбля  $n$  суперпарамагнитных частиц при температуре  $T$ ,  $M = I_S V = \rho \sigma_s^\phi V$  — магнитный момент частицы,  $V$  — её объём,  $\sigma_s^\phi$  и  $\rho$  — удельная намагниченность насыщения и плотность массивного образца сплава стехиометрического состава  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ .

Все физические величины в формуле (3) были определены в эксперименте. Оценка среднего диаметра сферических частиц даёт значение  $2R \approx 10$  нм, что приблизительно вдвое меньше размеров ОКР, полученных рентгеновским методом (табл. 1). Такое различие можно объяснить возможным размерным уменьшением намагниченности  $I$  при  $D < 20$  нм [19, 20], приводящим к заниженному значению размера частиц, если его определять по формуле (3).

Из таблицы 4 также видно, что удельная намагниченность насыщения порошков значительно меньше её значений в быстрозакалённой ленте (в  $\approx 2$  раза) (табл. 4, рис. 5) и литом сплаве (в  $\approx 4$  раза) [3]. Это уменьшение величины удельной намагниченности насыщения, как в ленте, так и в порошках, вероятно, связано с высокой дисперсностью ВДП, суперпарамагнетизмом металлических частиц и частичным разупорядочением структуры, благодаря сверхвысоким скоростям охлаждения лент ( $10^5$ – $10^6$  К·с $^{-1}$ ) и высокодисперсных частиц ( $10^6$ – $10^9$  К·с $^{-1}$ ).



**Рис. 6.** Температурные зависимости электрического сопротивления сплава  $\text{Cu-13,1\% Mn-12,6\% Al}$ : в форме ленты, полученной спиннингованием расплава, в параллельном (направлению тока) (1) и перпендикулярном (2) магнитном поле напряжённостью 480 кА/м; таблеток из порошков, полученных в этаноле (3) и керосине (4).

Результаты измерения магнитосопротивления лент и таблеток, изготовленных прессованием порошков, приведены на рис. 6. Видно, что электросопротивление ленты увеличивается с ростом температуры, что характерно для металлов (рис. 6, кривые 1 и 2). Для спрессованных порошков (таблеток) температурная зависимость электросопротивления, в отличие от ожидаемой, имеет совсем иной характер, нетипичный для металлических материалов, — электросопротивление снижается при нагреве (рис. 6, кривые 3 и 4). Причём наклон кривых для таблеток из порошков, полученных в этаноле и керосине, практически одинаковый за исключением того, что после обработки сплава Cu–13,1% Mn–2,6% Al в этаноле относительное сопротивление ниже, чем после обработки в керосине. Полученные зависимости электросопротивления от температуры характерны для полупроводниковых материалов, что может быть обусловлено появлением оксидных оболочек на поверхности частиц. О существовании оксидов в порошках и таблетках свидетельствуют результаты рентгеноструктурных исследований (табл. 2).

Известно, что негативный температурный коэффициент сопротивления в металлах может быть обусловлен разными причинами, например, разупорядочением структуры и связанной с этим малой длиной свободного пробега электронов [11]. Однако удельное электросопротивление таблеток на несколько порядков превышает величину удельного электросопротивления металлических образцов ( $\cong 100$  мОм/см для спрессованного порошка и  $\cong 50$  мкОм/см для быстрозакалённой ленты) и в значительной степени зависит от плотности (пористости) полученных прессовок. При измерении удельного электросопротивления таблеток фиксируется суммарный эффект как от металлических ядер, так и от оксидных оболочек без возможности разделения этих вкладов. При этом вклад в электросопротивление от оксидных оболочек будет намного весомере в связи с их полупроводниковой природой. Именно поэтому полупроводниковый характер проводимости таблеток мы связываем не с разупорядочением структуры металлических ядер частиц, а с наличием на поверхности частиц порошков оксидных оболочек.

Таким образом, резистивные свойства таблеток сплава Cu–Mn–Al будут зависеть от присутствия оксидных оболочек на поверхности частиц, сформированных в процессе изготовления порошков и последующего их прессования и отжига, которые и определяют смену типа электропроводности. Более высокое значение относительного электросопротивления таблетки из порошка, полученного в керосине (рис. 6), может быть обусловлено присутствием в ней оксида марганца MnO, который отсутствует в таблетке из порошка, полученного в этаноле (табл. 2).

При включении магнитного поля напряжённостью 480 кА/м электросопротивление таблеток из ВДП сплава Cu–Mn–Al, полученных в

этаноле или керосине, изменяется на величину примерно 0,05%. Известно, что магнитосопротивление пропорционально квадрату намагниченности образца [21, 22]. Принимая во внимание значения удельной намагниченности соответствующих порошков (табл. 4), полагаем, что слабое влияние магнитного поля на электросопротивление исходных и спрессованных порошков (таблеток) исследуемого сплава обусловлено малой объемной долей в них упорядоченной фазы  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ , о чем также свидетельствуют рентгеноструктурные данные (табл. 1).

#### 4. ВЫВОДЫ

1. Высокодисперсные порошки сплава  $\text{Cu-13,1\% Mn-12,6\% Al}$ , полученные методом электроискрового диспергирования в дистиллированной воде, этаноле и керосине, и их компакты содержат 14–25% упорядоченной ферромагнитной фазы  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ .

2. Удельная намагниченность порошков сплава  $\text{Cu-13,1\% Mn-12,6\% Al}$  в 3–4 раза меньше по сравнению с таковой для лент и литого сплава того же состава и составляет 3,5–4,2  $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ , что объясняется относительно малым количеством ферромагнитной фазы  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  в порошках.

3. Обнаружена смена типа электрической проводимости спрессованных порошков сплава  $\text{Cu-13,1\% Mn-12,6\% Al}$  с металлического на полупроводниковый, обусловленная окислением металлических частиц при компактировании и последующем спекании при  $800^\circ\text{C}$ . Относительное электросопротивление сплава после получения порошка в этаноле ниже, чем в керосине, а его температурная зависимость для обеих сред практически одинакова.

Работа выполнена при финансовой поддержке конкурсных проектов 15/12-Н и 15/13-Н целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины «Фундаментальные проблемы наноструктурных систем, наноматериалов, нанотехнологий».

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ферг, *Успехи физических наук*, **178**, № 12: 1336 (2008).
2. *Двойные и многокомпонентные системы на основе меди* (Ред. С. В. Шухарин) (Москва: Наука: 1979).
3. S. M. Konoplyuk, V. V. Kokorin, A. O. Perekos, V. M. Nadutov, and L. E. Kozlova, *Металлофиз. новейшие технол.*, **32**, № 5: 571 (2010).
4. В. В. Немошкаленко, А. В. Романова, А. Г. Ильинский и др., *Аморфные металлические сплавы* (Киев: Наукова думка: 1987).
5. К. В. Чуистов, А. П. Шпак, А. Е. Перекос, А. Д. Рудь, В. Н. Уваров, *Успехи физики металлов*, **4**, № 4: 235 (2003).
6. D. Smith et al., *International Center for Diffraction Data Crant-in-Aid* (University Park, Pennsylvania, USA: Penn. State University: 1973).

7. T. Shinohara and T. Sato, *Science Reports of the Research Institutes, Tohoku University. Ser. A. Physics, Chemistry and Metallurg.*, **36**, No. 2: 316 (1992).
8. M. Bouchard and G. Thomas, *Acta Metall.*, **23**, No. 12: 1485 (1975).
9. K. H. J. Buschow, P. G. van Engen, and R. Jongebreur, *J. Magn. Magn. Mater.*, **38**, No. 1: 101 (1983).
10. К. В. Чуистов, А. Е. Перекос, *Металлофиз. новейшие технол.*, **19**, № 1: 36 (1997).
11. J. H. Moij, *physica status solidi (a)*, **17**, No. 2: 521 (1973).
12. R. C. Taylor and C. C. Tsuei, *Solid State Commun.*, **41**, No. 6: 503 (1982).
13. I. Krusin-Elbaum, A. P. Alozernoff, and R. C. Taylor, *Phys. Rev. B*, **27**, No. 1: 562 (1983).
14. Y. V. Kudryavtsev, V. A. Oksenenko, N. N. Lee, Y. P. Lee, J. Y. Rhee, and J. Dubowik, *J. Appl. Phys.*, **97**, No. 11: 113903 (2005).
15. А. А. Щерба, В. В. Кокорин, А. Е. Перекос, Л. А. Олиховская, О. Ф. Бойцов, С. Н. Захарченко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **29**, № 2: 201 (2007).
16. А. Е. Перекос, V. A. Chernenko, S. A. Bunaev, V. P. Zalutskiy, T. V. Ruzhitskaya, O. F. Voitsov, and G. N. Kakazei, *J. Appl. Phys.*, **112**, No. 9: 093909 (2012).
17. В. В. Кокорин, *Мартенситные превращения в неоднородных твёрдых растворах* (Киев: Наукова думка: 1987).
18. К. В. Чуистов, *Старение металлических сплавов* (Киев: Наукова думка: 1985).
19. Ю. И. Петров, *Физика малых частиц* (Москва: Наука: 1982).
20. С. А. Непийко, *Физические свойства малых металлических частиц* (Киев: Наукова думка: 1985).
21. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
22. J. Q. Yao, J. S. Jang, and C. L. Chien, *Phys. Rev.*, **68**, No. 7: 3749 (1992).

## REFERENCES

1. A. Fert, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **178**, No. 12: 1336 (2008) (in Russian).
2. *Dvoynye i mnogokomponentnye Sistemy na Osnove Medi* (Ed. S. V. Shukharin) (Moscow: Nauka: 1979) (in Russian).
3. S. M. Konoplyuk, V. V. Kokorin, A. O. Perekos, V. M. Nadutov, and L. E. Kozlova, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **32**, No. 5: 571 (2010).
4. V. V. Nemoshkalenko, A. V. Romanova, A. G. Il'inskiy et al., *Amorfnye Metallicheskie Splavy* (Kiev: Naukova Dumka: 1987) (in Russian).
5. K. V. Chuistov, A. P. Shpak, A. E. Perekos, A. D. Rud', and V. N. Uvarov, *Uspekhi Fiziki Metallov*, **4**, No. 4: 235 (2003) (in Russian).
6. D. Smith et al., *International Center for Diffraction Data Crant-in-Aid* (University Park, Pennsylvania, USA: Penn. State University: 1973).
7. T. Shinohara and T. Sato, *Science Reports of the Research Institutes, Tohoku University. Ser. A. Physics, Chemistry and Metallurg.*, **36**, No. 2: 316 (1992).
8. M. Bouchard and G. Thomas, *Acta Metall.*, **23**, No. 12: 1485 (1975).
9. K. H. J. Buschow, P. G. van Engen, and R. Jongebreur, *J. Magn. Magn. Mater.*, **38**, No. 1: 101 (1983).
10. K. V. Chuistov and A. E. Perekos, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **19**, No. 1: 36 (1997) (in Russian).
11. J. H. Moij, *physica status solidi (a)*, **17**, No. 2: 521 (1973).
12. R. C. Taylor and C. C. Tsuei, *Solid State Commun.*, **41**, No. 6: 503 (1982).
13. I. Krusin-Elbaum, A. P. Alozernoff, and R. C. Taylor, *Phys. Rev. B*, **27**, No. 1: 562 (1983).

14. Y. V. Kudryavtsev, V. A. Oksenenko, N. N. Lee, Y. P. Lee, J. Y. Rhee, and J. Dubowik, *J. Appl. Phys.*, **97**, No. 11: 113903 (2005).
15. A. A. Shcherba, V. V. Kokorin, A. O. Perekos, L. O. Olikhovska, O. F. Boytsov, and S. M. Zakharchenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **29**, No. 2: 201 (2007) (in Russian).
16. A. E. Perekos, V. A. Chernenko, S. A. Bunaev, V. P. Zalutskiy, T. V. Ruzhitskaya, O. F. Boitsov, and G. N. Kakazei, *J. Appl. Phys.*, **112**, No. 9: 093909 (2012).
17. V. V. Kokorin, *Martensitnye Prevrashcheniya v Neodnorodnykh Tverdykh Rastvorakh* (Kiev: Naukova Dumka: 1987) (in Russian).
18. K. V. Chuistov, *Starenie Metallicheskih Splavov* (Kiev: Naukova Dumka: 1985) (in Russian).
19. Yu. I. Petrov, *Fizika Malykh Chastits* (Moscow: Nauka: 1982) (in Russian).
20. S. A. Nepiyko, *Fizicheskie Svoystva Malykh Metallicheskih Chastits* (Kiev: Naukova Dumka: 1985) (in Russian).
21. S. V. Vonsovsky, *Magnetism* (Moscow: Nauka: 1971) (in Russian).
22. J. Q. Yiao, J. S. Jang, and C. L. Chien, *Phys. Rev.*, **68**, No. 7: 3749 (1992).